



İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SIVI TUZ KARIŞIMLARININ GEÇİŞ ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Eren TOSYALI

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Programı

I. Danışman

Yrd. Doç. Dr. Zeynep Çiçek ÖNEM

II. Danışman

Prof. Dr. Zehra AKDENİZ

Haziran, 2011

İSTANBUL



İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SIVI TUZ KARIŞIMLARININ GEÇİŞ ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Eren TOSYALI

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Programı

I. Danışman

Yrd. Doç. Dr. Zeynep Çiçek ÖNEM

II. Danışman


Prof. Dr. Zehra AKDENİZ

Haziran, 2011

İSTANBUL

Bu çalışma 06.07.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Atom ve Molekül Fiziği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi


Yrd. Doç. Dr. Zeynep ÖNEM (I. Danışman)


İstanbul Üniversitesi

Fen Fakültesi


Prof. Dr. Zehra AKDENİZ (II. Danışman)

Piri Reis Üniversitesi

Fen ve Edebiyat Fakültesi


Prof. Dr. Nurten ÖNCAN


İstanbul Üniversitesi

Fen Fakültesi


Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR

Yıldız Teknik Üniversitesi

Fen Fakültesi


Doç. Dr. Nevin KALKAN

İstanbul Üniversitesi

Fen Fakültesi


Yrd. Doç. Dr. Ali KARAMAN

İstanbul Üniversitesi

Fen Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı değerli hocam ve tez danışmanım Prof. Dr. Zehra AKDENİZ'e ve Yrd. Doç. Dr. Zeynep Ç. Önem'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamla ilgili fikirleri ile bana destek olan ve ışık tutan Yard. Doç. Dr. Ayberk YILMAZ hocama ve çalışmamın programlama ilgili kısmında yardımlarından dolayı Serpil ÇIKIT'a teşekkür ederim.

Bilgisiyle ve desteğiyle her zaman yanımda olduğunu bildiğim tanıdığım ilk günden beri yardımını ve desteğini esirgemeyen kıymetli hocam Araş. Görv. Fatma AYDOĞMUŞ'a en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bugünlere gelmemdeki en büyük etken olan ve desteği ile ayakta durabildiğim ailem annem Döndü TOSYALI, babam İsmail TOSYALI ve kardeşim Erdal TOSYALI'ya sonsuz hürmetlerimi sunar teşekkür ederim.

Eren TOSYALI

Haziran 2011

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	vii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	5
2.1. İYONİK SIVILARDA MD SİMÜLASYONU VE TAŞINIM ÖZELLİKLERİ	5
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	6
3.1. RAMAN SAÇILIM TEORİSİ.....	6
3.1.1. Giriş	6
3.1.2. Teori	7
3.2. MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYONU	13
3.2.1. MD de Tarihsel Süreç	13
3.2.2. Hareket Denklemi İntegrasyonu	14
3.2.2.1. Newton'un Hareket Denklemi	14
3.2.2.2. Enerji Korunumu ve Tersine Zaman Simetrisi	17
3.2.2.3. Verlet Algoritması.....	18
3.2.3. Kuvvet Hesabı	20
3.2.3.1. Lennard-Jones Potansiyeli.....	20
3.2.3.2. Born-Mayer-Huggins Tipi Potansiyel.....	21
3.2.4. Periyodik Sınır Koşulları	24
3.3. SIVILARIN STATİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ.....	25

3.3.1. Sıvılar ve Simülasyon	25
3.3.2. Radyal Dağılım Fonksiyonu	26
3.3.3. Koordinasyon Sayıları	28
3.3.4. Radyal Dağılım Fonksiyonlarının Örnekleri	29
3.3.5. RDF'nun Deneysel Olarak Belirlenmesi	31
3.4 TRANSPORT (GEÇİŞ “TAŞINIM”) ÖZELLİKLERİ.....	33
3.4.1. Viskozite	33
3.4.1.1. <i>Stres Tensörü ve Navier-Stokes Denklemi</i>	34
3.4.1.2. <i>Shear (Kayma) ve Bulk (Yığın) Viskozitesi</i>	37
3.4.2. Elektriksel İletkenlik.....	39
4. BULGULAR	42
4.1. POTANSİYEL PARAMETRE TAYİNİ	43
4.2. DENGE DURUMU VE SİSTEMİN YOĞUNLUĞU	44
4.3. KRİYOLİT İÇİN RADYAL DAĞILIM FONKSİYONLARI	46
4.4. KRİYOLİT İÇİN KOORDİNASYON SAYISI VE SİMETRİK TİTREŞİM KİPLERİ	47
4.5. KRİYOLİT İÇİN VİSKOZİTE.....	50
4.6. KRİYOLİT İÇİN ELEKTRİKSEL İLETKENLİK.....	52
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	54
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ.....	61

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 : Oak Ridge Laboratuvarı ARE Deneyleri	2
Şekil 1.2 : Sıvı fazda tuz ile çalışan Sierra güneş enerjisi kulesi Lancaster California..	2
Şekil 3.1 : Numune üzerine düşürülen EM dalga nedeni ile oluşan Raman Saçılımı.....	7
Şekil 3.2 : A-B atomlarının denge konumları civarındaki titreşimsel yer değiştirmeleri.....	9
Şekil 3.3 : A-B için kutuplanabilirliğinin titreşimsel yer değiştirmeye göre değişimi.	10
Şekil 3.4 : Titreşimsel enerji duvarı	11
Şekil 3.5 : Raman saçılımında enerji korunumu (Stokes).....	12
Şekil 3.6 : Raman saçılımında enerji korunumu(Anti-Stokes).....	12
Şekil 3.7 : Lennard-Jones Potansiyeli	20
Şekil 3.8 : Küresel kesim ve minimum görüntü düzeni ile periyodik sınır koşulları (PBC), parçacık 1'in etrafındaki 2. ve 3. parçacığın görüntüsü olan 3 Küresel Kesim İçerisindedir ve 4.parçacığın bütün görüntüleri küresel kesim dışındadır.....	25
Şekil 3.9 : İki boyutlu bir LJ akışı için koordinasyon ve RDF. Birinci kabuk (en yakınlarda) RDF'deki birinci piki vermektedir. bundan sonraki pikler ise diğer kabuklar yani daha az yakın komşulukları ifade etmektedir. Daha da ileriye gidildikçe korelasyon kaybolmaktadır.[25].....	27
Şekil 3.10 : Sıvı ve katı Argon için RDF [23].....	29
Şekil 3.11 : RDF'si verilen katı için fcc latis örgüsü.....	30
Şekil 3.12 : Mono-Atomik Yapıdaki (fcc) bir katı için RDF ile seçilen noktalardaki koordinasyon sayıları σ çift etkileşimleri için çekirdek çapı	30
Şekil 3.13 : Viskoz bir akışta iki farklı tabaka arasındaki hız gradyenti	34
Şekil 3.14 : $AlCl_3$ ve $FeCl_3$ eriyikleri için zamanın bir fonksiyonu olarak hesaplanan ortalama kare yer değiştirme grafik gösterimi [38].....	40
Şekil 4.1 : (a) Katı fazda kriyolit monoklinik yapısı, (b) Sıvı fazda Kriyolit oktahedral yapısı, (c) Kriyolit kompozitinin katı fazda görünümü	42
Şekil 4.2 : Akdeniz-Madden ve Lindsay-Madden potansiyel ile yapılan modellerde denge durumundaki basınç grafiği.....	45
Şekil 4.3 : Lindsay-Madden ve Akdeniz-Madden potansiyelleri için konfigürasyon enerjileri	45
Şekil 4.4 : Toplam radyal dağılım fonksiyonu grafiği.....	46
Şekil 4.5 : Lindsay-Madden potansiyeli için modelin anlık görüntüsü "kırmızı Atomlar F^- iyonlarını, gri atomlar Na^+ iyonlarını ve kırmızı atomlar ise Al^{+3} iyonlarını ifade etmektedir.".....	49
Şekil 4.6 : Akdeniz-Madden potansiyeli için modelin anlık görüntüsü "Kırmızı atomlar F^- iyonlarını, gri atomlar Na^+ iyonlarını ve kırmızı atomlar ise Al^{+3} iyonlarını ifade etmektedir.".....	49
Şekil 4.7 : Akdeniz-Madden ve Lindsay-Madden potansiyelleri için modelin stres tensörlerini zamanla değişimi	50

Şekil 4.8 :	Akdeniz-Madden ve Lindsay-Madden potansiyelleri için modellenen kriyolit sıvısının viskozite grafiği	51
Şekil 4.9 :	Kriyolit için her iki potansiyel modellemesiyle elde edilen iletkenlik değerinin deneysel değerlerle grafik üzerinde karşılaştırılması [35].....	53

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1	: BMH potansiyelinin içerdiği etkileşme türleri.....	21
Tablo 3.2	: Bazı moleküllerin viskozite değerleri	33
Tablo 4.1	: Simülasyonda kullanılan iyon tipleri sayıları ve atomik kütleleri.	43
Tablo 4.2	: Akdeniz-Madden AIF/NaF karışımları için potansiyel parametreleri (Yarı Deneysel) [4].	43
Tablo 4.3	: Lindsay-Madden AIF/NaF karışımları için potansiyel parametreleri (Ab-İnitio kuantum hesaplama yöntemi) [30].	44
Tablo 4.4	: İncelenen kriyolit sistemi için deneysel ve teorik yoğunluk değerleri.	44
Tablo 4.5	: İki potansiyel modeli için radyal dağılım fonksiyonlarının değişimi.	46
Tablo 4.6	: Akdeniz-Madden ve Lindsay-Madden Potansiyelleri için Al-F arasındaki alması koordinasyonlarının yüzdeleri.	47
Tablo 4.7	: Akdeniz-Madden ve Lindsay-Madden potansiyelleri için koordinasyonların simetrik nefes alma kiplerinin deneysel değerlerle karşılaştırılması.	47
Tablo 4.8	: Her iki potansiyel modeli için simetrik nefes alma modu ve koordinasyonların yoğunlukları.	48
Tablo 4.9	: Akdeniz-Madden, Lindsay-Madden potansiyelleri ile yapılan modellemelerinin viskozite değerlerinin ve kriyolit molekülünün sıvı fazdaki 1000°C de deneysel viskozite değeri.	51
Tablo 4.10	: Kriyolit için ortalama serbest yer değiştirme fonksiyonunun zamanla değişiminin iki farklı potansiyel modellemesiyle karşılaştırması.	52
Tablo 4.11	: Kriyolit sıvısı için Akdeniz-Madden, Lindsay-Madden potansiyelleri ile hesaplanan ve deneysel olarak ölçülen elektriksel iletkenlik değerleri.....	53

SEMBOL LİSTESİ

Kısaltmalar

EM	Elektromanyetik Dalga
IR	İnfrared
NMR	Nükleer manyetik rezonans
MSR	Sıvı fazdaki tuzların Reaktörü “ <i>Molten Salts Reactors</i> ”
MD	Moleküler Dinamik
MS	Sıvı Fazdaki Tuzlar “ <i>Molten Salts</i> ”
RDF	Radyal (çift) dağılım fonksiyonu
PBC	Periyodik Sınır Koşulları “ <i>Periodic Boundary Condition</i> ”
fcc	Yüzey merkezli kübik yapı
hcp	Sık dizilimli altıgen yapı
SF	Yapı faktörü “ <i>Structure Factor</i> ”
BMH	Born-Mayer-Huggins tipi potansiyel
LJ	Lenord Jones tipi potansiyel
TT	Tang-Tonnies dispersiyon sönüm fonksiyonu
AM	Akdeniz-Madden Potansiyeli
LM	Lindsay-Madden Potansiyeli

Semboller

P	Dipol moment
α	Kutuplanabilirlik kat sayısı
E	Elektrik alan büyüklüğü
ν_0	Düşürülen EM dalganın frekansı
h	Planck sabiti

ÖZET

SIVI TUZ KARIŞIMLARININ GEÇİŞ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu tez çalışmasında iyonik sıvı ailesinde önemli yeri olan kriyolit “ Na_3AlF_6 ” sisteminin moleküler dinamik simülasyonu yardımıyla yapısal analizi yapılmıştır. İyonlar arası ikili etkileşimler için literatürde sıkça kullanılan potansiyel tiplerinden Born-Mayer-Huggins tipi potansiyel kullanılmıştır. Yapı analizi çalışmalarında daha önce NaF/AlF karışımlarının modellemesinde kullanılmış olan potansiyel parametreleri ile sonuçlar elde ederek kriyolit sıvısının bir modellemesi yapılmıştır. Bu hesaplamalarda sistemin denge durumunda, radyal dağılım fonksiyonlarını, koordinasyon yapısını ve koordinasyonların simetrik gerilme kiplerini irdeleyerek kendi arasında karşılaştırdık. Böylece tez çalışmasının başlıca amacı olan kriyolitinin geçiş özelliklerini en iyi potansiyelin kullanılmasıyla hesapladık.

SUMMARY

TRANSPORT PROPERTIES OF MOLTEN SALTS MIXTURE

The study of this thesis, the structural analyses of cryolite “ Na_3AlF_6 ” which has an important place among family of ionic liquids is performed by means of molecular dynamics simulation. Born-Mayer-Huggins type potential which is commonly used in the literature is used for the two-body interionic interactions. The liquid cryolite is simulated by obtaining results and using the potential parameters which was developed for NaF/AlF mixtures before. In these calculations, the radial distribution functions, coordinated structures and their symmetric stretching vibration modes are compared and examined at equilibrium state each other. Thereby, the main goal of the study of this thesis transport properties of the cryolite are calculated by using the best potential.

1. GİRİŞ

MS “*Molten Salts*” ya da eriyik tuzlar terim anlamı olarak sıvı fazdaki tuzların genel adı olarak kullanılmaktadır. Eriyik tuzlara en basit örnek olarak sofr tuzu “*sodyum klorür NaCl*” olarak alınabilir. Sodyum klorür ve diğ er bütün MS’ların en büyük özelliğ i yüksek erime sıcaklığ ına sahip olmalarıdır (Sodyum Klorür erime noktası 801°C den daha fazladır [7]). Ayrıca sofr tuzu ısı kapasitesi ve akış yönünden suya çok benzemektedir. Aralarındaki en büyük fark ise sodyum klorürün sıvı faza geçmesi için çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymas ıdır. Eriyik tuz sistemi genel olarak AX formülü ile belirlenen alkali halojenürlerden oluşmaktadır. A ile ifade edilen genellikle 1A grubu elementleri (Li, Na, K, Cs , Rb) ve X ile ifade edilenlerde genellikle ametal grupları içerisinden seçilmiştir (F,Cl, Br, I). Az önce belirttiğ imiz gibi bu moleküllerin en büyük özellikleri yüksek sıcaklıkta yaklaşık olarak 1000°C civarında yüksek hacim değ iş ikliğ i ile ergimeleridir. Sıvı fazdaki tuzların en önemli diğ er özelliklerinden bir tanesi de network yapıda olmalarına rağmen iyi birer taşıyıcı olmalarıdır. Yani ısıyı ve elektr iğ i iyi iletmeleridir. Katı halde kristal yapıdaki tuzlar sıvı haldeyken koordinasyon yapılarını değ iş tirerek iyonik halde bulunurlar. Dolayısıyla MS grupları iyonik sıvılar olarak da bilinmektedir.

Sıvı fazdaki tuzların taşınım özellikleri onları teknoloji ve bilimsel alanda daha cazip hale getirmiştir. MS lar güneş enerjili kulelerde sıcaklık transferinde kullanılarak elektrik üretilmesinde [8], sanayide titanyum gibi paslanmaz metallerin üretilmesinde [9], fuel cells “*yakıt hücreleri*” yakıt ile bir oksidatın kimyasal reaksiyona girmesi ile elektrik enerjisinin üretildiğ i bataryaların bazılarında yakıt olarak MS kullanılmaktadır [11]. Son olarak MS en geniş ve ilgi çekici kullanım alanlarından diğ eride MSRs “*Molten Salts Reactors*” yani sıvı fazdaki tuzların reaktörleridir. Bu tip nükleer reaktörlerle ilgili ilk çalışma 1954 yılında Oak Ridge laboratuvarında “Şekil 1.1” ARE “*Aircraft Reactor Experiment*” [10] yani uçaklarda yakıt olarak reaktörlerin içerisinde MS ların kullanımıyla başlamıştır. Ayrıca MSR çalışmaları MS gruplarının teknoloji alanındaki çalışmalarında çok büyük bir popülariteye ve geniş bir alana sahiptir.



Şekil 1.1: Oak Ridge laboratuvarı ARE deneyleri.



Şekil 1.2: Sıvı fazda tuz ile çalışan Sierra Güneş Enerjisi Kulesi Lancaster California.

MS'lar ile ilgili teknolojik alanda yapılan çalışmaların yanında birçok bilimsel çalışmaya da konu olmuştur. Sıvı fazdaki tuzların yapısal özelliklerinin incelenmesinde birçok spektroskopik yöntemden faydalanılmıştır. Bunlar X-Ray difraksiyonu, Nötron difraksiyonu, ,elektron difraksiyonu, Raman, NMR ve IR spektroskopik olarak sıralanabilir [12].

MS ve iyonik yapılarda bir diğer önemli çalışma alanında teorik olarak yapılan çalışmalardır. Yapısı ve hareketleri karmaşık olan sıvı haldeki iyonik yapılarda deneysel çalışmaların birçok zorluğu bulunmaktadır. Özellikle deneylerde kullanılan pahalı malzemeler ve deneylerde sistemin yapısı ile ilgili önceden bilgi sahibi olmamak bu yöndeki çalışmaları teorik modellemelere yöneltmiştir. Dolayısıyla MS'da yapılan teorik simülasyon çalışmaları deneysel çalışmalara da ışık tutmaktadır. MS'da yapılan simülasyon çalışmaları iyonik sıvı yapısını en iyi açıklayabilecek potansiyelin seçilerek sistemin denge durumu modellenmesinin yapılması ilkesine dayanır. Modelleme yöntemi olarak da en çok moleküler dinamik yöntemi "MD" kullanılmıştır [4,13]. MD yöntemi hem basit sıvı tuzların modellenmesinde hem de daha karmaşık sıvı fazdaki tuz yapılarının modellenmesinde literatürde oldukça sık kullanılmıştır [4,30].

MD ile yapılan modellemelerde sistemdeki iyonlar ya da atomlar arasındaki etkileşimlerin belirlenmesi ve açıklanabilmesi açısından seçilen potansiyelin büyük bir yeri vardır. Özellikle son zamanlarda saf yapıda olan sıvı fazdaki tuzların ve onlara eklenen karışımların modellenmesi ve potansiyel parametrelerinin deneysel değerlere göre düzenlendiği birçok bilimsel çalışma yapılmıştır [4, 14, 30]. Akdeniz ve Madden [4] tarafından bazı AlF_3/NaF karışımları için Born-Mayer-Huggins tipi potansiyeli için deneysel değerlerden yola çıkarak parametrelerin optimizasyonu yapılmış ve bu karışımlar için titreşim kiplerini incelemiştir. Castiglione, Wilson ve Madden [14] tarafından ab-initio kuantum hesaplama yöntemi ile elde edilen potansiyel parametreleri ile AlF_3/NaF için yapı analizi yapılarak titreşim kiplerini elde etmişler ve deneysel değerlerle karşılaştırılmasını yapmışlardır. AlF_3/NaF karışımlarından olan sıvı ve katı fazdaki kriyolit molekülü için Smrčok ve arkadaşları tarafından [1] nötron difraksiyonu ile deneysel molekülün katı ve sıvı haldeki koordinasyonlarının hesaplanması yapılmış ve sistemin yapısal olarak analizini açıklamışlardır. Ayrıca Madden ve Glover [5] tarafından başka bir sıvı fazdaki tuz karışımı $LaCl_3/Alkali$ Klorid karışımları için

potansiyel parametreleri deneysel değerler yardımıyla fit edilerek raman spektrası teorik olarak MD yardımıyla elde edilmiş ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. GeO_2 ve SiO_2 sıvı fazdaki tuzları için Madden, Marrocchelli ve arkadaşları [2] tarafından polarizebil iyonik potansiyeli (BMH tipi potansiyel) ile MD hesaplaması yapılarak titreşim spektrumu ve kipleri teorik olarak elde edilmiş ve bu moleküller için IR spektrumları alınarak yapılar kendi aralarında karşılaştırılmıştır. Böylece kullanılan potansiyel modelinin geçerliliğini göstermişlerdir.

Bölümün başında da belirttiğimiz gibi sıvı fazdaki tuzların en belirgin özellikleri ısıyı, elektriği iyi iletmeleri ve çok iyi viskoz iyonik sıvılar olmalarıdır. Basit ve karmaşık yapıdaki sıvı tuzların viskozite ve elektriksel iletkenlerinin tayin edilmesi üzerine bilimsel alanda birçok çalışma yapılmıştır. Viskozitenin deneysel olarak analiz edilmesi 1980 yılında J.F. Jal ve arkadaşları tarafından [26] “*osilasyon yapan kap viskometresi ile*” K-KCl karışımları için viskozite değerinin deneysel yöntemlerle elde etmişlerdir. Sıvı fazdaki basit ve karışım halinde bulunan MS için viskozite ölçümleri yüksek sıcaklık viskozite metreleri ile yapılmaktadır [27,28]. Deneysel hesaplama yöntemlerinin yanında MD içerisinde kullanılan bazı hesaplama teknikleri yardımıyla sıvı tuzlar için teorik viskozite değerlerinin tayini için çalışmalar yapılmıştır [29,32]. Viskozitenin yanı sıra MS karışımları için elektriksel iletkenlikleri ile ilgilide birçok çalışma yapılmıştır. Elektriksel iletkenlik ile ilgili çalışmalar modellenen sistemin network yapısı ve denge durumundaki hareketleri ile ilgili bilgi vermektedir. Bu anlamda MD simülasyonu yardımıyla, Madden ve arkadaşları [3] LiF-BeF₂ karışımları için sistemlerin network yapısı ve difüzyon katsayılarını incelemiş, Lindsay ve Madden [30] ise kirolit karışımları için difüzyon katsayısı ve kayma “*shear*” viskozitesi değerlerinin tayin edilmesi ile ilgili çalışmalarda bulunmuştur.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. İYONİK SIVILARDA MD SİMÜLASYONU VE TAŞINIM ÖZELLİKLERİ

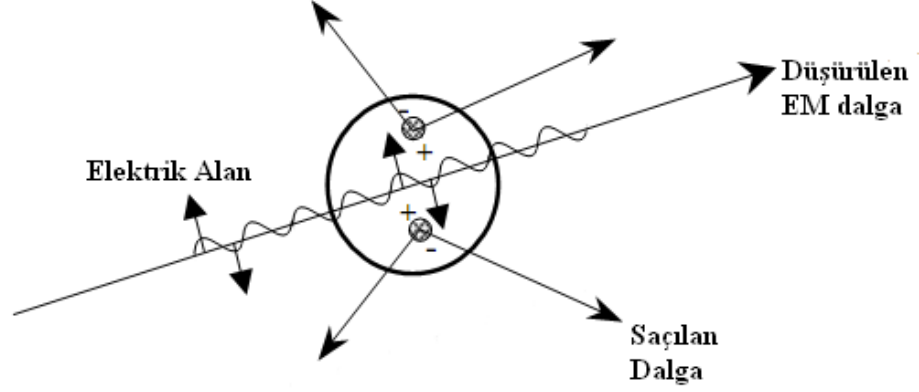
Genel olarak bir kristal yapının ya da katı bir yüzeyin makroskopik özelliklerinin ölçülmesi için literatürde kullanılan birçok spektroskopik yöntem vardır. Bunlardan en çok kullanılanlar arasında Raman, NMR, Infrared vb. spektroskopik yöntemleri sayılabilir. Bunlar kristal yapıların incelenmesinde oldukça iyi sonuç vermelerine rağmen iyonik sıvılar “sıvı fazdaki tuz molekülleri ve karışımları” gibi kompleks yapıların modellenmesinde çeşitli güçlüklerle karşılaşmaktadır. Bunun en büyük nedeni ise çalışılan deneysel yöntemlerle sistemin makroskopik yapıları için daha genel kurallarının elde edilmesidir. Halbuki, inceleyeceğimiz sıvı tuzlar gibi kompleks yapıların mikroskopik özellikleri sistem ile ilgili bir çok bilgiyi saklamaktadır. Bu tür bir yapıda sistemin mikroskopik özelliklerini incelemeye moleküler dinamik simülasyonundan faydalanmaktayız. Moleküler dinamik simülasyonu kısaca sistemi oluşturan atomların aralarındaki etkileşimleri dikkate alarak molekül içerisindeki iyonların veya atomların bireysel davranışlarının incelenmesi ve mikroskopik yapılardan yola çıkarak sistemi modellemektir. MD simülasyonu ile ilgili daha detaylı açıklama ve MD simülasyonu yardımıyla modellenen sistemlerin taşınım özelliklerinden viskozite ve elektriksel iletkenlik özellikleri malzeme ve yöntem kısmında detaylı bir şekilde verilecektir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. RAMAN SAÇILIM TEORİSİ

3.1.1. Giriş

Raman saçılımını, bir elektro manyetik dalganın “*numune üzerine düşürülen ışık*” her hangi bir engel ya da homojen olmayan bir yapıya çarpması sonucunda tekrar yönlenmesi olarak düşünebiliriz. Bahsettiğimiz homojensizlik ya da engel katı, sıvı veya gaz fazdaki materyallerdir. EM dalga maddeyle etkileştiği zaman, molekülleri oluşturan elektron orbitalleri düşen ışığın elektrik alanında aynı ν_0 frekansı ile periyodik olarak pertürbe olurlar. Elektron bulutunun pertürbasyonu ya da osilasyonu moleküller içerisindeki yükün periyodik olarak ayrışması sonucunu doğurur. Buda indüklenmiş dipol moment olarak adlandırılır. Molekülü oluşturan atomlar arasındaki bağların doğası gereği sistem her ne kadar nötr durumda olsa bile sistem içerisinde pozitif negatif yükler birbirini tam olarak dengeleyemez. Dipol moment de molekül içindeki homojen olmayan yük dağılımının adıdır. Bu tip moleküller polar moleküllerdir “*su molekülü polar bir moleküldür*”. Bunun nedeni ise sürekli dipol momentlerinin olmasıdır. Sürekli dipol momentleri olmayan moleküllerde yukarıda anlatıldığı gibi dışarıdan bir EM dalga ile uyarılarak indüklenmiş dipol moment elde etmek mümkündür. Osilasyondaki indüklenmiş dipol moment saçılan ışıktan dolayı EM radyasyon kaynağı gibi görülür. Saçılan ışığın çoğu gönderilen ışık ile aynı ν_0 frekansa sahiptir bu süreç elastik saçılıma örnektir. Ancak saçılan ışınların bir kısmı gönderilen ışıkla farklı frekansta saçılırlar. Bu süreç de elastik olmayan kısımdır. Raman saçılımında elastik olmayan sürece bir örnektir. Özet olarak ışık saçılımı ya da raman saçılımı olarak ifade edilen olay gönderilen EM dalga ile materyalin “*atom ya da molekül*” karmaşık etkileşiminin sürecidir.



Şekil 3.1: Numune üzerine düşürülen EM dalga nedeni ile oluşan Raman saçılımı.

3.1.2. Teori

Bir önceki bölümde de anlatıldığı gibi molekülün, üzerine düşürülen EM dalga, materyal etkileşimi süresince dipol momentini indükler. İndüklenmiş dipol moment P ,

$$P = \alpha \bar{E} \quad (3.1)$$

α : kutuplanabilirlik kat sayısı

\bar{E} : düşürülen EM dalganın elektrik alan büyüklüğü

Kutuplanabilirlik materyalin bir özelliğidir ve materyalin molekül yapısına ve bağlarının doğasına bağlıdır. Bir EM dalga için elektrik alanı aşağıdaki gibi alırsak,

$$\bar{E} = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3.2)$$

ν_0 düşürülen EM dalganın ($\nu_0 = (c/\lambda)$) frekansı. Denklem 3.2'yi 3.1 de yerine yazarsak,

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3.3)$$

Denklem 3.3 zamana bağlı indüklenmiş dipol moment denklemi elde edilir. Herhangi bir moleküler bağ için molekül içerisindeki bireysel atomlar spesifik titreşim kipleri ile

tanımlanırlar. Bu titreşim enerji seviyeleri elektronik enerji seviyeleri gibi kuantizedir. Titreşimsel enerji herhangi bir titreşim kipi için,

$$E_{vib} = \left(j + \frac{1}{2}\right) h \nu_{vib} \quad (3.4)$$

j titreşimsel kuantum sayısı ($j=0,1,2,\dots$), ν_{vib} titreşimsel kipi frekansı ve h planck sabiti. Belirli bir titreşim kipinden dolayı atomların denge konumları civarındaki fiziksel yerdeğişirmesi,

$$d\theta = \theta_0 \cos(2\pi\nu_{vib}t) \quad (3.5)$$

ile ifade edilir. θ_0 denge konumu civarındaki yapabileceği maksimum yer değiştirme. İki atomlu moleküller için (N_2 gibi) maksimum yer değiştirme bağ uzunluğunun %10'u civarındadır. Bu tip küçük yer değiştirmeler için kutuplanabilirlik Taylor seri açılımı ile yaklaşık olarak şöyle alınabilir,

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial\theta} d\theta \quad (3.6)$$

α_0 denge konumundaki moleküler kipi kutuplanabilirliği. Denklem 3.6'yı titreşimsel yer değiştirmenin denklemi 3.5'te yerine yazarsak,

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial\theta} \theta_0 \cos(2\pi\nu_{vib}t) \quad (3.7)$$

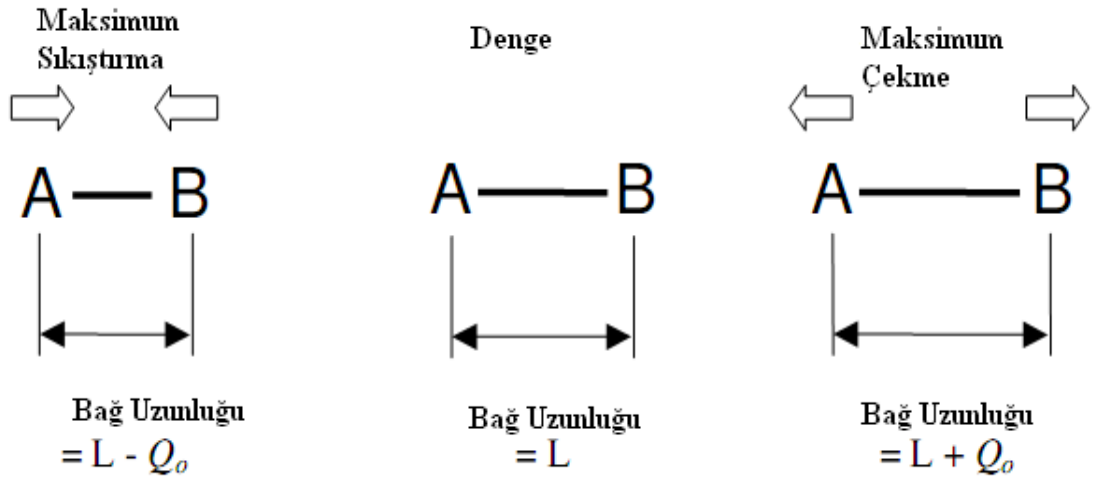
Son olarak denklem 3.7'yi denklem 3.3'te yerine yazarsak kutuplanabilirlik,

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial\theta} \frac{\theta_0 E_0}{2} \right) \left\{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t] \right\} \quad (3.8)$$

elde edilir. Yukarıdaki kutuplanabilirlik denklemini incelediğimizde indüklenmiş dipol momentin üç tane bağımsız frekansının ortaya çıkardığını görürüz. Bunlar saçılan

radasyonun sonucu olarak ν_0 , $(\nu_0 - \nu_{vib})$ ve $(\nu_0 + \nu_{vib})$. İlk saçılım frekansı düşürülen EM dalganın frekansına karşılık gelmektedir ve elastik saçılım sürecini ifade etmektedir (Mie veya Rayleigh). Diğer iki frekans ise EM dalganın frekansına göre daha düşük ve yüksek frekansları içerdiğinden elastik olmayan süreçleri ifade etmektedir. Bu süreçlerde kendi aralarında düşük frekanslı (uzun dalga boyu) Stokes saçılımı ve yüksek frekans (kısa dalga boyu) anti-Stokes saçılımı olarak ayrılarak Raman saçılımını göstermektedirler. C.V. Raman [18] elastik olmayan saçılımı açıklayan bilim adamı olarak 1930 yılında Nobel ödülünü almıştır.

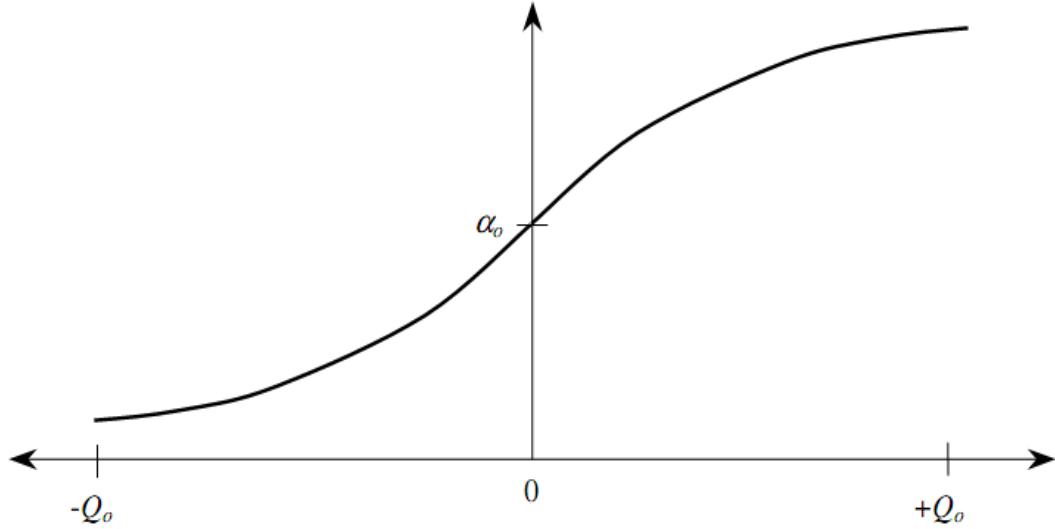
Raman saçılımı için gerekli olan koşul $\frac{\partial \alpha}{\partial \theta}$ teriminin sıfırdan farklı olmasıdır. Bu koşul fiziksel olarak şöyle açıklanabilir, atomların titreşimsel yer değiştirmelerinin belirli bir titreşim kipine karşılık gelmesinin kutuplanabilirlikteki değişimi doğurur. Örnek olarak, A-B atomlarından oluşan iki atomlu bir molekülü ele alalım, θ_0 maksimum titreşimsel yer değiştirme olacak şekilde,



Şekil 3.2: A-B atomlarının denge konumları civarındaki titreşimsel yer değiştirmeleri.

Yukarıdaki şekilden de çıkarabileceğimiz gibi, numune üzerine düşürülen elektrik alan ile elektron bulutlarının pertürbe olma yetenekleri komşu atomların konumlarına bağlıdır. Örnek olarak, A-B arasında maksimum sıkıştırma olduğunda verilen bir atomun elektronları diğer atomun çekirdeğinin etkilerini hissedecek ve bu nedenle çok fazla pertürbe olamayacak. Dolayısıyla kutuplanabilirlik minimumu bağ uzunluğu için

küçülecek. Oysaki A-B maksimum çekme altında elektronlar büyük ayrışma nedeniyle daha çabuk yerdeğiştirirler. Böylece kutuplanabilirlik maksimum bağ uzunluğunda artar. Kutuplanabilirliğin denge konumu civarında yer değiştirmenin bir fonksiyonu olarak grafiğini çizdiğimizde,

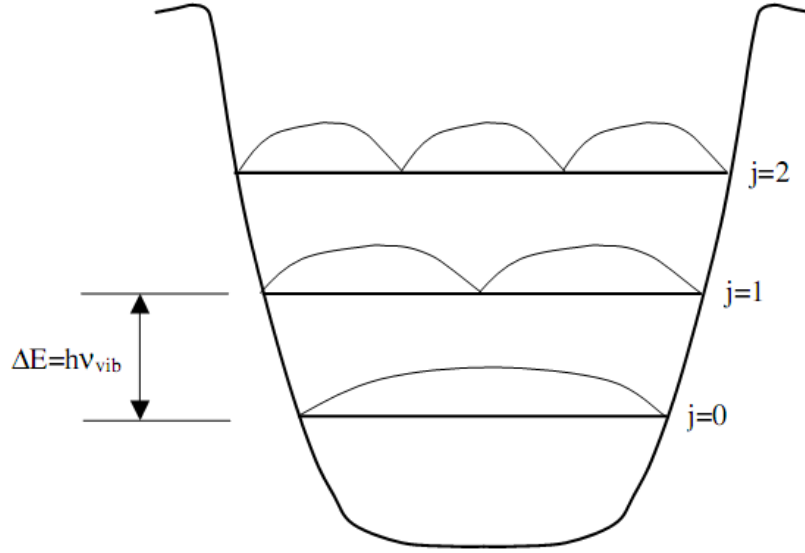


Şekil 3.3: A-B için kutuplanabilirliğinin titreşimsel yer değiştirmeye göre değişimi.

Şekil 3.3’de görüldüğü gibi A-B iki atomlu molekül için denge konumu civarında ($\partial\theta = 0$) $\frac{\partial\alpha}{\partial\theta}$ değeri sıfırdan farklıdır. Böylece bu iki atomlu molekül için temel titreşim kipinin raman aktif olduğunu ve etkileşim sonrası elastik olmayan saçılım yaparak iki farklı “ $(\nu_0 - \nu_{vib}), (\nu_0 + \nu_{vib})$ ” frekansta ışık saçtığını söyleyebiliriz. Gerekli olan koşul şekilde de görüldüğü gibi kutuplanabilirliğin titreşimsel yer değiştirmeye göre muhakkak değişmesi gerektiğidir. Yani $\frac{\partial\alpha}{\partial\theta}$ nın sıfırdan farklı olması gerektiğidir. Bu kural raman seçim kuralı olarak da bilinmektedir.

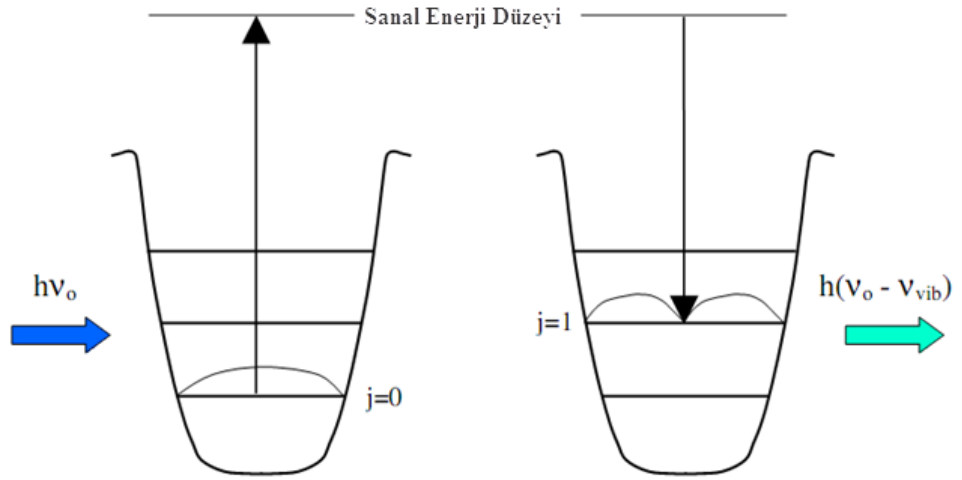
Bütün bu açıklamalara ek olarak raman saçılımını her moleküler titreşimsel kipi için kesikli enerji düzeyleri ile de tasvir edilmesi faydalı olacaktır. Genel olarak bu kesikli enerji düzeyleri, titreşimsel enerji kuyuları ile şekil 3.4’te olduğu gibi gösterilir. Her bir kesikli enerji düzeyine karşılık bir titreşim kuantum sayısı ile ifade edildiğini denklem

3.4'te göstermiştik. Titreşimsel enerji düzeylerinin kesikli yapısı Şekil 3.4'te aşağıda gösterilmiştir.



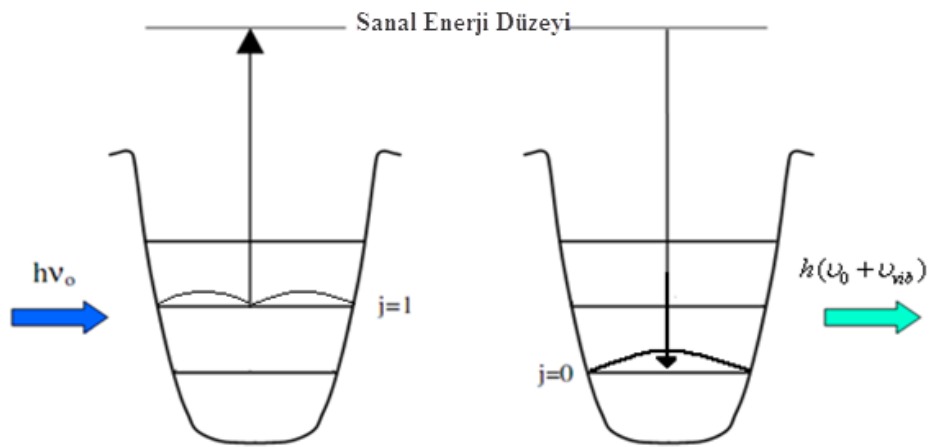
Şekil 3.4: Titreşimsel enerji duvarı.

Herhangi bir molekül popülasyonunun bir bölümü Boltzmann dağılım fonksiyonuna bağlı olarak enerji seviyelerine yerleşir. Taban durumunda ($j=0$) molekülü oluşturan elektronlar temel enerji seviyesine sahiptirler ve sıcaklık ortalamasının oldukça altında olduğu durumlar için geçerlidir. Daha yüksek titreşimsel kuantum düzeyleri ($j=1$ gibi) denge konumları civarında yer değiştiren atomların bulunabilmesinin mümkün olmasına rağmen hala temel ν_0 frekansı ile titreşmektedir. Örnek olarak, şekil 3.4'deki her titreşim kuantum seviyelerini kapsayan eğriler anlık yer değiştirmelerin ($d\theta$) olasılık fonksiyonları olarak yorumlanabilir. Daha önce bahsettiğimiz gibi düşürülen EM dalga osilasyon yapan dipol momenti indükler bu nedenle moleküler sistemi sanal bir enerji düzeyine taşır. Sanal düzeydeki enerji seviyesi genellikle titreşimsel kuantadan çok daha fazladır ayrıca hiç bir belirli elektronik enerji seviyesiyle örtüşmez. Taban enerji düzeyindeki molekül ν_0 frekanslı bir EM dalga "foton" ile sanal enerji düzeyine uyarıldığında elastik olmayan çarpışma süresince enerjisinin bir kısmını moleküle verir. Sonuç olarak foton enerjisinin kalan miktarı (artık düşürülen fotonun enerjisinden daha düşük) molekülü raman saçılımı olarak terk eder.



Şekil 3.5: Raman saçılımında enerji korunumu (Stokes).

Stokes saçılımı en genel raman saçılım süreci olarak gösterilir. Bunun nedeni ise moleküler sistemlerin genellikle taban titreşim seviyesinde olma isteğidir. Anti-Stokes saçılımda ise molekül uyarılmış enerji seviyesinde ($j=1$) bulunur. Molekül ile düşürülen foton etkileşimi süresince titreşim enerji düzeyi bir düşük enerji seviyesine iner ($\Delta j = 1$) ve titreşim enerji düzeyindeki değişim ile titreşimsel enerji kuantumunun birleşimi indüklenen fotona eklenir. Sonuç olarak saçılan fotonun enerjisi $h(\nu_0 + \nu_{vib})$ olur. Çok atomlu molekül sistemleri için Stokes ve Anti-Stokes saçılımlarının birbirini takip ederek oluşması beklenir. Stokes saçılımının şiddeti ya da yoğunluğu Anti-Stokes saçılımına göre daha yüksek olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 3.6: Raman saçılımında enerji korunumu (Anti-Stokes).

3.2. MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYONU

Moleküler dinamik, biyolojik (protein, DNA vs.) , organik ve inorganik (sıvı tuzlar vs.) moleküller üzerine yapılan teorik çalışmalarda çokça kullanılan yöntemlerden biridir. Dinamik sistemler de olduğu gibi MD yönteminde de modellenecek sistemin zamanla evriminin nasıl olduğu gözlemlenir. MD yöntemlerindeki amaç incelenen sistemin bilgisayar üzerinde mümkün olabildiği kadar o sistemin doğadaki yapısına en yakın modellenmesinin yapılmasıdır. Ayrıca MD, sistemdeki konformal (yapısal) değişikliklerin ve sistem üzerindeki dalgalanmaların detaylı incelemesine olanak sağlar. Dolayısıyla MD ile sistemin yapısı, termodinamik özellikleri ve dinamiği hakkında detaylı bilgilere ulaşabiliriz. Sistemlerin yapısını incelemekte kullanılan spektroskopik yöntemlere “*X-Ray, Raman, NMR, IR vs.*” MD gibi teorik yöntemler modellemeleriyle ışık tutmaktadır. Bu bölümde MD ile ilgili kısaca tarihi süreci ve teorik ve analitik olarak algoritması incelenecektir.

3.2.1. MD de Tarihsel Süreç

MD ilk kez Alder ve Wainwright tarafından [16, 17] 1950 yıllarının sonlarında katı yapıdaki moleküllerin etkileşimleri incelemek amacıyla kullanılmış. Tarih sürecinde bu çalışma basit sıvıların teorisi ile ilgili olarak birçok temel kavramın ortaya çıkmasını sağlamıştır. MD de bir sonraki önemli adım 1964 yılında Raman'ın [18] gerçekçi bir potansiyel kullanarak sıvı argonun simülasyonunu yapmasıyla sağlandı. Gerçek bir sistem için yapılan ilk simülasyon Raman ve Stillinger [19] tarafından su molekülünün simülasyonu ile 1974 yılında yapıldı. Biyolojik sistemlerde MD çalışmaları ilk kez 1977 yılları civarında McCammon et al. [20] tarafından BPTI proteinin simülasyonu ile yapılmıştır. Günümüzde ise MD özellikle sıvı fazdaki sistemlerin ve biyolojik moleküllerin (DNA, protein vs.) modellenmesinde oldukça sık kullanılmaktadır. Ayrıca bu tür sistemlerin karakterizasyonunun yapıldığı deneysel yöntemlere de ışık tutmaktadır.

3.2.2. Hareket Denklemi İntegrasyonu

MD ile istatistik mekanik ile doğrudan bir bağlantı vardır. Bu bağlantı istatistiksel mekanik ile deney arasındaki ilişki ile temelde aynı soruları içermektedir. Dolayısıyla fiziksel özelliklerini incelemek istediğimiz sistemin nümerik simülasyonu için MD iyi bir başlangıç noktasıdır.

3.2.2.1. Newton'un Hareket Denklemi

MD'ge başlamak için klasik istatistik mekaniğin temelini oluşturan Newton'un hareket denklemleri ile işe başlayacağız. N tane parçacıklı bir sistem için kartezyen konum vektörü r_i ($i=1,2,3,\dots,N$) r^N ile ifade edilecektir. Parçacıklar arasındaki etkileşimleri ifade eden potansiyel V verilen parçacıkların konumu ile belirlenir.

$$V = V(r_1, r_2, \dots, r_N) \equiv V(r^N) \quad (3.9)$$

i parçacığının üstündeki f_i kuvveti V 'nin kısmi türevine eşittir. Dolayısıyla başta belirttiğimiz r^N konfigürasyonunda buna eşittir.

$$f_i(r^N) = -\frac{\partial V(r^N)}{\partial r_i} \quad (3.10)$$

N parçacıklı sistemimiz için Newton hareket denklemi konum vektörünün zamana göre ikinci mertebe türevi alınarak aşağıdaki gibi yazılabilir,

$$m_i \ddot{r}_i = f_i(r^N) \quad (3.11)$$

m_i parçacığının kütlesidir. i parçacığının kartezyen koordinatlardaki momentumu,

$$p_i = m_i \dot{r}_i \quad (3.12)$$

Atomlar arası etkileşimler ve bu etkileşimlerle ortaya çıkan kuvvetler molekölü bir arada tutan kimyasal bağlarla karşılıklı olarak ilişkilidir ve oldukça zayıftırlar. Atomlar arası etkileşimler çift olarak katkıları toplanabilmektedir. Buna ek olarak, atomlar için bu potansiyel çiftleri merkez olarak varsayırlılar. Yani sadece uzaklığa bağlıdır. Dolayısıyla Toplam potansiyel V , tekli atomların potansiyeli olan v 'lerin toplamı olarak çözülebilir. i ve j atom çiftleri arasındaki uzunluk vektörü $r_{ij} = r_i - r_j$ alınır.

$$V(r^N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N v(r_{ij}) \quad (3.13)$$

i ve j atomlarının her bir çiftinin hesaplamada bir kere sayılmasını sağlamak için $j > i$ olarak alınmaktadır. Bu durum atom çiftlerinin yerinin değişmesiyle de bozulmayacaktır. $r_{ij} = |r_i - r_j| = |r_j - r_i| = r_{ji}$ Dolayısıyla $v(r_{ij}) = v(r_{ji})$ olur. Bu durumda 3.13 denklemini yeni formuyla aşağıdaki gibi olur.

$$V(r^N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N v(r_{ij}) \quad (3.14)$$

Şimdi her atom çifti iki defa sayılmış oldu. Ancak fazla sayma işlemi $\frac{1}{2}$ çarpımı ile düzeltilmiş olur. Aynı etkileşim ($j = i$) durumu hala hesaba katılmamıştır. Formülü daha genel hale getirmek için toplama 1 gibi düşük limitten başlanmaz. Bu bağlamda denklem 3.14 aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$V(r^N) = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N v(r_{ij}) \quad (3.15)$$

Ayrıca denklem 3.14 i parçacığı üstündeki kuvvetin, f_{ij} kuvvet çiftinin bir süper pozisyonun olduğunu görmekte yardımcı olur.

$$f_i = -\frac{\partial V}{\partial r_i} = -\frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{\partial v(r_{ij})}{\partial r_i} + \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial r_j} \right) = -\sum_{j \neq i}^N \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial r_i} = \sum_{j \neq i}^N f_{ij} \quad (3.16)$$

Kuvvet çiftleri Newton'un üçüncü yasası etki tepki yasasını sağlarlar,

$$f_{ij} = -f_{ji} \quad (3.17)$$

Denklem 3.17'nin doğruluğunu göstermek için ilk önce zincir kuralını uyguluyoruz,

$$f_{ij} = -\frac{\partial v(r_{ij})}{\partial r_i} = -\frac{\partial r_{ij}}{\partial r_i} \frac{dv(r)}{dr} \Big|_{r=r_{ij}} \quad (3.18)$$

Birim vektör,

$$\hat{e}_{r_{ij}} = \frac{\mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|} \quad (3.19)$$

Daha sonra $\mathbf{r} = \mathbf{r}_{ij} = -\mathbf{r}_{ji}$ alarak,

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial r_i} = \frac{\mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|} = -\frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} = -\frac{\partial r_{ji}}{\partial r_j} \quad (3.20)$$

Denklem 3.20, denklem 3.18'de yerine yazılırsa denklem 3.17'yi vermektedir. Simetri kuralı olarak da bilinen denklem 3.17 sadece sistemin dışarı ile etkileşmemenin olmadığı izole durumlarda geçerlidir. Ayrıca bilgisayardaki nümerik hesaplamalar için oldukça önemlidir.

3.2.2.2. Enerji Korunumu ve Tersine Zaman Simetrisi

MD gibi çiftlerin ve daha fazla etkileşimleri içeren mekaniksel sistemler için toplam enerji hareket süresince korunumludur. Toplam enerji E potansiyel enerji V 'nin ve kinetik enerji K 'nın toplamıdır. " $E=K+V=H$ "

$$K = \sum_i^N \frac{1}{2} m_i \dot{r}_i^2 \quad (3.21)$$

Enerjinin hareket boyunca korunumlu olması zamanla değişiminin sıfır olmasıdır.

$$\frac{dE}{dt} = 0 \quad (3.22)$$

Sistemin enerjisinin toplam kinetik enerji ile potansiyelin toplamı olduğunu söylemiştik. Bu durumda denklem 3.22 de enerji ifadesinin yerine kinetik enerjinin momentum ile ilgili olan bağıntısını ve potansiyel terimlerini zincir kuralını da kullanarak yazarsak,

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\sum_i^N \frac{p_i^2}{2m_i} + V \right] = \sum_i^N \frac{p_i \dot{p}_i}{m_i} + \sum_i^N \frac{\partial V}{\partial r_i} \dot{r}_i \quad (3.23)$$

Denklem 3.23 "*enerjinin zamanla değişimini veren denklem*" sistemdeki atom ve moleküllerin toplamı üzerinden momentumlarını ve etkileşmeleri anlatan potansiyel terimlerinin toplamından oluşmaktadır. Denklem 3.11, 3.12 ve 3.16'den faydalanarak denklem 3.23 aşağıdaki formda yazılmaktadır.

$$\frac{dE}{dt} = \sum_i^N \frac{\dot{m}_i \dot{r}_i f_i}{\dot{m}_i} + \sum_i^N \frac{\partial V}{\partial r_i} \dot{r}_i = - \sum_i^N \dot{r}_i \frac{\partial V}{\partial r_i} + \sum_i^N \frac{\partial V}{\partial r_i} \dot{r}_i = 0 \quad (3.24)$$

Enerjinin korunumu MD'de hareket denkleminin integrasyonu için nümerik olarak kararlılığının tespit edilmesinde uygulanmaktadır. Newton dinamiğindeki diğer belirleyici özelliklerinden bir tanesi hem istatistiksel mekaniğin teorisinde hem de MD algoritmasının gelişiminde önemli bir rol alan tersine zaman simetrisidir "time reversal

symmetry".Zamandaki tersine simetri özelliği, verilen bir t anında geriye doğru gidersek, konumlardaki hız değerlerinin değişmeyeceğidir. Yani t anını şu an alırsak bu andan geçmişe doğru gittiğimizde de aynı yörüngelerden geçerek kendini tekrar edecektir.

$$r^N(t; r_0^N; p_0^N) \equiv \begin{cases} r^N(t) \\ r^N(0) = r_0^N, p^N(0) = p_0^N \end{cases} \quad (3.25)$$

Denklem 3.25'te kullanılan notasyon tersine zaman simetrisini kapsamaktadır.

$$\begin{aligned} r^N(t; r^N(0); -p^N(0)) &= r^N(-t; r^N(0); p^N(0)) \\ p^N(t; r^N(0); -p^N(0)) &= -p^N(-t; r^N(0); -p^N(0)) \end{aligned} \quad (3.26)$$

Sistemin yörüngelerini belirleyen $r^N(0)$ ve $p^N(0)$ başlangıç koşullarının son koşulların elde edilmesinde büyük bir rolü vardır. Başlangıç koşulların ve son koşulların belirlenmesi ile tam bir yörüngenin yapısı da elde edilmiş olur.

3.2.2.3. Verlet Algoritması

Verlet Algoritması MD sistemin hareket denklemini çözmek için iteratif nümerik bir şemalar kümesidir. Birinci adım zamanı küçük artışlar (δt) şeklinde zaman adımları "time step" şeklinde ayırmaktır. Aşağıda kullandığımız notasyonda ise alt indis "m" zaman adımlarını bölmek için kullanılmıştır. Dolayısıyla sistemdeki evrim, koordinatların değerlerinin serisi şeklinde aşağıdaki gibi yazılmaktadır.

$$\dots, r^N(t_{m-1}) = r^N(t_m - \delta t), r^N(t_m), r^N(t_{m+1}) = r^N(t_m + \delta t) \quad (3.27)$$

Basit bir hesaplama tekniği olan Verlet algoritması MD de geniş bir uygulama alanına sahiptir. Verlet algoritması, t anı civarında ileri ve geri zaman adımları ile " $t + \delta t$, $t - \delta t$ " hareket denkleminin üçüncü mertebenden kuvvet serisi alınarak elde edilmesidir.

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \delta t v_i(t) + \frac{\delta t^2}{2m_i} f_i(t) + \frac{\delta t^3}{6} b_i(t) + O(\delta t^4) \quad (3.28)$$

Bu defa hızı \dot{r}_i ile göstermek yerine v_i sembolü ile gösterdik. Daha sonra zamanı δt kadar geri çekerek Taylor yaklaşımı uygularsak,

$$r_i(t - \delta t) = r_i(t) - \delta t v_i(t) + \frac{\delta t^2}{2m_i} f_i(t) - \frac{\delta t^3}{6} b_i(t) + O(\delta t^4) \quad (3.29)$$

Denklem 3.28 ve 3.29 taraf tarafa toplandığında, denklem 3.30 yardımı ile r_i için $t + \delta t$ anında bir tahminde bulunmak mümkün olur.

$$r_i(t + \delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \delta t) + \frac{\delta t^2}{m_i} f_i(t) + O(\delta t^4) \quad (3.30)$$

Hız ile ilgili bağlantı ise denklem 3.28'in denklem 3.29'dan çıkarılarak ve sonuçta kalan denklemden tekli kuvvetlerin alınmaması ile birinci mertebeden aşağıdaki gibi elde edilir.

$$v_i(t) = \frac{1}{2\delta t} [r_i(t + \delta t) - r_i(t - \delta t)] + O(\delta t^3) \quad (3.31)$$

Böylece kuvvete olan açık bağımlılık elimine edilmiş oldu. Hız verilen t zamanı için denklem 3.31 den elde edilir. Dolayısıyla, Verlet algoritmasında hızın evrimi bir önceki adımdaki konumun güncellenmesidir. Bu konumların dağılımı ile ilgili bir problem yaratmaz çünkü kuvvetin hıza bağlı olmadığını kabul ediyoruz.

3.2.3. Kuvvet Hesabı

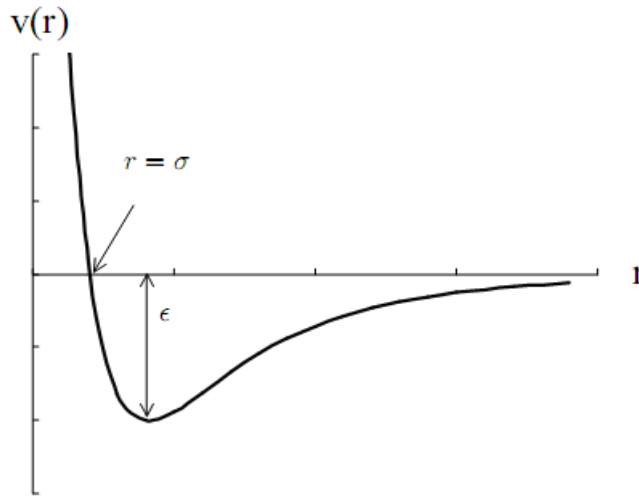
Bundan önceki bölümlerde verilen atom ya da moleküllerin koordinat sisteminde nasıl yerleştiklerini anlattık. Bu bölümde ise moleküler ya da atomlar arasındaki kuvvetlerin potansiyeller yardımıyla nasıl açıklandığı ile ilgili bilgi vereceğiz. Özellikle iyonik sıvılar ve biyolojide proteinlerin modellenmesinde çok sık kullanılan iki farklı potansiyel modelini bu bölümde tanıtacağız. Bunlar sırasıyla Lennard-Jones ve Born-Mayer-Huggins tipi potansiyelleridir.

3.2.3.1. Lennard-Jones Potansiyeli

LJ potansiyeli MD simülasyonlarında modelleme için en çok kullanılan potansiyel modellerinden biridir. LJ potansiyeli aşağıda gösterildiği formda yazılmaktadır.

$$v(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (3.32)$$

Bu potansiyel tipinde ϵ “*etkileşim büyüklüğü*” ve σ “*etkileşim alanı*” olmak üzere, $r = \sigma$ olduğunda $v(r) = 0$, $r < \sigma$ için itici, $r > \sigma$ çekici ve yaklaşık olarak $r = 2^{1/6} \sigma \approx 1.12\sigma$ da $v(r_0) = -\epsilon$ minimumu bulunmaktadır. Sistem birbirinden uzaklaştıkça da potansiyel sifıra yakınsamaktadır.



Şekil 3.7: Lennard-Jones potansiyeli.

$r = 3\sigma$ olduğunda $v(r) \approx -0.005\epsilon$ yani değer olarak minimumdan yüzde olarak oldukça küçüktür. Dolayısıyla bu yarıçap değerinden sonrasında enerjinin ve kuvvetin katkısı ihmal edilebilir.

3.2.3.2. Born-Mayer-Huggins Tipi Potansiyel

BMH tipi potansiyeli iyonik sıvıların yani sıvı tuzların modellenmesinde oldukça sık kullanılmıştır. BMH tipi potansiyelin içerdiği etkileşme terimlerini özet olarak tablo 3.1’de olduğu gibi verebiliriz.

Tablo 3. 1: BMH potansiyelinin içerdiği etkileşime türleri.

Etkileşme Türleri	İfadesi	Etkileşme Mesafesi
Coulomb (yük-yük)	$\pm 1/r$	Uzun
İyon-Dipol	$-1/r^4$	Uzun
Dipol-Dipol	$-1/r^6$	Kısa
Dipol-Kuadrupol	$-1/r^8$	Kısa
Kuadrupol-Kuadrupol	$-1/r^{10}$	Kısa

Yukarıda etkileşme türleri etkileşmelere olan katkılarına göre sırasıyla verilmiştir. Etkileşme türlerinde aşağıya doğru inildikçe bölümdeki üstelin büyüklüğünün arttığını yani potansiyele olan katkıları yukardan aşağıya doğru gidildikçe azaldığını görürüz. İlk bakışta etkileşim türlerinden katkısı en az olan terimler için ihmal edilebilecek düzeyde olduklarını düşünsek, modelleme için detaylı incelemeler bu terimlerin sisteme katkılarının da muhakkak hesaba katılmasını gerektirir.

İyonik sıvı ailesinden olan sıvı fazdaki tuzları modellemek için çalışmamızda BMH tipi potansiyel kullandık. Bu nedenle potansiyel modelin açıklamasını detaylı olarak bu bölümde vereceğiz. Potansiyelimiz tablo 3.1’de gösterdiğimiz etkileşme türlerinden üç tanesini içermektedir. Bunlar sırasıyla coulomb (yük-yük), dipol-dipol ve dipol-kuadrupol etkileşme terimleridir ve bunlara ek olarak sistemdeki itici kuvvetleri

göstermek için bir terim daha eklenmiştir. Böylece potansiyel modelin denklemini aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$V^{tot} = \sum_{i \leq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i \leq j} B^{ij} e^{-\alpha^{ij} r_{ij}^2} - \sum_{i \leq j} \left[\frac{f_{ij}^6 C_{ij}^6}{r_{ij}^6} + \frac{f_{ij}^8 C_{ij}^8}{r_{ij}^8} \right] \quad (3.33)$$

Sırasıyla terimleri ele alacak olursak ilk terim Coulomb etkileşmelerini ifade eden denklem aşağıdaki gibidir;

$$\sum_{i \leq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.34)$$

q_i ve q_j i ve j iyon tipleri için yükleri, r_{ij} ise iki iyon arasındaki mesafeyi ifade etmektedir. Yüklerin durumuna göre terim itici ve çekici olabilmektedir. Diğer terim ise itici terim aşağıdaki gibidir,

$$\sum_{i \leq j} B^{ij} e^{-\alpha^{ij} r_{ij}^2} \quad (3.35)$$

İtici terim sistem içerisinde iyonların birbirlerine çok yaklaşması sonucunda etraflarındaki elektron bulutlarının üst üste binmesiyle oluşmaktadır. Üst üste binen elektron bulutları pauli dışarlama ilkesine göre birbirlerini iterler. B^{ij} parametresi bu itici etkinin genliğini kontrol etmektedir. α^{ij} ise itmenin azalması yönündeki dengeleyici parametredir. Potansiyelimizdeki en son terimde dispersiyon terimidir.

$$- \sum_{i \leq j} \left[\frac{f_{ij}^6 C_{ij}^6}{r_{ij}^6} + \frac{f_{ij}^8 C_{ij}^8}{r_{ij}^8} \right] \quad (3.36)$$

Dispersiyon etkileşim terimi içerisinde iki farklı etkileşme türü vardır. Bunlar sırasıyla dipol-dipol etkileşimleri ve dipol-kuadrupol etkileşimleridir. C_{ij}^6 ve C_{ij}^8 terimleri sırasıyla dipol-dipol ve dipol-kuadrupol dispersiyon katsayılarıdır. Bu katsayılar dan C_{ij}^6 katsayısı Slater-Kirkwood formalizmi [36] ile şu şekilde ifade edilir,

$$C_{ij}^6 = \frac{\frac{3}{2} \alpha_i \alpha_j}{\left(\frac{\alpha_i}{P_i}\right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\alpha_j}{P_j}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.37)$$

C_{ij}^6 dispersiyon katsayısındaki α_i ve α_j terimleri sırasıyla i ve j iyonlarının kutuplanabilirliklerini ve P_i, P_j terimleri de o iyonlar için elektron sayılarını göstermektedir. C_{ij}^8 dispersiyon katsayısı Starkschall-Gordon formülüyle [37] denklem 3.37 yardımıyla aşağıdaki gibi yazılmaktadır.

$$C_{ij}^8 = \frac{\frac{3}{2} C_{ij}^6 \langle r_{ij}^4 \rangle}{\langle r_{ij}^2 \rangle} \quad (3.38)$$

Son olarak $r \rightarrow 0$ 'a yakınsadığında dispersiyon katsayılarının belirsizliğe “sonsuz gitmesi” gitmesini engellemek amacıyla denkleme ilave edilen sönüm fonksiyonları ifadelerini vereceğiz. Bu sönüm fonksiyonları Tang-Tonnies dispersiyon sönüm fonksiyonları ile verilir ve aşağıda gösterildiği gibidir;

$$f_{ij}^n(r_{ij}) = 1 - C^{ij} e^{-b_{ij}^n r_{ij}} \sum_{k=0}^n \frac{(b_{ij}^n r_{ij})^k}{k!} \quad (3.39)$$

n terimi fonksiyonun hangi etkileşimi ifade ettiğine göre denklem 3.33 da gösterildiği gibi dipol-dipol ya da dipol-kuadrupol etkileşimlerinden hangisini ifade ediyorsa ona göre 6 veya 8 değerlerini almaktadır. TT dispersiyon sönüm fonksiyonundaki b_{ij}^n terimi sönümün şiddetini belirler. Modelleme yapılırken farklı b_{ij}^n teriminin değerlerine karşılık gelen farklı C^{ij} teriminin değerleri elde edilir.

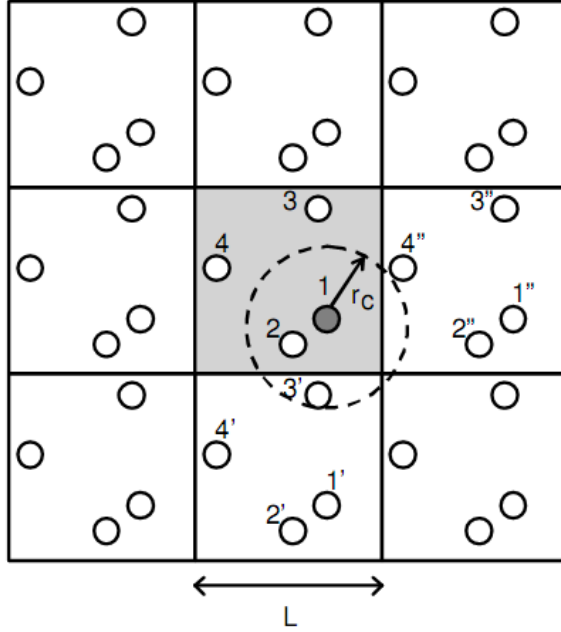
3.2.4. Periyodik Sınır Koşulları

Uzayda herhangi bir yerde bulunan N tane parçacıktan oluşan bir küme için çift potansiyelinin hesaplanması kısmen de olsa bilgisayar hesaplamalarıyla mümkündür. Bu sınır koşulları vakum içerisindeki atom gruplarına karşılık gelmektedir. Sıvıları ortalama yoğunlukları ile açıklamak yerine çok büyük bir grup ya da küme alırız bu kümenin içerisindeki yüzey etkilerinin ihmal edildiğini düşünürüz veya periyodik sınır koşullarını kullanırız. PBC bir MD hücrelerini paralel yüzlü bir alan ile kopyalar ve daha sonra sıvı ya da katı için bütün uzayı onun hacmi ile doldurur. Böylece tüm uzay o katının ya da sıvının homojen taklitleri ile doldurulmuş olur. Sistemi bu şekilde ele almak sonlu büyüklük etkileri ile bilinen hatalar verecektir. Ancak, bu hatalar sistemin doğasına bağlı daha ciddi hatalardan çok daha küçüktür. Eğer MD kutusu üç vektör \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} ile gösterecek olursak kopyalanan resim $l\mathbf{a}+m\mathbf{b}+n\mathbf{c}$ " l, m, n pozitif ya da negatif tam sayılar" az önce verdiğimiz temel vektörlerin katsayı ile çarpımı ile ötelenir. Merkez hücredeki parçacıkların potansiyel enerjisi " $(l, m, n) = (0,0,0)$ " şimdi bütün hücrelerin etkileşimlerinin toplamıdır.

$$V(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_i^N v_i(\mathbf{r}^N) \quad (3.40)$$

$$v_i(\mathbf{r}^N) = \sum_{l,m,n=-\infty}^{+\infty} \sum_{j=1}^N v(|r_j + l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c} - r_i|)$$

Toplamdaki ' ' işareti $l, m, n = 0$ için $j = i$ durumunu toplama alınmadığını ifade etmektedir. Lineer momentum sonsuz olarak birbirinin kopyası olan bu tip bir kümedeki harekette sabittir. Ancak açısal momentumun korunumu, küreden kübik yapıya rotasyonel simetri küçülmesi nedeniyle kaybolur.



Şekil 3.8: Küresel kesim ve minimum görüntü düzeni ile periyodik sınır koşulları (PBC), parçacık 1'in etrafındaki 2. ve 3. parçacığın görüntüsü olan 3 küresel kesim içerisindedir ve 4. Parçacığın bütün görüntüleri küresel kesim dışındadır.

3.3. SIVILARIN STATİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

3.3.1. Sıvılar ve Simülasyon

MD sıvıların simülasyonunda tarih süresince oldukça sık kullanılmıştır. Peki, sıvılar için bu kadar özel olan şey nedir? Sıvıların içindeki atomların katılardan farklı olarak sabit denge konumları bulunmaz “difüzyon durumu”. Sonuç olarak uzun mesafe etkileşimleri görünmez. Aynı durumlar gazlar içinde geçerlidir. Ancak sıvılar gazlardan farklı olarak sıvılarda yoğunluk daha yüksektir. Katılardan da çok az daha düşüktür (bazen fazladır, örnek su!). Dolayısıyla sıvıdaki atomlar kuvvetli bir şekilde etkileşim halindedirler. Lokal olarak katılar gibi neredeyse aynı davranışları gösterirler yani sıvıları kısa mesafe düzeni gösteren katılar gibi düşünebiliriz. Çoğunlukla sıvı ile ilgili bir simülasyon yapacağımız zaman ilk adım kesin ve doğru dataların yapılan deneylerden alınması olacaktır. Bu bölümde de bu datalardan yola çıkarak yapısal özelliklere nasıl gidildiği anlatılacaktır.

3.3.2. Radyal Dağılım Fonksiyonu

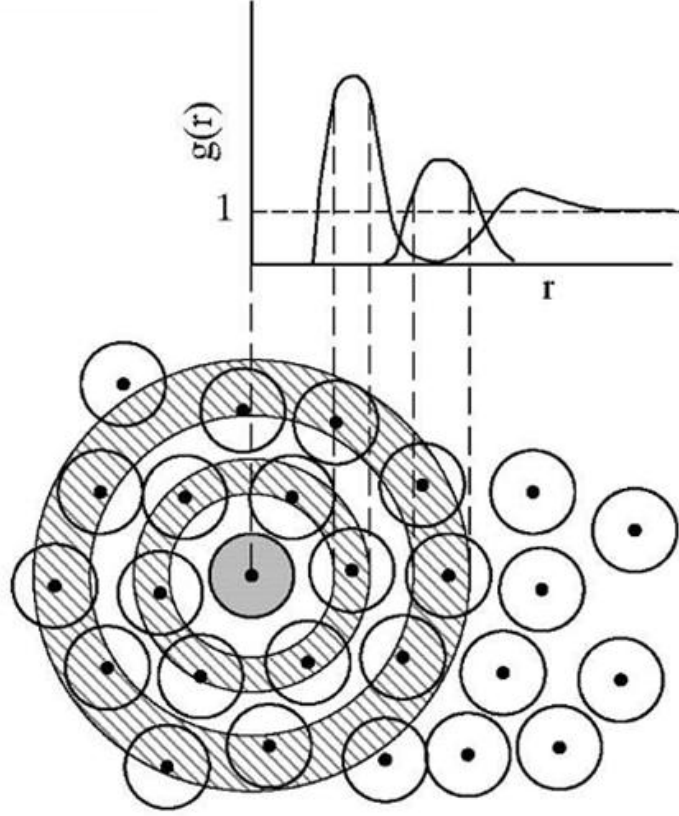
Sıvılar parçacık yoğunluğu bakımından homojen bir sistemdir ($\rho(r) = \rho = N/V$). N belirli bir V hacmi içerisindeki parçacık sayısı veya bilgisayar modeline göre V hacimli bir periyodik hücredeki parçacık sayısını ifade etmektedir. O zaman atomik skalada sıvıların yapısını nasıl inceleriz? Çift korelasyon yada radyal dağılım fonksiyonu adı verilen istatistiksel bir nicelik bu amacı belirlemektedir. Ayrıca çift korelasyonu deney ile de ötrüşmektedir. Yapı faktörünü ölçmekte kullanılan en önemli iki deneysel yöntem nötron veya X-Ray difraksiyonudur.

Radyal dağılım fonksiyonu temel olarak iki parçacığın dağılım eğrisidir. Bu bağlamda iki parçacık arasındaki mesafeden yola çıkarak radyal dağılımının adım adım tanımlamasını yapalım;

- i) r_i konumundaki i parçacığını referans olarak seçelim
- ii) r yarıçapında ve Δr kalınlığında küresel bir kabuk çizelim
- iii) bu kabuk içerisindeki j parçacığının i parçacığına olan uzaklığı $r_{ij} = |r_i - r_j|$ “
 $r - \Delta r \leq r_{ij} < r$ ”
- iv) kabuk içerisindeki toplam parçacık sayısı belirlenir “ $n_i(r, \Delta r)$ ”
- v) bu sayıyı kabuğun hacmine ve referans parçacıklarının ortalamasına böleriz;
$$\Rightarrow \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{n_i(r, \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r}$$
- vi) parçacık yoğunluğu $\rho = N/V$ ile normalleştirme yaptığımızda,

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 \Delta r N^2} \sum_i n_i(r, \Delta r) \quad (3.41)$$

RDF nu denklem 3.41’de olduğu gibi elde ederiz. RDF boyutsuz bir niceliktir. Bunun en büyük nedeni ise çok küçük Δr kabuk kalınlığını seçmemizdir. İki boyutta LJ akışı için radyal dağılımı şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.9: İki boyutlu bir LJ akışı için koordinasyon ve RDF. Birinci kabuk (en yakın komşu) RDF deki birinci piki vermektedir. Bundan sonraki pikler ise diğer kabuklar yani daha az yakın komşulukları ifade etmektedir. Daha da ileriye gidildikçe korelasyon kaybolmaktadır [25].

$r > \sigma$ “(σ) itici çekirdek çapı” mesafeleri için radyal dağılım fonksiyonu yok olur. Çünkü parçacıklar bu bölgeden itici etkiler nedeniyle dışlanırlar.

$$g(r < \sigma) = 0 \quad (3.42)$$

σ nın çok az ilerisindeki mesafelerdeki maksimumlar, sıvı içerisindeki bir parçacığın komşuluklarında farklı koordinasyon kabuklarını göstermektedir. $g(r)$ fonksiyonundaki bu pik sıvılar için karakteristiktir. Gaz fazda ise bu yoktur. Bir sıvıdaki düzensizliğin sonucu olarak bu yapı aynı yoğunluklara sahip katı ile kıyaslandığında kayda değer bir azalış olduğunu görmekteyiz (Bkz. 3.3.4.). ikinci komşuluklardan daha uzun uzaklıklar

için (σ katları) dalgalanmalar kaybolur ve atomların dağılımı referans atomdan sıvının homojen bir limitine yakınsar. Bunun anlamı uzun r de parçacıkların sayısı,

$$\frac{n_i(r, \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r} \approx \frac{N}{V} \quad (3.43)$$

Denklem 3.43 g(r) fonksiyonunda yerine konulduğunda,

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \sum_i^N \frac{n_i(r, \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r} \approx \frac{V}{N^2} \sum_i^N \frac{N}{V} = 1 \quad (3.44)$$

Böylece RDF karakteristik bir korelasyon uzunluğu ξ den daha uzun uzunluklar için bir birime yakınsar,

$$g(r > \xi) = 1 \quad (3.45)$$

3.3.3. Koordinasyon Sayıları

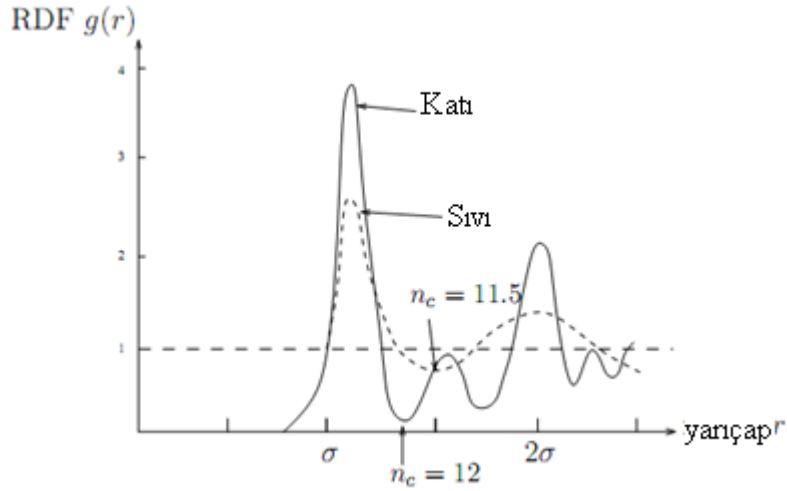
Şekil 3.10'da gösterilen bir radyal dağılım fonksiyonunun birinci pikinin integrali birinci koordinasyon kabuğundaki parçacıkların ortalama sayısı n_c ile ilişkilidir. n_c 'nin hesaplanmasında birinci komşulukları gösteren pik yerine sisteme ne kadar yaklaşıldığını gösteren minimum noktası kullanılır. Birincinin minimum ve ikincinin maksimum konumları r_{\min} birinci koordinasyon kabuğunun belirlenmesi için yaygın olarak kullanılan bir kriterdir. Üç boyutlu uzayda n_c ;

$$n_c = 4\pi\rho \int_0^{r_c} dr r^2 g(r) \quad (3.46)$$

$r_c = r_{\min}$ ile. n_c integrali yani koordinasyon numarası referans parçacıktan r_c kadar uzaklıktaki atomların ortalama sayılarını vermektedir.

3.3.4. Radyal Dağılım Fonksiyonlarının Örnekleri

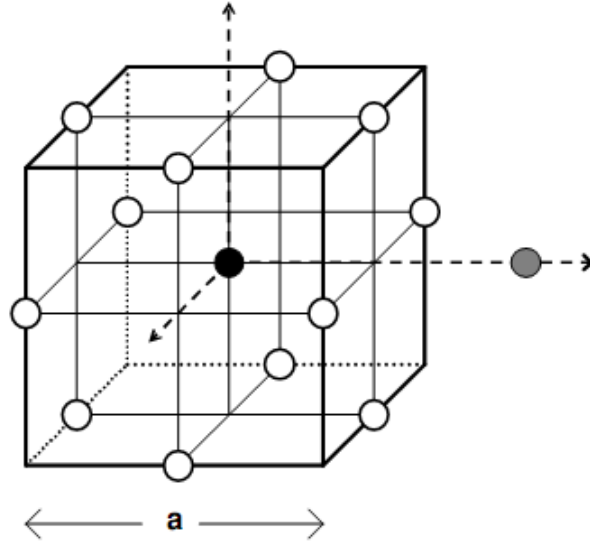
RDF'nun bir sıvıda lokal çevresini karakterize etmek için nasıl kullanıldığını örneklemek için sıvı ve katının aynı koşullar altında incelenmesi gerekir. Şekil 3.10'da Argon için katı ve sıvı fazının RDF [25] gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi katı faz için pikler daha keskin ve dar sıvı fazda ise daha yayvan pikler gözlenmektedir.



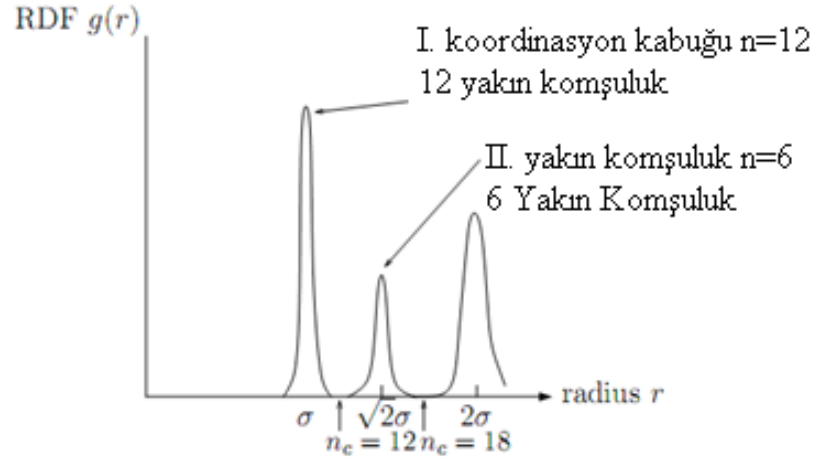
Şekil 3.10: Sıvı ve katı argon için RDF [23].

Yukarıda belirtilen özellikleri anlamak yerine şematik olarak şekil 3.11'de verilen fcc yapıda bir kristalin ideal düşük sıcaklıkta RDF ele alalım. İdeal düşük sıcaklıktaki fcc yapıdaki bu katı için RDF şekil 3.12'de verilmiştir. Pikler sıvının RDF göre daha genliklidir. Bu nedenle, birinci en yakın komşu $r = \sigma$ da ortaya çıkar ikinci yakın komşu piki $r = \sqrt{2}\sigma$ dan da bariz biçimde ayırır.

$\sqrt{2}$ oranı yapının geometrisine (fcc ve hcp yapı) bağlı olarak çıkmaktadır. Üç boyutlu fcc yapı şekil 3.11'de gösterilmiştir. En yakın komşuların sayısı (12) ve diğer yakın komşulukların sayısı (6) RDF da şekil 3.11'de verilmiştir. Dolayısıyla $r = \sqrt{2}\sigma$ da koordinasyon numarası $n_c = 12$, $r = \sigma$ daki 6 tane komşulukların da eklenmesi ile $n_c = 18$ olur.



Şekil 3.11: RDF si verilen katı için fcc latis örgüsü.



Şekil 3.12: Mono-atomik yapıdaki (fcc) bir katı için RDF ile seçilen noktalardaki koordinasyon sayıları, σ çift etkileşimleri için çekirdek çapı.

3.3.5. RDF'nun Deneysel Olarak Belirlenmesi

RDF deneysel yöntemlerle de gözlemlenebilir. RDF atomlar arası uzaklıkla kıyaslanabilecek düzeyde difraksiyon motiflerinin dalga paketlerinden belirlenebilmektedir. Yani atomlar arası uzaklıklar ile ifade edilen basit sıvılar için görünür ışık haricinde X-Ray ve nötron difraksiyonu kullanılmaktadır. Deneysel olarak ölçülen nicelik ise θ açısında saçılan dalgaların şiddeti $I(\theta)$ dır. Eğer k_{in} ve k_{out} sırasıyla giren ve çıkan dalgaların dalga vektörleri olarak alırsak, momentum transferi ifadesi,

$$k = k_{out} - k_{in} \quad (3.47)$$

Saçılım elastik bir saçılım olduğundan $|k_{out}| = |k_{in}|$ ve böylece,

$$k = |k| = \frac{4\pi}{\lambda_{in}} \sin(\theta/2) \quad (3.48)$$

Gözlenen saçılım şiddetini atomik form faktörü ve yapı faktörüne bölmek iyi bir yaklaşım olacaktır,

$$I(\theta) = f(k)S(k) \quad (3.49)$$

Yapı faktörü,

$$S(k) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{l,m}^N \exp[ik(r_l - r_m)] \right\rangle \quad (3.50)$$

ifadesi ile verilir ve parçacıkların konumları ile ilgili bütün bilgileri içermektedir. Yöne bağlı mümkün momentum transferine izin vermek için kristallerdeki Bragg saçılımında da olduğu gibi daha genel bir formül kullandık. Ancak sıvılarda yapı faktörü izotropiktir ve sadece saçılan dalga vektörlerinin genliğe bağlıdır. Yapı faktörü ve RDF'nin

aralarındaki bağıntıyı göstermek için RDF'nin Dirac delta fonksiyonu bakımından tanımını kullanırız. [25]

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx} \quad (3.51)$$

Denklem 3.50'de toplamı $l = m$ ve $l \neq m$ göre ayırırız,

$$S(k) = \frac{1}{N} \left[\sum_l^N \exp(ik \cdot 0) \right] + \frac{1}{N} \left[\sum_{l \neq m}^N \exp[ik(r_l - r_m)] \right] + \frac{1}{N} \left[\sum_{l \neq m}^N \exp[ik(r_{lm})] \right] \quad (3.52)$$

Denklem 3.50'nin Fourier transformu,

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx} S(k) = \delta(r) + \frac{1}{N} \left[\sum_{l \neq m}^N \delta(r_{lm} - r) \right] \quad (3.53)$$

RDF denklemi istatistiksel mekaniksel formu olan denklemden,

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i,j \neq i}^N \delta(r_{ij} - r) \right\rangle \quad (3.54)$$

Son olarak RDF ile SF arasındaki bağıntı,

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx} [S(k) - 1] = + \frac{N}{V} g(r) \quad (3.55)$$

ifadesi ile verilir.

3.4 TRANSPORT (GEÇİŞ “TAŞINIM”) ÖZELLİKLERİ

3.4.1. Viskozite

Temel yaslardan biri olan Hooke yasası yay üzerinde duran bir cismin çekildiğinde o çekime karşı yayın geri çağırıcı bir direnç kuvveti göstermesidir. Aynı şekilde bir katının dış bir kuvvetle esnetilmesi esnasında bu gerilmeye karşı bir direnç gösterir ve bu gerilme ile direnç kuvveti arasında bir orantı vardır. Sıvılar içinde burada bahsettiğimiz yasalar geçerlidir. Böylece kabaca viskozite sıvı içerisinde bir birine komşu iki tabakanın birbirleri üzerinden hareket ederken altta olan tabakanın üstte hareket eden tabakaya hareketinden dolayı gösterdiği direnç olarak alabiliriz. Birimi Pa.s (Pascal.saniye)dir. Aşağıdaki tabloda ise bazı maddelerin literatürdeki viskozite değerleri verilmiştir.

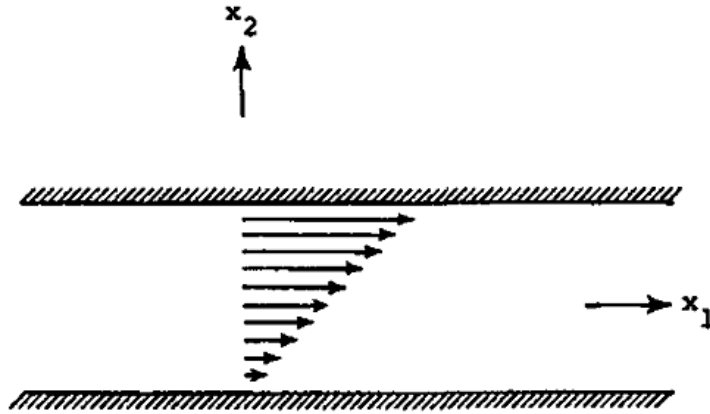
Tablo 3. 2: Bazı moleküllerin literatürdeki viskozite değerleri.

Sıvı	Viskozite η
Hava(0°C)	1.7×10^{-5} Pa.s
Hava(20°C)	1.8×10^{-5} Pa.s
Su(0°C)	1.8×10^{-3} Pa.s
Su(20°C)	1×10^{-3} Pa.s
Gliserin(20°C)	1.4Pa.s
Kan(37°C)	4×10^{-3} Pa.s
Benzen(25°C)	6.04×10^{-4} Pa.s
Zeytin Yağı(25°C)	0.081 Pa.s
Kuark-Gluon Plazma	5×10^{11} Pa.s

3.4.1.1. Stres Tensörü ve Navier-Stokes Denklemi

Şekil 3.13'de gösterildiği gibi x_1 eksenini boyunca $v_1(x_2)$ hızıyla bir akışı göz önüne alalım. Mikroskopik görüşte akıştaki bir tabakadaki parçacıklar ya da moleküller onun üstündeki tabakadaki parçacıklara göre daha yavaş hareket ederler. Newton bir birine dik bu iki eksen arasındaki akışta kabuk engel kuvvetinin olduğunu kabul eder. Birim alana düşen kuvvet (yani stres σ_{12}) denklem 3.56'da olduğu gibi ifade edilir.

$$\sigma_{12} = \eta \frac{dv_1}{dx_2} \quad (3.56)$$



Şekil 3.13: Viskoz bir akışta iki farklı tabaka arasındaki hız gradyenti.

η burada kabuğun viskozitesi olarak alınmaktadır. Bu yasa iki temel gereksinimi doğurur.

- i) Akış tersine olduğunda stresin işareti de değişir
- ii) Eğer hız gradyenti yok olursa (yani sıfırlanırsa) bir atalet çerçevesi vardır ki bu akışın hareketsiz durağan olduğunu ve viskozitenin de yok olduğunu gösterir.

Böyle bir çerçevede bütün stres tensörlerinin diyagonal elemanları sıfırdan farklıdır ve p basınç olacak şekilde $\sigma_{ij} = p\delta_{ij}$ ile verilir.

Diğer hız gradyenti dv_2/dx_2 'nin de mevcut olduğunu göz önüne alalım, bu durumda aşağıda verilen nicelik,

$$w_{12} = \frac{1}{2} \left(\frac{dv_1}{dx_2} - \frac{dv_2}{dx_1} \right) \quad (3.57)$$

akışın rotasyonunun lokal oranını verir. Akış içerisindeki komşu herhangi iki nokta arasındaki ayrışmada bir değişiklik olmadığında stres oluşmaz. σ_{12} ve σ_{21} stresleri birbirlerine eşit ve iki hız gradyentinin ortalaması ile orantılı olmak zorundadırlar.

Sonuç olarak bir akış içerisindeki stres ikinci mertebe simetrik bir tensördür ve izotropik ve anizotropik simetrik terimlerin toplamıdır. En genel haliyle hidrodinamik bir rejim içerisindeki Newton akışı için stres,

$$\sigma_{ij} = (-p + \eta' \nabla \cdot v) \delta_{ij} + \eta \left(\frac{dv_i}{dx_j} - \frac{dv_j}{dx_i} \right) \quad (3.58)$$

η' ve η birinci ve ikinci viskozite katsayıları olarak bilinmektedir. $\nabla \cdot v$ ise kuvvet alanının diverjansıdır ve parçacık yoğunluğunun (ρ) toplam zamanla değişimi ile aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$\nabla \cdot v = -\frac{1}{\rho} \frac{D\rho}{Dt} \quad (3.59)$$

Operatör $\frac{D}{Dt}$ ile ifade edilmek istenen ise takip eden akıştan alınan değişimin oranıdır yani,

$$\frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + v \cdot \nabla \rho \quad (3.60)$$

Ayrıca denklem 3.60 daha anlaşılır halde aşağıdaki gibi yazılabilir,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho v) \quad (3.61)$$

ρv parçacığın anlık yoğunluğunu vermektedir. Sıkıştırılmayan sert bir akış için $\nabla \cdot v$ sıfır alınmaktadır. (denklem 3.58)

Şimdi ise akışın hareket denklemini sürekli bir denklem formuyla tanımlayacağız. Denklemimiz momentum yoğunluğu $g_i = m\rho v_i$ zamanla değişimi ile momentumun anlık yoğunluğu π_{ij} diverjansı ile olan bağlantısını içermektedir.

$$\frac{\partial g_i}{\partial t} = -\sum_j \frac{\partial \pi_{ij}}{\partial x_j} \quad (3.62)$$

Disipasyonların “enerji kayıpları” ihmal edildiğini varsayalım. Bu durumda $\pi_{ij} = p\delta_{ij} + g_i v_j$ olarak alırız. Böylece denklem 3.62 denklem 3.61 formunu kullanarak,

$$\frac{\partial v}{\partial t} + (v \cdot \nabla) \cdot v = -\frac{1}{m\rho} \nabla p \quad (3.63)$$

Denklem 3.63 ilk kez 1755 yılında Euler [6] tarafından ideal akışın hesaplanması için önerilmiştir. Daha önce denklem 3.59 ile tanımlanan toplam zaman türevi aşağıdaki formda yazılabilir.

$$m\rho \frac{Dv}{Dt} = -\nabla p \quad (3.64)$$

Son olarak denklem 3.58'de genel momentum yoğunluğunun içerisinde full stres tensörü terimini de katmamız gerekir. Böylece denklem formu aşağıdaki gibi olur.

$$\pi_{ij} = -\sigma_{ij} + g_i v_j \quad (3.65)$$

Denklem 3.65, 62 ve 58 faydalanılarak Navier-Stokes denklemi aşağıdaki formda yazılır,

$$m\rho \left[\frac{\partial v}{\partial t} + (v \cdot \nabla) \cdot v \right] = -\nabla p + \left(\frac{1}{3} \eta + \eta_b \right) \nabla (\nabla \cdot v) + \eta \nabla^2 v \quad (3.66)$$

Navier-Stokes denklemi yukarıda görüleceği gibi nonlinear bir denklem olup çözümü karmaşık ve zengindir. Disipasyonlu “*enerji kayıplı*” sistemlerle ilgili tüm nümerik ve analitik yaklaşımlar bu denklem içinde geçerlidir.

3.4.1.2. Shear (Kayma) ve Bulk (Yığın) Viskozitesi

Shear (kayma) viskozitesi viskozitenin Newton yasası olarak tanımlanır ve bir sıvının kayma kuvvetlerine karşı direncini ifade etmektedir. Kayma viskozitesi ayrıca hız gradyanları etkisi altında momentum taşınımı ile bağlantılıdır. Kayma viskozitesi stres tensörlerin diyagonal elemanlarının zamanın oto korelasyon fonksiyonlarının integrasyonu ile hesaplanmaktadır [21,33].

$$\eta_s = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^\infty dt \langle J_p^{xy}(t) \cdot J_p^{xy}(0) \rangle \quad (3.67)$$

Kayma viskozite değeri uzun zaman davranışında Green-Kubo metodu ile aşağıdaki formda yazılmaktadır [15].

$$\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} \eta_s(t) = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^t dt \langle J_p^{xy}(t) \cdot J_p^{xy}(0) \rangle \quad (3.68)$$

V hacim, k_B Boltzman sabiti, T sıcaklık ve $\langle \dots \rangle$ ise grup ortalaması yada beklenen değeri anlamına gelmektedir. 3.72 denklemini bütün üç stres tensörlerinin diyagonal elemanlarının kullanılması ile geliştirilebilir $(J_p^{xy}, J_p^{xz}, J_p^{yz})$. Saf bir sıvı için stres tensörü aşağıdaki formda yazılmaktadır.

$$J_p^{xy} = \sum_{i=1}^N m_i v_i^x v_i^y - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^x \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}^y} \quad (3.69)$$

i, j sistem içerisindeki parçacıkların tiplerini, x, y ise parçacıklarının hızlarının vektör yönlerini ifade etmektedir.

Diğer yandan bulk (yığın) viskozitesi sabit bir şekilde sonsuz küçüklükteki hacim elemanının genişlemeye karşı gösterdiği direnci ifade etmektedir. Yığın viskozitesi çok atomlu moleküllerde enerji transferinden içsel serbestlik derecesinin ötelenmesi için gereken karakteristik zaman ile ilişkilidir. Ayrıca ultrasonik dalgaların absorpsiyonu ve dispersiyonu olaylarının açıklanmasında önemli bir rol oynar [21]. Yığın viskozitesi kayma viskozitesinden farklı olarak zaman oto korelasyon fonksiyonun yanı sıra basınç ve hacim terimlerinin ekstradan bulunduğu ekstra bir terim içermektedir.

$$\eta_b = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^\infty dt \langle (J_p^{xx}(t) - pV(t)) \cdot (J_p^{xx}(0) - pV(0)) \rangle \quad (3.70)$$

Stres tensörü ise aşağıdaki formda verilmektedir.

$$J_p^{xx} = \sum_{i=1}^N m_i v_i^x v_i^x - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^x \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}^x} \quad (3.71)$$

3.4.2. Elektriksel İletkenlik

Katı, sıvı ya da gaz içerisindeki atomlar verilen herhangi bir sıcaklıkta sabit “*dengede*” olarak hareket ederler. Yani hareketleri ortalama konumlarındaki “*termal*” yer değiştirmelerine bağlıdır. Bu yer değiştirme sıvı fazda çok önemlidir. Çünkü sıvılarda atomik yer değiştirmeler basit yörüngeler çizmeyecektir. Diğer atomlarla olan etkileşimler ve çarpışmalar sistem içerisinde ya da uzayda yer değiştirme yörüngelerini oldukça kompleks hale getirir. Bir sıvı içerisindeki atomun izlediği yörünge ağır bir rasgele yürüyüşe “*random walk*” benzerdir. Matematiksel olarak anlamı ise bir yörünge için bir önceki adımın sonraki adımla arasında bir ilişki olmaması yani benzememesidir. Sistem içerisinde seçilen bir atom için yer değiştirme,

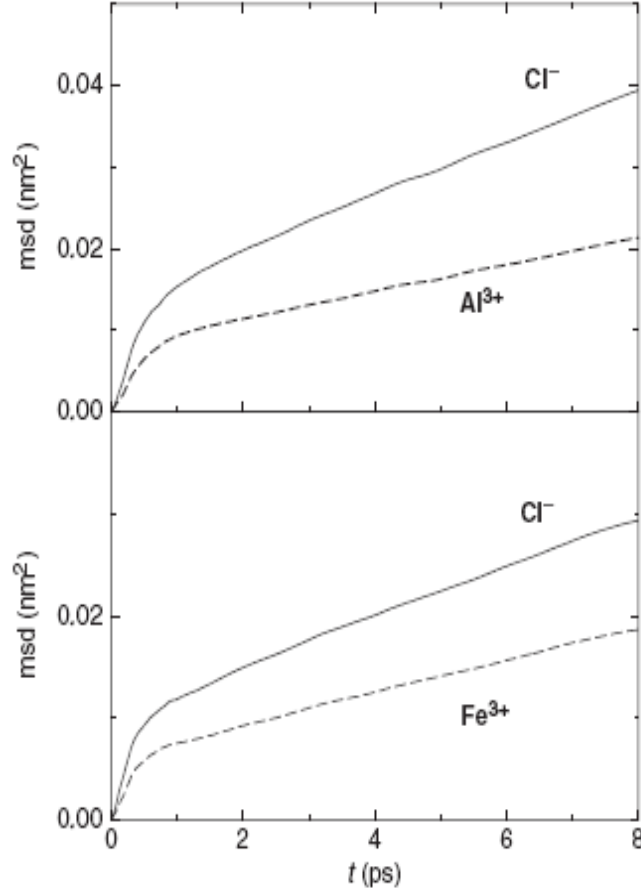
$$\Delta_{\alpha}(t) = \sum_{i \in \alpha} \delta r_i(t) \quad (3.72)$$

ile ifade edilir. δr_i , i atom cinsi için yer değiştirmeyi ($\delta r_i(t) = r_i(t) - r_i(0)$) yani ilk konumdan herhangi bir t anındaki konumun çıkarılmasını göstermekte ve ayrıca toplam yer değiştirme ise tüm i atomları üzerinden alınarak denklemin toplamı şeklinde yukarıdaki gibi yazılmaktadır. Buradan da MSD “*Mean Square Displacement*” (ortalama kare yerdeğiştirme) ifadesi o atom cinsi için toplam yer değiştirmesinin karesinin ortalaması alınarak aşağıdaki gibi verilmektedir,

$$MSD = \left\langle \left| \sum_{i \in \alpha} \delta r_i(t) \right|^2 \right\rangle \quad (3.73)$$

Şekil 3.14’de sırasıyla $AlCl_3$ ve $FeCl$ için çizilmiş MSD grafikleri örnek olarak gösterilmiştir [38]. MSD o atom cinsi için içerisinde birçok bilgiyi barındırmaktadır. Bunlardan birincisi Difüzyon katsayıdır. Difüzyon katsayısı MSD’nin grafiğinin eğiminden bulunmaktadır. MSD grafiğinde kısa zaman aralığında görülen rejim (daha çok bir eğri çizimi olarak görülen kısım) balistik rejim olarak tanımlanan yani parçacıkların birbiriyle çarpışmadıkları bölgeyi gösterir. Bundan sonra ise eğri lineer bir

artış gösterir. İşte bu uzun zaman davranışında ise difüzyon rejimi bölgesini yani parçacıkların birbirleriyle çarpıştığı bölgeyi göstermektedir.



Şekil 3.14: AlCl_3 ve FeCl_3 eriyikleri için zamanın bir fonksiyonu olarak hesaplanan ortalama kare yer değiştirme grafik gösterimi [38].

Difüzyon katsayısını denklem 3.73’de ifade edilen MSD formülünün uzun zaman aralığında alarak aşağıdaki gibi ifade ederiz.

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left| \sum_{i \in \alpha} \delta r_i(t) \right|^2 \right\rangle \quad (3.74)$$

MSD’nin fiziksel olarak yorumlanabildiği önemli kısımlarından diğeri de iyonik yapıdaki sistemler için elektriksel iletkenlik özelliğidir. Elektriksel iletkenlik bağıntısının yer değiştirme ile olan ilişkisi aşağıdaki denklemle verilmektedir.

$$\lambda = \frac{\beta e^2}{V} \lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \left| \sum_{i=1}^N q_i \Delta_i \right|^2 \right\rangle \quad (3.75)$$

N toplam parçacık sayısı, $\beta = 1/k_B T$, T sıcaklık, k_B Boltzman sabiti, V sistemin hacmi ve q parçacığın yükünü ifade etmektedir. Ayrıca elektriksel iletkenlik hesaplanırken farklı iyonlar arasında yer değiştirmeleri arasındaki korelasyonların ihmal edilmesi gerekmektedir.

$$\langle \delta r_i(t) \cdot \delta r_j(0) \rangle, i \neq j \quad (3.76)$$

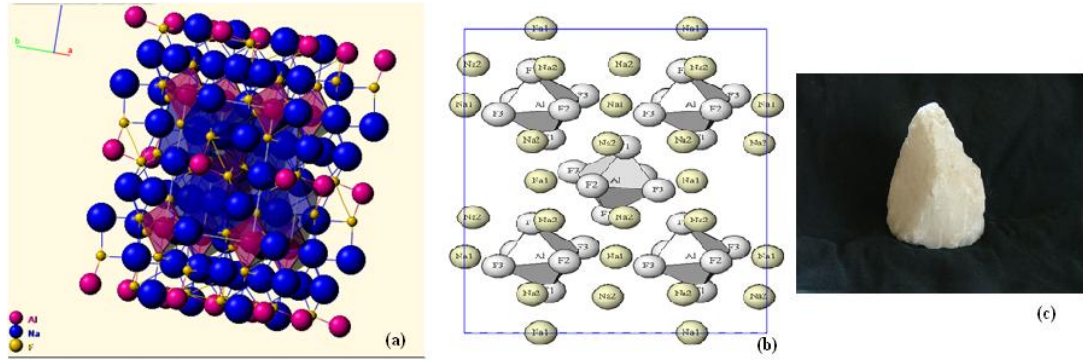
Denklem 3.81'den faydalanarak elektriksel iletkenlik Nernst-Einstein yaklaşımı ile aşağıdaki formda yazılmaktadır.

$$\lambda^{NE} = \frac{\beta e^2}{V} \left(\sum_{i=1}^N \rho_i q_i^2 D_i \right) \quad (3.77)$$

Burada ρ temsil ettiği atom cinsinin sayıca sistemdeki yoğunluğunu vermektedir.

4. BULGULAR

Sıvı fazdaki iyonik tuzların endüstri ve teknoloji alanında oldukça geniş bir uygulama alanı vardır. Bu nedenle de günümüze kadar iyonik sıvı tuzlar ile ilgili bir çok teorik ve deneysel bilimsel çalışma yapılmıştır. Bu tezde ise iyonik sıvılardan kriyolit (Na_3AlF_6) sıvısının teorik olarak modellenmesi ve incelemesini yapılacaktır. Kriyolit katı fazda monoklinik yapıda sıvı fazda ise tamamiyle iyonik bir yapı göstererek alüminyum ve flor atomlarının iyonik bağ yapmasıyla ($(AlF_4)^-$, $(AlF_5)^{-2}$ ve $(AlF_6)^{-3}$) oktahedral yapı göstermektedir “*şekil 4.1*”.



Şekil 4.1: (a) Katı fazda kriyolitın monoklinik yapısı, (b) Sıvı fazda kriyolitın oktahedral yapısı, (c) kriyolit kompozitinin katı fazda görünümü.

Kriyolitın erime noktası yaklaşık olarak $1000^{\circ}C$ civarındadır. Yapacağımız simülasyon için sistemin sıcaklığını kriyolitın sıvı fazda olduğu $1250^{\circ}C$ aldık. Zaman adımı olarak 20 ps ve adım sayısını ise bilgisayarımızın duyarlılığının sınırlamasında 1000000 adım olarak aldık. Kriyolit sistemi için yapacağımız MD simülasyonunda kullanılan iyon tipleri, molar kütleleri ve iyon sayıları Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Simülasyonda kullanılan iyon tipleri sayıları ve atomik kütleleri.

İyon Cinsi	İyon Sayısı	Atomik Kütle (au)
Na^+	216	18,998
Al^{+3}	36	26,982
F^-	108	22,99

4.1. POTANSİYEL PARAMETRE TAYİNİ

Na_3AlF_6 sisteminin sıvı fazdaki moleküler modellemesi için literatürde yer alan AlF/NaF karışımları için sıkça kullanılan polarize potansiyel modeli olan ve denklem 3.6 'da verilen BMH tipi potansiyeli kullandık. Bu potansiyel için de literatürde iki farklı yolla elde edilmiş olan potansiyel parametrelerini kullandık. Aynı potansiyel için yazılmış bu iki farklı potansiyel parametrelerini kullanmak hem bu tip iyonik modeller için potansiyeli test etmemize hemde aynı sistem için karşılaştırmalar yapabilmemize olanak sağlayacaktır. Potansiyel için parametre değerleri Tablo 4.1 ve Tablo 4.2 de verilmiştir. Bunlardan Tablo 4.1 ile gösterilen parametre değerleri daha önceki AlF/NaF karışımları ile ilgili yapılan deneysel verilerden yola çıkılarak hesaplanmış, Tablo 4.2 ile verilen parametre değerleri ise Ab-İnitio kuantum hesaplama tekniği ile elde edilmiş olan parametre değerlerini içermektedir

Tablo 4.2: Akdeniz-Madden AlF/NaF karışımları için potansiyel parametreleri (Yarı Deneysel) [4].

İyon çifti	B_{ij}	α_{ij}	C_{ij}^6	C_{ij}^8	b_{ij}^6	b_{ij}^8
$F^- - F^-$	30,53	1,63	63,337	777,897	1,6	1,6
$Al^{+3} - F^-$	99,50	2,2	0,0	0,0	2,9	2,9
$Na^+ - F^-$	34,0	1,903	12,061	45,0	1,9	1,9
$Al^{+3} - Al^{+3}$	50,0	2,2	0,0	0,0	1,5	1,0
$Na^+ - Na^+$	11,57	1,603	1,588	0,0	2,9	2,9
$Al^{+3} - Na^+$	0,0	2,2	0,0	0,0	1,5	1,0

Tablo 4.3: Lindsay-Madden AlF/NaF karışımları için potansiyel parametreleri (Ab-İnitio kuantum hesaplama yöntemi) [30].

İyon çifti	B_{ij}	α_{ij}	C_{ij}^6	C_{ij}^8	b_{ij}^6	b_{ij}^8
$F^- - F^-$	120,93	2,20	0,0	0,0	0,0	0,0
$Al^{+3} - F^-$	111,43	2,35	0,0	0,0	0,0	0,0
$Na^+ - F^-$	73,79	2,10	0,0	0,0	0,0	0,0
$Al^{+3} - Al^{+3}$	93,26	2,91	0,0	0,0	0,0	0,0
$Na^+ - Na^+$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$Al^{+3} - Na^+$	163,76	4,73	0,0	0,0	0,0	0,0

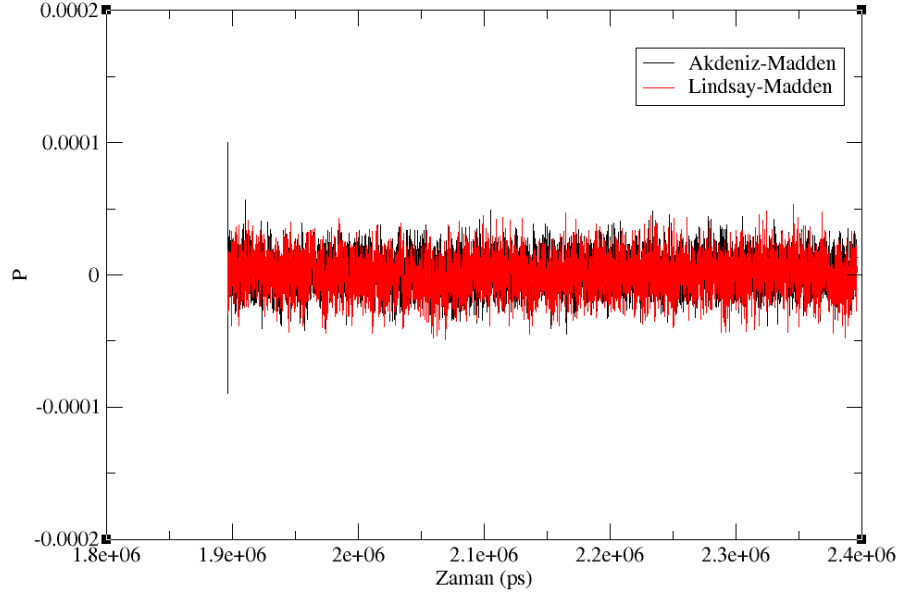
4.2. DENGE DURUMU VE SİSTEMİN YOĞUNLUĞU

Sistemle ilgili makroskopik özelliklerinin incelenmesinden önce sistemin denge durumunda olup olmadığının kontrol edilmesi ve denge durumundaki yoğunluğunun hesaplanması ileriki hesaplamalara yardımcı olacaktır. Ayrıca hesaplanan yoğunluk değerinin deneysel değerlerle karşılaştırılması sistemin modellenmesinde gidilen yolun doğruluğu açısından bir teyit olarak alınabilir. Teorik modellenmesi yapılan kriyolit sistemi için her iki potansiyel modeli içinde aynı hacim değeri alınarak minimum enerji ve sabit basınç altında yoğunluk değeri deneysel değerle ile birlikte tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.4: İncelenen Kriyolit sistemi için deneysel ve teorik yoğunluk değerleri.

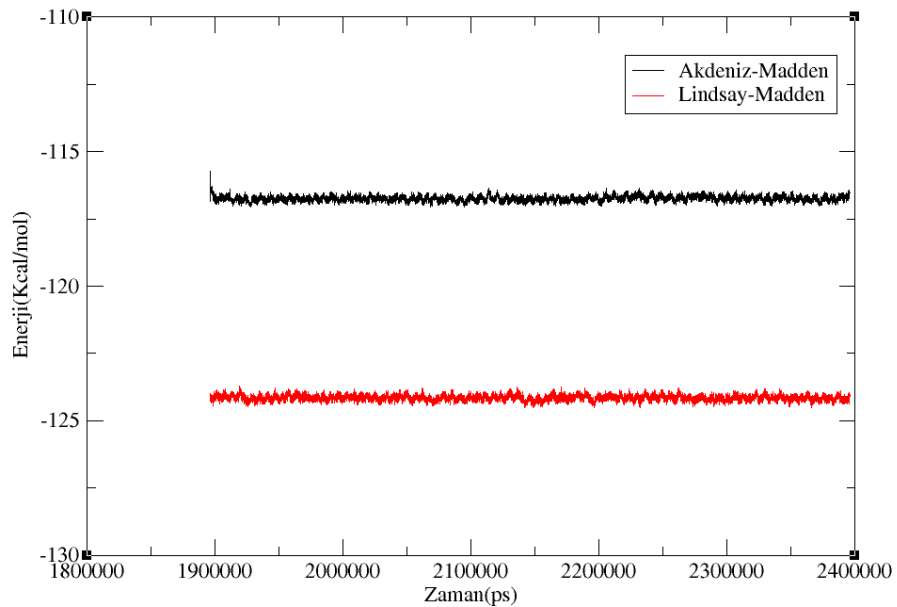
	$\rho(\text{gr} / \text{cm}^3)$
Deneysel [26]	2.095
Akdeniz-Madden ve Lindsay-Madden	1,971

Şekil 4.2 de her iki potansiyel modeli için basınç grafikleri denge durumunda verilmiştir. Her iki potansiyel ile yapılan modellemelerde basınç değeri sıfır civarında gözlenmektedir.



Şekil 4.2: Akdeniz-Madden ve Lindsay-Madden potansiyel ile yapılan modellerde denge durumundaki basınç grafiği.

Şekil 4.3 de ise incelediğimiz sistemin denge durumu konfigürasyonu için enerji değerleri verilmiş ve her iki potansiyelle yapılan modellemelerdeki minimum enerji değerleri verilmiştir.

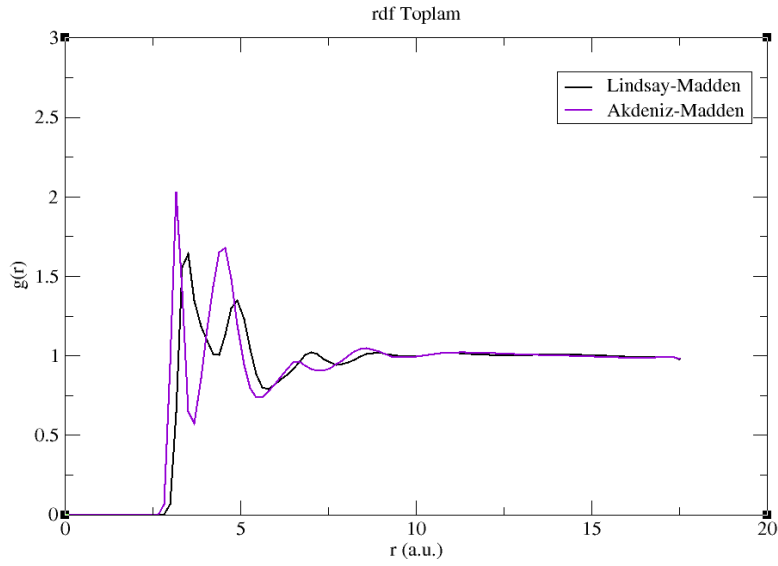
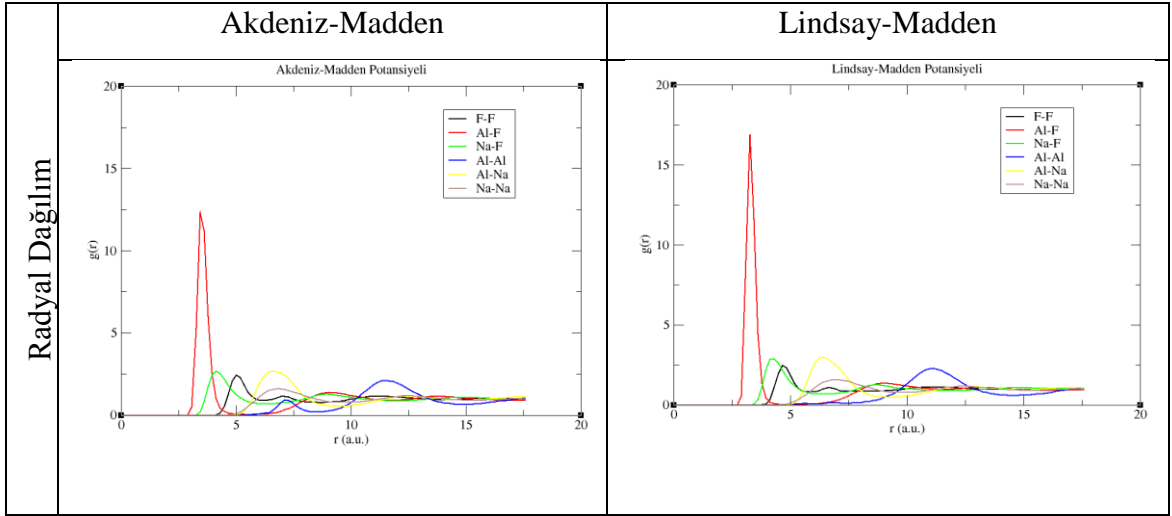


Şekil 4.3: Lindsay-Madden ve Akdeniz-Madden potansiyelleri için konfigürasyon enerjileri.

4.3. KRIYOLİT İÇİN RADYAL DAĞILIM FONKSİYONLARI

Kriyolit sistemi için 1250°C’de MD simülasyonu ile her bir atom çifti için radyal dağılımları aşağıdaki gibidir.

Tablo 4.5: İki potansiyel modeli için radyal dağılım fonksiyonlarının değişimi.



Şekil 4.4: Toplam radyal dağılım fonksiyonu grafiği.

4.4. KRİYOLİT İÇİN KOORDİNASYON SAYISI VE SİMETRİK TİTREŞİM KİPLERİ

Sistemin radyal dağılım fonksiyonlarına bakacak olursak en olası koordinasyonun Al^{+3} ile F^- iyonları arasında olduğu görürüz. Sistem için koordinasyon yapısı bu iki iyon çifti için denklem 3.46 kullanılarak hesaplanmıştır. Daha sonra ise bu koordinasyon yapıları için simetrik titreşim kipleri tablo 4.8’de verilmiştir.

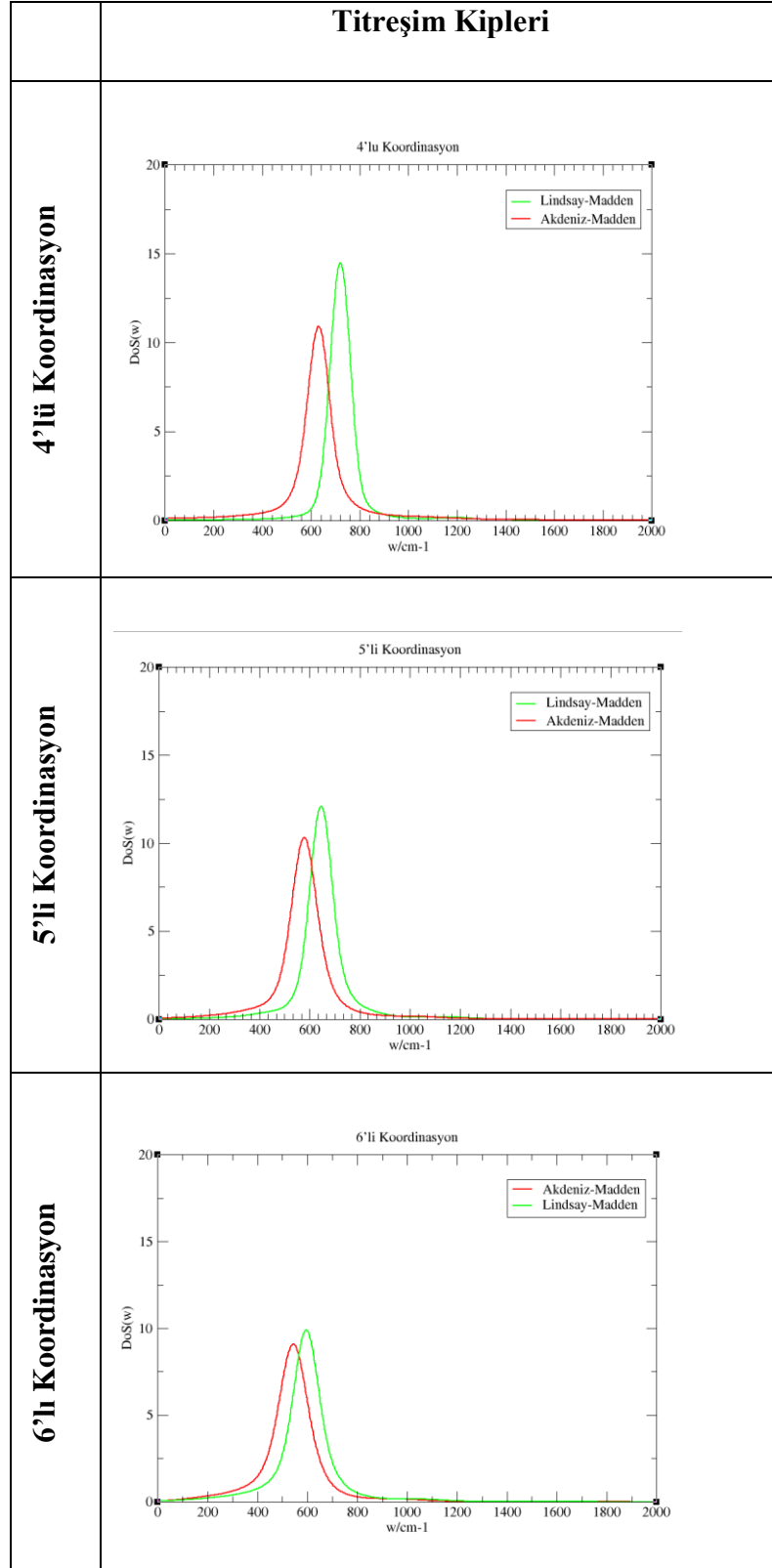
Tablo 4.6: Akdeniz-Madden ve Lindsay-Madden potansiyelleri için Al-F arasındaki olası koordinasyonlarının yüzdeleri.

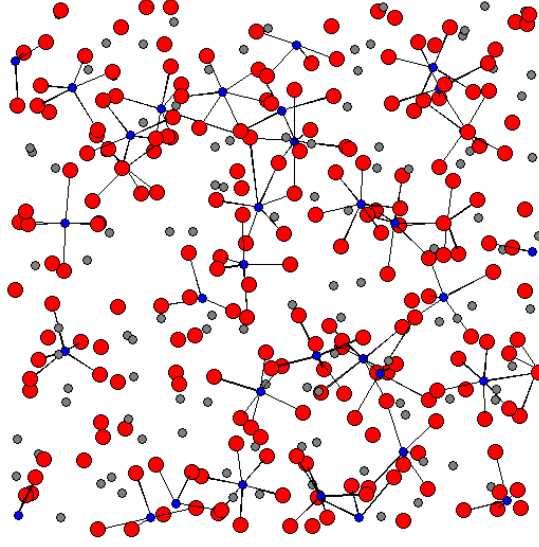
	4'lü Koordinasyon	5'li Koordinasyon	6'lı Koordinasyon
Akdeniz-Madden	%1,5	%63,02	%35,46
Lindsay-Madden	%0,86	%34,5	%64,61

Tablo 4.7: Akdeniz-Madden ve Lindsay-Madden potansiyelleri için koordinasyonların simetrik nefes alma kiplerinin deneysel değerlerle karşılaştırılması.

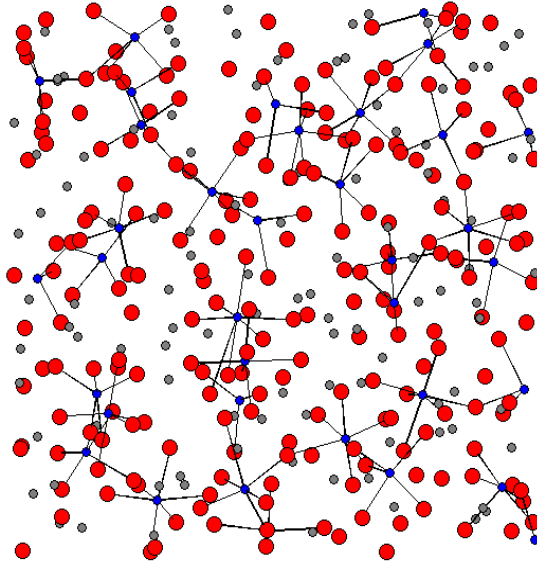
	4'lü Koordinasyon	5'li Koordinasyon	6'lı Koordinasyon
Akdeniz-Madden	720,744	644,969	593,252
Lindsay-Madden	631,091	575,965	541,45
Deneysel [4]	622	560	510

Tablo 4.8: Her iki potansiyel modeli için simetrik nefes alma titreşim kipi ve koordinasyonlarının yoğunlukları.





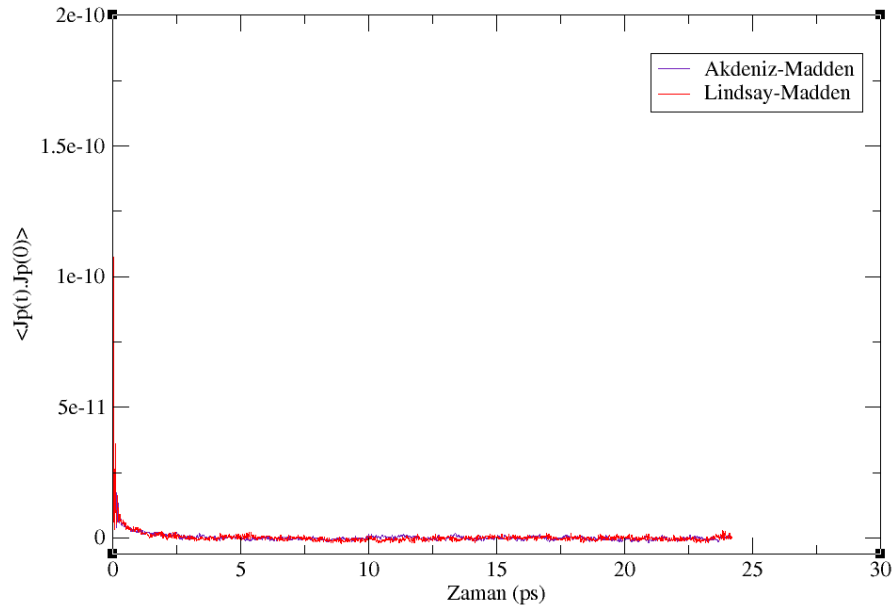
Şekil 4.5: Lindsay-Madden Potansiyeli için modelin anlık görüntüsü “kırmızı atomlar F^- iyonlarını, gri atomlar Na^+ iyonlarını ve kırmızı atomlar ise Al^{+3} iyonlarını ifade etmektedir.”.



Şekil 4.6: Akdeniz-Madden potansiyeli için modelin anlık görüntüsü “kırmızı atomlar F^- iyonlarını, gri atomlar Na^+ iyonlarını ve kırmızı atomlar ise Al^{+3} iyonlarını ifade etmektedir.”.

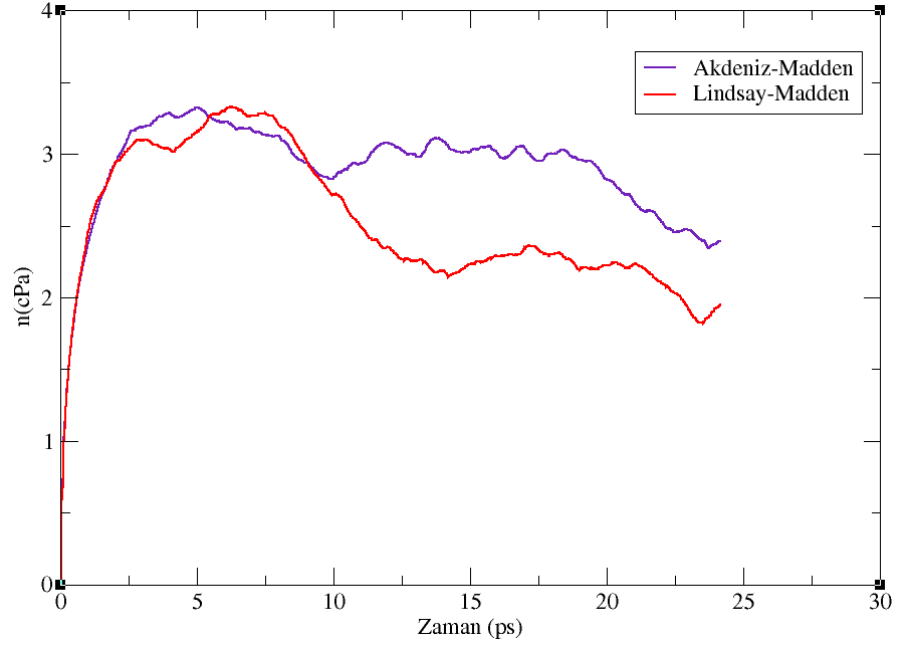
4.5. KRIYOLİT İÇİN VİSKOZİTE

Kriyolit sisteminin viskozitesini Green-Kubo methodunu [15] kullanarak elde ettik. Yani viskozite değeri denklem 3.68’de olduğu gibi stress tensörlerinin zaman üzerinden integrasyonudur. Şekil 4.7’de Akdeniz-Madden ve Lindsay-Madden potansiyelleri ile yapılan modellemedeki stress tensörlerinin üç boyutlu sistem için hız vektörlerinin bütün yönleri üzerinden ortalamasının zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.7: Akdeniz-Madden ve Lindsay-Madden Potansiyelleri için modelin stres tensörlerinin zamanla değişimi.

Denklem 3.68 ayrıca stress tensörlerinin uzun zaman aralığında integrasyonun basınç, hacim ve sıcaklık gibi değerlerinin katsayılarla çarpımını içermektedir. Şekil 4.8’te modellemeler için viskozitenin cPa cinsinden değerinin uzun zaman aralığında değişimini göstermektedir. Tablo 4.9’da ise hesaplanan viskozite değerlerinin deneysel değerlerle karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 4.8: Akdeniz-Madden ve Lindsay-Madden potansiyelleri için modellenen kriyolit sıvısının viskozite grafiği.

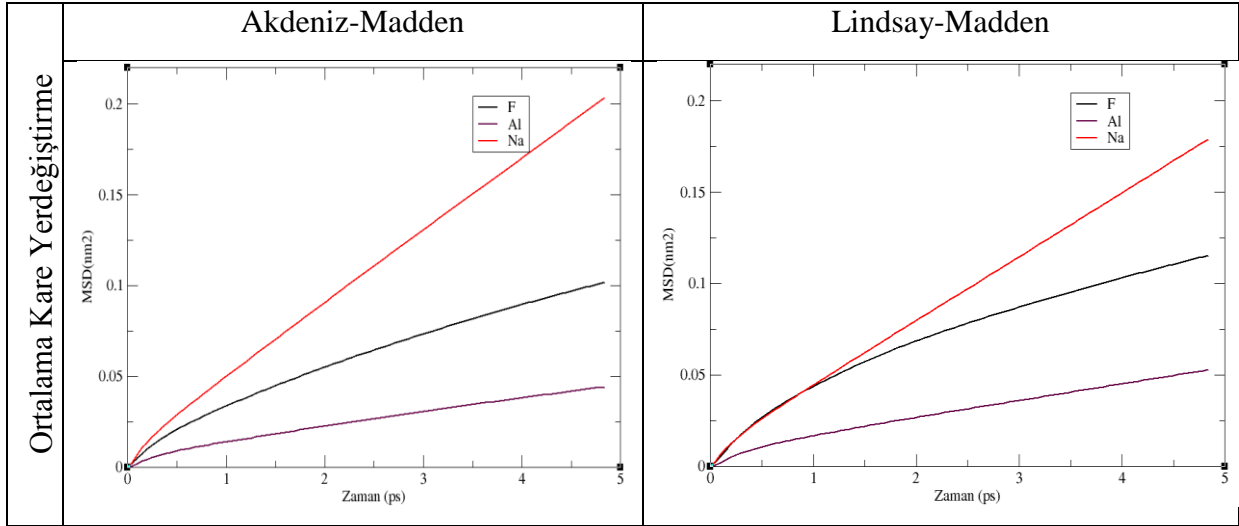
Tablo 4.9: Akdeniz-Madden, Lindsay-Madden potansiyelleri ile yapılan modellemelerinin viskozite değerlerinin ve kriyolit molekülünün sıvı fazdaki 1000°C deki deneysel viskozite değeri.

	η (cPa)
Akdeniz-Madden	2,4
Lindsay-Madden	2,05
Deneysel [24]	2,02

4.6. KRIYOLİT İÇİN ELEKTRİKSEL İLETKENLİK

Sıvıların taşınım özelliklerinden olan elektriksel iletkenlik sıvı içerisindeki network yapısı ve difüzyon etkileri ile ölçülmektedir. Özellikle iyonik yapıda olan sıvı tuzlar, yüklerinin serbest bir şekilde hareket etmesine olanak sağlar. İyonların hareketleri ortalama kare yerdeğiştirme denklemi ile elde edilir “denklem 3.73”. Tablo 4.10 kullanılan her iki potansiyel modeli için molekül içerisindeki atom çeşitlerinin ortalama kare yerdeğiştirmelerinin zamanla değişimi verilmiştir.

Tablo 4.10: Kriyolit için ortalama serbest yer değiştirme fonksiyonun zamanla değişiminin iki farklı potansiyel modellemesiyle karşılaştırması.



Elektriksel iletkenlik ise denklem 3.77 yardımıyla kriyolit sistemi için aşağıdaki gibi yazılarak hesaplanır,

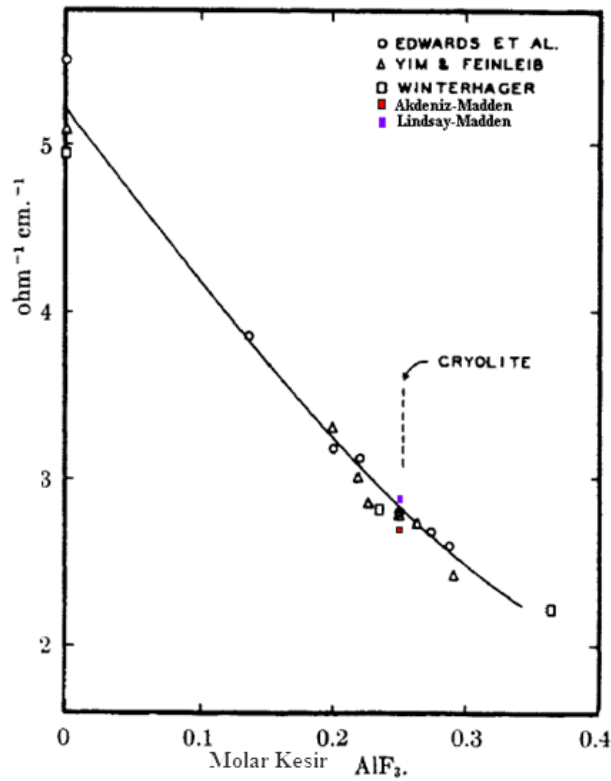
$$\lambda = \frac{\beta e^2}{V} (\rho_F q_F^2 D_F + \rho_{Al} q_{Al}^2 D_{Al} + \rho_{Na} q_{Na}^2 D_{Na}) \quad (4.1)$$

denklem 4.1 modellenen kriyolit sisteminin elektriksel iletkenliğinin formülüdür. Denklem 4.1’de D, ile gösterilen terim denklem 3.74’de verilen difüzyonu, q yükü ve ρ ise o iyon tipi için molekül içerisinde sayıca yoğunluğunu göstermektedir.

Tablo 4.11’de kriyolit sıvısı için Akdeniz-Madden, Lindsay-Madden potansiyelleri ile yapılan modellemelerde elde edilen ve literatürde deneysel olarak elde edilmiş elektriksel iletkenlik değerleri verilmiştir. Frank ve Foster [35] tarafından farklı molardaki NaF/AlF karışımları için deneysel elektriksel iletkenlik değerleri bir grafik üzerinde gösterilmiştir. Şekil 4.9’da ise teorik olarak Lindsay-Madden ve Akdeniz-Madden potansiyelleri ile yapılan modellemeler için hesaplanan elektriksel iletkenlik değerlerinin Frank ve Foster tarafından hazırlanan grafik üzerinde değerleri işaretlenmiştir.

Tablo 4.11: Kriyolit sıvısı için Akdeniz-Madden, Lindsay-Madden potansiyelleri ile hesaplanan ve deneysel olarak ölçülen elektriksel iletkenlik değerleri.

	$\lambda(\text{S.cm}^{-1})$
Akdeniz-Madden	2,45
Lindsay-Madden	2,7
Deneysel [35]	2,65



Şekil 4.9: Kriyolit için her iki potansiyel modellemesiyle elde edilen iletkenlik değerinin deneysel değerlerle grafik üzerinde karşılaştırılması [35].

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada kriyolit sıvısının MD simülasyonu yardımıyla yapısal modellenmesini yaparak taşınım özelliklerini hesaplama ve sonuçların deneysel değerlerle kıyaslanması hedeflenmiştir. Kriyolit, giriş bölümünde de bahsettiğimiz gibi, geniş bir teknolojik uygulama alanına sahip bir tuzdur. Bu moleküler sıvının MD simülasyon çalışmaları için iyonlararası etkileşimleri en iyi tasvir edebilecek ve literatürde sıkça kullanılmış bir potansiyel tipini seçtik. Bunun için literatürde daha önce NAF/AIF karışımları için kullanılmış aynı potansiyel için farklı yaklaşımlarla elde edilmiş potansiyel parametrelerini kullandık. Bunlardan ilki olan Akdeniz-Madden'in kullandığı potansiyel parametreleri deneysel verilerden yararlanarak potansiyeli iyileştirme yöntemiyle, Lindsay-Madden tarafından kullanılan potansiyel parametreleri ise kuantum kimyasal hesaplamalar "Ab-Initio" yardımıyla elde edilmiştir. Kristal fazı açıklayan Lindsay-Madden'in kullandıkları potansiyel parametrelerinde dipol-dipol ve dipol-kuadrapol etkileşimleri ihmal edilmiştir. Bu çalışmada ise her iki potansiyel parametreleri yardımıyla kriyolitin modellemesi yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır.

MD simülasyonu ile aldığımız tüm sonuçlar sistemlerin denge durumlarında elde edilmiştir. Deneysel yoğunluk civarında denge durumunu elde edebilmek için simülasyonlarda uzun step sayıları verilerek sistemlerin denge koşullarını sağlaması yapılmıştır. Dolayısıyla enerji ve basınç grafikleri doğrudan denge durumunda gözükmemektedir. Basınç değerleri yaklaşık olarak sıfır Pascal civarındadır. Ayrıca denge durumunda hesaplanan yoğunluk değerleri de kriyolitin 1000°C deki deneysel yoğunluk değerleri uyum göstermiştir.

Radyal dağılım fonksiyonları sistemin yapısı ve koordinasyonu ile ilgili bilgeleri içermektedir. İncelediğimiz kriyolit sistemi için aynı potansiyelde farklı yaklaşımlarla elde edilmiş parametreler ile yapılan modellemede elde edilen radyal dağılım fonksiyonlarında çok büyük farklılıklar görülmemektedir. Ancak Akdeniz-Madden ile yapılan modellemede grafiklere dikkatlice bakılacak olursa yapıda oluşan ana grupların

“piklerin” yanında diğerk daha ufak gruplaşmaların “piklerin” varlığında görölmektedir. Bunlar daha çok ana komşuluklar arasındaki geçişleri göstermektedir. Aynı durumu sistemin toplam radyal dağılım fonksiyonunda şekil 4.4’te de görmekteyiz. Akdeniz-Madden potansiyel parametreleri ile yapılan modellemenin piklerin daha yayvan ve ana piklerin yanında ufak piklerin gözleendiğı ve bunlarında ana grupların yanında geçiş gruplarında varlığını göstermektedir. Polarizasyonun olmadığı Lindsay-Madden potansiyel parametreleri ile elde edilen modellemede ise tam tersine piklerin çok daha keskin düz olduğunu görmekteyiz. Sıvı fazda kriyolitın koordinasyon yapıları Al ve F arasında 4’lü, 5’li ve 6’lı koordinasyonlar şeklindedir “ $(AlF_4)^- (AlF_5)^{-2} (AlF_6)^{-3}$ ”. Modellememiz için koordinasyon yüzdeliklerinde büyük ölçüde benzerlik göstermekle birlikte beşli ve altılı koordinasyonları arasında farklılıklar göstermiştir. Sistem için titreşim kipini incelerken 4’lü, 5’li ve 6’lı koordinasyon yapılarına sahip olan kriyolitın Raman spektrumunda en yüksek şiddete sahip olan simetrik gerilmelerini inceledik. Sonuç olarak her iki potansiyel modeli ile yapılan modellemede simetrik gerilme modları birbirine yakın ve deneysel değerler uygunluk göstermiştir. Sistemin taşınım “geçiş” özellikleri ise viskozite ve elektriksel iletkenlik değerleri teorik olarak elde edilmiştir. Sıvı fazdaki kriyolit için yüksek viskozite ve elektriksel iletkenliğe sahip olduğu görölmüştür. Tablo 4.9’da her iki potansiyelle yapılan modellemelerinin viskozite değerleri ile deneysel değerleri verilmiştir. Deneysel sonuçlarla teorik olarak elde edilen değerler arasında uyum olduğunu görmekteyiz. Sistemin elektriksel iletkenliği onun network yapısı ile ilgili bilgide vermektedir. Tablo 4.10’da her iki model için ortalama kare yerdeğıştirme grafikleri verilmiştir. Bu tabloya göre her iki sistem içinde difüzyonlarının birbirine yakın olduğunu ve Akdeniz-Madden için sistemin network yapısına sahip olduğunu söyleyebiliriz. Tablo 4.11’de ise kriyolit sistemi için elektriksel iletkenlik için teorik ve deneysel değerler verilmiştir. Deneysel değerlerle teorik değerlerin uyum içersinde olduğunu görölmüştür. Kriyolit sistemi için BMH tipi potansiyelinin iki farklı parametre değerleri kullanılarak yapılan modellemede sistemin yapısal analizinin ve taşınım özelliklerinin deneysel değerlerle kıyaslanması sonucunda bu tip iyonik sıvı sistemlerinin modellenmesi için oldukça başarılı olduğu görölmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Ľ. Smrčok, M. Kucharík, M. Tovar ve I. Žižak, 2009, High temperature powder diffraction and solid state DFT study of β -cryolite (Na_3AlF_6). *Cryst. Res. Technol.*, Vol. 44, No. 8.
- [2] Stefan T Norberg, Istaq Ahmed, Stephen Hull, Dario Marrocchelli ve Paul A Madden, 2009, Local structure and ionic conductivity in the $\text{Zr}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ - Y_3NbO_7 system. *Journal of Physics: Condensed Matter.*, Vol. 21, No. 215401.
- [3] Robert J. Heaton, Richard Brookes, Paul A. Madden,* Mathieu Salanne, Christian Simon, ve Pierre Turq., 2006, A First-Principles Description of Liquid BeF_2 and Its Mixtures with LiF : 1. Potential Development and Pure BeF_2 , *Journal Physical Chemistry B*, Vol. 110, No. 11454-11460.
- [4] Akdeniz Z., Madden P. A., 2006, Raman Spectra of Ionic Liquids: A Simulation Study of AlF_3 and Its Mixtures with NaF , *Journal Physical Chemistry B*. Vol. 110, No. 6683.
- [5] William J. Glover, P. A. Madden, 2004, Raman spectra of ionic liquids: A simulation study of LaCl_3 and its mixtures with alkali chlorides, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 121, No. 15.
- [6] N. H. March, M. P. Tosi, 1984, Coulomb Liquids, *Academic Press, London*, ISBN: 0124705200
- [7] G. Mamantov , J. Braunstein , 1981, Advanceds in Molten Salt Chemistry, *Plenum, New York*, Vol.4,

- [8] M. Blander , 1964, Molten Salt Chemistry, *Interscience, New York, First edition*
- [9] B. Sundheim, 1964, Fused Salts, *McGraw-Hill, New York, First edition.*
- [10] G. Mamantov., 1969, Molten Salt, *Dekker, New York, ISBN: 0824714350.*
- [11] M. J. Tomlinson, 1994, *Pile Design and Construction Practice*, E&FN Spon, London, 12-3456-7890.
- [12] Norikazu Ohtori, Mathieu Salanne ve Paul A. Madden, 2009, Calculations of the thermal conductivities of ionic materials by simulation with polarizable interaction potentials, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 134, No. 104507.
- [13] Marek Liska, Peter Perichta, Ladislav Turi Nagy, 1995, The structure of MD simulated cryolite melt, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 192-193, No. 309-311.
- [14] HU Xian-wei, WANG Zhao-wen, GAO Bing-liang, SHI Zhong-ning, KAN Hong-min, LUO Xu-dong, TAO Wen-ju, 2009, Equivalent conductivity and its activation energy of NaF-AlF₃ melts, *Transaction Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 19, No. 719-723.
- [15] S. T. Cui, P. T. Cummings ve H. D. Cochran, 1998, The calculation of viscosity of liquid n-decane and n-hexadecane by the Green-Kubo method, *Molecular Physics*, Vol. 93, No. 1.
- [16] B. J. Alder ve T. E. Wainwright, 1957, Phase Transition for a Hard Sphere System., *Journal.Chemical. Physics*, Vol. 27, No. 1208
- [17] B. J. Alder ve T. E. Wainwright, 1959, Studies in Molecular Dynamics. I. General Method, *Journal.Chemical. Physics*, Vol. 31, No. 459.

- [18] A. Rahman, 1964, Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon, *Physical Review A*, Vol. 136, No. 405-411.
- [19] F. H. Stillinger, ve A. Rahman, 1974, Improved simulation of liquid water by molecular Dynamics, *Journal.Chemical. Physics*, Vol. 60, No. 1545
- [20] J. A. McCammon, B. R. Gelin ve M. Karplus, Dynamics of folded proteins, *M. Nature (London)*, Vol. 267, No. 585-590.
- [21] N. H. March, M P Tosi, 2002, *Introduction to Liquid State Phycis*, World Scientific Publishing, New Jersey, ISBN 981-02-4639-0
- [22] M.P. Allen, D. J. Tildesley, 1991, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, ISBN 0-19-855375-7
- [23] D. Frenkel, B. Smit, 2002, *Understanding Molecular Simulation - From Algorithms to Applications*, Academic Press, NewYork, ISBN: 3540282808
- [24] W. Brockner, K. Torklep, H.A Oye, 1979, Viscosity Of Sodium Fluoride-Aluminium Fluoride Melt Mixtures, *Ber Bunsenges Phys. Chem.*, Vol. 83, Page (12-19)
- [25] A. A. Louis, 2005, *Computer Simulation Methods in Chemistry and Physics* [online], Rudolf Peierls Centre for Theoretical Physics, <http://www-thphys.physics.ox.ac.uk/people/ArdLouis/teaching/M10Mich05.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 20.11.2010].
- [26] J.F. J a l, J. Dupuy, G. Chaussemy, A. Kaddoun ve J. Fornazero, 1980, Analysis of The Viscosity of Molten K-KCl Mixture in The Metallic Range in Connection With Structure, *Journal of Physics*, Vol. 41, No. 8.
- [27] V. M. B. Nunes, F. J. V. Santos ve C. A. Nieto de Castro, 1998, A High Temperature Viscometer for Molten Materials, *International Journal of Thermophysics*, Vol. 19, No. 2.

- [28] Valentim M. B. Nunes, Maria J. V. Lourenço, Fernando J. V. Santos ve Carlos A. Nieto de Castro, 2003, Importance of Accurate Data on Viscosity and Thermal Conductivity in Molten Salts Applications, *Journal Chemical Engineering Data*, Vol. 48, No. 3.
- [29] N. Galamba¹, C. A. Nieto de Castro ve James F. Ely, 2005, Shear viscosity of molten alkali halides from equilibrium and nonequilibrium molecular-dynamics simulations, *Journal Chemical Physics*, Vol. 122, No. 224501.
- [30] F. Lindsay, P. A. Madden, 2006, Ionic Motion in Crystalline Cryolite, *Journal Physical Chemistry B*, Vol. 115.
- [31] S. T. Cui, P. T. Cummings ve H. D. Cochran, 1998, The calculation of viscosity of liquid n-decane and n-hexadecane by the Green-Kubo method, *Molecular Physics*, Vol. 93, No. 1.
- [32] Raymond D. Mountain, 2007, Molecular Dynamics Calculation of the Viscosity of Xenon Gas, *International Journal of Thermophysics*, Vol. 28, No. 1.
- [33] G. A. Fernandez, J. Vrabec, H. Hasse, 2004, A molecular simulation study of shear and bulk viscosity and thermal conductivity of simple real fluids, *Journal Physical Chemistry*, Vol. 221.
- [34] A. Dorsey, V. Celli, 1997, Real Fluids [online], University of Virginia, <http://galileo.phys.virginia.edu/classes/311/notes/fluids2/node3.htm>, [Ziyaret Tarihi: 21.11.2010].
- [35] W. B. Frank, L. M. Foster, 1959, The Electrical Conductivity of Cryolite and NaF- AlF₃ Melts, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 64.
- [36] J.C. Slater, J. G. Kirkwood, 1931, The Van Der Waals Forces in Gases, *Physical Review*, Vol 37, No. 682

- [37] G. Starkschall, R. G. Gordon, 1972, Calculation of Coefficients in the Power Series Expansion of The Long Range Dispersion Force Between Atoms, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 56, No. 2801
- [38] E.Goat, R.Ruberto, G.Pastore, Z.Akdeniz, M.P.Tosi, 2007, From Molecular Clusters to Liquid Structure in AlCl_3 and FeCl_3 , *J The Journal of Physical Chemistry Liquid*, Vol. 45, No. 487.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyadı :Eren TOSYALI
Doğum Tarihi :16.07.1986
Doğum Yeri :İstanbul/Kadıköy
Medeni Hali :Bekâr
E-mail :erentosyali@hotmail.com

Öğrenim Durumu :

- Mehmet Karamancı İ.Ö. (1992-1997) Suadiye/İst.
- Mustafa Mihriban Boysan Orta Okulu (1997-2000) Suadiye/İst.
- Göztepe İhsan Kurşunoğlu Lisesi “Süper Lise” (2000-2004) Göztepe/İst.
- Afyon Kocatepe Üniversitesi Fizik Bölümü (2004-2008) Merkez/Afyon
- İstanbul Üniversitesi Fizik Bölümü “Yüksek Lisans” (2008-2011) Vezneciler/İst

Bildiği Yabancı Dil : İngilizce (İyi)