

Doktora Tezi
Titanya (TiO₂) Metal Oksit Nano Malzemeler
Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bu tezde, metal oksit bir malzeme olan TiO₂ (titanya)'nın, doğada en yaygın olarak bulunan polimorfları anataz ve rutil yapılarının hacimsel ve bunlara dayanan küresel nanoparçacıkları ile kare kesitli nanotellerinin yapısal ve dinamik özellikleri sıcaklığa bağlı olarak moleküler dinamik simülasyon (MD) yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

Hacimsel yapıların simülasyonlarında sabit parçacık sayısı, basınç ve sıcaklıklı (NPT) toplulukları ile tek ve çift fazlı simülasyon tekniği, nanoparçacık simülasyonlarında ise sabit parçacık sayısı, hacim ve sıcaklıklı (NVT) toplulukları ile tek fazlı simülasyon tekniği kullanılmıştır. MD simülasyonlarında atomlar arası etkileşimleri tanımlamak için Matsui – Akaogi kuvvet alanı potansiyeli kullanılmıştır. Çalışılan tüm sistemlerin erime noktaları, enerji – hacim, enerji – sıcaklık, entalpi – sıcaklık, ısı sığası – sıcaklık, değişim eğrileri, Lindemann erime kriteri ve yapısal olarak çiftler dağılım fonksiyonlarının (PDF), difüzyon, gibi sıvı karakteristik özellikleri incelenerek belirlenmiştir.

Hacimsel ve nanoparçacık yapıların erime sıcaklıkları birbirleri ile karşılaştırıldıklarında da, hesaplanan erime sıcaklıklarının NP boyutuna bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. NP boyutu arttıkça erime sıcaklığı da artmaktadır. Bu değişim çeşitli termodinamik modeller ile karşılaştırılarak incelenmiştir.

Kare kesitli anataz ve rutil nanotellerde telin kesitinin artmasıyla orantılı olarak erime sıcaklığı da artmaktadır. 2.25nm çaplı rutil nanotelin erime sürecini tamamladıktan sonra koparak küresel NP haline geldiği gözlenmiştir.

Yıl: 2012

Sayfa Sayısı:

Anahtar Kelimeler: Moleküler Dinamik Simülasyon, Metal Oksit Nanomalzeme, TiO₂ (Titanya), Nanoparçacıklar, Nanoteller, İkili (çift) Faz Simülasyonu, Boyuta Bağlı Erime

PhD Thesis
Titania (TiO₂) Metal Oxide Nanomaterials
Trakya University Institute of Natural Sciences
Department. of Physics

SUMMARY

In this thesis, two most common phases, anatase and rutile structures, of TiO₂ (titania) have been investigated by using the molecular dynamics (MD) simulation method. The temperature dependent structural and dynamic properties of bulk phases, and spherical nanoparticles and nanowires with square cross-section have been studied. Size effect on the physical properties of TiO₂ (titania) nanomaterials have been also presented.

Two phase simulation technique with a fixed particle number, pressure and temperature (NPT) ensemble in bulk simulations, fixed particle volume and temperature (NVT) ensembles in NP simulations have been used during the MD simulations. In MD calculations, Matsui–Akaogi (MA) force field potential is used to describe the interactions between atoms. In order to determine the melting temperatures of the systems, the liquid characteristic properties including energy – volume, energy – temperature, enthalpy – temperature, heat capacity – temperature, Lindemann index, pair distribution functions and diffusion curves have been investigated and compared.

When the bulk and NP melting temperatures are compared with each other, it has been observed that the calculated melting temperatures are related to the size of NP. The melting temperature of NP increases as the size of NP increases. The melting temperature of spherical anatase nanoparticles is lower than that of bulk melting temperature. Several thermodynamical models are employed and compared with the calculated melting temperatures of different size nanoparticles on order to understand the melting process.

The melting temperatures of anatase and rutile nanowires with square cross-section are also increasing with the increasing size. Moreover, the rutile nanowire with an approximate diameter of 2.25nm collapses to a spherical nanoparticle after completing the melting process.

Year: 2012

Number of Pages:

Keyword: Molecular Dynamics Simulations, Metal Oxide Nanomaterials, TiO₂ (titania) Nanoparticles, Nanowire, Two Phase Simulations, Size Dependent Melting

TEŞEKKÜR

Doktora çalışma sürecim boyunca bilimsel katkıları ile bana destek olan, danışmanlığımı üstlenen ve beni sürekli motive edip yönlendiren sayın hocam Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ' a,

II. danışmanlığımı üstlenip beni yönlendiren ve bilgilerini esirgemeyen Bilkent Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Oğuz GÜLSEREN' e,

Altı aylık periyotlar içinde yapılan dönemlik savunma zamanlarında sabırla dinleyip, cesaretlendirdikleri için Y.T.Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Handan GÜRBÜZ'e, T.Ü. Fen Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyeleri Prof. Dr. Aydın ULUBEY' e

Her adımda verdikleri destek, moral ve sayısız yardımlar için değerli dostlarım Yrd. Doç. Dr. Sedat ŞENGÜL' e, Yrd. Doç. Dr. Murat ÇELTEK' ve Arş. Gör. Dr. Ünal DÖMEKELİ'ye

Her an yanımda olup, sevgilerini hiç eksik etmedikleri için sevgili eşim Deniz CANAN ve kızım Işık Ada CANAN'a,

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İçindekiler

BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
1.1 TiO ₂ 'nin Fazları ve Kristal Yapıları	2
1.2 TiO ₂ 'nin Fiziksel Özellikleri	5
1.3 TiO ₂ Nanoyapıları	5
BÖLÜM 2	8
MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON YÖNTEMİ	8
2.1 Atomlar Arası Etkileşme Potansiyelleri	8
2.1.1 TiO ₂ için Atomlar Arası Etkileşme Potansiyelleri	11
2.2 Moleküler Dinamik (MD) Hesaplama Yöntemleri	13
2.2.1 DLPOLY Simülasyon Programı	21
2.2.2 NVT Kanonik Topluluğu	22
2.2.3 NPT Kanonik Topluluğu	23
2.3 MD ile Hesaplanan Yapısal, Termodinamik ve Dinamik Özellikler	24
BÖLÜM 3	32
HACİMSEL (BULK) TiO ₂	32
3.1 TiO ₂ Simülasyon Yöntemi	32
3.2 Sonuçlar ve Tartışma	34
BÖLÜM 4	41
TiO ₂ NANOPARÇACIKLARI	41
4.1 TiO ₂ Nanoparçacık Simülasyon Yöntemi	44
4.1.1 Tek Fazlı TiO ₂ Nanoparçacık Simülasyon Yöntemi	44
4.1.2 İki fazlı TiO ₂ Nanoparçacık Simülasyon Yöntemi	45
4.2 Sonuçlar	46
4.2.1 TiO ₂ Nanoparçacıklarının Yapıları	46

4.2.2	TiO ₂ Nanoparçacıkları Yüksek Sıcaklık ve Erime Özellikleri.....	56
4.2.3	İki Fazlı TiO ₂ Nanoparçacık Simülasyonu.....	152
4.2.4	Termodinamik Model.....	158
4.3	Tartışma.....	161
BÖLÜM 5		164
TiO ₂ NANOTELLERİ		164
5.1	TiO ₂ Nanotel Simülasyon Yöntemi.....	168
5.2	Sonuçlar ve Tartışma.....	169
Kaynakça.....		179

SİMGELER

a	: Örgü parametresi
B	: Hacimsel sıkıştırma modülü
c	: Örgü parametresi
C_{ij}	: Van der Waals Enerjisi
D	: Difüzyon katsayısı
E	: Enerji
F	: Kuvvet
G	: Gibbs serbest enerjisi
$g(r)$: Çiftler dağılım fonksiyonu
$g(r)$: Radyal dağılım fonksiyonu
H	: Hamiltonyen
k_B	: Boltzmann sabiti
m_i	: i 'nci parçacığın kütlesi
N	: Sistemdeki parçacık sayısı
P	: Basınç
r	: Atomlar arası mesafe
R	: ideal gaz sabiti
R_c	: Kesme yarıçapı
T	: Sıcaklık
T_m	: Erime sıcaklığı
T_{mb}	: Hacimsel yapı erime sıcaklığı
$U(r)$: Potansiyel enerji fonksiyonu
V	: Hacim
Δt	: Zaman adımı
μ	: Sürtünme katsayısı

KISALTMALAR

EAM	: Gömülü atom metodu
FS	: Finnis – Sinclair
MD	: Moleküler Dinamik
NP	: Nanoparçacık
NPT	: Parçacık sayısı, basınç ve sıcaklığın sabit olduğu istatistik topluluk
NVT	: Parçacık sayısı, hacim ve sıcaklığın sabit olduğu istatistik topluluk
PDF	: Çiftler Dağılım Fonksiyonu
RDF	: Radyal dağılım fonksiyonu
SC	: Sutton – Chen

TABLULARIN LİSTESİ

Tablo 1.1 TiO ₂ faz, uzay grupları ve örgü parametreleri.	2
Tablo 2.1 MA potansiyel parametreleri.	13
Tablo 3.1 Anataz ve Rutil yapıları için örgü parametreleri ve hacimsel sıkıştırma modülü.	35
Tablo 4.1 Farklı çaptaki anataz titanya NP için 0K deki kararlı NP yapıları ve enerjileri.	48
Tablo 4.2 Farklı çaptaki rutil titanya NP için 0K deki kararlı NP yapıları ve enerjileri.	49
Tablo 4.3 NP çapları, atom sayıları ve erime sıcaklıkları	149
Tablo 4.4 İki fazlı TiO ₂ NP simülasyonu için 4 farklı simülasyon malzeme örnekleri	152
Tablo 4.5 Anataz NP için 300K sıcaklığındaki fiziksel özellikler.....	162
Tablo 4.6 Rutil NP için 300K sıcaklığındaki fiziksel özellikler	162
Tablo 5.1 Kare Anataz ve rutil TiO ₂ nanotellerinin kare kesit yanal uzunluğu, yüksekliği ve atom sayıları	169

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Rutil ve Anataz kristal yapısının birim hücrenin gösterimi.	4
Şekil 1.2 Yüzey – hacim oranı ilişkisinin gösterimi.	7
Şekil 2.1 Atomlar arası etkileşme potansiyellerinin gösterimi	10
Şekil 2.2 Periyodik sınır şartlarının gösterimi.	20
Şekil 2.3 DLPOLY paket programında girdi ve çıktı dosyaları.....	20
Şekil 2.4 Nanomalzemelerde erime noktasının, değişik fiziksel büyüklüklerde belirlenmesi....	26
Şekil 2.5 İki fazlı erime süreci	27
Şekil 2.6 En yakın komşu atomlar ve radyal dağılım fonksiyonu arasındaki bağlantı. Bu şekil kaynak [78].den alınmıştır.	30
Şekil 3.1 Rutil yapıdaki katı ve sıvı fazlardaki simülasyon kutusu görüntüleri.....	33
Şekil 3.2 Rutil yapıdaki katı ve sıvı fazın aynı simülasyon kutusunda birleştirilmesi.....	33
Şekil 3.3 Simülasyon sonunda elde edilen rutil yapıdaki katı faz ve sıvı faz	34
Şekil 3.4 Anataz ve Rutil yapıların birim hücre başına enerji - hacim eğrileri.....	36
Şekil 3.5 Anataz ve rutil yapılarına ait kalorik eğriler.....	37
Şekil 3.6 Hacimsel anataz ve rutil yapıları için değişik sıcaklıklarda Ti-Ti çiftler dağılım fonksiyonları.	39
Şekil 3.7 Hacimsel anataz ve rutil yapılarına ait difüzyon eğrilerinin sıcaklıkla değişimi.	40
Şekil 4.1 Sol-gel tekniği kullanılarak elde edilen TiO ₂ nanoparçacıklarının TEM görüntüleri .	42
Şekil 4.2 MD simülasyonları için küresel nanoparçacıklarının oluşturulmasının gösterimi	44
Şekil 4.3 İki fazlı NP için x-y düzlemindeki simülasyon öncesi görüntüleri a) katı çekirdek – ince sıvı kabuk b) katı çekirdek – kalın sıvı kabuk c) sıvı çekirdek – katı kabuk d) sıvı çekirdek – kalın katı kabuk.....	46
Şekil 4.4 Anataz titanya NPLarının OK enerjilerinin parçacık çapına göre değişimi.....	50
Şekil 4.5 Rutil titanya NPLarının OK enerjilerinin parçacık çapına göre değişimi	50
Şekil 4.6 D=2nm çaplı rutil titanya NPLarının OK sıcaklığındaki komşu sayıları.....	52
Şekil 4.7 D=3nm çaplı rutil titanya NPLarının OK sıcaklığındaki komşu sayıları.....	52
Şekil 4.8 D=4nm çaplı rutil titanya NPLarının OK sıcaklığındaki komşu sayıları.....	52
Şekil 4.9 Anataz NP ortalama koordinasyon sayısının parçacık çapına göre değişimi	53
Şekil 4.10 Rutil NP ortalama koordinasyon sayısının parçacık çapına göre değişimi.....	54
Şekil 4.11 Anataz ve rutil NP T=300K sıcaklığındaki yüzey enerjilerinin NP çapına göre değişimi.....	55
Şekil 4.12 Değişik çaplarda anataz ve rutil küresel TiO ₂ NPLarının toplam enerjilerinin sıcaklık ile değişimi.....	57
Şekil 4.13 D=2nm çapındaki anataz NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.	60

Şekil 4.14 D=2nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	60
Şekil 4.15 D=2nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.	61
Şekil 4.16 D=2nm çapındaki anataz NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	62
Şekil 4.17 =2nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.....	63
Şekil 4.18 D=2nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi. .	63
Şekil 4.19 D=2.2nm çapındaki anataz NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.	64
Şekil 4.20 D=2.2nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	64
Şekil 4.21 D=2.2nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.	65
Şekil 4.22 D=2.2nm çapındaki anataz NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	66
Şekil 4.23 D=2.2nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.	67
Şekil 4.24 D=2.2nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.	67
Şekil 4.25 D=2.5nm çapındaki anataz NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.	68
Şekil 4.26 D=2.5nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	68
Şekil 4.27 D=2.5nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.	69
Şekil 4.28 D=2.5nm çapındaki anataz NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	70
Şekil 4.29 D=2.5nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.	71
Şekil 4.30 D=2.5nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.	71
Şekil 4.31 D=2.8nm çapındaki anataz NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.	72
Şekil 4.32 D=2.8nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	72
Şekil 4.33 D=2.8nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.	73
Şekil 4.34 D=2.8nm çapındaki anataz NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	74
Şekil 4.35 D=2.8nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.	75
Şekil 4.36 D=2.8nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.	75
Şekil 4.37 D=3nm çapındaki anataz NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.	76

Şekil 4.38 D=3nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	76
Şekil 4.39 D=3nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.	77
Şekil 4.40 D=3nm çapındaki anataz NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	78
Şekil 4.41 D=3nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.	79
Şekil 4.42 D=3nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.	79
Şekil 4.43 D=3.5nm çapındaki anataz NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.	80
Şekil 4.44 D=3.5nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	80
Şekil 4.45 D=3.5nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.	81
Şekil 4.46 D=3.5nm çapındaki anataz NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	82
Şekil 4.47 D=3.5nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.	83
Şekil 4.48 D=3.5nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.	83
Şekil 4.49 D=4nm çapındaki anataz NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.	84
Şekil 4.50 D=4nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	84
Şekil 4.51 D=4nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.	85
Şekil 4.52 D=4nm çapındaki anataz NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	86
Şekil 4.53 D=4nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.	87
Şekil 4.54 D=4nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.	87
Şekil 4.55 D=5nm çapındaki anataz NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.	88
Şekil 4.56 5nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	88
Şekil 4.57 D=5nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.	89
Şekil 4.58 D=5nm çapındaki anataz NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	90
Şekil 4.59 D=5nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.	91
Şekil 4.60 D=5nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.	91
Şekil 4.61 D=6nm çapındaki anataz NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.	92
Şekil 4.62 D=6nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	92

Şekil 4.63 D=6nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.	93
Şekil 4.64 D=6nm çapındaki anataz NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	94
Şekil 4.65 D=6nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.	95
Şekil 4.66 D=6nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi. .	95
Şekil 4.67 D=7nm çapındaki anataz NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.	96
Şekil 4.68 D=7nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	96
Şekil 4.69 D=7nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.	97
Şekil 4.70 D=7nm çapındaki anataz NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	98
Şekil 4.71 D=7nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.	99
Şekil 4.72 D=7nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi. .	99
Şekil 4.73 D=8nm çapındaki anataz NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.	100
Şekil 4.74 D=8nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	100
Şekil 4.75 D=8nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.	101
Şekil 4.76 D=8nm çapındaki anataz NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	102
Şekil 4.77 D=8nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.	103
Şekil 4.78 D=8nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi. .	103
Şekil 4.79 D=2nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.	104
Şekil 4.80 D=2nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	104
Şekil 4.81 D=2nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.	105
Şekil 4.82 D=2nm çapındaki rutil NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	106
Şekil 4.83 D=2nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.	107
Şekil 4.84 D=2nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi. .	107
Şekil 4.85 D=2.2nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.	108
Şekil 4.86 D=2.2nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	108
Şekil 4.87 D=2.2nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.	109
Şekil 4.88 D=2.2nm çapındaki rutil NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	110

Şekil 4.89 D=2.2nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.	111
Şekil 4.90 D=2.2nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.	111
Şekil 4.91 D=2.5nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.	112
Şekil 4.92 D=2.5nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	112
Şekil 4.93 D=2.5nm çapındaki rutil NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	113
Şekil 4.94 D=2.5nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.	114
Şekil 4.95 D=2.5nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.	114
Şekil 4.96 D=2.8nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.	115
Şekil 4.97 D=2.8nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	115
Şekil 4.98 D=2.8nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.	116
Şekil 4.99 D=2.8nm çapındaki rutil NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	117
Şekil 4.100 D=2.8nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.	118
Şekil 4.101 D=2.8nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.	118
Şekil 4.102 D=3nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.	119
Şekil 4.103 D=3nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	119
Şekil 4.104 D=3nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.	120
Şekil 4.105 D=3nm çapındaki rutil NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	121
Şekil 4.106 D=3nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.	122
Şekil 4.107 D=3nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.	122
Şekil 4.108 D=3.5nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.	123
Şekil 4.109 D=3.5nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	123
Şekil 4.110 D=3.5nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.	124
Şekil 4.111 D=3.5nm çapındaki rutil NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	125
Şekil 4.112 D=3.5nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.	126
Şekil 4.113 D=3.5nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.	126

Şekil 4.114 =4nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin ve C_p ısı sığasının sıcaklıkla değişimi.	127
Şekil 4.115 D=4nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	127
Şekil 4.116 D=4nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.	128
Şekil 4.117 D=4nm çapındaki rutil NP C_p ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	129
Şekil 4.118 D=4nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.	130
Şekil 4.119 D=4nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.	130
Şekil 4.120 D=5nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.....	131
Şekil 4.121 D=5nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	131
Şekil 4.122 D=5nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.	132
Şekil 4.123 D=5nm çapındaki rutil NP C_p ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	133
Şekil 4.124 D=5nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.	134
Şekil 4.125 D=5nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.	134
Şekil 4.126 D=6nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.....	135
Şekil 4.127 D=6nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	135
Şekil 4.128 D=6nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.	136
Şekil 4.129 D=6nm çapındaki rutil NP C_p ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	137
Şekil 4.130 D=6nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.	138
Şekil 4.131 D=6nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.	138
Şekil 4.132 D=7nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.....	139
Şekil 4.133 D=7nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	139
Şekil 4.134 D=7nm çapındaki rutil NP C_p ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	140
Şekil 4.135 D=7nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.	141
Şekil 4.136 D=7nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.	141
Şekil 4.137 D=8nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.....	142
Şekil 4.138 D=8nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	142
Şekil 4.139 D=8nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.	143

Şekil 4.140 D=8nm çapındaki rutil NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	144
Şekil 4.141 D=8nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.	145
Şekil 4.142 D=8nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.	145
Şekil 4.143 D=8.5nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.....	146
Şekil 4.144 2 D=8.5nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.	146
Şekil 4.145 D=8.5nm çapındaki rutil NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.	147
Şekil 4.146 D=8.5nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.	148
Şekil 4.147 D=8.5nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.	148
Şekil 4.148 Anataz ve rutil küresel TiO ₂ NPLarı için hesaplanan erime sıcaklıklarının parçacık boyutuna göre değişimi.....	150
Şekil 4.149 Anataz ve rutil küresel TiO ₂ NPLerin parçacık çapının tersi ile değişimi	150
Şekil 4.150 D=5nm NP için katı çekirdek – ince sıvı kabuk yapısının a) 2300 b) 2500 c) 2600K sıcaklığındaki görüntüleri.....	153
Şekil 4.151 D=5nm NP için katı çekirdek – kalın sıvı kabuk yapısının a) 2300 b) 2500 c) 2600K sıcaklığındaki görüntüleri.....	154
Şekil 4.152 D=5nm NP için sıvı çekirdek – kalın katı kabuk yapısının a) 2300 b) 2500 c) 2600K sıcaklığındaki görüntüleri.....	155
Şekil 4.153 D=5nm NP için sıvı çekirdek – katı kabuk yapısının a) 2300 b) 2500 c) 2600K sıcaklığındaki görüntüleri.	156
Şekil 4.154 D=5nm tek fazlı ve iki fazlı NP 1900K, 2300K, 2500K, 2600K deki enerji – sıcaklık değişim grafiği.....	157
Şekil 4.155 Rutil ve Anataz NP erime sıcaklığının parçacık çapına göre değişimi.....	159
Şekil 4.156 Rutil ve Anataz NP erime entalpilerinin parçacık çapına göre değişimi	160
Şekil 5.1 Çapları 50nm den büyük TiO ₂ nanotellerinin SEM görüntüleri..	165
Şekil 5.2 a) ve b) TiO ₂ nanotellerinin farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri. c) Fosforik asit çözeltisi içindeki alüminyum alttaşının üstten görünümü.....	165
Şekil 5.3 Gümüş katkılı bambu yapılı TiO ₂ nanotellerin farklı büyütme oranlarındaki TEM görüntüleri.....	166
Şekil 5.4 Farklı sıcaklıklardaki rutil TiO ₂ nanotellerin FESEM görüntüleri ve karşılık gelen XRD değerleri.	166

Şekil 5.5 TiO ₂ a) XRD değerleri ve b) FESEM c) TEM ve d) yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri.....	167
Şekil 5.6 Anataz ve rutil yapıdaki kare nanotellerin birim hacim başına enerjilerinin sıcaklık ile değişimi.....	170
Şekil 5.7 D=2.25nm, H=15nm boyutlu rutil yapıdaki nanotelin farklı sıcaklıklardaki simülasyon görüntülerinin yandan ve üstten görünüşleri.....	171
Şekil 5.8 Anataz ve rutil yapıdaki kare nanotele ait radyal dağılım fonksiyonlarının sıcaklıkla değişimi.....	173
Şekil 5.9 D=2.25nm, H=15nm ebadlı rutil yapıdaki nanotelin erime sonrası boyun ve nanoparçacık oluşturma görüntüleri.....	174
Şekil 5.10 D=2.26nm anataz ve D=2.25nm rutil yapıdaki kare nanotele ait C _p ısı sığası, Difüzyon ve Lindemann endekslerinin sıcaklıkla değişimi	175
Şekil 5.11 D=3.01nm anataz ve D=3.15nm rutil yapıdaki kare nanotele ait C _p ısı sığası, Difüzyon ve Lindemann endekslerinin sıcaklıkla değişimi	176
Şekil 5.12 D=4.14nm anataz ve D=4.05nm rutil yapıdaki kare nanotele ait C _p ısı sığası, Difüzyon ve Lindemann endekslerinin sıcaklıkla değişimi	177

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Yoğun madde fiziğine olan ilgi tek atomlu veya moleküllü boyutlardan büyük fakat hacimsel veya makroskopik maddelerden daha küçük boyutların ortaya çıkmasıyla son otuz yılda hızlı bir şekilde artmıştır [1,2,3,4]. Bu ilgi "nanobilim" ve "nanoteknoloji" gibi kavramların ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Nanobilim ve nanoteknoloji boyutları 0,1 – 100nm arasında olan yapıların bu boyutlarda ortaya çıkan değişik özelliklerine dayanan bilim ve teknoloji olarak tanımlanabilir. Bu çok küçük bir uzunluk olup atomlar ve moleküllerden oluşan sistemleri içermektedir. Kavram olarak ortaya çıkışı 1950'lerin sonlarına denk gelir. Bu kavramın başlangıcını Nobel ödüllü fizikçi Richard Feynman'ın Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nde (Caltech) malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilebilmesiyle başarılabilecekler üzerine 29 Aralık 1959 tarihinde yapmış olduğu "There is Plenty of Room at the Bottom" başlıklı ünlü konuşmasına dayandırabiliriz. Türkçeye "Aşağıda Oldukça Yer Var" olarak çevirebileceğimiz konuşmasında, Feynman, minyatürize edilmiş enstrümanlar ile nano yapıların ölçülebileceği ve yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabileceğinin altını çizmiştir [5].

Nano boyutlu malzemeler yeni ve gelişmiş özellikleri nedeniyle tıp [6], elektrokimya [7], elektronik [8], uzay ve havacılık [9] gibi birçok değişik uygulama alanı bulmaktadır. İlaç bilimi, biyolojik olarak parçalanabilen küçük nano parçacıkların kullanımıyla, daha hassas ve günler veya haftalara varan sürekli ilaç salınımıyla tamamen değişmiştir. Tek ve çok duvarlı karbon nanotüplerin keşfi, küçük boyutlarından, yüksek kimyasal ve ısıl kararlılıklarından, yüksek elastiklik, mukavemet ve iletkenliklerinden dolayı sensör ve yüksek hızlı iletişim ve karbon nanotüp

transistörleri gibi nano aygıtların yapımında elektronik alanına büyük avantajlar kazandırmıştır.

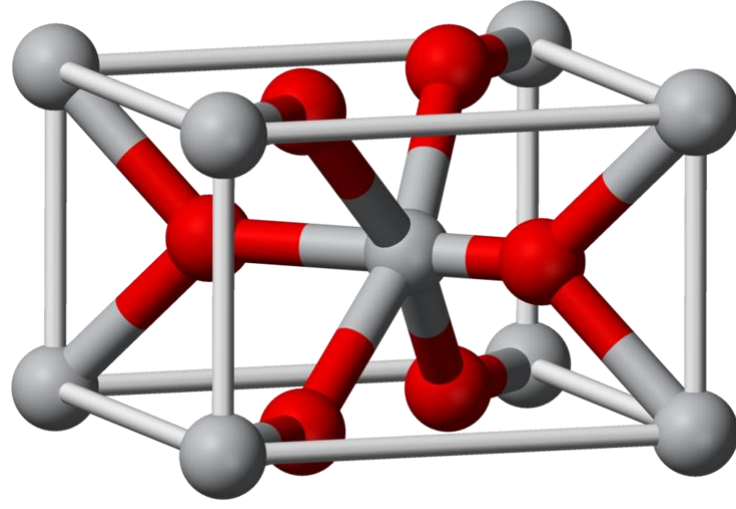
1.1 TiO₂'nin Fazları ve Kristal Yapıları

Titanyum dioksit veya titanya (TiO₂), bilim ve teknoloji alanında yaygın olarak kullanılan geçiş metal-oksit yarıiletken ailesine ait olarak ortaya çıkmaktadır. Literatürde titanyum dioksitin farklı yapılara sahip onbir farklı polimorfтан oluştuğu rapor edilmiştir [10]. Anataz, rutil ve brokit doğa da bol miktarda bulunan üç polimorf halidir [11,12,13]. TiO₂ (B) çok düşük basınçlarda doğal yollarla oluşan dördüncü polimorf olarak literatüre eklenmiştir [14]. TiO₂ nin bütün polimorflarında, titanyum oktahedral (düzgün sekizyüzlü) koordinasyon içindedir ve koordinasyon sayısı altıya eşittir. Başka bir ifadeyle her Ti⁺⁴ iyonu düzgün sekizyüzlü oluşturan altı O⁻² iyonu tarafından sarılmıştır. Yapıları birbirinden ayıran ise oktahedral yapıların biçimleridir. Rutil fazda her bir oktahedral köşelerini sekiz komşu ile kenarlarını da iki komşu ile paylaşarak doğrusal bir zincir oluşturur. Anataz fazında ise her oktahedral köşelerini dört komşu ve kenarlarını da dört komşu ile paylaşarak zigzag şeklinde bir zincir yapı oluşturur. Bununla birlikte paylaşılan kenarlar rutil de iki, brokitte üç ve anatazda dört olmak üzere artmaktadır. Bu polimorfların paylaşılan kenarlarının sayısı ile hacimsel fazdaki kararlılığı arasındaki ters bir orantı [15] ileri sürülmüştür. Bu durumda hacimsel fazları arasındaki kararlılık sırası rutil, brokit, anataz şeklinde olmaktadır. Rutil ve Anataz fazları tetragonal yapıda, brokit ortorombik [14], yapıdadır. Bu fazların ait oldukları uzay grupları ise rutil *P42/mnm*, anataz *I41/amd*, ve brokit *Pbca* şeklindedir. Bu üç faza ait örgü parametreleri a, b, c ve birim hücredeki molekül sayıları (Z) tablo 1 de listelenmiştir [16].

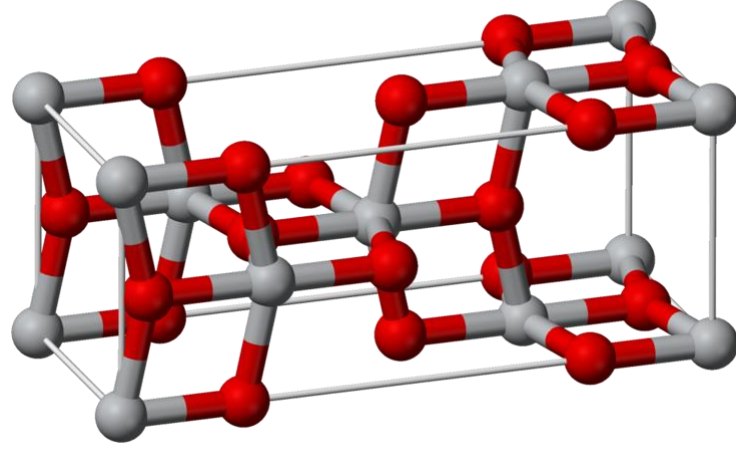
Tablo 1.1 TiO₂ faz, uzay grupları ve örgü parametreleri.

<i>Faz</i>	<i>UzayGrubu</i>	<i>a(Å)</i>	<i>b(Å)</i>	<i>c(Å)</i>	<i>Z</i>
Anataz	I41/amd	3.785		9.514	4
Rutil	P42/mnm	4.593		2.959	2
Brokit	Pbca	9.182	5.456	5.143	8

Normal şartlar altında, hacimsel formunda rutil fazı en kararlı yapıya sahipken anataz, brokit ve TiO_2 (B) fazları ısıtıldıklarında rutil faza dönüşüp yarı kararlı olarak kabul edilirler [14,17,18,19,20]. Kararlılık kriterinin parçacık boyutuna ve sıcaklığa çok fazla bağlı olduğu tespit edilmiştir. TiO_2 nano kristalleri sentezlerinde sürekli anataz nanoparçacıklarının olduğu gözlenmiştir. Fakat 598K ile 1023K arasında değişen sıcaklıklarda elde edilen deneysel verilerde çapı 11nm den küçük parçacıkların en kararlı anataz yapıda olduklarını 11nm ile 35nm arasında brokit ve 35nmden büyük parçacıkların ise rutil yapıda en kararlı olduklarını göstermiştir. Bu durumda büyük Nplarda doğrudan rutil yapıya geçiş gözlenirken daha küçük Nplarda ya doğrudan rutil yada önce brokit sonra rutil yapıya dönüşüm gözlenmektedir. Sonuç olarak bu geçiş parçacık ebatı ile doğrudan ilişkili ve nano mertebede anataz fazı daha kararlı yapıdadır [20,21]. Şekil 1 de rutil ve anataz kristal yapıları gösterilmiştir.



Rutil



Anataz

Şekil 1.1 Rutil ve Anataz kristal yapısının birim hücresinin gösterimi (gri renkli küreler titanyum ve kırmızı renkli küreler oksijen atomlarını göstermektedir).

1.2 TiO₂'nin Fiziksel Özellikleri

IV-VI grubu ikili bileşik yarı iletkenlerden birisi olan TiO₂, periyodik tablonun IV. sütununda yer alan titan atomu ile VI. sütunda yer alan oksijen atomunun bir araya gelmesiyle oluşur. Anataz, rutil ve brokit olmak üzere pek çok kristal ve amorf yapıda olabilen TiO₂'nin molekül ağırlığı 79.866 g/mol ve yoğunluğu 4.23 g/cm³ tür. Erime noktası 1843 C, kaynama noktası 2972 C dir. Suyun içinde çözünmez durumdadır. Başlıca fazları olan anataz, brokit ve rutil için kırılma endeksleri sırasıyla 2.488, 2.583 ve 2.609 dur. Oluşum entalpisi -945kJ/mol ve molar entropisi 50 j/molK dir.

1.3 TiO₂ Nanoyapıları

Nanometre mertebesinde maddenin boyutunu kontrol edebilme çabasının arkasındaki itici güç, hacimsel malzeme özellikleri ile karşılaştırıldıklarında fiziksel ve kimyasal özelliklerinin büyük ölçüde değiştirilebilir olmasıdır. Sistemin boyutunun azalması ile bazı fiziksel olaylar daha belirgin hale gelmektedir. Nano boyutlarda malzemenin yüzey alanı - hacim oranı hızla artmakta ve maddenin ebadı küçülmektedir. Bu durumda yüzeydeki atomların oranı malzemenin tümüne göre artmakta ve malzemenin yüzey enerjisi artmakta ve malzeme daha reaktif olmaktadır. Bu tip mekanik ve termal özellikler klasik istatistik fizik kuralları içerisinde anlaşılabilirken, optik, elektronik ve manyetik özellikleri kuantum mekanik etkiler içerir. Örneğin katının elektronik özelliklerindeki kuantum etkisinin büyüklüğü parçacık ebadında büyük bir azalma ile değişim göstermektedir. Bu etki makro boyuttan mikro boyuta geçerken aynı kalmamakta, nanometre boyutuna ulaşıldığında baskın hale gelmektedir. Aynı malzemenin makro boyutta göstermiş olduğu özellikler ile nanoboyutta göstermiş olduğu özellikler birbirinden farklıdır. Örneğin altın makro boyutta kimyasal olarak tepkimeye girmeyen bir maddedir. Ancak, nano boyutta potansiyel olarak kimyasal bir katalizör görevi görebilmektedir.

Hamad ve arkadaşları Ti_nO_{2n} ($n=1-15$) kümeleri üzerine genetik algoritmayı kullanarak MC simülasyonu ile teorik hesaplamalar yapmışlardır [22]. n sayısının artmasıyla titanyum atomları da yüksek koordinasyona ulaşmakta ve küresel minimum değerinin kompakt yapılarla uyumlu olduğunu hesaplamışlardır.

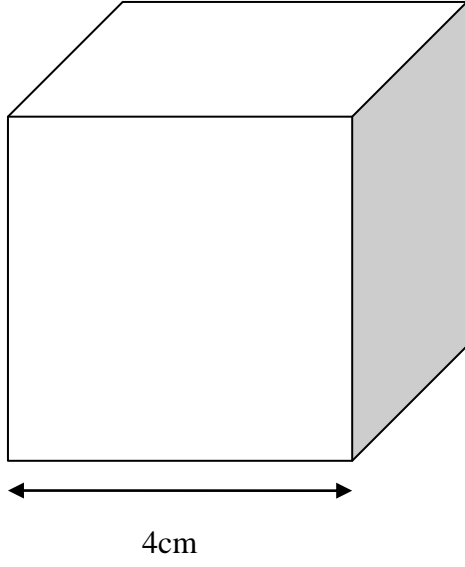
Swamy yarıkararlılığını basıncın fonksiyonu olarak incelemişler ve küçük anataz kristalitlerin yapısını yüksek basınç altında dahi koruduğunu basınçtan ziyade boyutun

etkili olduğunu gözlemlemişlerdir [23]. Oda sıcaklığında basınç etkisi altındaki anataz nanoparçacığı için üç faz geçişi sırasıyla en küçük kristalitler için amorf, orta büyüklükteki kristalitler için baddeleyite ve büyük nanokristallerden makroskobik kristallere kadar olan boyutta ise α -PbO₂ şeklinde kendini göstermiştir.

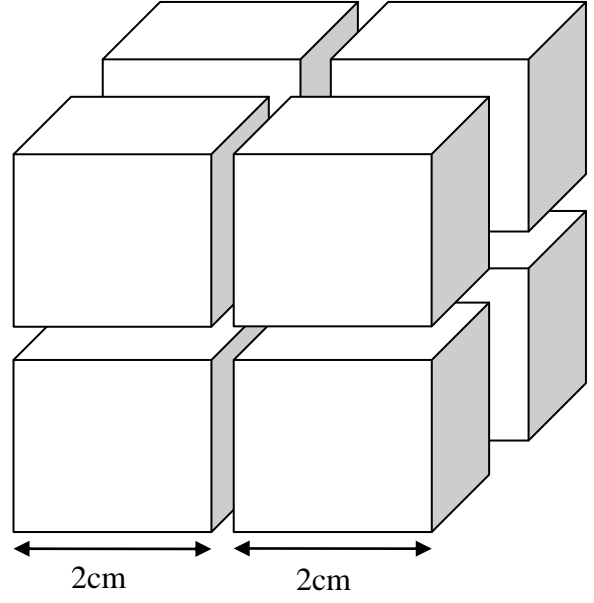
Barnard ve arkadaşları TiO₂ nanoparçacıkların faz kararlılığı üzerine farklı koşullarda termodinamik model kullanarak bir dizi teorik çalışma yapmışlar ve yüzeylerin nanokristal morfoloji ile faz kararlılığında önemli rol oynadığını göstermişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre yüzey hidrojenasyonu içeren rutil nanokristallerin şekillerinde önemli değişiklikler gözlenmesine rağmen anataz nanokristallerde bu değişiklikler gözlenmemiştir. Vakum veya su ortamındaki TiO₂ nanoparçacık çalışmalarında su ortamındaki faz geçiş boyutunun vakum ortamındakinden büyük olduğunu bulmuşlardır. Anataz ve rutil nanokristallerinin çeşitli yüzeylerinin veya küresel nanoparçacıkların termokimyasal sonuçlarını farklı bulmuşlardır [24,25,20].

Enyashin ve Seifert yoğunluk fonksiyonel teorisini temel alan sıkı bağlama yöntemini kullanarak TiO₂ nano katmanlarının yapısal kararlılığı hakkında teorik bir çalışma yürütmüşlerdir. Anataz nanotüplerin, tek duvarlı nanotüplere, nanoşeritlere ve nanorulolara oranla daha kararlı olduklarını ve yarıçapları arttıkça kararlılıklarında arttığını hesaplamışlardır [26].

Hwu TiO₂ NP kristal yapılarının, hazırlama metoduna çokça bağlı olduğunu 50nm den küçük NPların daha kararlı olduklarını ve 973K sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda rutil yapıya dönüştüklerini bulmuşlardır [27]. Daha sonra Bantfield ve arkadaşları hazırlanan anataz ve/veya brokit yapıdaki NPların rutil yapıya dönüştüğünü bulmuşlar ve rutil yapıya dönüşen parçacığın anataz yapıdaki parçacıktan daha hızlı büyüdüğünü, 14nm çapından büyük rutil NP anataz yapıdaki NPtan daha kararlı hale geldiklerini gözlemlemişlerdir [18,12].



Toplam Yüzey alanı= $4\text{cm} \times 4\text{cm} \times 6 = 96\text{cm}^2$
Hacim= $4\text{cm} \times 4\text{cm} \times 4\text{cm} = 64\text{cm}^3$



Bir kübün toplam yüzey alanı= $2\text{cm} \times 2\text{cm} \times 6 = 24\text{cm}^2$
Bir kübün hacmi= $2\text{cm} \times 2\text{cm} \times 2\text{cm} = 8\text{cm}^3$
Toplam yüzey alanı= $8 \times 24\text{cm}^2 = 192\text{cm}^2$
Toplam hacim= $8 \times 8\text{cm}^3 = 64\text{cm}^3$

Şekil 1.2 Yüzey – hacim oranı ilişkisinin gösterimi.

BÖLÜM 2

MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON YÖNTEMİ

Moleküler Dinamik (MD) simülasyon yöntemi genellikle analitik çözümü tam olarak yapılamayan çok parçacıklı sistemlerin mikroskobik ve makroskobik boyutta sayısal çözümlerini elde etmeyi, dinamik ve statik özelliklerinin istenilen simülasyon süreci boyunca değişimini ve kurulan modellerin deneysel çalışmalar ile karşılaştırılmasını amaçlar.

Bir MD simülasyonu genellikle üç adımda planlanır: *i) hazırlık ii) dengeleme iii) sonuçların analizi*. Birinci adımda başlangıç değer problemi haline getirilmiş N-parçacıklı bir sistemde parçacıkların ilk hızları, ilk konumları, çalışma süresi vb. gibi sistemin başlangıç şartları oluşturulur. İkinci adımda tüm parçacıklar üzerinden kuvvetler Newton hareket denklemleri ve çeşitli sayısal algoritmalar yardımı ile sistemin özellikleri zamanla sabit bir değere ulaşıncaya kadar yani sistemi denge durumuna gelmesi sağlanır. Üçüncü ve son adımda dengeye ulaştırılan sistem üzerinden hedeflenen büyüklüklerin ortalamaları alınarak analizleri yapılır.

2.1 Atomlar Arası Etkileşme Potansiyelleri

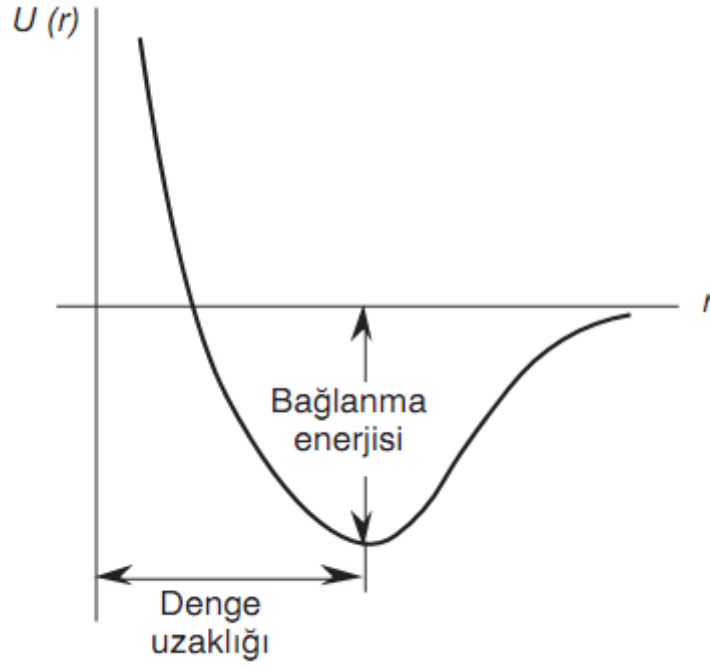
Katı, sıvı, ve gaz gibi çeşitli fazlardaki maddenin bazı fiziksel özellikleri teorik olarak hesaplanabilmektedir. Bu teorik hesaplamalar, maddenin fiziksel özelliklerinin çoğunun bilinmesiyle mümkün olur. Atomik boyutta kuantum mekaniğine göre bu hesaplamaların doğruluk derecesi çok hassas sonuçlar vermesine karşın, Schrödinger denklemini çözmek çok uzun süren hesaplamalar gerektirmektedir. Birkaç yüz atomdan birkaç milyon atoma kadar oluşabilen nanomalzemeler ile çalışabilmenin en verimli yolu atomlar arasındaki etkileşmeleri tarif etmek için atomlar-arası potansiyelleri

kullanmaktır. Atomlar-arası potansiyeller sadece model alınan sistemin doğasını, simülasyon ve modelleme sonuçlarının tutarlılığını belirlemekle kalmaz çeşitli şartlar altında nanomalzemenin gerçek davranışlarını da betimler. Karmaşık potansiyeller matematiksel bir fonksiyonun seçilerek sistemin örgü sabiti gibi deneysel olarak belirlenebilen özelliklerine uydurulması şeklindeki karmaşık yaklaşımlar kullanılarak elde edilir. Bir moleküldeki bağlanma öncelikle atomlar (veya iyonlar) arasındaki elektrostatik etkileşme kuvvetlerine dayanır. İki atom arasındaki uzaklık sonsuzsa aralarındaki kuvvet ve sistemin elektrostatik potansiyel enerjisi sıfırdır. Atomlar birbirine yaklaştığında çekici ve itici kuvvetlerin her ikisi de etkili olur. Atomlar arasındaki uzaklığa bağlı olarak sistemin potansiyel enerjisi pozitif veya negatif olabilir.

Atomlar arası sistemin toplam enerjisi;

$$U(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}$$

eşitliği ile verilir. Burada r çekirdekler arası uzaklık, A ve B çekici ve itici kuvvetler ile ilgili sabitler, n ve m küçük tamsayılarıdır. Potansiyel enerjinin çekirdekler arası uzaklığa göre değişimini Şekil 2.1’de incelersek uzaklık büyükse potansiyel enerji negatif olur ve bu durum net bir çekici kuvvete karşı gelir. Denge uzaklığında çekici ve itici kuvvetler dengededir ve potansiyel enerji minimum değerdedir.



Şekil 2.1 Atomlar arası etkileşme potansiyellerinin gösterimi

İki çift arasındaki etkileşmeler arasında van der Waals, molekül polarizasyonu içeren etkileşmeler, hidrojen bağlanma etkileri, moleküller-arası kuvvetli etkileşmeler, kovalent ve Coulomb etkileşmeleri sayılabilir. Moleküler dinamik simülasyon çalışmalarında elde edilen sonuçların doğruluğu atomlar – arası etkileşme potansiyelleri ile doğrudan ilişkilidir. Bundan dolayı atomlar-arası potansiyellerin aşağıdaki özellikleri taşınması gerekmektedir:

i- Esneklik: Potansiyel enerji fonksiyonu çok sayıda ve değişik veriyi tarif edebilmelidir. Katı sistemler için bu veriler örgü sabitleri, kohesif enerji, elastik özellikler, boşluk oluşum enerjisi ve yüzey enerjisi olabilir.

ii- Doğruluk: Potansiyel fonksiyonu uydurulmada kullanılan veriyi tam olarak üretebilmelidir.

iii- Taşınabilirlik: Potansiyel fonksiyonu sayısal olarak olmasa da en azından nitelik bakımından uydurmaya dahil edilmemiş verileri de tanımlayabilmelidir.

iv- Hesaplama verimliliği: Fonksiyonun hesaplanması, sistemin büyüklüğü, ilgilenilen zaman ölçeği ve hesap kaynakları gibi etkilere bağlı olarak yeterince hızlı hesaplanabilir olmalıdır.

Metalik sistemlerdeki bağlanma 0.2-0.5 nm arasında gerçekleşir. Bundan daha uzun atomlar – arası mesafelerde van der Waals kuvvetleri baskın hale gelir. Kovalent bağlanma gibi metalik bağlanmalar elektron paylaşımından doğar ve uygun bir tanım yapmak için çok-cisim etkilerini hesaba katmak gerekir. İki-cisim potansiyelleri bu tür bağlanmaları temsil etmek için yeterli değildir, aşağıdaki sebeplerle açıklanabilir: Çiftler potansiyeli kübik yapıda elastik sabitler arasında $C_{12} = C_{44}$ şeklindeki Cauchy bağıntısını verirken çoğu kübik metalde elastik sabitlerin oranı birden farklıdır. Boşluk oluşum enerjisinin değeri kohesif enerjisi ile neredeyse benzerdir. Fakat metallerde gevşeme enerjisi oldukça küçüktür ve deneysel veriler metallerin boşluk oluşum enerjisinin bağlanma enerjisinin 1/3' ü civarında olduğunu göstermektedir. Hacimsel yapının kesiti üzerindeki birinci ve ikinci atomik tabakalar arasındaki atomlar – arası mesafe çiftler potansiyeli ile daha büyük olarak hesap edilir. Bu durum da deneysel veriler ile zıttır. Ayrıca çiftler potansiyelleri erime noktasını deneysel değerden %20 daha yüksek bulmaktadırlar.

Çiftler potansiyelinden daha ileri gidebilmek ve iki-cisim potansiyelleri içine çok-cisim etkilerini katabilmek üzere geliştirilmiş iki yaklaşım bulunmaktadır: İlk yaklaşım çiftler terimine bir başka terim eklemektir. Bu terim verilen atomun yerel elektron yoğunluğunun fonksiyoneli şeklindedir. Bu yöntem çok-cisim etkilerini karşılayacak bazı alternatif potansiyellerin kullanılmasını gerektirmektedir. Bu tip çok-cisim potansiyellerine örnek olarak Gömülü Atom Potansiyelleri (EAM) [28,29,30], glue model potansiyelleri, soy metaller ve bcc metaller için geliştirilmiş olan Finnis-Sinclair (FS) potansiyelleri [31,32], Sutton-Chen (SC) potansiyelleri [33] sıralanabilir. İkinci yaklaşım ise çiftler potansiyelinden küme potansiyeline üç-cisimli, dört-cisimli gibi yüksek mertebeli etkileşmeleri uygun fonksiyonel formlarda ekleyerek gitmektir. Yüksek mertebeli terimlerin dahil edilmesi çiftler potansiyelinin tek başına kullanılarak elde edilecek enerji modelleme sonuçlarından daha iyi sonuç türetecektir. Atomlar-arası etkileşmelerde bağ yönelimlerinin önemli olduğu durumlarda üç-cisimli [34], dört-cisimli [35] etkileşmeleri de hesaplamalara ilave edilmektedir.

2.1.1 TiO₂ için Atomlar Arası Etkileşme Potansiyelleri

Bu çalışmada, Ti ve O iyonlarının her birinin arasındaki etkileşmelerini tarif etmek gerekmektedir. Atomik etkileşmeleri tanımlamak için model seçerken kavramsal

çekiciliğini ve hesaplama kolaylığını düşünmeliyiz. Aynı zamanda, bu potansiyel modelinin söz konusu malzemenin çeşitli polimorfik fazları arasındaki geçişlerde de güvenilir bir model olması gerektiği düşünülmelidir. Atomlar arası potansiyel polimorfların sadece kristolografik yapılarını değil aynı zamanda bir aralık boyunca çeşitli fiziksel özelliklerini tarif edebildiği sürece atomik simülasyonlarda tercih edilir. Son zamanlarda literatürde TiO₂ için çeşitli kuvvet alanları yayınlanmıştır [36,37,38,39,40,41,42,43,44,45] Colins ve arkadaşları [46] TiO₂ için dokuz kuvvet alanının detaylı değerlendirmesini yayınlamışlardır. Yayınlanan rapor hacimsel TiO₂ için klasik moleküler dinamik simülasyonların da kullanılmak üzere Matsui ve Akaogi (MA) tarafından geliştirilen [41] kuvvet alanının kullanılabilir kuvvet alanları arasında en uygun olduğunu göstermektedir. MA kuvvet alanı daha karmaşık ve hesaplamalarında dikkat isteyen değişken yük kuvvet alanıyla birlikte [45] karşılaştırılabilir sonuçlar göstermiştir. Değişken yük kuvvet potansiyeli [47] ile yoğunluğa bağlı yapısal özellikler ve MA kuvvet alanı ile hesaplanan rutil fazı için örgü enerjileri, elastik sabitler, dielektrik sabitler ve (100), (110), (001) yüzey enerjilerinin ayrıca kısıtlı deneysel veriler [48,46,49] ile karşılaştırıldıklarında TiO₂ polimorflarının ve bunlara bağlı hacimsel özelliklerinin kabul edilebilir limitler dahilinde olduğu göstermiştir. Sıcaklığa bağlı yapısal ve termodinamik özellikler [50,51] ile rutil ve anataz fazları için katılaşma (sintering) [52] hesaplamalarında MA potansiyeli kullanılarak hesaplanmıştır. Basınç altındaki amorf fazdaki TiO₂ nin yapısal geçişleri [53], 350K sıcaklığında boyuta bağlı yapısal özellikleri [54], ayrıca sıvı ve amorf yapıdaki TiO₂ nin camsı geçiş özellikleri ile termodinamiği [53,55] Hoang ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır.

Bu çalışmada, TiO₂ NP'larını modellemek için MA [41] kuvvet alanı kullanılmıştır. Bu kuvvet alanında Ti ve O iyonları arasındaki etkileşmeler,

$$U(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

şeklinde tanımlanırlar. Burada, U , r_i ve r_j konumları arasındaki etkileşme enerjisini, r bu konumlar arasındaki mesafeyi C_{ij} van der Waals, A_{ij} ise kuvvet sabitini göstermektedir.

MA kuvvet alanı [41] iyonları katı küreler olarak temsil etmektedir. Bu iyonlara ait kısmi iyonik yükler diğer parametreler ile birlikte tablo 2.1’ de gösterilmiştir.

Tablo 2.1 MA potansiyel parametreleri.

TiO ₂	A _{ij} (eV)	ρ_{ij} (Å)	C _{ij} (eV Å ⁻⁶)	q _{ij}
Ti-Ti	31120.53	0.154	5.25	+2.196
Ti-O	16957.71	0.194	12.59	
O-O	11782.88	0.234	30.22	-1.098

2.2 Moleküler Dinamik (MD) Hesaplama Yöntemleri

Genel bir ifade ile MD simülasyonu, moleküler modelleme olarak da nitelendirilebilir. Herhangi bir sistemin mikroskobik ve makroskobik özellikleri arasında bağlantı kurmayı ve deneyleri farklı yollar ile kontrol edebilmeyi sağlayan, bilgisayar destekli simülasyonlar, son yıllarda artan hesaplama gücü ve deneysel şartların oluşturulmasındaki zorluklar nedeniyle kapsamlı bir şekilde kullanılmakta ve bilimsel araştırmaların zorunlu birer parçası haline gelmektedir. Sistemlerin, simülasyona verdiği cevaplar analiz edilmesi ve var olan deneysel veriler ile karşılaştırılması ile sistemdeki etkileşimleri tanımlarken kullanılan potansiyelin geçerliliği ve metodun uygulanabilirliğini kontrol etme gücü oluşmaktadır. Ayrıca deney şartlarının zor olduğu veya hiç yapılamadığı durumlarda da deneysel olarak gözlenemeyen detaylı mikroskobik bilgileri elde etmeye, deneysel sonuçları anlamaya ve teoriler kurmaya yardımcı olmaktadır. Çeşitli simülasyon metotları arasında MD simülasyon metodu, sıvı, katı ve moleküllerin özelliklerini araştırmakta oldukça yaygın olarak kullanılan bir metottur. Örnek olarak biyokimyada protein yapılarının belirlenmesinde ve geliştirilmesinde önemli bir araç olarak hizmet vermektedir. MD fizik alanında doğrudan gözlenemeyen ince film büyümesini atom düzeyinde çalışmak için ve sentezlenmeden önce nanoyapılı sert ve yumuşak malzemelerin fiziksel özelliklerini incelemek için sıklıkla kullanılmaktadır. MD tekniğinin başarı ölçüsü hesaplama gücüne bağlıdır. Simülasyon sisteminin büyüklüğü ve simülasyon zamanı hesaplamaları makul bir sürede bitirecek şekilde seçilmelidir. Simülasyon zaman adımı hareket denklemleri ile ilişkilendirildiğinde herhangi bir sayısal hatayı önlemek için

yeterince küçük seçilmelidir. Fakat toplam simülasyon zamanı ise modellemeyi anlayabilmek için yeterince büyük seçilmelidir. Modellenen sistem bazen üç koordinat doğrultusunda sonsuz model elde etmek için çoğaltılır. Bu durum periyodik sınır koşulu olarak adlandırılır. Periyodik sınır koşulları uygulandığında simülasyon kutusundaki atomlar ile komşu kutudaki atomların görüntülerinin etkileşmesini önlemek için simülasyon kutusu yeterince büyük seçilmelidir.

Bilgisayarların daha güçlü hale geldiği günümüzde geliştirilen hassas atomlar arası potansiyeller ile birlikte daha gerçekçi ve karmaşık sistemleri modellemek mümkün olmaktadır. Bilgisayarların ortaya çıkmaya başladığı 1950'li yıllarda sıvı sistemler üzerine yapılan basit modelleme çalışmaları ile ilk adım atılmıştır. 1953'te Metropolis vd. [56] geliştirdikleri rastgele sayı üretim metodunu sıvılar için kullanarak ilk sayısal simülasyonu yapmışlardır. Bu yöntem Monte Carlo (MC) simülasyon olarak bilinmektedir. 1957'de Alder ve Wainwright [57] Newton denklemlerinin çözümüne bağlı MD simülasyonunu kullanarak katı küre sisteminin faz diyagramını belirlemişlerdir. Katı küre modelinde parçacıklar yalnızca esnek çarpışmalar ile etkileşiyorlar ve çarpışmalar arasında serbestçe (ivmesiz) hareket edebiliyorlardı.

Kristal yapıdaki 500 bakır atomundan oluşmuş sistem üzerinde Gibson vd' nin [58] yapmış olduğu simülasyon literatüre geçen ilk MD simülasyonu olmuştur. Simülasyonun ilk ve ilkel halinin detaylı atomik inceleme yapılabilmesi, Verlet [59], Andersen [60], Nose [61], Carr – Parrinello [62], Allen – Tildesly [63], Haile [64], Ercolessi [65], Frenkel – Smit [66] gibi pek çok ismin katkıları ile mümkün olabilmiştir. Doğada bulunan maddeler her zaman boşluk ve safsızlık gibi yapısal kusurlara sahiptirler. Bu tip maddeleri modellerken sistemin büyüklüğünü bazen milyon atoma kadar arttırmak gerekmektedir. Bu durum bilgisayar olanaklarımızın çok üzerinde bir kapasiteye gereksinim duymaktaydı. Fakat son 10 yılda çok güçlü paralel hesaplama programlarının iyileştirilmesi ve algoritmalarının geliştirilmesi ile artık hesaplamalarda daha büyük sistemler oluşturmak mümkün olmaktadır.

MD simülasyonunda, klasik mekanikte iyi bilinen Newton hareket denklemi takip edilmektedir. N atomdan oluşan sistemdeki her bir i atomu için \mathbf{r}_i kartezyen koordinatlarda konum ve \mathbf{p}_i momentum olmak üzere Newton hareket denklemi;

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.2a)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i \quad (2.2b)$$

şeklinde yazılabilir. Burada m_i kütle, ve \mathbf{F}_i , i atomuna etkiyen kuvvet vektörüdür. Kuvveti $U(\mathbf{r})$ gibi sistemin potansiyel enerji fonksiyonuna bağlı olarak yazmak istersek;

$$m_i \frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i = -\nabla_i U(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

şeklinde yazarız. Her hangi bir MD simülasyonunda ilk adım sistemdeki atomların konumlarını, kütlelerini, atom tiplerini, atomlar arası bağlarını tanımlamaktır. Daha sonra atomik ivmelerin yeni pozisyonlar üzerinden tümlemlenerek yeni kuvvetler türetilir. Verilen başlangıç pozisyonları ve hızları ile sistemin dinamiğinin belirlendiğini düşünebiliriz fakat bu durum zaman adımlarının tümlemlenmesi sırasında oluşan hatalardan dolayı atomların gerçek yörüngelerinden sapmaları sonucunu doğurmaktadır. Dahası, \mathbf{F}_i kuvvetleri bir potansiyel fonksiyonunun gradyanı olarak elde edilirken, parçacıkların pozisyonlarına bağlı bu potansiyeli nasıl buluruz sorusuyla karşılaşırız. Bu nedenle simülasyonun gerçekliği şartlar göz önüne alındığında potansiyele bağlıdır.

MD simülasyonlarında kuvvet atomik koordinatlara bağlı olarak potansiyel enerji fonksiyonu U 'nun negatif gradyanı ile bulunmaktadır:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i U(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) \quad (2.4)$$

Sistemi gerçekçi bir şekilde tarif edebilmek için ilk adım analitik bir potansiyel form seçmektir. Potansiyel formları simülasyon amacımıza ve elimizde işlem gücüne göre iki-cisimli veya çok-cisimli potansiyeller arasından seçilmektedir. Tipik bir potansiyel form fiziksel ve geometrik özellikler gibi birçok fonksiyonu kullanarak oluşturulur. Ayrıca seçilen potansiyel parametrelerinin tartışılan gerçek sisteme benzemesi açısından çok önemlidir. Seçilen potansiyel parametreleri uygunluğu deneyler veya ilk ilkeler (first principles) teorisiyle desteklenebilir. Belirli bir atomik konfigürasyon için üretilen bir potansiyel taşınabilirlik ilkesi diğer konfigürasyonlar içinde doğru sonuçlar verebilmelidir.

Atomlar - arası kuvvetler ve dinamik denklemler yeterince iyi tanımlandıktan sonra diğer bir kavramsal problem kendini gösterir: topluluk durumlarından yola çıkılarak makroskobik özellikler nasıl hesaplanabilir? Atomik serbestlik derecesinden başlanarak makroskobik özelliklerin hesaplanması problemi istatistik mekaniğin teorik formalizmi ile çözümü simülasyondan daha önce yapılmıştır. Fiziğin bu dalı sistemin bileşenlerinin faz uzayında mikroskobik özelliklerini, genel termodinamik yasaları çerçevesinde entropi, basınç, iç enerji gibi makroskobik özelliklere bağlar.

Verilen bir t anında sistemi oluşturan parçacıkların hız ve konumlarının seti sistemin kofigürasyonu olarak bilinir. İstatistik mekanik toplam enerji, hacim, sıcaklık gibi sabit termodinamik değişkenler ile uyumlu şartlar altında sistemin farklı kofigürasyonlarının seti olarak bilinen topluluk kavramını kullanır. Bilinen farklı topluluklar arasında bilgisayar simülasyonlarında sıklıkla kullanılanları sabit parçacık (N) sayısı, hacim (V) ve enerjiye (E) sahip mikro-kanonik (NVE) topluluğu, sabit parçacık sayısı, sabit hacim ve sabit sıcaklık (T) şartlarına sahip kanonik (NVT) topluluğu ve sabit parçacık sayısı, sabit basınç (P) ve sabit sıcaklık (T) şartlarına sahip izotermal-izobarik (NPT) topluluğudur.

Hareket denkleminde kullanılan potansiyel enerji fonksiyonlarının karmaşık doğası yüzünden hareket denkleminin analitik çözümünü bulmak oldukça zordur. Bu nedenden dolayı hareket denkleminin sayısal olarak çözülmesine ihtiyaç duyulmuştur. Bu denkleminin sayısal olarak tümlevlenmesi için bir çok algoritma geliştirilmiştir. Bu algoritmalar arasında Verlet [59], Leap-frog Verlet, Hız Verlet (Velocity Verlet) [67], Beeman [68] ve önerme-düzeltilme (predictor – corrector) [69] tümlevleme yöntemleri moleküler dinamikte en yaygın kullanılan metotlardır. Bu tezde, hareket denklemlerinin çözümü için Leap-frog Verlet, Hız Verlet algoritmaları kullanılmıştır.

Verlet Algoritması:

Büyük sistemler üzerinde yapılacak MD simülasyonlarında, konum ve hızlardaki nümerik hataların simülasyonun zaman devinimi boyunca katlanarak sonuçları etkileyecek seviyelere ulaşmaları sebebiyle, referans Euler algoritması yeterli doğruluk payından uzaklaşmaktadır. Bu tip hataları en aza indirmek için kullanılan en basit yöntem üçüncü dereceden Verlet algoritmasıdır [59]. Bu algoritmanın işleyiş prensibi,

konumun t zamanından Δt zaman adımı kadar ileride ($t+\Delta t$) ve Δt zaman adımı kadar geride ($t-\Delta t$) zamanları için

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{3!} \mathbf{f}(t)\Delta t^3 + \Upsilon(\Delta t^4) \quad (2.7)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{3!} \mathbf{f}(t)\Delta t^3 + \Upsilon(\Delta t^4) \quad (2.8)$$

Taylor serisi açmaktır. Burada $\Upsilon(\Delta t^4)$ kesim hatasıdır. Denklem (2.7) ve (2.8)' i taraf tarafa toplarsak,

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{1}{2} \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \Upsilon(\Delta t^4) \quad (2.9)$$

formunda yeni ifade bulunur. Yazılan son denklem Verlet konum algoritmasıdır. Sistemin zaman devinimine bağlı bir korelasyon fonksiyonu hesaplanmak isteniyor ise son ifadenin hızları verecek şekilde kullanılması gerekir. Fakat t anındaki hızın hesaplanması için $t+\Delta t$ anındaki konumun daha önce hesaplanması lazımdır. Hız için sonuç ifadesi bilinen iki tek noktalı sayısal türev formundan kolayca aşağıdaki gibi yazılır:

$$\mathbf{v}(t) \approx \frac{\mathbf{r}(t+\Delta t) - \mathbf{r}(t-\Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.10)$$

Leap-frog Verlet Algoritması:

Bu algortmada parçacıkların r konumlarını hesaplamak için ilk olarak $t+(\Delta t/2)$ anında hızları hesaplanır ve bu hesaplanan hızlardan $t+\Delta t$ zamanındaki konumlar elde edilir. Bu yolla, hızlar konumlardan yarım simülasyon adımı sıçrayarak ve konumlar da benzer şekilde hızlar üzerinden yarım simülasyon adımı sıçrayarak hesaplanmış olur. $t+(\Delta t/2)$ zaman adımındaki hız,

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \mathbf{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \mathbf{a}(t) \quad (2.11)$$

bağıntısından bulunur. Bulunan yeni hızlar

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\Delta t \quad (2.12)$$

ifadesinde kullanılarak yeni konumları elde edilir. Bu algoritmada t anındaki hız yarım adım ileride ve gerideki hızların aritmetik ortalaması ile,

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{2} \left[\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \mathbf{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) \right] \quad (2.13)$$

hesaplanır. . Leap – frog Verlet algoritmasının Verlet algoritmasına göre hızların açıkça hesaplanabilir olması ve bilgisayar programlamada kolaylık sağlaması gibi üstün bazı avantajları bulunmaktadır.

Hız Verlet (Velocity Verlet) algoritması:

Hız Verlet algoritmasında ise hızların hesaplanması süreci geliştirilmiştir. Bunun için bir t anında verilen hız, $t+\Delta t$ anında ivmelerin (dolayısıyla da kuvvetlerin) de hesaplanmasını gerektirir. Hız Verlet algoritmasında konum ifadesi,

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}(t)\Delta t^2 \quad (2.14)$$

bağıntısından hesaplanır. Bu yöntem $t+\Delta t$ zaman adımında ivmenin bilinmesini gerektirir. Bu nedenden dolayı, ilk önce $t+\Delta t/2$ zaman adımında hız,

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \mathbf{a}(t)\Delta t \quad (2.15)$$

sonrada $t+\Delta t$ zaman adımında parçacık üzerine etkiyen kuvvet dolayısıyla da ivme hesaplanmış olur. Son olarak da $t+\Delta t$ zaman adımındaki hız,

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{2} \mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t \quad (2.16)$$

ifadesiyle hesaplanır ve bu iki aşamanın sonunda aynı t anında konum, hız ve ivme bulunmuş olur.

Periyodik Sınır Koşulları

Bir simülasyon kutusunda zaman sınırlamasına ve hafızaya bağlı olarak örneğin büyüklüğü olabildiğince küçük seçilir. Sonsuz bir sistemde simülasyon yaparken yüzey etkilerini en aza indirmek için periyodik sınır şartları kullanılmıştır. İlgilenilen parçacıklar merkezi hücrede bulunurlar ve bu temel birim her yanından kendisinin periyodik olarak tekrar eden kopyaları ile sarılmıştır. Her bir görüntü hücresi hücre

merkezinde olduğu gibi, aynı göreceli konumlarda N tane parçacık içerir. Bir parçacık hücrenin duvarından içeriye girerse veya çıkarsa, karşı hücre duvarından da bir parçacık dışarıya çıkar veya girer. Böylece hücre içindeki parçacık sayısı sürekli olarak sabit kalır. Merkezi hücredeki parçacıklar uygun şekilde ayarlandığında (N tane parçacık sayısının ve hücrenin şeklinin seçimi) periyodik sınır koşullarının uygulanarak, fiziksel sisteme uygun mükemmel bir örgü oluşturur.

MD simülasyonunun en kritik noktalarından biri bütün moleküllerin üzerine etki eden kuvvetlerin ve özel olarak türetilen konfigürasyonlar için potansiyel enerjilerin hesaplanmasıdır. Sistem ikili etkileşimlerinin bir toplamı olarak düşünülebilir. Şöyle ki; 1 atomu başlangıç olarak seçilirse bu atomu çevreleyen i tane atomun bu atomla ikili etkileşimleri hesaplanmalıdır. O zaman 2 atomu ve takibindeki ($N-1$) atom içinde aynı işlem sürdürülür. Bu işlem çok sayıda hesaplama gerektirdiği için kısa mesafe potansiyel fonksiyonuna, uygun yaklaşımlar yapılarak toplam işlem sınırlandırılır. Bu etkileşim bölgesinin merkezinde temel simülasyon kutusuyla aynı boy ve şekle sahip 1 atomunun bulunduğunu düşünelim. Bu atom merkezleri aynı bölgede bulunan diğer bütün atomlarla etkileşecektir. Bu etkileşme diğer ($N-1$) tane atomdan en yakın olanları ile sınırlandırılmıştır. Etkileşme bölgesi temel simülasyon kutusunun sınırları doğrultusunda genişletilirse etkileşim bölgesinin kenarlarında bulunan diğer kutularda hesaba katılmış olur. Buna “minimum görüntü kuralı” denir. Minimum görüntü kuralının kullanılmasından kaynaklanan düşüşe rağmen hala hesaplamaların sayısı çoktur. Minimum görüntü kuralında, çift katkı etkileşimlerinden kaynaklanan potansiyel enerji hesaplaması $\frac{1}{2}N(N-1)$ tane terim içerir. Bu sözgelimi 1000 parçacıklı bir sistem için çok sayıda hesap anlamına gelir. Problem kesme yarıçap yaklaşımı kullanılarak çözümlenir. Kesme yarıçapı R_c kullanıldığı zaman sadece i . parçacığın etrafında toplanmış R_c yarıçaplı kürenin içindeki komşular bu parçacık üzerine etki eden kuvvete katkı sağlar.

Kesme yarıçapı $R_c < L/2$ şartını sağlamalıdır. Burada L , L_x , L_y ve L_z nin boyutlarının en küçüğü ile aynı boydadır. Kesme yarıçapı içindeki parçacıkların sayısının hesaplanmasında i . parçacıkla etkileşen her bir parçacığın simülasyon hücresi içinde bulunduğundan emin olunmalıdır. Şekil 2.3'te periyodik sınır koşulları gösterilmiştir.

2.2.1 DLPOLY Simülasyon Programı

Bu tezde TiO_2 alaşımının klasik MD simülasyon çalışmaları için Daresbury Laboratuvarında Smith ve arkadaşları [70] tarafından geliştirilen DL_POLY paket programı kullanılmıştır. Şekil 2.3’de, DLPOLY MD simülasyon programı için kullanılan girdi dosyaları ve çıktı dosyalarının listesi gösterilmektedir. Şekil 2.3’de verilen DLPOLY girdi dosyalarından CONFIG dosyası periyodik sınır şartları için bir anahtar olan birim hücrenin boyutlarını, atomik etiketleri, koordinatları, hızları ve kuvvetleri içeren bir girdi dosyasıdır. FIELD dosyası moleküler kuvvetlerin doğasını açıklayan kuvvet alan bilgilerini içerir. Bu dosyaya çalışılan sisteme ait potansiyel parametreleri girilir. DLPOLY programının altında tanımlanan potansiyeller için verilen anahtar kelimeler girilirken tanımlanmayan potansiyeller için TABLE dosyası oluşturulur. Bu tezde kullanılan MA potansiyeli DLPOLY programının altında kısa mesafe (van der Waals) bağ potansiyellerinden Buckingham potansiyelini ve uzun mesafe etkileşme potansiyeli olan Coulomb potansiyelinin birlikte kullanılması ile verilmektedir. Diğer önemli bir dosya ise CONTROL dosyasıdır. Bu dosya DLPOLY programını çalıştırmak için gerekli olan kontrol dosyalarını içerir ve direktiflerin ve anahtar kelimelerin geniş kullanımını sağlar. Burada kullanılan direktifler ve anahtar kelimeler DLPOLY programında gömülü olan veri kaydını çağırmak için kullanılır. REVOLD dosyası bir önceki işten kalan istatistik bilgileri içeren bir girdi dosyasıdır. Eğer bir önceki işten devam edilmek istenilmiyorsa o zaman bu dosyaya gerek yoktur.

DLPOLY programı HISTORY, OUTPUT, REVCON, REVIVE, RDFDAT, ZDNDAT, STATIS ve CFGMIN olmak üzere 7 tane çıktı dosyası üretmektedir. Bunlardan HISTORY dosyası sistemin her adımındaki atomik koordinatların, hızların ve kuvvetlerin dökümünü veren bir dosyadır. HISTORY dosyası formatlı ve formatsız yazılabilmektedir. Özellikle dataların grafiksel olarak analizinde oldukça önemli bir dosyadır. Çıktı dosyaları arasında OUTPUT çıktı dosyası her zaman DLPOLY programı tarafından çıktı dosyası olarak üretilmektedir. Bu dosya 7 temel başlık altında bilgi sunmaktadır. Bunlar üst bilgi; simülasyon kontrol özellikleri, kuvvet alan özellikleri, başlangıç konfigürasyonların özetleri, simülasyon süreci, istatistik verilerin özeti, son konfigürasyonların örneği ve son olarak radyal dağılım fonksiyonları olarak verilmektedir. REVCON dosyası ise yapılan işin sonucunda oluşan yeni atom düzeni gösteren bir dosyadır. Eğer DLPOLY programı başarılı olarak çalıştırılırsa her zaman

REVCON dosyası çıkar. RDFDAT dosyası radyal dağılım fonksiyonlarını veren formatlı bir dosyadır. STATIS çıktı dosyası, sistemin pek çok istatistik verisini içeren formatlı bir dosyadır.

2.2.2 NVT Kanonik Topluluğu

İstatistik mekanikte sistem T sıcaklığında sabit hacim içinde sabit parçacık sayısına sahip olacak şekilde “kapalı sistem” olarak ele alınır. Bu şekilde sistemin dış parametrelerin değişimine vereceği cevap diğer termodinamik büyüklüklerin de hesaplanmasını sağlar. Dış parametre olarak sistem sıcaklığının kontrol parametresi olduğu topluluk “*sabit NVT*” topluluğu ya da “*kanonik topluluk*” olarak bilinir.

Nosé [61,71] ve Hoover [72], faz uzayında kanonik topluluk şartlarını taşıyacak dağılım fonksiyonu veren bir yöntemi, simüle edilecek sistemi bir ısı banyosu ile bir araya getirerek bileşik sistem tanımlayarak öne sürmüştür. Alçak ve yüksek sıcaklıklardaki bu iki sistemin bir araya gelmesi ile birleşik sistemde enerji korunumunu bozulur ve simüle edilen sistemin davranışları sınırlandırılmış olur. Bu şekilde kanonik topluluk oluşturulmuş olur. Enerji korunumu “Birleşik sistem” için de geçerlidir, fakat sisteminin toplam enerjisinde küçük genlikli dalgalanmalar oluşacaktır. Yöntemin matematik formu sistemdeki parçacıkların konum ve momentumlarından ibaret olan dinamik değişkenlerine ilave hayali s koordinatı ve bu koordinata ait konjuge momentum p_s tanımlanmasına dayalıdır [73]. Eklenen ekstra serbestlik derecesi ısı banyosunu temsil etmektedir. Böylece dört sistem ortaya çıkar: gerçek $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ sistemi, sanal $(\tilde{\mathbf{r}}_i, \tilde{\mathbf{p}}_i)$ sistemi, gerçek genişletilmiş $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, s, \mathbf{p}_s)$ sistemi ve sanal genişletilmiş $(\tilde{\mathbf{r}}_i, \tilde{\mathbf{p}}_i, s, \mathbf{p}_s)$ sistemi. Nosé'nin yaklaşımı genişletilmiş sistemin Hamiltonyeninin seçilebileceği bir yolun var olduğunu göstermek ve aynı anda gerçek sistemin değişkenleri ile sanal sistemin değişkenleri arasında bağlantı kurmayı sağlar.

Sanal sistemin hamiltonyeni,

$$H = \sum_{i \rightarrow N} \frac{\tilde{p}_i^2}{2ms^2} + H_1(\tilde{\mathbf{r}}_{ij}) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \ln(s) \quad (2.17)$$

şeklinindedir. Bu ifadede g serbestlik derecelerinin sayısı, k_B Boltzmann sabiti, Q koordinat hareketi ile bağlantılı parametre ve ise gerçek $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ ve $(\tilde{\mathbf{r}}_i, \tilde{\mathbf{p}}_i)$ sanal sistemlerdeki tüm parçacıkların kanonik konum ve momentum koordinatlarıdır. Sanal koordinatlar ve zaman,

$$\mathbf{r}_i = \tilde{\mathbf{r}}_i \quad (2.17a)$$

$$\mathbf{p}_i = \frac{\tilde{\mathbf{p}}_i}{s} \quad (2.17b)$$

$$dt = \frac{\tilde{dt}}{s} \quad (2.17c)$$

olarak gerçek koordinatlar ile ifade edilebilir. Yukarıdaki ifadede H_I sanal ve gerçek sistemlerin potansiyel enerjisi olduğundan aynı ifadenin sağ tarafındaki ilk iki terim gerçek sistemin kinetik ve potansiyel enerjilerini temsil etmektedir. Son iki terim ise ekstra serbestlik derecesi dolayısıyla gelen sırasıyla kinetik ve potansiyel enerjilere karşılık gelir.

Bu hamiltonyen kullanılarak, gerçek sistemin hareket denklemleri

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.18a)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \eta\mathbf{p}_i \quad (2.18b)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{Q} \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gk_B T \quad (2.18c)$$

olarak bulunur. Burada η sürtünme katsayısıdır. Bu katsayı sabit değildir ve pozitif ve negatif değerler alabilir. Son yazılan ifadede ısı banyosunun fonksiyonelliğini kontrol eder. Bu denkleme göre toplam kinetik enerji $gk_B T/2$ den büyük olursa $d\eta/dt$ ve dolayısıyla η pozitif olacaktır. Bu sonuç ısı banyosu içindeki sürtünme azalacağı ve bu sürtünmeye karşılık gelen atom hareketinin atomların kinetik enerjileri banyonunkinden az oluncaya dek yavaşlatılacağı anlamına gelmektedir. Eğer toplam kinetik enerji $gk_B T/2$ 'den düşük olursa, $d\eta/dt$ negatif olacak ve banyo ısıtılarak atomların hareketi hızlanacaktır. Denklem (2.18c) genel olarak Nosé-Hoover termostadı olarak bilinmektedir.

2.2.3 NPT Kanonik Topluluğu

Nosé [74] sistemin sıcaklığını sabit tutmak üzere, termal ısı deposunun yerini tutacak başka bir serbestlik derecesi ekleyerek, eşsıcaklıklı-eşbasıncılı bir başka topluluk

oluşturmuştur. NPT olarak kısaca isimlendirilen bu topluluk, aslında Andersen 'in [60] NVT topluluğunun uzantısıdır. Genel işleyişi, enerjinin ısı deposundan ona değme durumunda olan sisteme doğru akması kabulüne dayalıdır.

NPT topluluğun $(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i, s, V, t')$ sanal değişkenleri ile $(\bar{q}'_i, \bar{p}'_i, s, V, t')$ gerçek değişkenler arasında koordinat ölçeklemesi ile ifade edilen

$$\mathbf{q}'_i = V^{1/3} \mathbf{q}_i \quad (2.19a)$$

$$\mathbf{p}'_i = \frac{\mathbf{p}_i}{V^{1/3}} \quad (2.19b)$$

$$t' = \int_0^t \frac{dt}{s} \quad (2.19c)$$

şeklinde ilişki bulunmaktadır. Burada “s” dış sistemin serbestlik enerjisi ve \mathbf{q}'_i bileşenleri [0,1] aralığında ölçeklenmiştir. Genişletilmiş sistemin hamiltonyeni,

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2m_i V^{2/3} s^2} + \phi \left(V^{-1/3} \mathbf{q} \right) + \frac{p_s^2}{2Q} + g k_B T \ln(s) + \frac{p_v^2}{2M} + P_{ex} V \quad (2.20)$$

şeklinindedir. Burada $p_v V$ nin eşlenik momentum, M hacim hareketi için bir kütle ve P_{ex} uygulanan dış basınçtır. Daha ayrıntılı bilgi [71] kaynağında verilmektedir.

2.3 MD ile Hesaplanan Yapısal, Termodinamik ve Dinamik Özellikler

Başarı ile tamamlanmış her simülasyon sistemin mikroskopik özelliklerini hesaplamada kullanılacak olan bazı yapısal, termodinamik ve dinamik büyüklükler hesaplanması istenilen tüm bilgilerin anlık değerlerini, parçacık konumlarının, hızlarının ve parçacığa etkiyen kuvvetlerin zamana bağlılığını da içermekte olan bu bilgi zaman korelasyon fonksiyonlarının bulunmasında kullanılabilir.

Erime Süreci:

Neredeyse yüz yıldır teorik olarak çalışılan erime süreci halen tam olarak anlaşılammıştır. Katı kristallerin nasıl ve neden eridiğini erime sıcaklığını neyin belirlediğini anlamak önemlidir. Erimenin belirlenmesi için çok sayıda kriter vardır. 1910 Lindemann [75] ve 1939 Born [76] kriterleri literatürde en fazla atıf alan iki

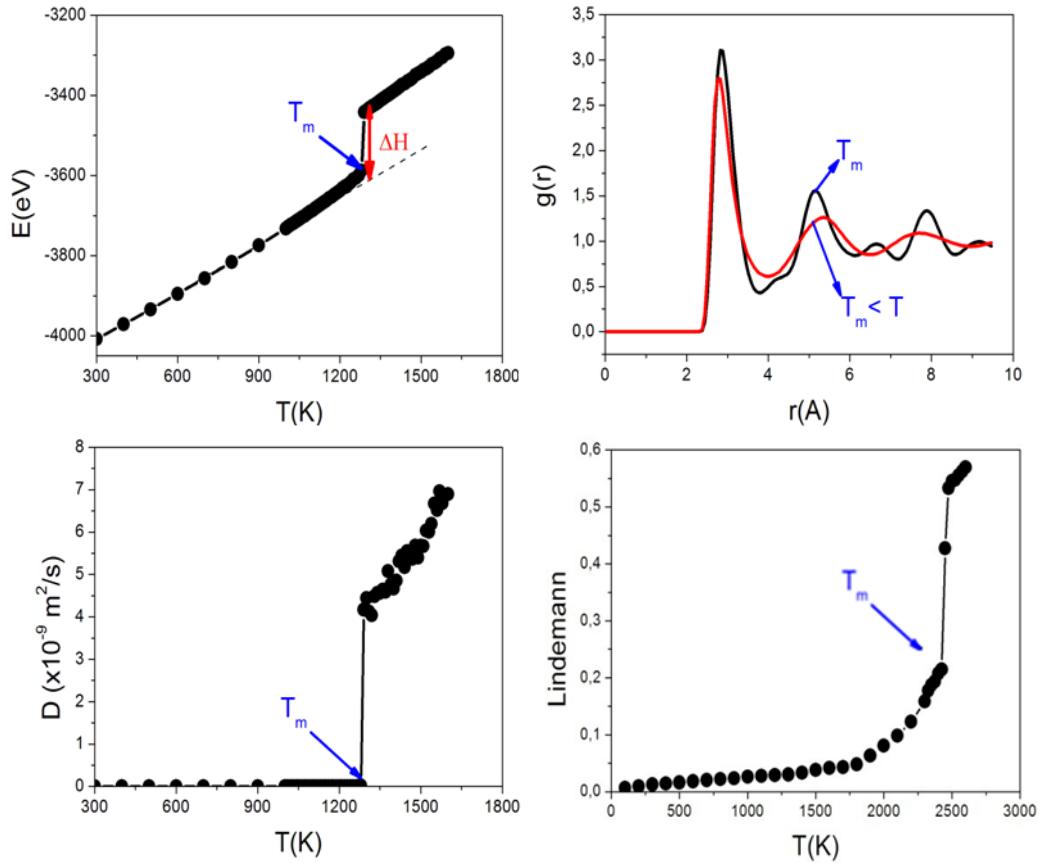
kriterdir. P basıncındaki erime sıcaklığı T_e katı Gibbs serbestlik enerjisinin ve sıvı serbestlik enerjisinin eşit olması şartı ile belirlenir.

$$G_{katı}(P, T_e) = G_{sıvı}(P, T_e) \quad (2.21)$$

$$\Delta S_e = R \ln\left(\frac{W_s}{W_k}\right) \quad (2.22)$$

Burada ΔS_e iki faz arasındaki entropi farkı, R gaz sabiti, W_s ve W_k ise herhangi bir andaki toplam enerjiyi gösteren olası tüm konfigürasyonlardır. Böylece $W_s \geq W_k$ olduğunda ΔS_e pozitif olmakta ve sıvı faz daha rastgele (düzensiz) yapıyı işaret etmektedir.

Nanoyapılı sistemlerde ise erime sıcaklığını belirleyebilmek için sisteme hacimsel sistemde olduğu gibi bir sıvı tohumunun konulmasına gerek yoktur. Çünkü nanoyapıda erimeyi tetikleyebilecek bir etken vardır. Örneğin etken nanoyapıların yüzey bölgelerindeki atomların hacim atomlarına göre daha az komşu sayılarına sahip olmaları, yüzeydeki atomların daha az bağ yapması olabilir. Böylece nanomalzemenin yüzey bölgesi sistemin tamamının erime sıcaklığından çok daha düşük sıcaklıklarda erimeye başlamaktadır ve yüzeyde başlayan bu erime nanomalzemenin tamamının erimesi için bir tetik oluşturmuş olacaktır. Bu tezde nanomalzemelerin erime noktası enerji eğrisinin katı fazdan sıvı faza geçerken gösterdiği gizli ısı emilimine karşılık gelen sıçramanın gerçekleştiği sıcaklık olarak alınmıştır. Şekil 2.4'te gösterilen enerji eğrisinde gözlenen sıçramaya karşılık gelen sıcaklığın erime noktasına karşılık geldiğini deneyebilmek için bu sıcaklık değerinde radyal dağılım fonksiyonu, kare ortalama yerdeğiştirme ve difüzyon gibi katı fazdan sıvı faza geçişin gözlenebildiği fiziksel ölçütlerin karakteristik davranışları incelenmiştir Şekil 2.4'te T_m ile gösterilen erime noktasında sırasıyla $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonunun, D difüzyonun ve Lindemann endeksinin karakteristik davranışları sistemin tamamen eriyip sıvı olduğunu göstermemekle beraber tamda ideal bir katı karakteristiği sergilememektedir. Fakat T_m sıcaklığından bir sonraki T sıcaklık değerinde ise bu fiziksel ölçütlerin tamamı sıvı karakteristiği göstermektedir. Bu durum T_m noktasında sistemin erimeye başladığı fakat tamamen erimediğini yani sistemin bu sıcaklık değerinde hem katı hem de sıvı fazı birlikte barındırdığını açıkça göstermektedir.

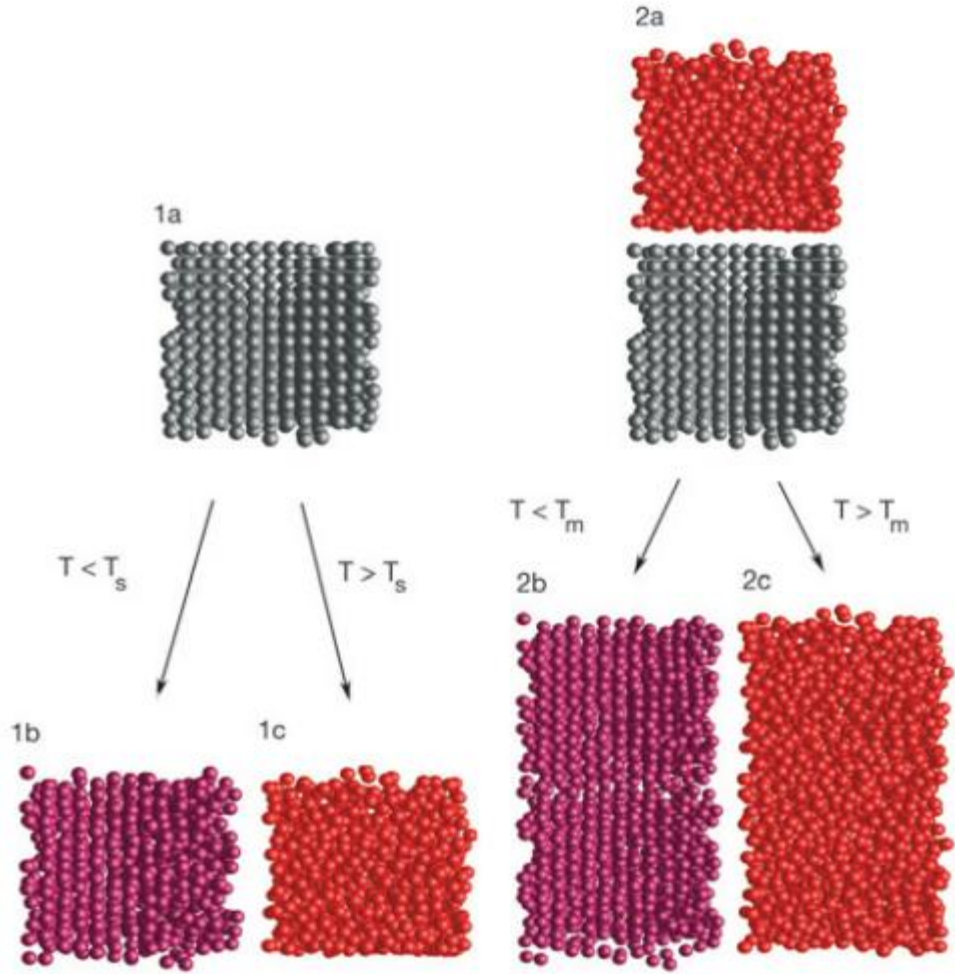


Şekil 2.4 Nanomalzemelerde erime noktasının, değişik fiziksel büyüklüklerde belirlenmesi.

İki Fazlı (Katı-Sıvı) Erime Süreci:

Erime süreci homojen ve heterojen olmak üzere iki alt kategoriye bölünebilir. Örgü konumlarının yer değiştirmesi sonucu tüm katının aynı anda eridiği homojen erime ve atomların yüzey bölgesinde yayıldığı erimenin yüzeyde başladığı heterojen erime [77]. Eğer periyodik sınır koşulları kullanılırsa yüzey etkileri gözlenmez. Bu durumda, atomların yer değiştirmesini tetikleyecek kadar yüksek bir sıcaklık homojen erime ile sonuçlanacaktır. Ancak, aşırı ısınma noktası sıcaklığını bulmak gerçek erime sıcaklığı T_m 'yi bulmak kadar önemlidir. Eğer katının içine birkaç tane sıvı atom içeren bir tohum atılırsa sıvı konfigürasyon büyümeye başlar. Belonoshko ve çalışma arkadaşları [78] T_m ve süper ısınma limiti T_s arasındaki ilişkiyi $T_s/T_m=1+\ln(2/3)$ yani %23 lük bir fark ile ifade etmişlerdir. Şekil 2.5'te 864 atomlu bir sistem mükemmel merkez yüzlü kübik yapıdan oluşturulup sıvılaştırılmak üzere ısıtılmıştır. Daha sonra aynı yapı soğutulurak ısıtılan yapı ile birleştirilmiştir. Eğer simülasyon T_m sıcaklığından

daha yüksek bir sıcaklıkta gerçekleştirilirse sıvı yapı katı yapıya galip gelip sistem sıvılaşmaya başlar. Fakat $T < T_m$ olduğunda simülasyon süresince tüm sistem katılaşmaya başlar. Bu şekilde sıcaklık aralığı daraltılarak periyodik sınır koşullarının kullanıldığı sistemlerde dahi T_m hassas olarak belirlenebilir.



Şekil 2.5 İki fazlı erime süreci 1a) katı fazdaki fcc kristali, 1b) $T < T_s$, 1c) $T > T_s$. 2a) katı ve sıvı fazın üst üste konulması, simülasyon sonucunda 2b) $T < T_m$, 2c) $T > T_m$

Lindemann Erime Kriteri:

Hacimsel sistemlerin erimesini açıklayan ilk teori Lindemann [75] tarafından sunulmuştur. Bu teoride Lindemann atomların titreşimlerini bir kriter olarak kullanmıştır. Hacimsel sistemin sıcaklığı arttıkça termal titreşimlerde artar bunun sonucu olarak atomlar en yakın komşularının alanlarını da işgal etmeye başlarlar. Lindemann'a göre bu durum (karışıklık, bozulma) ortalama karekök titreşimlerinin genliğinin en yakın komşu uzaklığının onda birini aştığında oluşan durum erime olarak tanımlanabilir.

Lindeman endeksi;

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle_t - \langle r_{ij} \rangle_t^2}}{\langle r_{ij} \rangle_t} \quad (2.23)$$

şeklindedir. Burada r_{ij} , i ve j atomları arasındaki uzaklığı, N atom sayısı, $\langle \rangle$ ise zaman ortalamasını göstermektedir.

Özgül Isı:

Özgül ısı sıvıların termodinamik ve dinamik davranışlarını anlamada önemli rol oynar. Özellikle aşırı soğutulmuş sıvılar olmak üzere MD simülasyonlarında çokça incelenmektedir. Simüle edilen sistem saf metal veya ikili ve üçlü alaşımları içerebilir. Genel olarak özgül ısının hesaplanmasında iki metot kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi enerji dalgalanmalarının istatistiksel ortalamasıdır [63]. Özgül ısının ifadesi simülasyonda kullanılan topluluğa bağlıdır. NVT kanonik topluluğunda sabit hacimli özgül ısı

$$C_V = \frac{N}{k_B T} \langle \delta E^2 \rangle \quad (2.24)$$

bağıntısı ile tanımlanır. Burada $\langle \delta E^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$, N sistemdeki atomların sayısıdır.

NVE mikrokanonik toplulukta ise $\langle \delta E^2 \rangle = 0$ ' dir. Bu durumda dikkate alınması gereken E_k kinetik enerji veya E_u potansiyel enerji dalgalanmalarıdır. Bu durumda özgül ısı

$$C_V = \frac{3k_B}{2} \left(1 - \frac{2N \langle \delta E_k^2 \rangle}{3(k_B T)^2} \right)^{-1} \quad (2.26)$$

olarak tanımlanabilir

Bu metot gaz gibi geniş hacimli simülasyon sistemleri ve basit etkileşmeler gerektirmektedir. İkinci metot ise termodinamik bir fonksiyonun türevidir. Sabit basınçtaki özgül ısı

$$C_p = \left(\frac{dH(T)}{dT} \right)_p \quad (2.27)$$

şeklinde entalpinin diferansiyeli olarak yazılır. Burada entalpi $H(T)=E+PV$ MD simülasyonlarında kolayca hesaplanır. Bu metot MD simülasyonlarında özgül ısıyı hesaplamada en çok tercih edilenidir.

Radyal Dağılım Fonksiyonu:

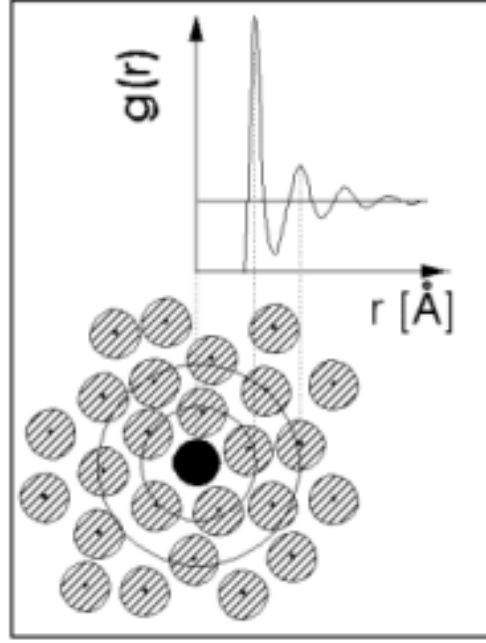
Maddelerin fazları büyük ölçüde atomlarının uzayda sıralanışı ve birbirleri arasındaki korelasyonlar ile belirlenebilir. Kristal yapıları katıların atomları uzayda periyodik olarak dizilmiştir. Böyle bir katının herhangi bir atomu radyal doğrultularda periyodik uzaklıklı komşulara sahiptir. Referans noktası olarak seçilen bir atomdan r kadar uzakta ve Δr kalınlığında küresel bir hacim elemanı içindeki parçacık sayısı $n(r)$ (koordinasyon sayısı) ile gösterilmek üzere $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonu (RDF) $g(r)$ yoğunluk – yoğunluk korelasyon fonksiyonu olarak

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \rangle \quad (2.28)$$

şeklinde tanımlanır. Burada N sistemdeki toplam atom sayısı ve V toplam hacimdir. Uygulamada komşu dağılımı histogramından

$$g(r) = \frac{V}{N} \frac{n(r)}{4/3\pi((r+\Delta r)^3 - r^3)} \approx \frac{V}{N} \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (2.29)$$

olarak hesaplanır. Burada $n(r)$, r ile $r+\Delta r$ aralığındaki küresel kabuk içindeki atom sayısıdır. Böyle bir hesaplama yönteminin geometrik gösterimi Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6 En yakın komşu atomlar ve radyal dağılım fonksiyonu arasındaki bağlantı. Bu şekil kaynak [79].den alınmıştır.

Sonuçların nötron kırınımı deneyleri ile karşılaştırılması için toplam (ortalama) çiftler dağılım fonksiyonu ikili alaşımdaki kısmi dağılım fonksiyonları alaşımın mol kesri ve saf elementlerin nötron saçılma uzunlukları b_i cinsinden

$$g(r) = \frac{1}{\langle b \rangle^2} (c_i^2 b_i g_{ii}(r) + c_j^2 b_j g_{jj}(r) + 2c_i c_j b_i b_j g_{ij}(r)) \quad (2.30)$$

bağıntısı ile hesaplanmaktadır. Bu ifadede $\langle b \rangle = c_i b_i + c_j b_j$ olarak verilmektedir ve c_i, c_j alaşımı oluşturan bileşenlerin konsantrasyon oranlarıdır.

Difüzyon:

Difüzyon atomların kinetik enerjilerine bağlı, rastgele hareketi olarak tanımlanabilir. Difüzyon maddenin bütün hallerinde farklı hızda ve özellikte görülebilir. Dolayısıyla difüzyon bir maddenin katı ve sıvı fazını ayırt etmesini sağlayan önemli bir ölçüttür. Katı ve sıvı arasındaki difüzyona bakıldığında fark açıkça görülebilir. Katılarda difüzyon sadece örgü kusurları ve boşluklar söz konusu iken mevcuttur. Fakat sıvılarda ise her atom sürekli konumlarını değiştirerek difüzyona sebep olurlar. Difüzyon

korozyon, faz ayırma, kristal büyütme gibi bazı işlemlerde önemli rol oynar. Sıvılarda atomların hareketi basit değildir. Atomlar bir doğru boyunca hareket etmezler. Çünkü hareket ederlerken birbirlerine çarparlar. Bu çarpışmalar moleküllerin rastgele hareket etmelerine sebep olur. Malzemelerin bağ enerjisi ve kuvvet sabiti gibi birçok özellikleri atomların difüzyon büyüklüğünü doğrudan etkileyen parametrelerdir.

MD simülasyonlarında difüzyon katsayısı simülasyon çalışması süresince oluşturulan ve içerisinde atomik iz bilgisini barındıran konum ve hızlardan elde edilebilir. Difüzyon katsayısının parçacığın t zamanı boyunca aldığı yol ile bağlantılı olması beklenir. Bu, büyük t değerleri için kare ortalama yerdeğiştirme ile doğrusal bağlı olduğunu göstermektedir. Difüzyon katsayısı kare ortalama yerdeğiştirmenin bir fonksiyonu olarak

$$D = \frac{1}{6t} \lim \langle r^2(t) \rangle$$

(2.31)

denklemleri ile verilen Einstein bağıntısından [63] hesaplanabilir.

BÖLÜM 3

HACİMSEL (BULK) TiO₂

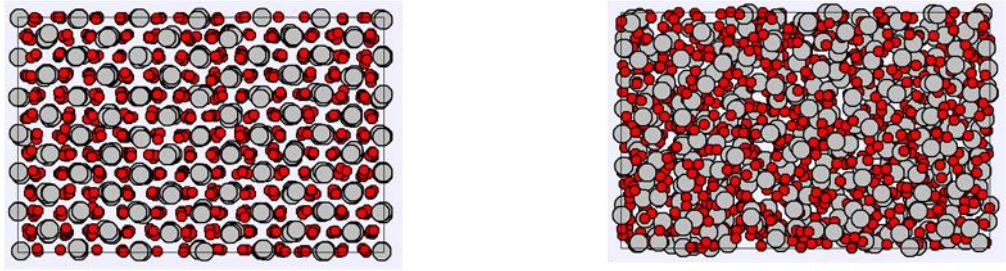
Bu bölümde hacimsel (bulk) TiO₂ ile ilgili sonuçlar verilmektedir.

3.1 TiO₂ Simülasyon Yöntemi

Bu tezde anataz ve rutil fazlarındaki hacimsel TiO₂ için iki tür MD simülasyonu uygulanmıştır. Birinci simülasyon yöntemi şu şekildedir. Birim hücrede 12 atom olan anataz titanya periyodik sınır koşulları kullanılarak 5×5×5 şeklinde çoğaltılmış ve 1500 atomdan oluşan bir hacimsel yapı elde edilmiştir. Birim hücrede 6 atom olan rutil içinde aynı yöntem uygulanarak 1296 atomdan oluşan bir hacimsel yapı oluşturulmuştur. Oluşturulan yapılar sistemlerin denge durum özelliklerinden örgü parametresini hesaplamak için 0K sıcaklığında NVT MD kullanılarak ve sıcaklığı kontrol etmek için Evans termostatu kullanılarak çalıştırılıp dengeye getirilmiştir. İkinci yöntemde ise sistemin termal, yapısal ve dinamik özelliklerini hesaplamak için NPT MD simülasyonu, basıncı ve sıcaklığını kontrol etmek için Berendsen termostat ve barostatu kullanılarak yapılmıştır. NPT MD simülasyonunda ısıtma işlemine başlamadan önce oluşturulan sistemler 300K oda sıcaklığına kadar ısıtılmış ve 0K sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Bu işlemde sonra her sıcaklık değerinde 1fs zaman aralıklı 70000 simülasyon adımı boyunca dengeye getirme işlemine tabi tutulmuş ve istatistik ortalamaları hesaplamak için 30000 simülasyon adımı ile toplamda 100000 simülasyon adımı kullanılmıştır. Hız Verlet algoritması kullanılarak 0K'den 4500'e kadar 100K sıcaklık artışı ile simüle edilen her fazın toplam simülasyon zamanı yaklaşık 3.2 ns'dir. Bu yöntem ile elde edilen erime sıcaklıklarının deneysel değerlere kabul edilebilir limitlerin üstünde olması nedeniyle aşağıdaki simülasyon yöntemi uygulanmıştır.

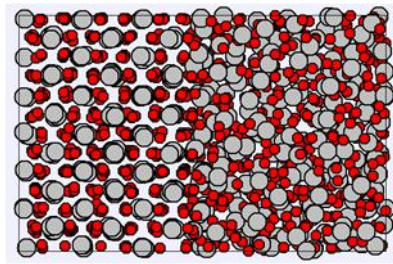
İkili faz simülasyon prosedürü:

İkili faz simülasyonu yüksek erime sıcaklığı gösteren durumlarda kullanılan bir simülasyon tekniğidir. Bu teknikte simülasyon kutusunda hem katı hem de sıvı faz birlikte bulunmaktadır. Bu işlemi gerçekleştirmek için ısıtılan ve soğutulan sistemin aynı sıcaklık değerindeki konfigürasyonlarından yararlanılmaktadır. Isıtma işleminden seçilen ve katı özellik gösteren konfigürasyon ile soğutma işleminden seçilen ve sıvı özellik gösteren konfigürasyon örnekleri hacimsel rutil için Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Rutil yapısındaki katı (soldaki) ve sıvı (sağdaki) fazlardaki simülasyon kutusu görüntüleri

Şekil 3.1’de gösterilen konfigürasyonlar kullanılarak Şekil 3.2’de gösterilen hem katı hem de sıvı fazı aynı simülasyon kutusu içine yerleştirilmiştir.



Şekil 3.2 Rutil yapısındaki katı ve sıvı fazın aynı simülasyon kutusunda birleştirilmesi.

Oluşturulan yeni konfigürasyonlar kullanılarak aynı sıcaklıkta simülasyon tekrarlanır. Simülasyon sonucu iki durum oluşmaktadır. Eğer şekil 3.3’de gösterildiği gibi sıvı atomlar katılaşmışsa sistem seçilen sıcaklıkta erimemiş demektir. Bu durumda sıcaklık seçimimizi yükselterek yolumuza devam ederiz. Diğer sonuç ise şekil 3.3’de gösterildiği gibi katı-sıvı fazda başlayan simülasyonun sonucunda atomların düzenlerini kaybedip sıvı duruma geçmiş olmalarıdır. Bu işlem değişik sıcaklıklarda tekrarlanarak sıcaklık aralığı daraltılarak erime sıcaklığı belirlenmeye çalışılır Bu durumda istenilen erime sıcaklığı bulunmuş olur.



Şekil 3.3 Simülasyon sonunda elde edilen rutil yapısındaki katı faz (solda) ve sıvı faz (sağda).

Bu tezde erime sıcaklığı yukarıdaki paragrafta özetlenen şekilde NVT MD simülasyonu, Evans sıcaklık algoritması ve 1 fs zaman adımı aralıklı 50000 adımı istatistiksel ortalama bilgilerini toplamak için kullanılan 500000 adım için gerçekleştirilmiştir. Zamandan tasarruf etmek için düşük sıcaklıklardan yukarı doğru gidilirken yüksek sıcaklıklardan da aşağıya doğru gidilerek erime sıcaklığı daha hızlı bulunmuştur. Erime noktasına yaklaşıldığında $\Delta T=25K$ olarak uygulanmıştır.

3.2 Sonuçlar ve Tartışma

Hacimsel titanya için NVT simülasyonu ve Birch-Murnaghan denklemi ile elde edilen, bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıştırılması halinde onun hacminde oluşacak değişime karşı gösterdiği direnci tanımlayan (başka bir deyişle bir deformasyon oluşturmak için gerekli enerjinin bir ölçüsü olan) hacimsel sıkıştırma

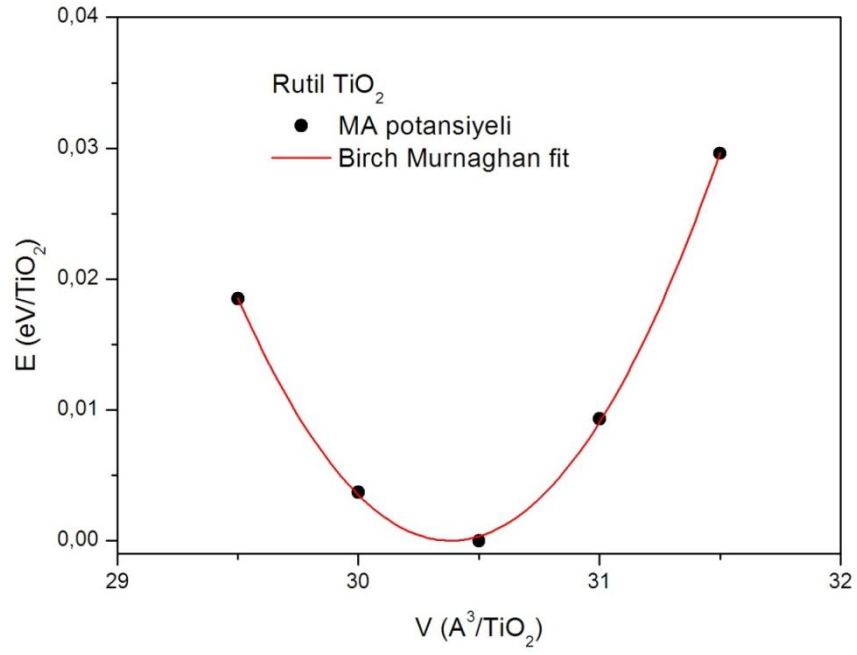
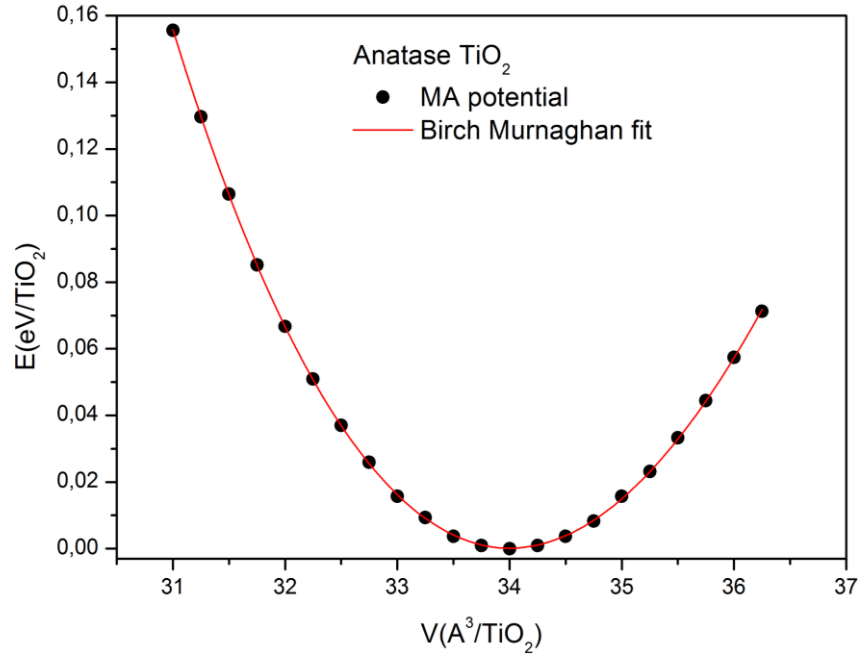
modülü ve örgü sabitleri tablo 3.1’de özetlenmiştir. Toplam enerjinin hacme göre değişimini gösteren eğriler ise şekil 3.4’ de verilmiştir.

Tablo 3.1 Anataz ve Rutil yapıları için örgü parametreleri ve hacimsel sıkıştırma modülü.

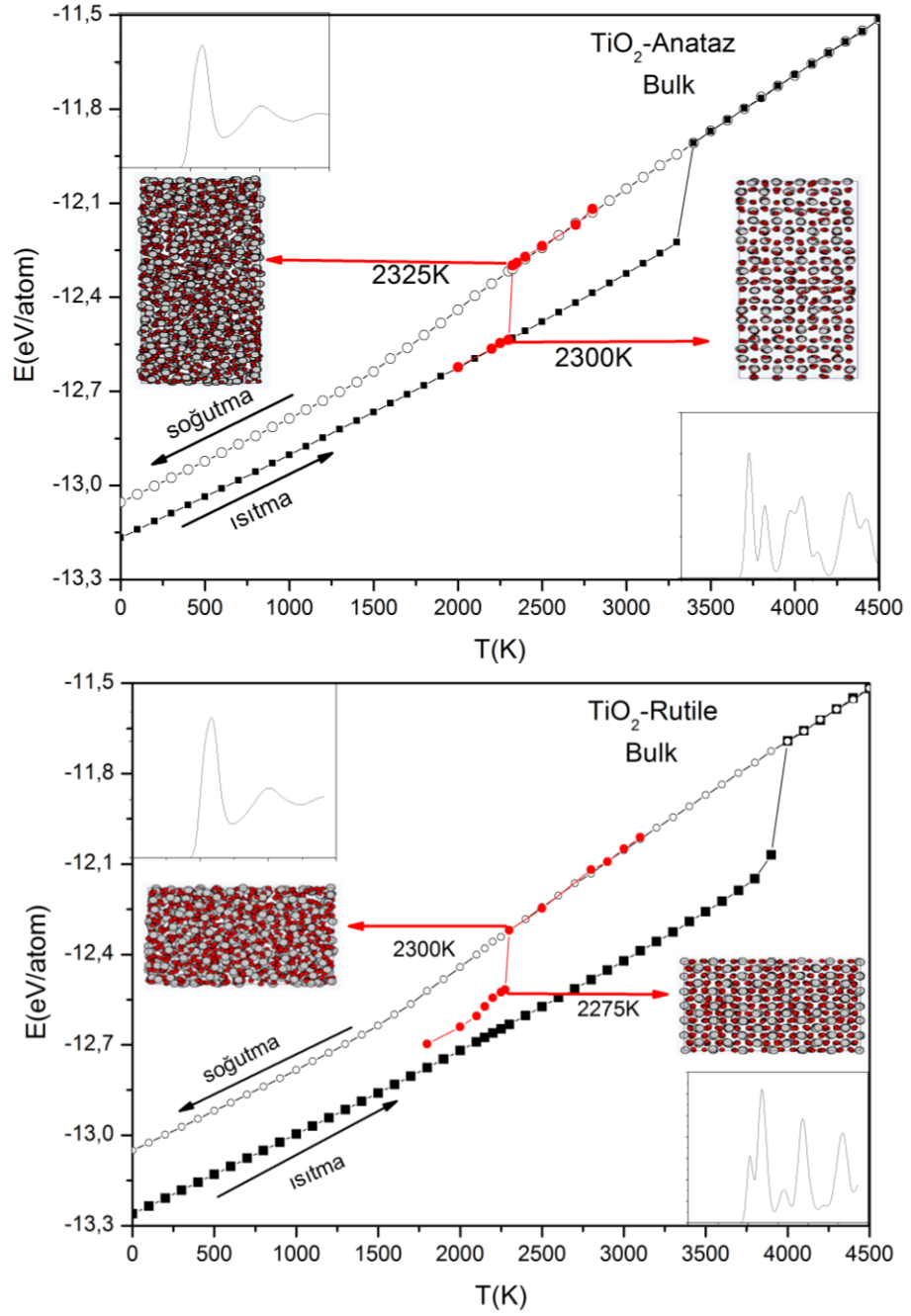
	Anataz				Rutil			
	a(A ⁰)	c(A ⁰)	V(A ³)	B(GPa)	a(A ⁰)	c(A ⁰)	V(A ³)	B(GPa)
Deneysel [80]-	3.7848	9.5124	136.26	178 [81]	4.5937	2.9587	62.434	210 [82]
MA [10]	3.7707	9.5698	136.06	166	4.4933	3.0087	60.744	237
Hesaplanan	3.7700	9.5860	136.24	168	4.5000	3.0000	60.750	232

Şekil 3.4’de verilen Matsui-Akaogi potansiyeli kullanılarak MD simülasyonundan elde edilen sonuçlarla, Birch-Murnaghan denkleminde uydurularak bulunan sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

Erime sıcaklığını belirlemedeki yollardan en temel olanı toplam enerjinin sıcaklıkla değişimini incelemektir. Enerji eğrisinin davranışı sistemin katı fazdan sıvı faza geçtiği sıcaklık hakkında temel bilgiyi sunmaktadır. Bunu göz önünde bulundurarak anataz ve rutil titanya için ikili faz MD simülasyonu şekil 3.5’ de verilmiştir.



Şekil 3.4 Anataz ve Rutil yapıların birim hücre başına enerji - hacim eğrileri.

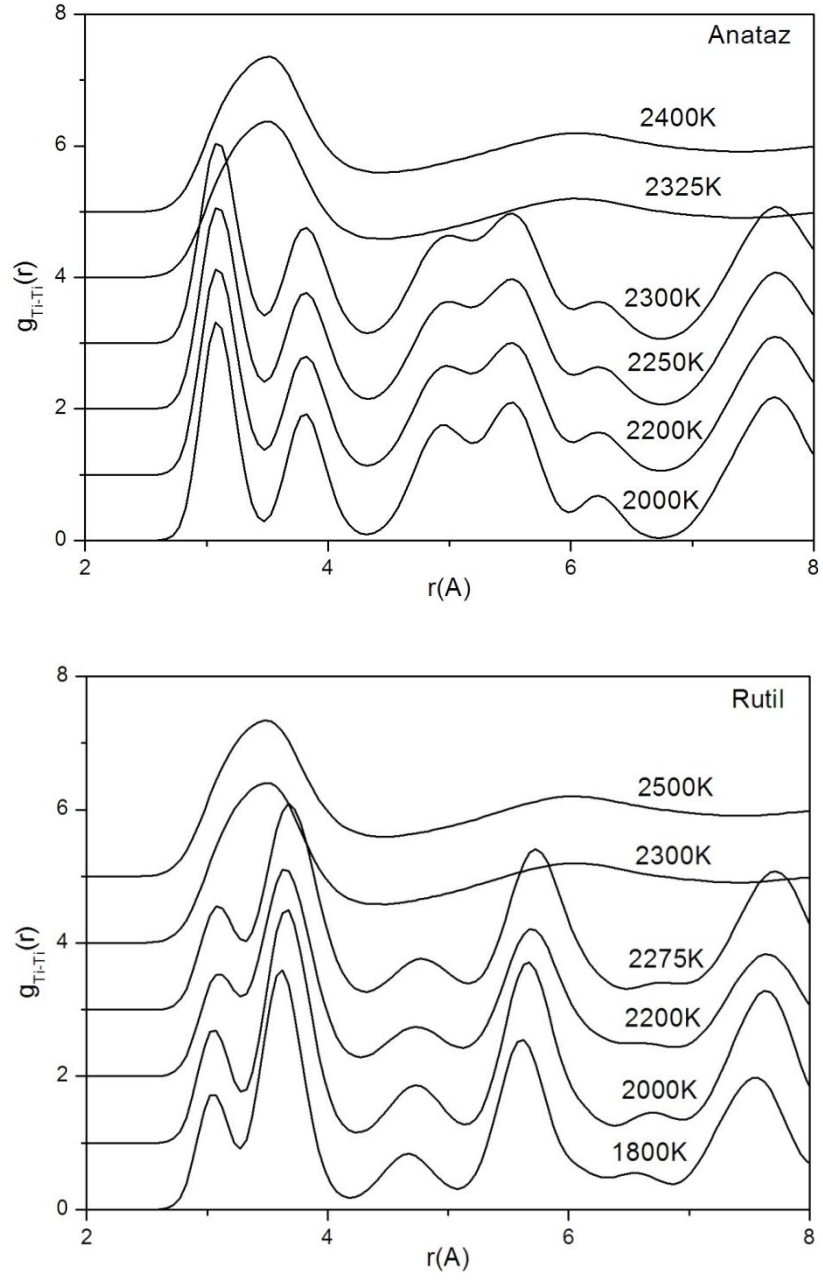


Şekil 3.5 Anataz ve rutil yapılarına ait kalorik eğriler. İç grafikler verilen sıcaklık değerlerindeki $g(r)$ fonksiyonlarıdır.

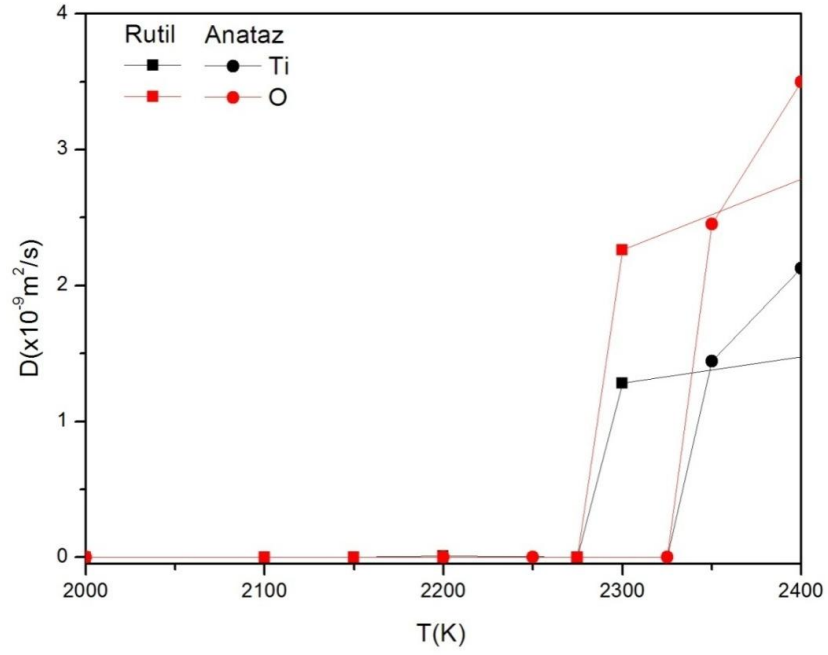
Şekil 3.5’den görüldüğü gibi her bir hacimsel sistem için enerjinin yaklaşık doğrusal arttığı görülmektedir. Enerjideki artma sıcaklığın artmasıyla dolayısıyla kinetik enerjinin artmasının bir sonucudur. İkili faz kullanılmadığında hem anataz hemde rutil için erime sıcaklığı çok yüksek olarak görülmektedir. Katı-sıvı fazın birlikte kullanılması sonucu elde edilen erime noktasında sistem var olan iyonik bağlarını yitirip sıvı duruma geçmekte ve bu durum enerji artışındaki ani sıçrama ile kendini göstermektedir. Enerji artışlarının gözlemlendiği sıcaklıkların simülasyon görüntüleri ve çiftler dağılım fonksiyonları da şekil 3.5’de iç grafikler olarak gösterilmiştir. Anataz ve rutil titanya için literatürdeki erime sıcaklığı 2100K civarında bulunmuştur [83]. İkili faz simülasyonu sonucunda anataz için sistem 2300K’de katı 2325K’de sıvıdır. Bu durum rutil için 2275K’de katı 2300K’de sıvı şeklindedir.

Katı fazdan sıvı faza geçiş yapan sistemlerin diğer bir kontrol yöntemi de sıvı yapısal özelliklerinin incelenmesidir. Bunun içinde en iyi yöntem olarak çiftler dağılım fonksiyon eğrilerinin incelenmesi gerekmektedir. Şekil 3.6 da her iki faz içinde elde edilen $g(r)$ çiftler dağılım fonksiyonları T_i - T_i için çeşitli sıcaklıklarda üst üste çizilerek gösterilmiştir.

Şekil 3.6’ danda görüldüğü üzere T_i - T_i çiftler dağılım fonksiyonu erimenin bir kanıtı olarak sunulabilir. Anataz fazındaki ilk tepe yani ilk komşu uzaklığı yaklaşık 3Å civarındadır. İlk tepedeki yüksekliğin azalması sistemin kristal özelliğini kaybetmeye başladığının bir kanıtı olarak gösterilebilir. Ayrıca tepenin yerinin de sağa doğru kayması sıcaklığın artmasıyla daha fazla kinetik enerji kazanmış olan atomların birbirinden uzaklaşarak sistemin sıvı olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.6 Hacimsel anataz ve rutil yapıları için değişik sıcaklıklarda Ti-Ti çiftler dağılım fonksiyonları.



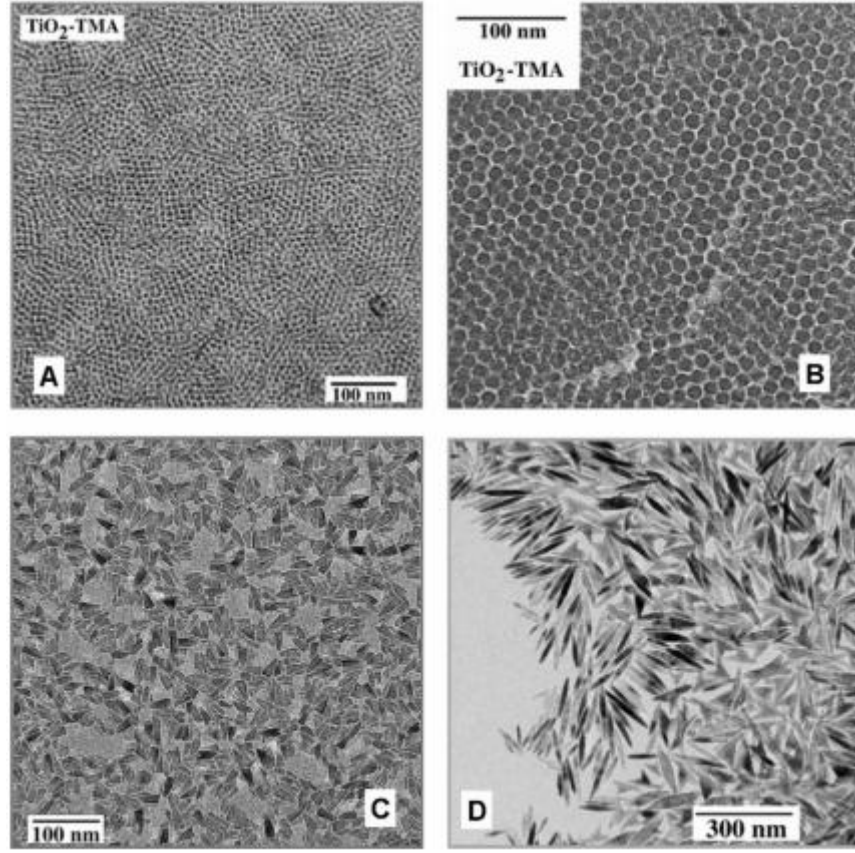
Şekil 3.7 Hacimsel anataz ve rutil yapılarına ait difüzyon eğrilerinin sıcaklıkla değişimi.

Difüzyon faz değişimini gösteren fiziksel niceliklerden birisidir. Katıların difüzyon sabitleri genellikle 10^{-12} m²/s mertebesinde olurken, sıvıların difüzyon sabitleri 10^{-9} m²/s mertebesinde olmaktadır [84]. Şekil 3.7 de hacimsel TiO₂ için anataz ve rutil fazlarındaki difüzyon eğrileri gösterilmiştir. Her iki TiO₂ polimorfik yapısında da oksijen atomlarının yarıçaplarının, Ti atomlarının yarıçaplarından daha küçük olması nedeniyle oksijen atomları daha hızlı yayılmakta ve difüzyon sabitleri daha büyük çıkmaktadır.

BÖLÜM 4

TiO₂ NANOPARÇACIKLARI

Titanyum dioksit (TiO₂) kararlı, ucuz, hem insanlık hemde çevre için güvenli olduğundan fotokataliz ideal bir yarı iletken olarak kabul edilir. TiO₂ ile yapılan deneyler büyük ölçüde bu yönde olmaktadır. Birçok araştırma titanyanın NP iken fotokatalitik olarak hacimsel halinden daha etkili olduğunu ispatlamıştır [85]. 1964'te Kato [86] TiO₂ çözeltilerinde tetralin'in fotokatalitik oksidasyonu ile ilgili çalışmayı yayınlamışlardır. Fakat fotokataliz hakkındaki en önemli keşif ilk olarak Fujishima ve Honda [87] tarafından 1972 yılında tanımlanan "Honda – Fujishima" etkisidir. Matsunaga [88] 1985'te bazı bakterileri titanyanın fotokatalitik aktivitesini kullanarak yok etmiştir. Hemen ardından 1986 da Fujishima [89] kanserli tümör hücrelerini benzer bir metod ile yok etmiş ve tıp alanında titanyanın fotokataliz etkileri ile büyük yenilikler sağlamıştır. Nano boyuttaki TiO₂ parçacıklar içeren ve görünür ışık altında aktif olan organikler ile kaplanarak elde edilen güneş pili 1991'de O'Regan ve Gratzel [90] tarafından rapor edilmiştir. Wang ve arkadaşları [91] sis oluşumunu engelleyen ve kendini temizleme özelliğine sahip yüksek nem alıcı TiO₂ yüzeylerini geliştirmeyi başarmışlardır. Watson [92] sol – jel tekniğini manyetik parçacıkları TiO₂ ile kaplamak için kullanmış ve dış manyetik alan uygulayarak bazı foto reaktörleri ayırmak için bir yol bulmuştur. Sol – jel tekniği kullanılarak elde edilen TiO₂ taramalı elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri Şekil 4.1'de örnek olarak gösterilmiştir [93] . 2004 te Sonawane ve arkadaşları [94] Fe katılmış TiO₂ filmlerinin güneş ışığı altında daha verimli olduklarını rapor etmiştir.



Şekil 4.1 Sol – gel tekniği kullanılarak elde edilen TiO₂ nanoparçacıklarının TEM görüntüleri. Bu şekil kaynak [91] alınarak kullanılmıştır.

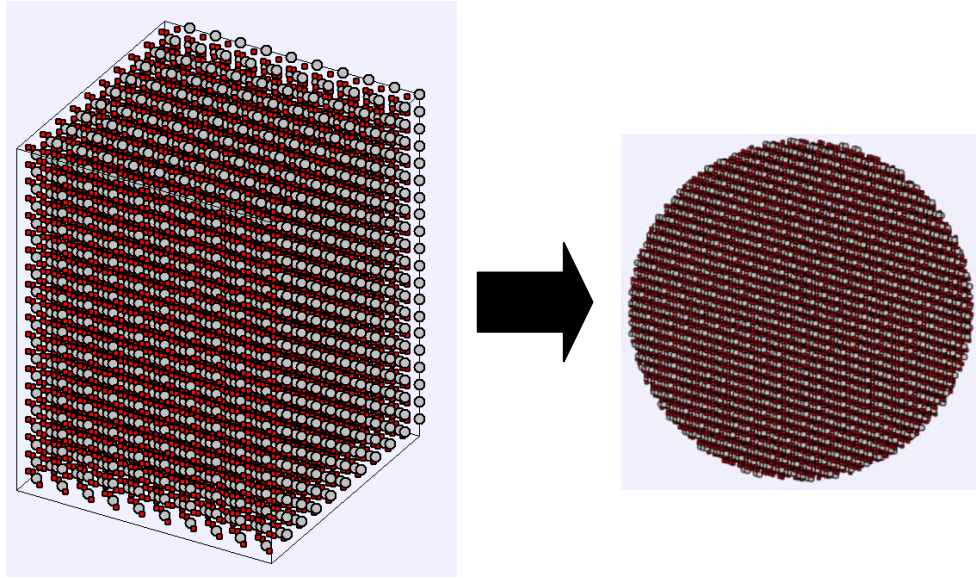
Işığa duyarlılığından dolayı deneysel olarak çok fazla çalışılan titanyanın moleküler dinamik simülasyon metodu ile de çalışmaları mevcuttur. Pavlin [95] rutil titanyanın yüzey özelliklerini ve örgü dinamiğini değişken yük potansiyeli kullanarak oda sıcaklığında TiO₂ katmanları oluşturarak MD simülasyonu ile çalışmış ve en dıştaki üç katmandaki atomik yüklerin diğer katmanlardan farklı olduğunu, ortalama kare yer değiştirme genliklerinin ise yüzeyde orta katmanlara göre %50 daha geniş olduklarını sonucuna varmıştır. Hoang TiO₂'nin amorf ve sıvı yapısal özellikleri hakkında bir dizi çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında TiO₂'yi yüksek sıcaklıklardan soğutarak modellemişlerdir. Amorf ve sıvı yapıların çeşitli yapısal özelliklerini inceleyerek düşük sıcaklıklarda sistemin gevşemesiyle oktahedral bağların kenarlarda oluştuğunu gözlemişlerdir [53]. 3 nm den büyük çaptaki

TiO₂ NPLarının, hacimsel sistemde olduğu gibi düzensiz oktahedral bağlara sahip olduğunu ve küme yapısının belirlenmesinde yüzey enerjisinin oynadığı rolün tekrar gözden geçirilmesi gerektiği sonucuna ulaşmışlardır [54]. Basınç altında çalıştıkları bir sistemde ise TiO₂ NP düşük yoğunluklu amorfıtan yüksek yoğunluklu amorfıya geçiş yaptıklarını gözlemlemişlerdir [96]. Küresel sıvı TiO₂ NPLarın camsı geçiş ve termodinamik özellikleri 3500K sıcaklığında düzgün olmayan pentahedral bağlar yaptıkları halde amorf NPLarın oktahedral bağlara sahip olduğu gözlenmiştir. Erimiş durumdan camsı duruma gidildiğinde çekirdek bölgesindeki atomlar artmakta, kabuk bölgesindeki atomlar azalmaktadır [52]. Bu durumda çekirdek ve kabuk bölgesindeki düzenleri farklı olan NPLarın, camsı geçiş sıcaklığı da parçacık çapına ters orantı ile bağlıdır. Yani parçacık çapı arttıkça camsı geçiş sıcaklığı azalmaktadır [55]. Rutil ve anataz gibi farklı yapıların sinterlenme reaksiyonunun sonucundaki yapı rutil olmasına rağmen anataz ve amorf yapının sinterleme reaksiyonu sonucunda oluşan son yapı brokit olmaktadır [21]. Zhang vd. Ters Monte Carlo (RMC) [97] yöntemini kullanarak elde ettikleri veriler ile deneysel X-ışını emilim spektroskopisi (XAS) verilerini karşılaştırmış ve düzensiz amorf kabuklara sahip anataza benzeyen kristal çekirdekli TiO₂ parçacıklarının oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Fe₂O₃, Al₂O₃ ve SiO₂ üzerine yerleştirilen TiO₂ ince filmlerinin büyüme mekanizması MD simülasyonu kullanılarak Baguer [98] tarafından araştırılmış ve üç alttaş üzerinde de güçlü arayüz bölgelerinde amorf ve polykristal fazlarında TiO₂ ye rastlanmıştır. Kaur vd. farklı ısıtma ve soğutma oranları kullanılarak oluşturulan 3nm çapındaki TiO₂'yi kullanarak hazırladıkları örnekler ile yaptığı MD simülasyon çalışmalarında 315K de hesaplanan ortalama korelasyon fonksiyonları, koordinasyon sayıları, bağ uzunlukları ve bağ açıları deneysel veriler ile uyumlu çıkmıştır [99].

4.1 TiO₂ Nanoparçacık Simülasyon Yöntemi

4.1.1 Tek Fazlı TiO₂ Nanoparçacık Simülasyon Yöntemi

MD simülasyonunda ilk adım çalıştırılacak numunenin hazırlanması işlemidir. Nanoparçacık MD örnekleri aşağıda hacimsel kristal yapıları verilen sistemden bir dizi işlem uygulanarak hazırlanmıştır. 0D boyutlu küresel NP yapı şekil 4.2’ de gösterildiği gibi büyük bir kristal bloktan D çaplı küre geometrisinde kesilerek oluşturulmuştur. Oluşturulan küresel NPlarda TiO₂ yapısını bozmamak ve yük denge koşulunu sağlamak için zaman zaman yüzeyden oksijen veya titanyum atomları çıkarılmıştır.



Şekil 4.2 MD simülasyonları için küresel nanoparçacıklarının oluşturulmasının gösterimi

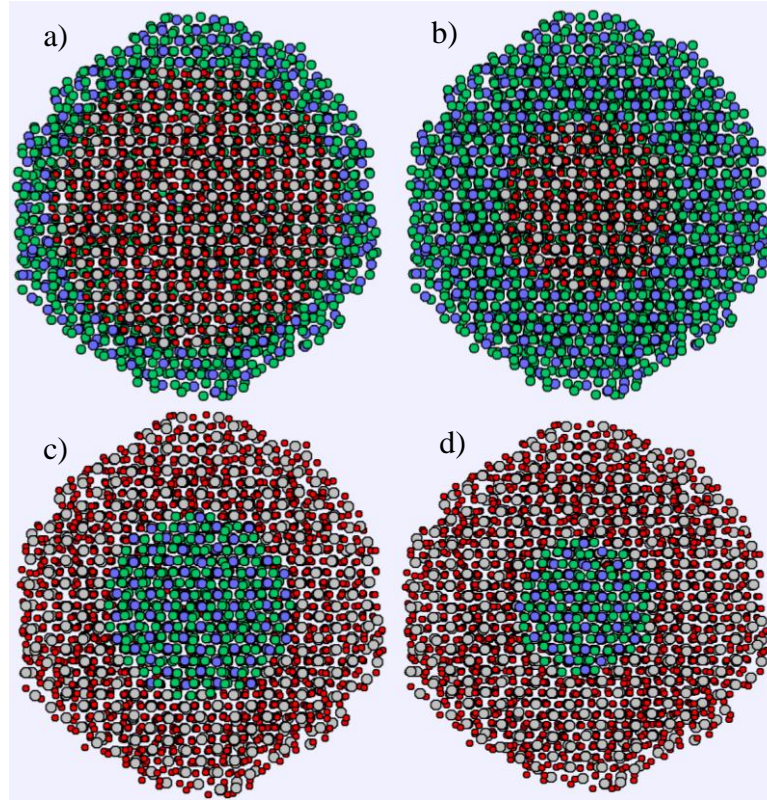
Bu tezde çalışılan NPlar moleküler dinamik simülasyonunda sabit atom sayısı, sabit hacim ve sabit sıcaklık (NVT) kanonik topluluğu kullanılmıştır. NP için MD simülasyon kutusuna üç yönde de periyodik sınır şartı uygulanmamış ve vakum ortamı oluşması sağlanmıştır. Coulomb potansiyeli ile sistemdeki tüm etkileşmeleri hesaba katabilmek için yarıçap kesme mesafesi oluşturulan parçacığın yarı çapının on katı olarak alınmıştır. Yapılarının her biri ilk olarak 300K sıcaklığa kadar ısıtılmıştır ve 0K sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Bu işlemden sonra her sıcaklık değerinde 1 fs zaman aralıklı 70000

simülasyon adımı boyunca dengeye getirme sürecine tabi tutulmuş ve istatistik ortalamalar dengeye getirme sürecinden sonraki 30000 simülasyon adımında alınmıştır. Her bir sıcaklıktaki toplam simülasyon adımı 70000 dengeye getirme ve 30000 de istatistik ortalamalar olmak üzere 100000 adımdır. Sıcaklık artışları erime noktası civarına kadar 100K olarak alınmıştır. Erime noktasına yaklaştıkça sıcaklık artışına 25K le devam edilir. Hareket denkleminin tümlevlenmesi için Hız Verlet algoritması ve sıcaklığı kontrol etmek için ise NVT Berendsen termostadı kullanılmıştır.

4.1.2 İki fazlı TiO₂ Nanoparçacık Simülasyon Yöntemi

İki fazlı hem katı hemde sıvı fazın aynı ortamda bulunması anlamına gelmektedir. Bu durumu küresel nanoparçacıklar da *i) katı çekirdek – ince sıvı kabuk* *ii) katı çekirdek – kalın sıvı kabuk* *iii) sıvı çekirdek – kalın katı kabuk* *iv) sıvı çekirdek – katı kabuk* şeklinde 5nm küresel rutil nanoparçacığı üzerinde dört farklı yapıda oluşturulmuştur. Yapılar, ısıtma ve soğutma süreçlerinden geçtikten sonra 1900K, 2300K, 2500K ve 2600K sıcaklık değerindeki konfigürasyonları yardımıyla bölüm 3.1’de anlatılan yöntemle uygun olarak oluşturulmuştur. Oluşturulan çekirdek çapı ve kabuk kalınlıkları *i)* 4nm çapında katı çekirdek ve 0.5nm kalınlığında sıvı kabuk, *ii)* 2.5nm çapında katı çekirdek ve 1.25nm kalınlığında sıvı kabuk *iii)* 1.5nm çapında sıvı çekirdek ve 1.75nm kalınlığında katı kabuk *iv)* 2.5nm çapında sıvı çekirdek ve 1.25nm kalınlığında katı kabuk şeklindedir. Oluşturulan yapılar şekil 4.3’te görülmektedir.

Oluşturulan yeni konfigürasyonlar kullanılarak aynı sıcaklıkta tek fazlı NP olduğu gibi 1 fs zaman aralıklı 70000 simülasyon adımı boyunca dengeye getirme sürecine tabi tutulmuş ve istatistik ortalamalar dengeye getirme sürecinden sonraki 30000 simülasyon adımında alınmıştır. Her bir sıcaklıktaki toplam simülasyon adımı 70000 dengeye getirme ve 30000 de istatistik ortalamalar olmak üzere 100000 adımdır. Hareket denkleminin tümlevlenmesi için Hız Verlet algoritması ve sıcaklığı kontrol etmek için ise NVT Berendsen termostadı kullanılmıştır.



Şekil 4.3 İki fazlı NP için x-y düzlemindeki simülasyon öncesi görüntüleri a) katı çekirdek – ince sıvı kabuk b) katı çekirdek – kalın sıvı kabuk c) sıvı çekirdek – katı kabuk d) sıvı çekirdek – kalın katı kabuk

4.2 Sonuçlar

4.2.1 TiO₂ Nanoparçacıklarının Yapıları

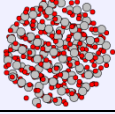
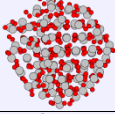
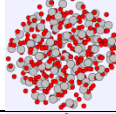
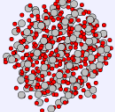
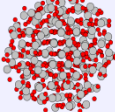
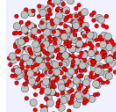
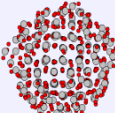
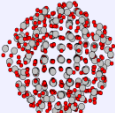
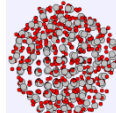
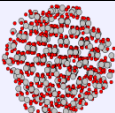
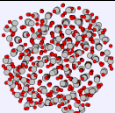
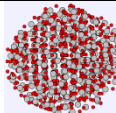
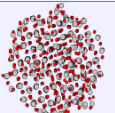
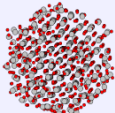
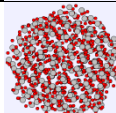
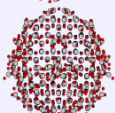
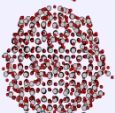
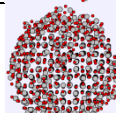
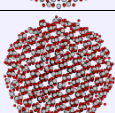
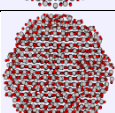
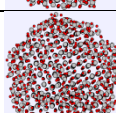
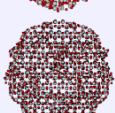
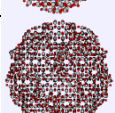
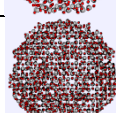
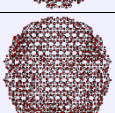
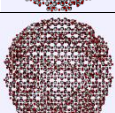
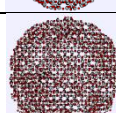
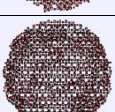
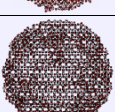

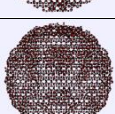
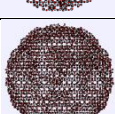
Moleküler dinamik yöntemi kullanılarak hazırlanan bu tezde anataz ve rutile poliformik yapılarındaki TiO₂ küresel NPları çeşitli çaplarda, erime davranışı, yapısal ve dinamik özellikleri Matsui – Akaogi atomlar arası etkileşme potansiyeli kullanılarak incelenmiştir. NP çapının erime sürecine olan etkilerini araştırabilmek için farklı çaplara sahip NP çalışılmıştır.

Bölüm 4.2.1’de verilen yöntem ile kararlı rutil ve anataz yapılarındaki hacimsel titanya malzemesinden kesilerek oluşturulmuş değişik çaplardaki NPların simülasyon başlangıcındaki kararlı yapıları farklı MD simülasyon süreçleri uygulanarak belirlenmiştir. Bu amaçla kesilen tüm NPlar 0K sıcaklığında optimizasyon sürecinden geçirilmiş MD

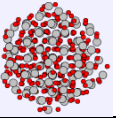
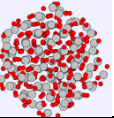
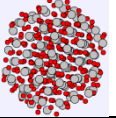
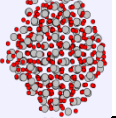
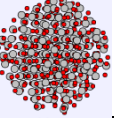
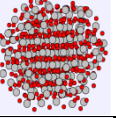
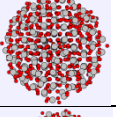
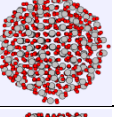
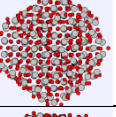
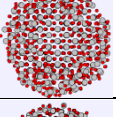
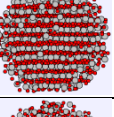
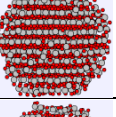
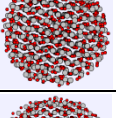
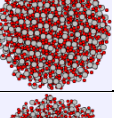
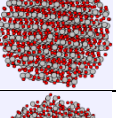
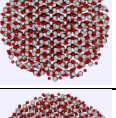
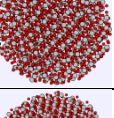
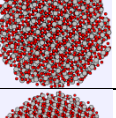
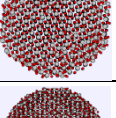
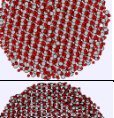
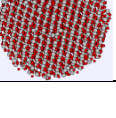
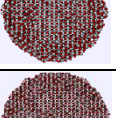
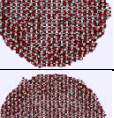
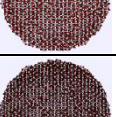
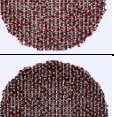
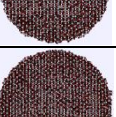
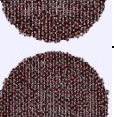
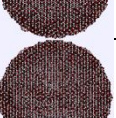
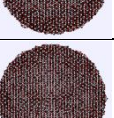

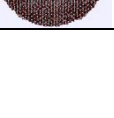
simülasyonu sonucunda 0K sıcaklığındaki yapı ve molekül başına enerjileri belirlenmiştir. Ayrıca bazı NPlar 0K-300K sıcaklık aralığında 100K sıcaklık artışı ile ısıtılıp aynı oranla soğutarak 0K sıcaklığına indirilmesini tanımlayan MD simülasyon sürecinden geçirilmişlerdir. Bu süreç sonrasındaki yapı ve molekül başına enerji değerleri de belirlenmiştir. 0K optimizasyonu ve 300K den soğutma süreci ile karşılaştırmak için sistemin 1500K ya kadar ısıtıldıktan sonra bu sıcaklıktan 0K sıcaklığına soğutulmasını içeren bir başka MD simülasyon süreci uygulanmıştır. Farklı ısıtma ve soğutma MD simülasyon süreçleri uygulanarak 0K sıcaklığına indirilen NPların yapı, enerji ve koordinasyon sayıları hesaplanarak birbirleri ile karşılaştırılmışlardır.

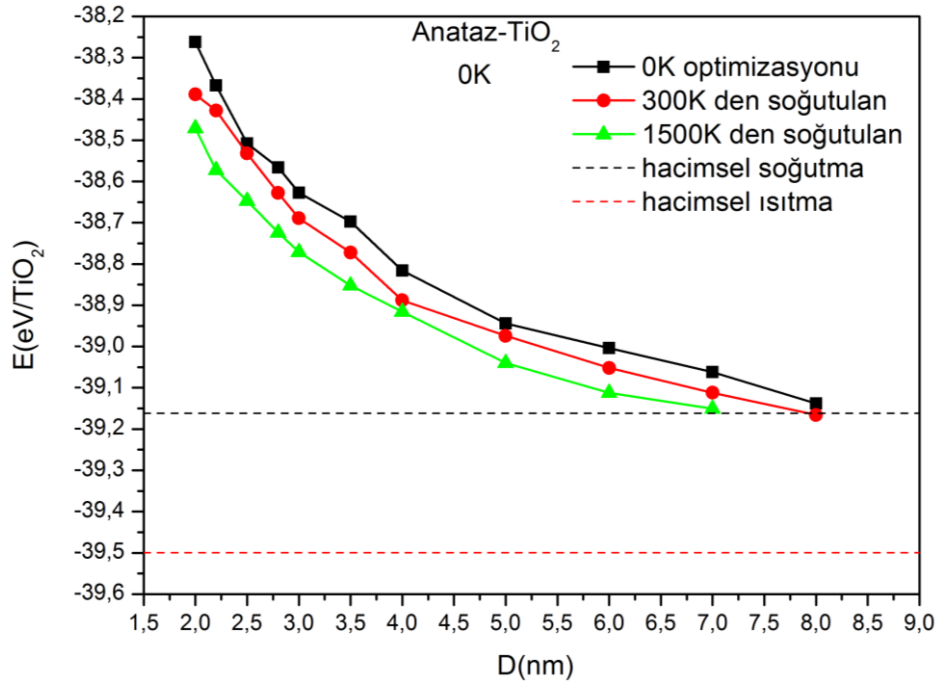
Tüm bu kararlı NP yapılarını belirlemek için yapılan çalışma sonuçları rutil ve anataz NPları için sırası ile tablo 4.1 ve tablo 4.2 de 0K daki yapı ve enerjileri ile birlikte verilmiştir. Tablo 4.1 ve 4.2 de verilen anataz ve rutil titanya NPlarının 0K daki enerjileri karşılaştırıldığında NP çapı arttıkça 300K den soğutulan ve 1500K dan soğutularak elde edilen 0K enerjileri arasındaki farkın azaldığı dikkati çekmektedir. Bu tablolarda anataz 2 – 7nm çaplı NPlar için ve rutil 2-4nm çaplı NPlar için 300K den soğutulan ve 1500K dan soğutularak 0K sıcaklığına getirilme süreci sonrasındaki molekül başına enerji oranlarının yaklaşık ~1 olması sebebi ile rutil yapıdaki çapı 4nm den büyük parçacıklar için 1500K dan soğutularak 0K sıcaklığına getirilme sürecine ihtiyaç duyulmamıştır. Bu nedenle Tablo 4.2’de çapı 4nm den büyük NPlar için 1500K dan soğutulan NPlar için enerji değerleri verilmemiştir. Sözü edilen durum; çalışılan anataz ve rutil NP’nın 0K enerjilerinin parçacık çapına göre değişimlerinin verildiği Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 ‘de görülmektedir.

Tablo 4.1 Farklı çaptaki anataz titanya NP için 0K'deki kararlı NP yapıları ve enerjileri.

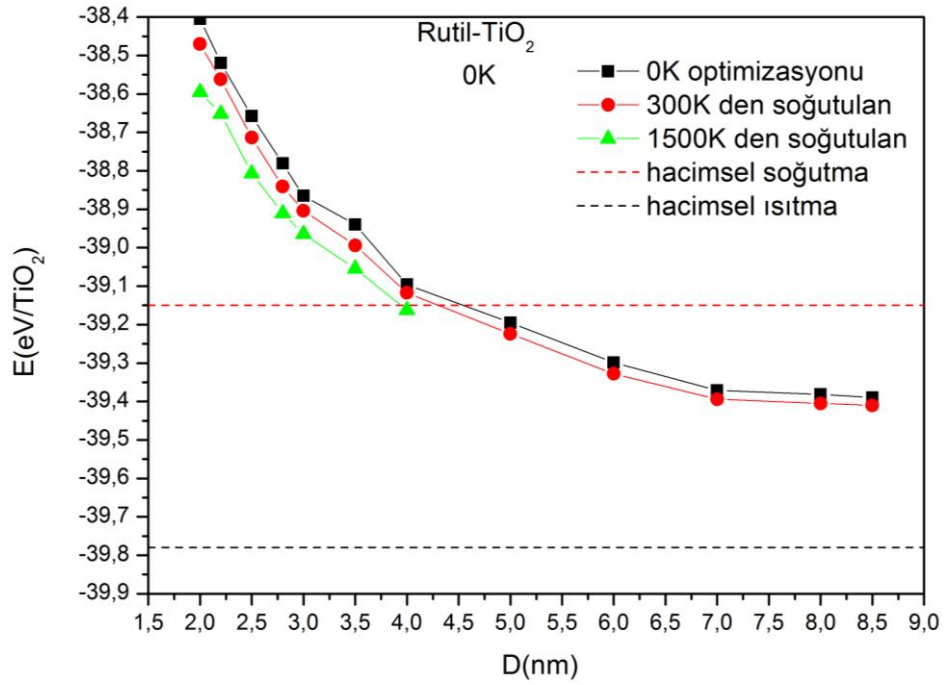
D(nm)	0K optimizasyonu		300K'den soğutma		1500K'den soğutma	
	Görüntü	Enerji (eV/TiO ₂)	Görüntü	Enerji (eV/TiO ₂)	Görüntü	Enerji (eV/TiO ₂)
2		-38.262		-38.389		-38.471
2.2		-38.367		-38.428		-38.572
2.5		-38.508		-38.532		-38.647
2.8		-38.566		-38.628		-38.724
3		-38.627		-38.689		-38.771
3.5		-38.697		-38.772		-38.852
4		-38.816		-38.888		-38.916
5		-38.944		-38.974		-39.040
6		-39.004		-39.052		-39.112
7		-39.062		-39.112		-39.151
8		-39.138		-39.166	-	-

Tablo 4.2 Farklı çaptaki rutil titanya NP için 0K deki kararlı NP yapıları ve enerjileri.

D(nm)	0K optimizasyonu		300K'den soğutma		1500K'den soğutma	
	Görüntü	Enerji (eV/TiO ₂)	Görüntü	Enerji (eV/TiO ₂)	Görüntü	Enerji (eV/TiO ₂)
2		-38.405		-38.470		-38.595
2.2		-38.519		-38.562		-38.652
2.5		-38.658		-38.715		-38.813
2.8		-38.781		-38.841		-38.910
3		-38.865		-38.904		-38.964
3.5		-38.940		-38.994		-39.054
4		-39.096		-39.117		-39.162
5		-39.195		-39.224	-	-
6		-39.299		-39.328	-	-
7		-39.371		-39.394	-	-
8		-39.381		-39.405	-	-
8.5		-39.390		-39.410	-	-



Şekil 4.4 Anataz titanya NPlarının OK enerjilerinin parçacık çapına göre değişimi

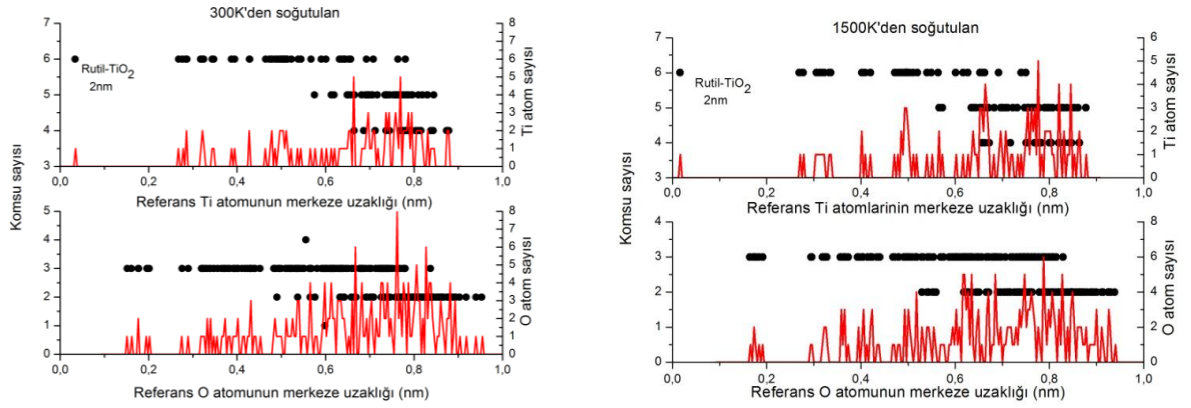


Şekil 4.5 Rutil titanya NPlarının OK enerjilerinin parçacık çapına göre değişimi

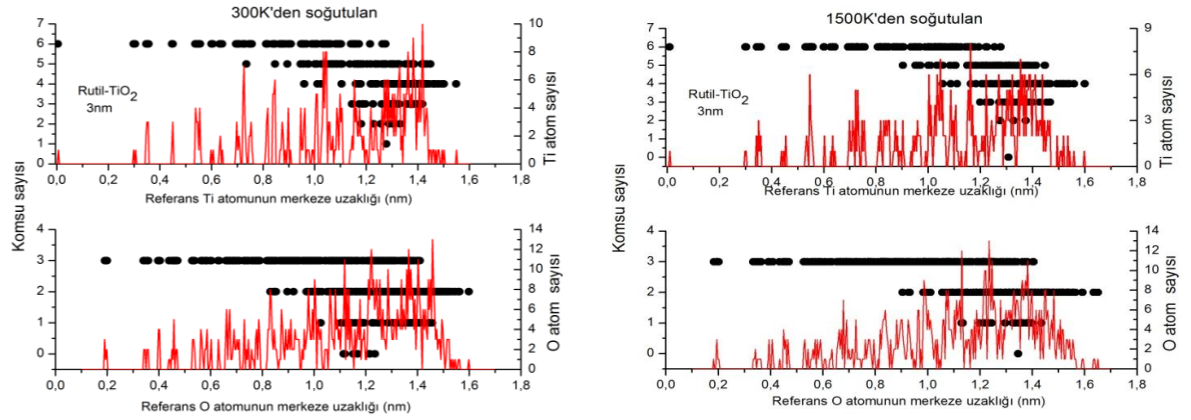
Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'den hem anataz hemde rutil yapısındaki Np in 0K enerjilerinin de boyuta bağlı değiştiği; parçacık çapının artışı ile birlikte 0K daki kararlı yapıların enerjilerinin de arttığı gözlenmektedir. Her iki fazdaki NPların 300K den soğutulan MD simülasyon sonucundaki 0K enerjilerin diğer yöntemlerle elde edilen 0K enerjilerinden daha büyük olduğu ve aradaki bu farkın NPların çaplarındaki artış ile azaldığı gözlenmektedir. Ayrıca her iki fazın 4nm den büyük NPları için 0K enerjileri NPların çapı attıkça birbirlerine yaklaşarak aynı değerleri verecek şekilde boyuta bağlı değişmektedirler.

Çapı 5nmden küçük NPlar için 1500K sıcaklığından 0K sıcaklığına uygulanan soğutma işlemi sonucunda hesaplanan komşu sayıları rutil NPları için 300K den soğutma sonucunda hesaplanan komşu sayıları ve NPların yarıçap grafikleri sırasıyla şekil 4.6 – 4.8'e kadar verilmiştir. En küçük çaplı NP olan şekil 4.6'da verilen rutil NP ele alındığında yüzey bölgesine yaklaşıldıkça hem titanyum hem de oksijen atomlarının komşu sayılarının 300K den soğutulan ve 1500K den soğutulan sistemler için azaldığı ayrıca oksijen atomlarının yüzeye titanyum atomlarından daha yakın olduğu görülmektedir. Şekil 4.7 ve 4.8'e bakıldığında aynı davranışın kendini gösterdiği görülmektedir. Ayrıca 2nm çapına sahip olan rutil NPda hem titanyum hemde oksijen atomlarının başlangıçtaki çapın dışına çıkmadığı soğutma işlemleri sonucunda NP daha da küçüldüğü görülmüştür. 3nm ve 4nm çapına sahip NPlar için ise durum tam tersine dönmüştür ve atomlar başlangıçtaki çap değerinin dışına çıkmışlar ve NP genişlemiştir.

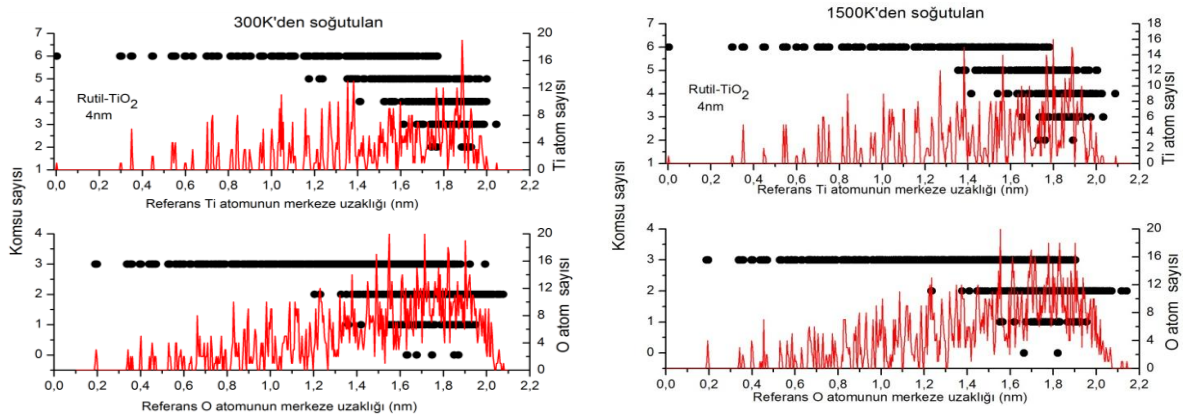
Şekil 4.9 ve 4.10 da anataz ve rutil NPların 0K ve 300K sıcaklığında ortalama koordinasyon sayısının parçacık çapıyla değişimi verilmiştir. Ortalama koordinasyon sayısı hem anataz hemde rutil NPlarda parçacık çapının artmasıyla artmakta, Ti-O ortalama koordinasyon sayısı hacimsel koordinasyon sayısı olan altı değerine yaklaşırken O-Ti ortalama koordinasyon sayısı üç değerine yaklaşmaktadır. Fakat rutil yapıdaki NP görülen salınımlar çap 4nm değerine ulaştıkça ortadan kalkarken daha kararlı yapıdaki anataz NPda bu durum 2.5nm den sonra ortadan kaybolmaktadır. Bu durum 0K ve 300K sıcaklıklarındaki hem Ti-O hemde O-Ti ortalama koordinasyonlarda görülmektedir.



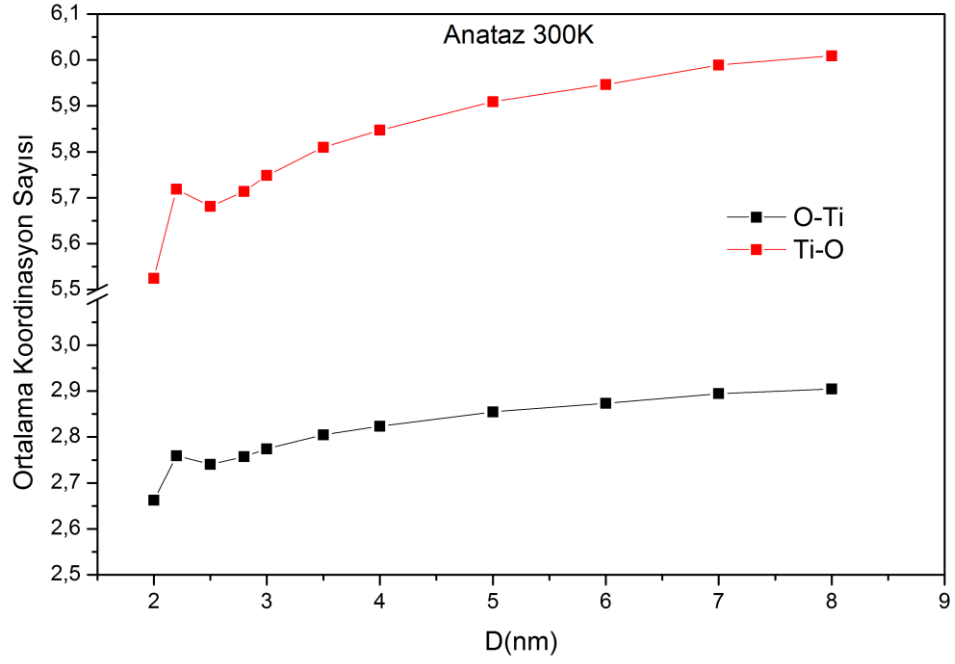
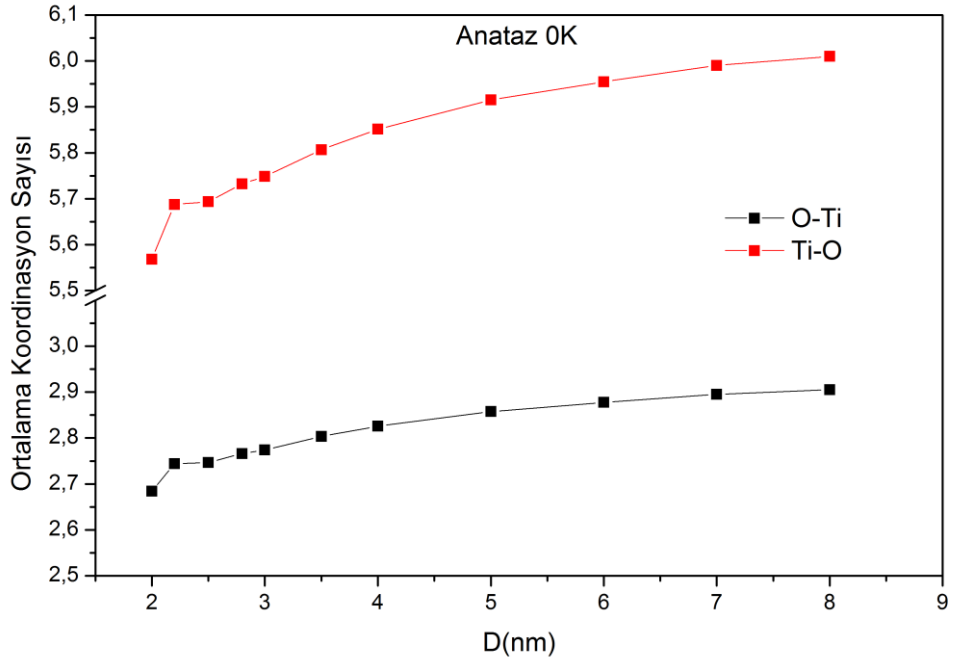
Şekil 4.6 D=2nm çaplı rutil titanya NPLarının 0K sıcaklığındaki komşu sayıları.



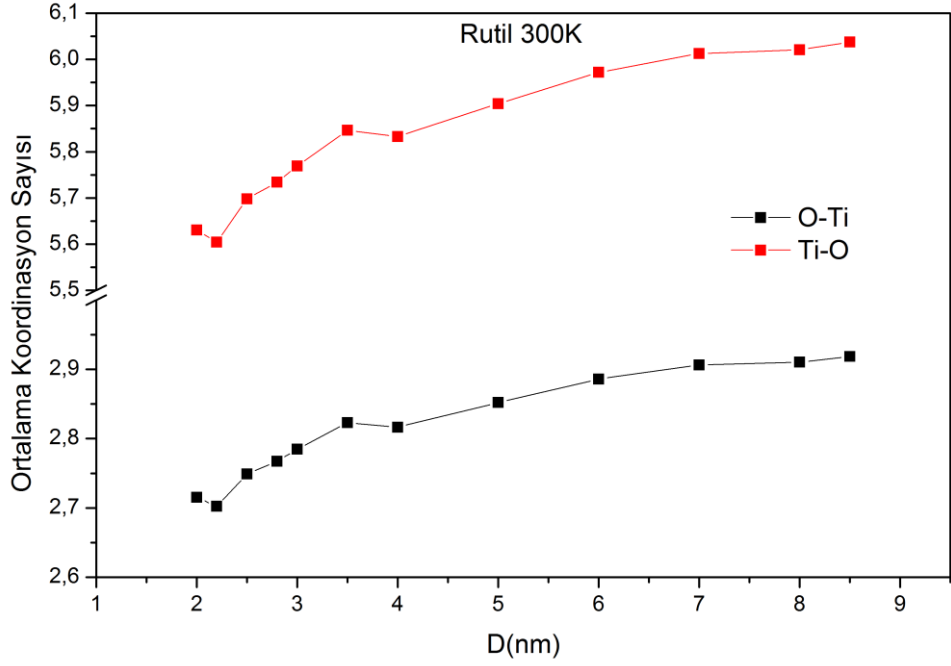
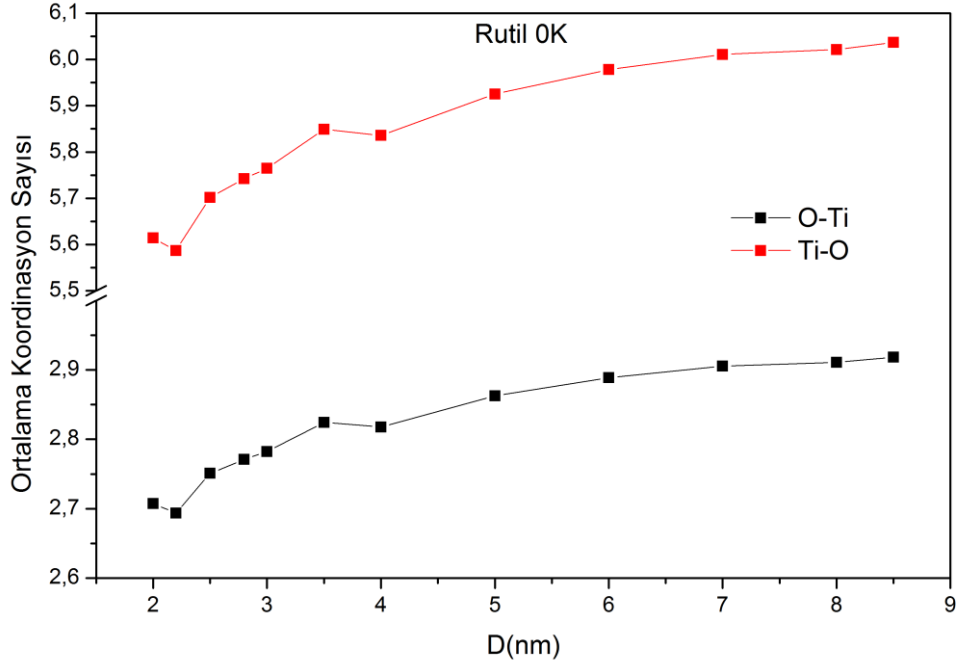
Şekil 4.7 D=3nm çaplı rutil titanya NPLarının 0K sıcaklığındaki komşu sayıları.



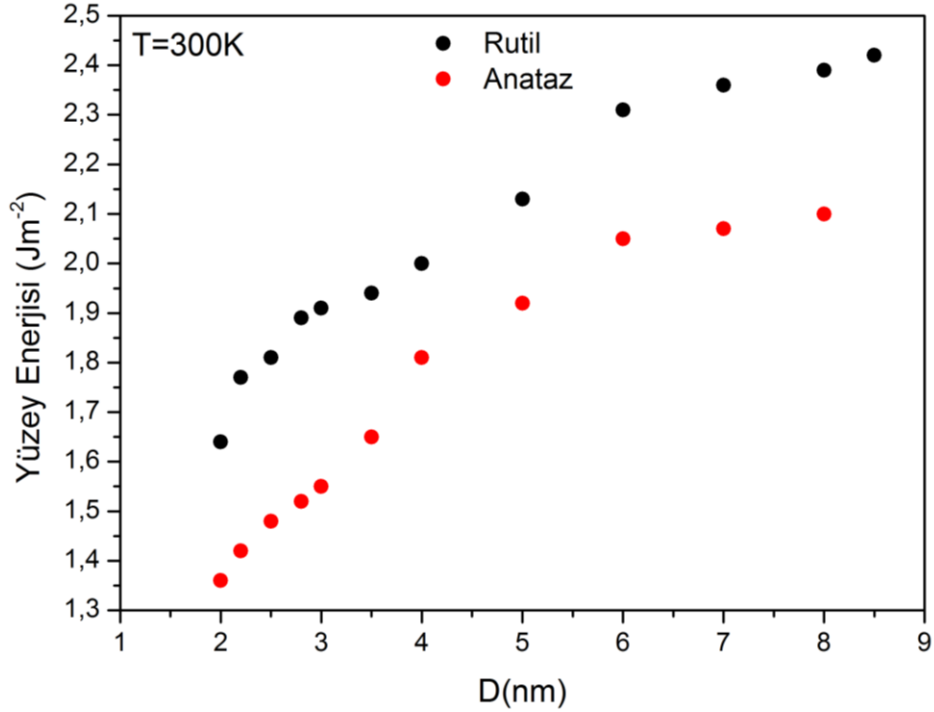
Şekil 4.8 D=4nm çaplı rutil titanya NPLarının 0K sıcaklığındaki komşu sayıları.



Şekil 4.9 Anataz NP ortalama koordinasyon sayısının parçacık çapına göre değişimi



Şekil 4.10 Rutil NP ortalama koordinasyon sayısının parçacık çapına göre değişimi

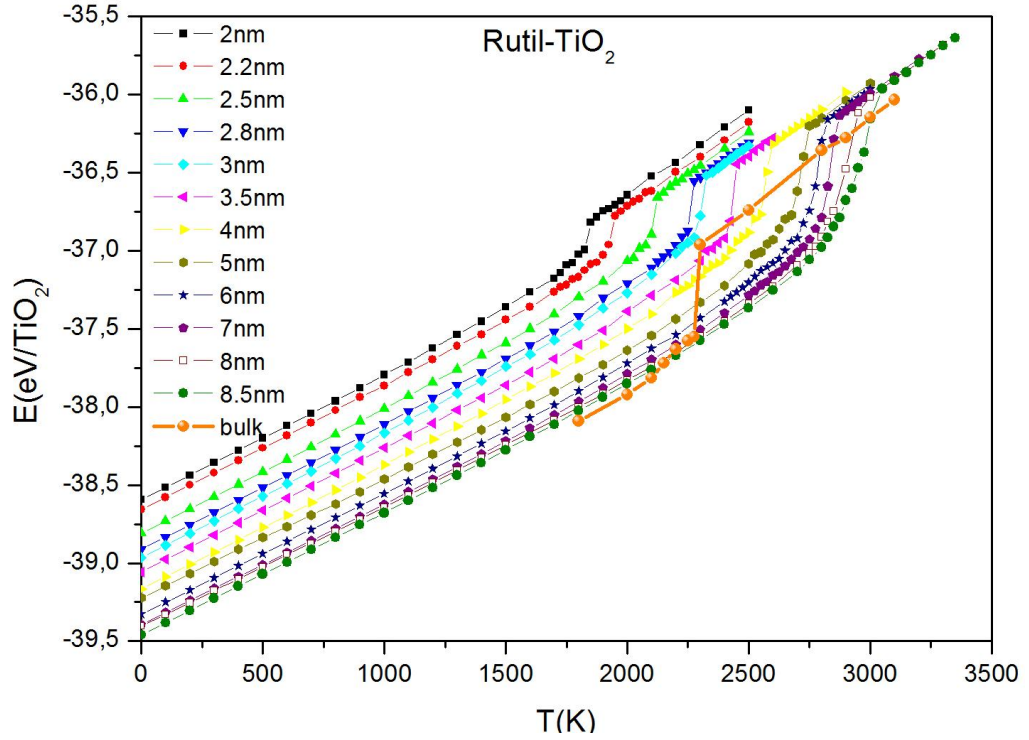
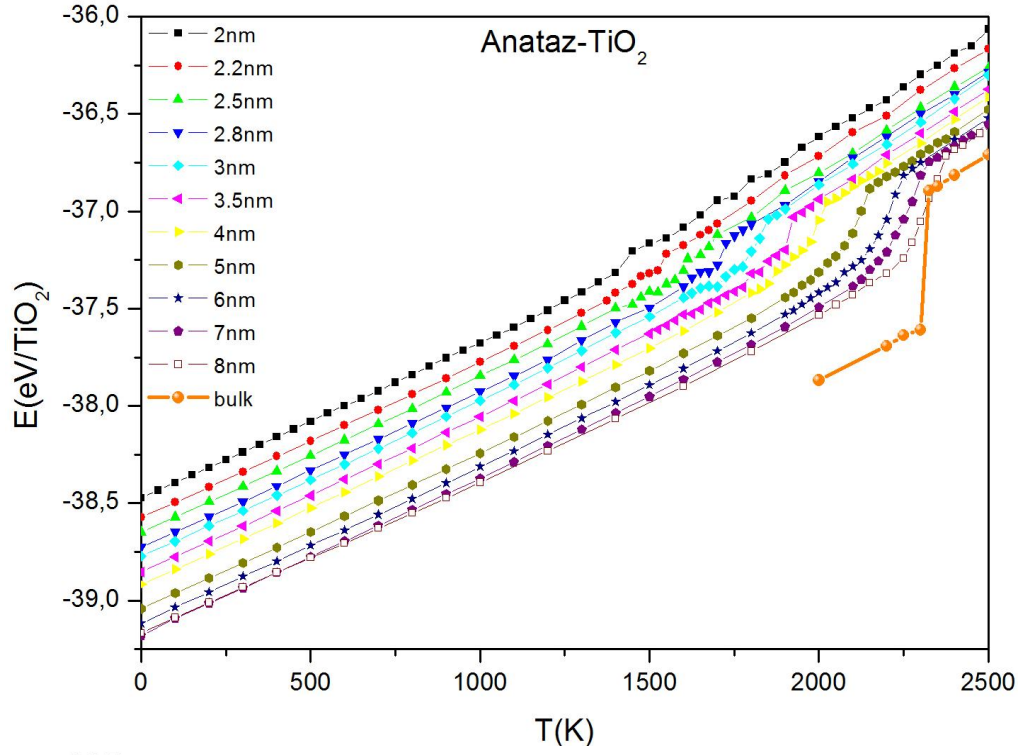


Şekil 4.11 Anataz ve rutil NP T=300K sıcaklığındaki yüzey enerjilerinin NP çapına göre değişimi

Farklı parçacık çapları için yüzey enerjisi hesabı, eğriliğinin yüzey enerjisi üzerindeki etkisini anlamamızı sağlar. Parçacıkların simülasyon görüntülerinden, parçacıkların neredeyse küresel yüzeylere sahip olduğu gözlenmiştir ve hesaplamalarda kürenin yüzey alanı kullanılmıştır. Ayrıca simülasyon sonucunda parçacıkların ortalama yarıçapları bulunarak yüzey alanlarının hesaplandığı dikkate alınmalıdır. Şekil 4.11 de T=300K sıcaklığında anataz ve rutil NP hesaplanan yüzey enerjileri verilmiştir. NP çapı küçüldükçe yüzey alanı hacime göre büyümekte yüzey enerjisi daha önemli olmaktadır. Hacimsel yapıda rutil yapının daha kararlı olduğu bilinmektedir. Fakat anataz ve rutil NP karşılaştırıldığında anataz NPlarının hacimsel yapının tersine rutil yapıdan daha kararlı oldukları görülmektedir.

4.2.2 TiO₂ Nanoparçacıkları Yüksek Sıcaklık ve Erime Özellikleri

Bir kristalin veya NPnin erime sıcaklığını belirlemenin çeşitli yolları bulunmaktadır. MD simülasyonunda kullanılan en yaygın metot çeşitli sıcaklıklarda model sistemin toplam enerjisini belirleyerek sıcaklığın fonksiyonu olarak çizmektir. Böylece, toplam enerjinin zıplama yaptığı sıcaklık erime sıcaklığı olarak alınabilir. Şekil 4.12’de bu amaç doğrultusunda değişik çaplarda anataz ve rutil küresel TiO₂ NP için birim hücre başına enerjinin sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir. Enerji – sıcaklık eğrilerini dört bölgede inceleyebiliriz. Birinci bölge kalorik eğrilerin doğrusal arttığı bölgedir ve bu bölgede NPler henüz katı durumlarını kaybetmemişlerdir elde edilen simülasyon görüntüleri bu durumu doğrulamaktadırlar. Enerji – sıcaklık eğrilerinde ikinci bölgede yukarı yönde hafif bir artma ile yukarı yönlü bir eğri görülmektedir. Bu bölgede sıcaklık 25K olarak arttırılmıştır. Üçüncü bölge olarak incelenecek bölgede neredeyse dikey bir sıçramanın olduğu ve tüm parçacığın erime geçişine karşılık gelen bölgedir. Dördüncü ve son bölge ise NP tamamen erimiş durumdadır ve enerji – sıcaklık eğrisi doğrusal olarak artmaktadır. Çalışılan tüm NPlerin çaplarının azalmasıyla erime sıcaklıklarının azalması görülmüştür. Şekil 4.12 de verilen anataz ve rutil yapıdaki TiO₂ NPlerinin kalorik eğrilerinin 2nm ile 8.5nm arasında değişen çaplardaki her parçacık için ayrı ayrı çizimleri, radyal dağılım fonksiyonları, simülasyon görüntüleri, ısı sığası, difüzyon, Lindemann endeksi ve koordinasyon sayıları şekil 4.13 ile şekil 4.147 arasında gösterilmiştir.



Şekil 4.12 Değişik çaplarda anataz ve rutil küresel TiO₂ NPLarının toplam enerjilerinin sıcaklık ile değişimi.

Her bir parçacığın kalorik eğrilerinde, ikinci bölgeye karşılık gelen yukarı yönlü artış, ısı sığası grafiklerinde kendini, ısı sığasının yavaş yavaş artmasıyla göstermektedir. Bu artış NPnin katı durumunu kaybetmeye başlamasıyla ilişkilidir. Üçüncü bölgedeki gizli ısıya karşılık gelen enerjideki zıplamanın keskin ve süreksiz kalması, NPnin erime sıcaklığına ulaştığında aniden erimesiyle açıklanabilir. Bu durum 2nm ile 3nm çapları arasındaki anataz NPlerde çok fazla gözlenmezken diğer tüm çaplarda açıkça gözlenebilmektedir. kalorik eğri grafiklerindeki ısıtma eğrilerine ek olarak ısıtma hızıyla aynı hıza sahip soğutma eğrileri de eklenmiştir. Soğutma süreci sonunda sistemin enerjisi başlangıç enerjisinden yüksek olmaktadır. Bu durum sistemin soğutma sürecinde kristalleşmediğini daha çok amorf yapıda kaldığını göstermektedir. Fakat soğutma hızının sistemi kristalleştirmede çok etkin olduğu göz ardı edilmemelidir.

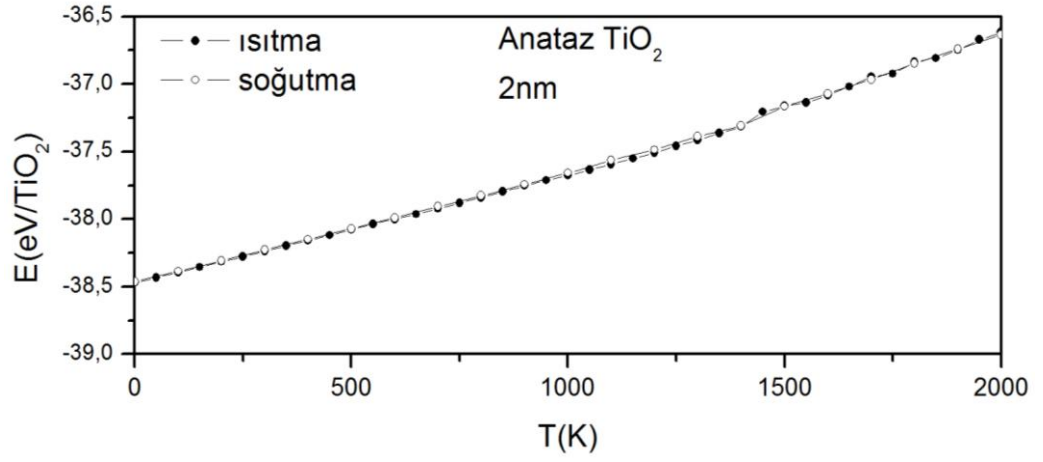
Kalorik eğrileri takip eden ikinci grafik MD simülasyon sonuçlarından elde edilen farklı sıcaklıklardaki toplam çiftler dağılım fonksiyonları ve Ti-Ti, Ti-O, O-O kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarıdır. Anataz ve rutil NPlarda toplam çiftler dağılım fonksiyonlarından sıcaklık artışı ile birlikte ana tepenin yüksekliğinin azaldığı ve sistemin kristal özelliğini kaybetmeye başladığı, düşük sıcaklıklarda görülen ve rutil yapıda daha belirgin olan diğer tepelerin gittikçe kaybolduğu, sistemin sıvı duruma geçtiği ve erime sıcaklığı olarak belirlenen sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklarda bir değişiklik oluşmadığı görülmektedir. Ti-Ti, Ti-O ve O-O kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarına bakıldığında 300K sıcaklığındaki Ti-Ti çiftinin ilk tepenin 3.02 Å de bir öntepe yaparak ayrıldığı ana tepesinde 3.52Å olduğu gözlenmiştir. Literatürde Petkov ve arkadaşları 350K yaptıkları deneyde öntepesi ve ana tepe sırasıyla 3.00 Å, ve 3.55 Å olarak gözlemlemişlerdir [100] Bununla birlikte Ti-O çiftinin atomlar arası mesafesi 1.92 Å olarak ölçülmüştür ve bu değer Petkov ve arkadaşlarını gözlemlediği 1.96Å deneysel değerine oldukça yakındır [100]. Ti-Ti çiftinde oluşan ön tepe büyüyerek ana tepenin yerini almıştır. Sıcaklığın artması ile birlikte bu tepeler ikinci tepe ile birleşerek sağa doğru kaymıştır. Bu durum erimenin diğer bir kanıtı olarak gösterilir. Çalışılan diğer NPlarda da aynı eğilim görülmüştür.

MD simülasyonlarından elde edilen NP görüntüleri çaplara göre oluşturulan şekillerin üçüncüsüdür. Her NP için altı adet görüntü verilmiştir. Bu görüntüler 300K sıcaklığından başlayarak sistemin erime sıcaklığının üzerine çıktığı sıcaklıklara göre

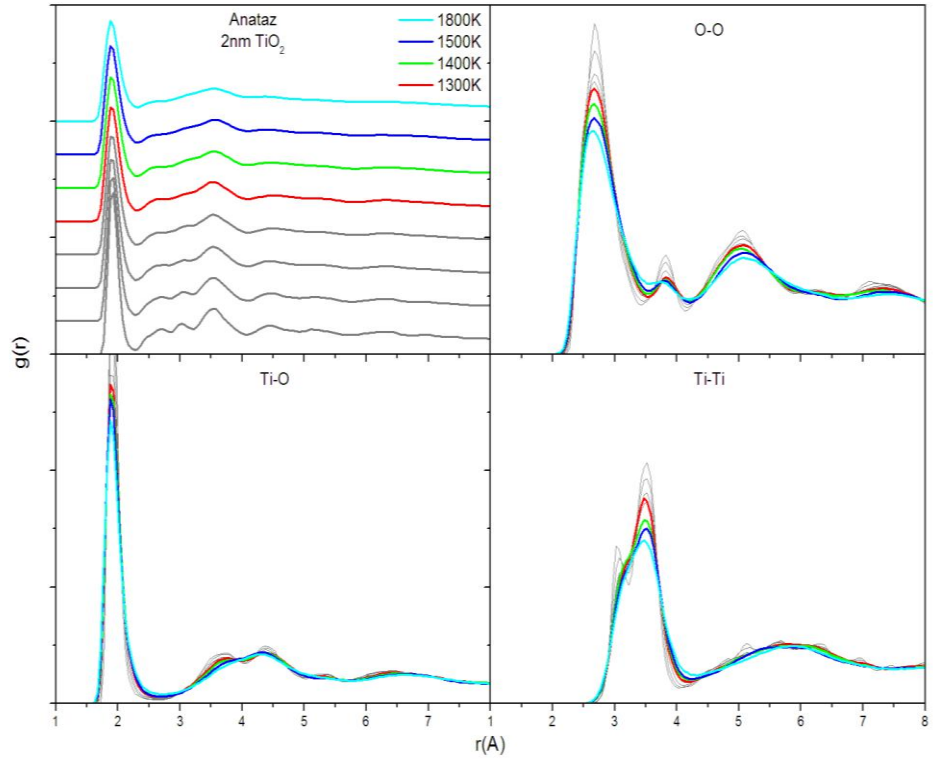
değişmektedir. Çapın artmasıyla NPLerin küresel olduğu anlaşılmaktadır. Simülasyon görüntülerinden NPLerin düşük sıcaklıklarda da çok düzenli olmadıkları sıcaklığın artmasıyla düzensizliklerinin arttığı ve erime sıcaklığından sonra tamamen düzensiz yapıya geçtikleri görülmektedir. NPLerin düşük sıcaklıklarda düzensizlikleri NPLerin amorf yapıda olabileceklerinin bir göstergesi olarak söylenebilir. Özellikle küçük çaplı NPLerde anlatılan durum daha net olarak görülmektedir.

Isı sığası, difüzyon ve Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi dördüncü şekil grubunu oluşturmaktadır. Erime davranışını daha iyi anlayabilmek için bu üç grafiği incelemek yerinde olacaktır. Sıcaklığın artmasıyla atomların kinetik enerjileri artmakta dolayısıyla hızları da artmaktadır. Erime sıcaklığında difüzyon grafiklerindeki ani artışın başlıca sebebi budur. Oksijen atomları titanyum atomlarından daha küçük atomik çapa sahip olduklarından NP içinde titanyum atomlarından daha hızlı yayılırlar ve difüzyonları daha yüksektir. Isı sığasının erime sıcaklığındaki davranışı ani bir pik ile ortaya çıkmaktadır. Bu gruptaki üçüncü grafik olan Lindemann endeksi erime sıcaklığının belirlenmesinde literatürde çokça kullanılan niceliklerden biridir. Lindemann erime kriterinde düşük sıcaklıklarda katı veya amorf durumunda bulunan atomların sıcaklığın artmasıyla titreşimleri artmakta ve erime sıcaklığına gelindiğinde komşu atomlar birbirlerinin yerlerini işgal etmeye başlamakta ve erime gerçekleşmektedir. Lindemann eğrilerinde kendini göstermektedir. Bu durum çalışılan tüm çaplardaki ve fazlardaki Lindemann eğrilerinde görülmektedir.

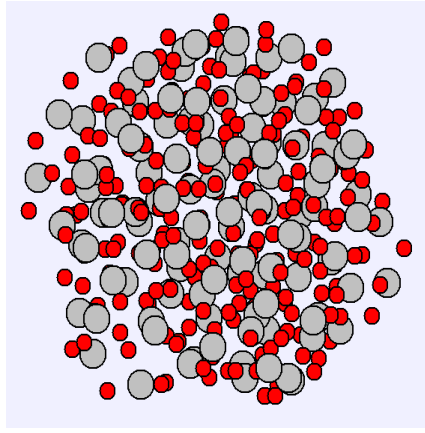
Her bir çapta incelediğimiz son grup Ti-O ve O-Ti koordinasyon koordinasyon sayısı oranını ve ortalama koordinasyon sayısını içeren şekillerdir. Koordinasyon sayılarının yüzde dağılımlarına bakıldığında Ti-O ve O-Ti farklı çaplardaki NPLerin dağılımları ile benzer olduğu ve hacimsel yapıdaki TiO_2 değerlere yakın olduğu görülmüştür. Buna ek olarak Ti-O koordinasyon yüzdelerinde düşük sıcaklıklarda altı olan koordinasyon sayısı sıcaklığın artmasıyla beş olmakta O-Ti ise aynı eğilimle üç ten ikiye değişmektedir. Bu durum rutil NPLarda daha iyi gözlenmektedir. Ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimine bakıldığında erime sıcaklığına kadar değişim yok denecek kadar az olmakla beraber erime sıcaklığında ani bir düşüş meydana gelmektedir.



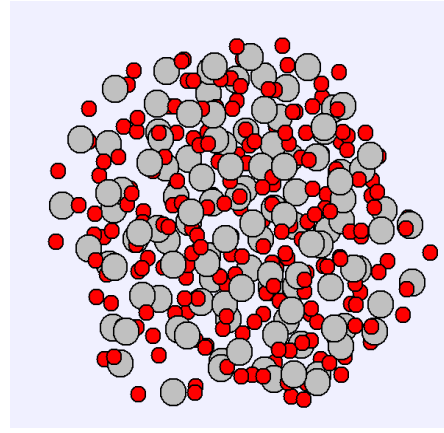
Şekil 4.13 D=2nm çapındaki anataz NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.



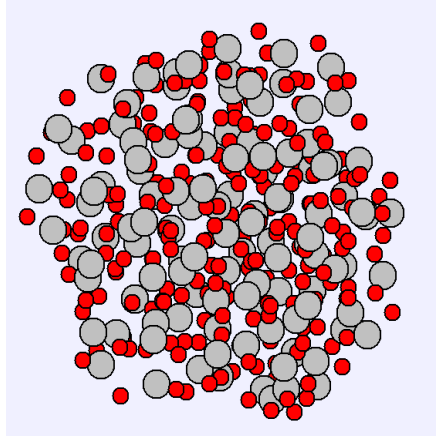
Şekil 4.14 D=2nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



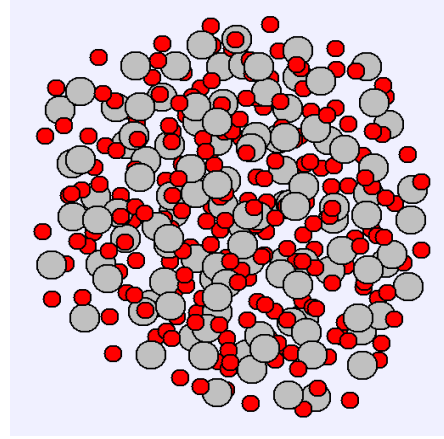
300K



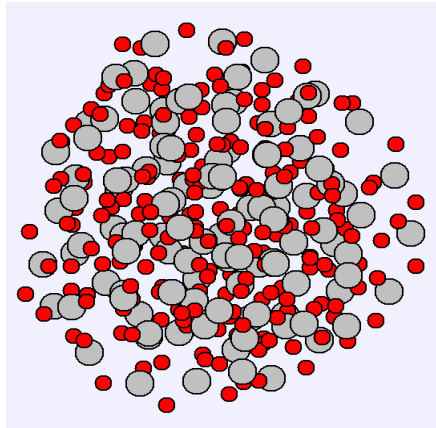
900K



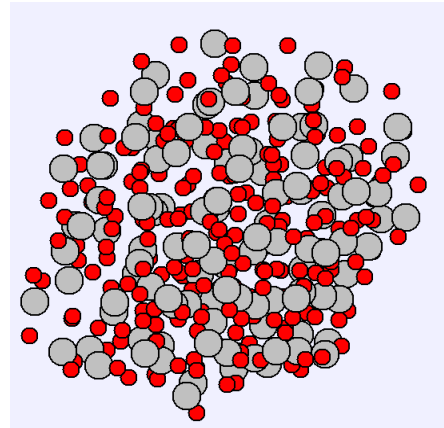
1300K



1450K

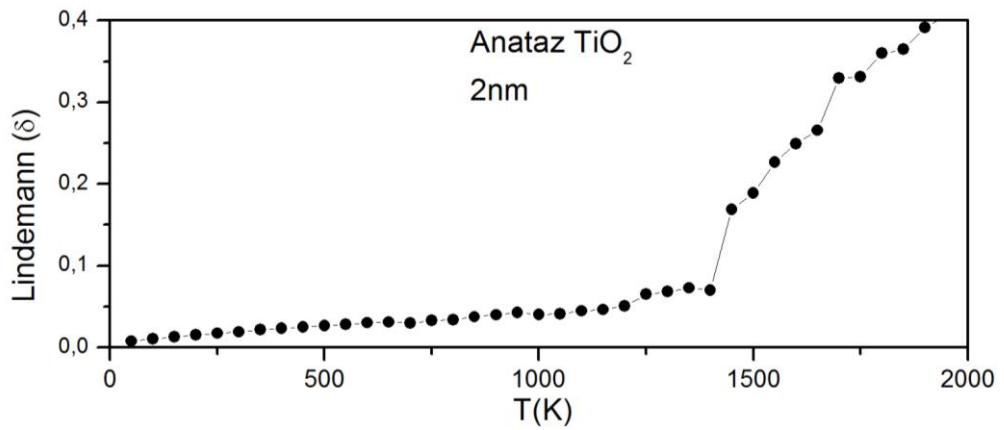
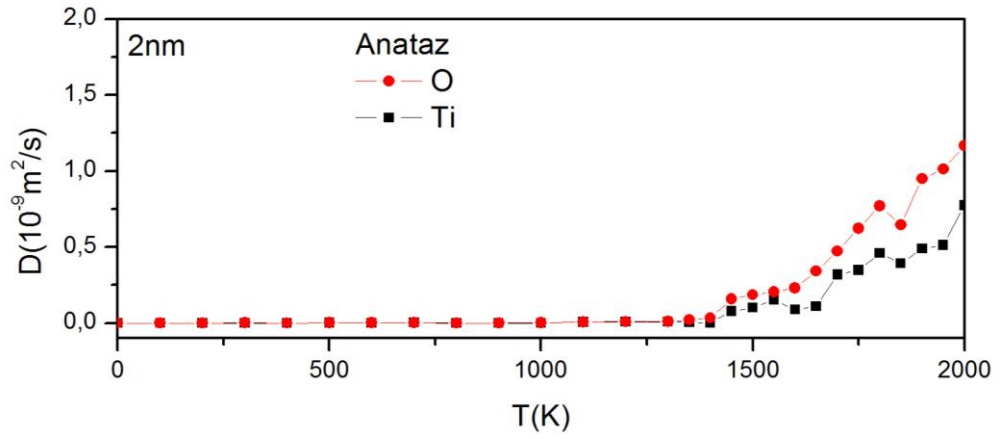
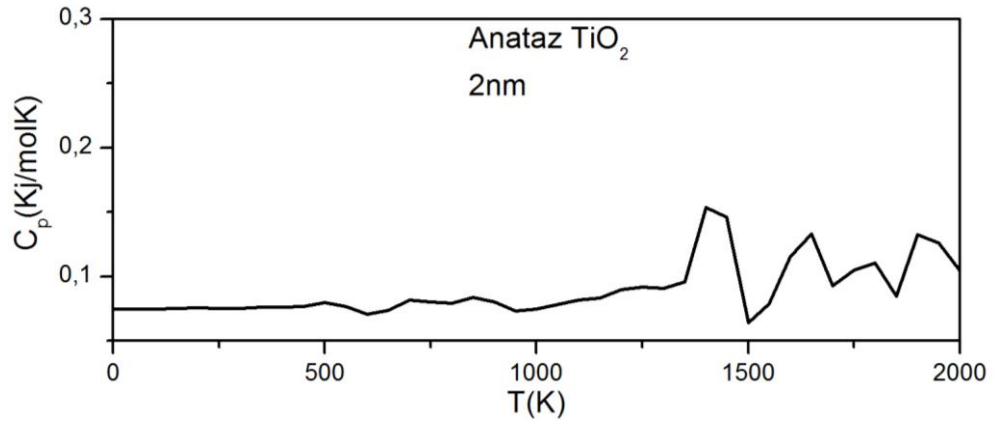


1475K

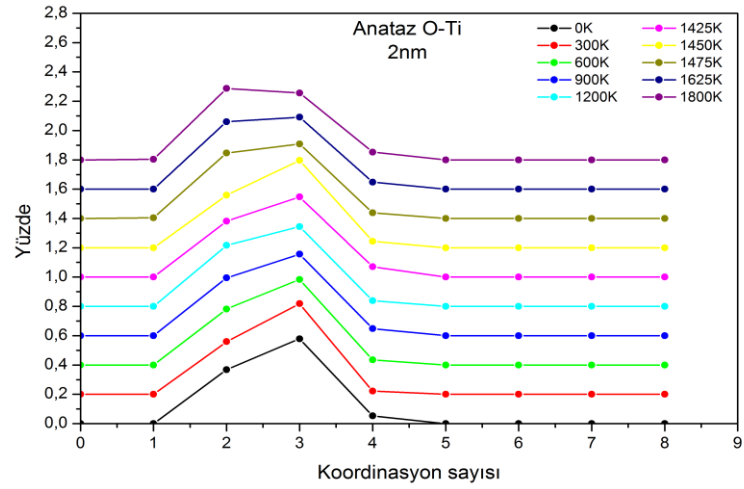
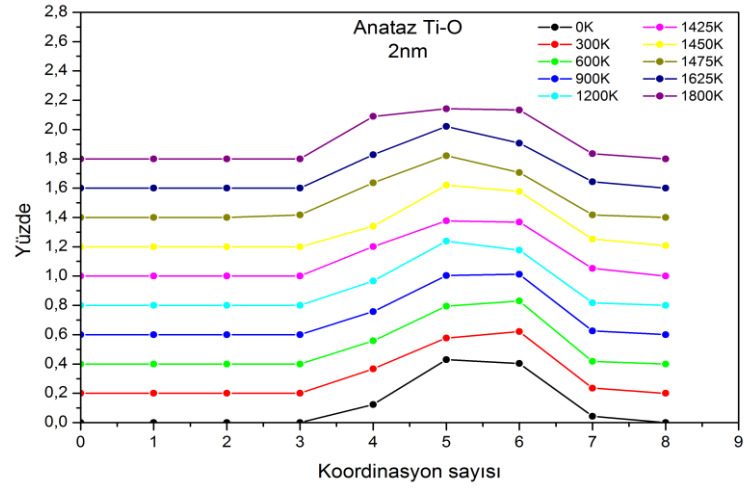


1600K

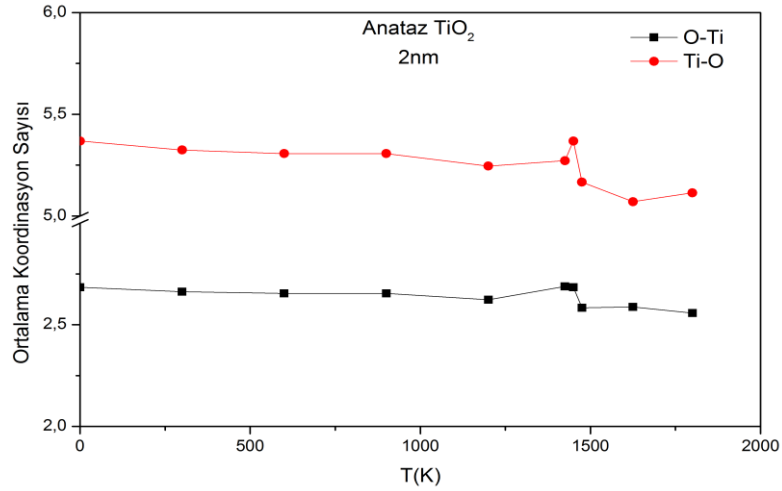
Şekil 4.15 $D=2\text{nm}$ çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.



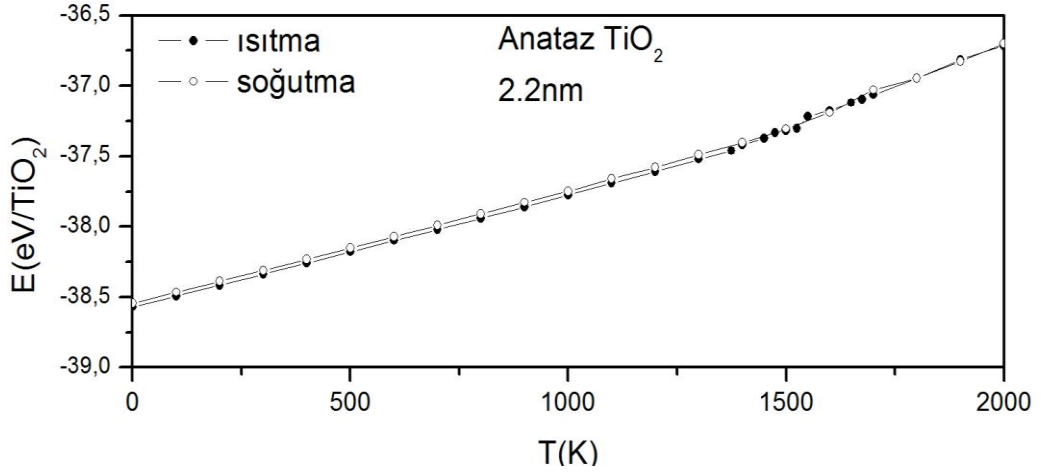
Şekil 4.16 D=2nm çapındaki anataz NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



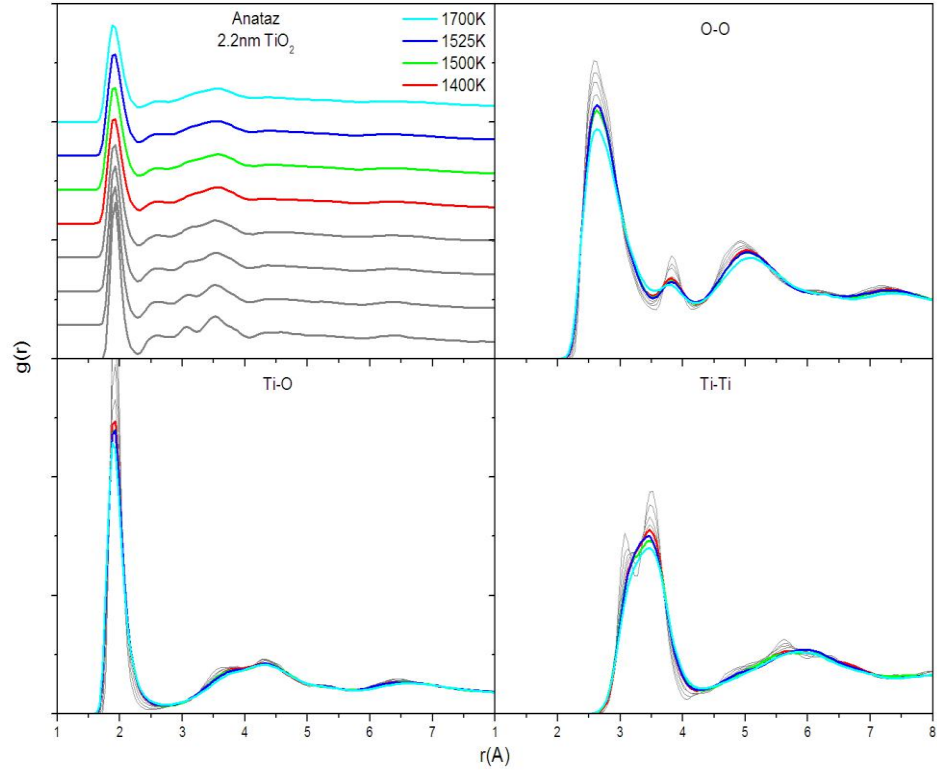
Şekil 4.17 =2nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.



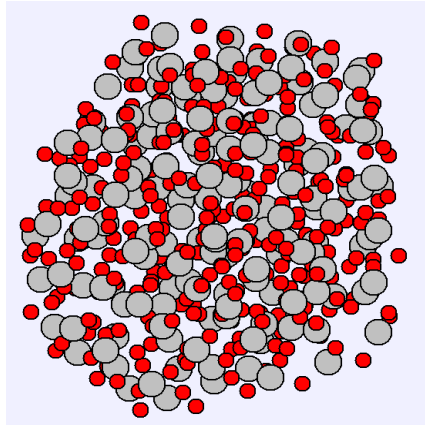
Şekil 4.18 D=2nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.



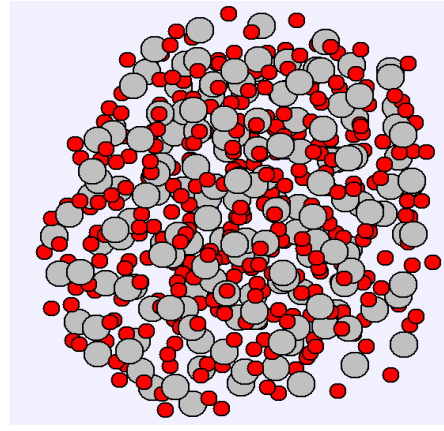
Şekil 4.19 D=2.2nm çapındaki anataz NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.



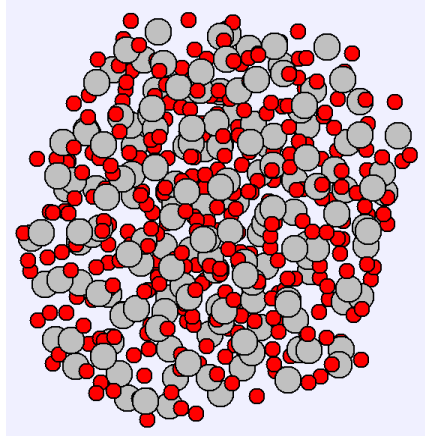
Şekil 4.20 D=2.2nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



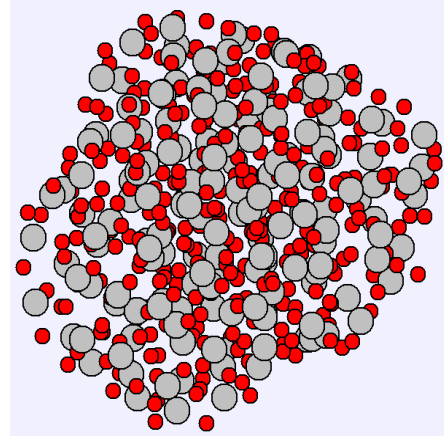
300K



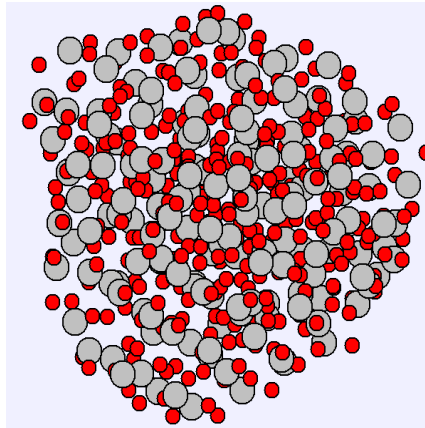
900K



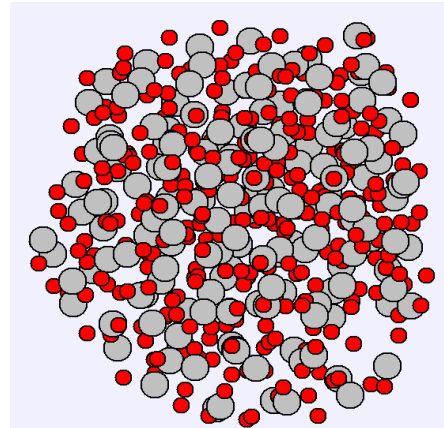
1400K



1500K

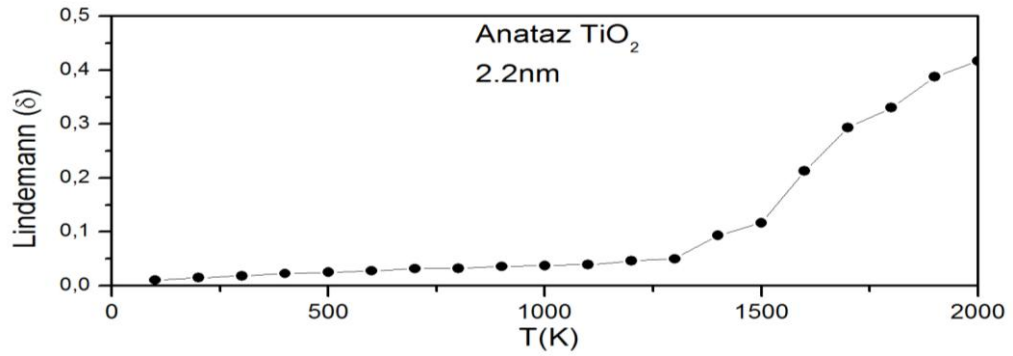
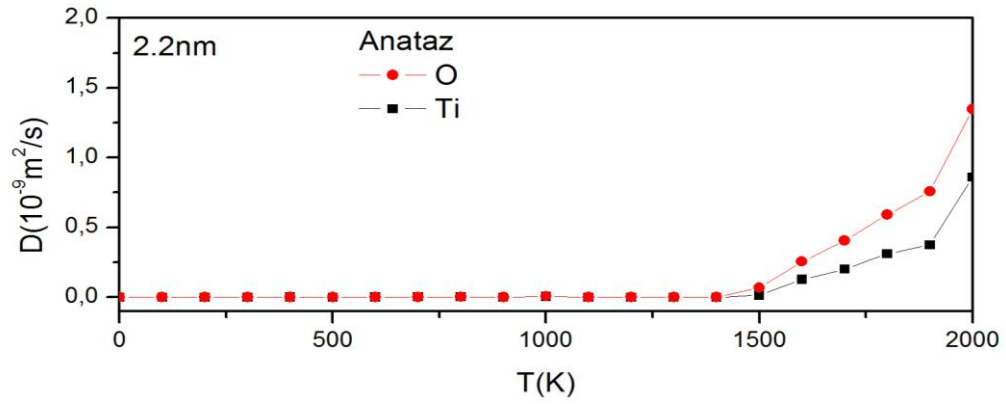
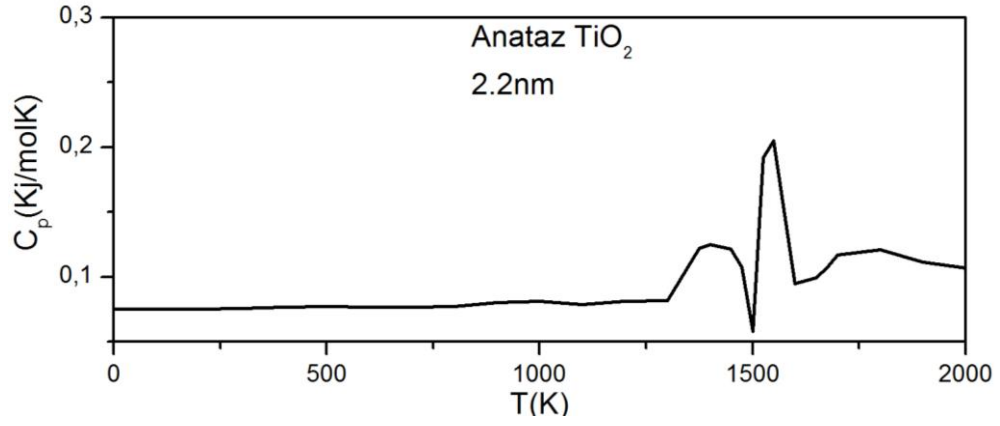


1525K

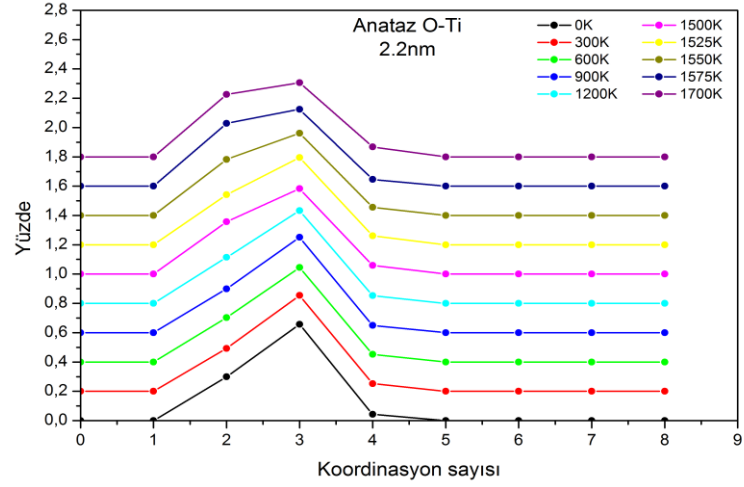
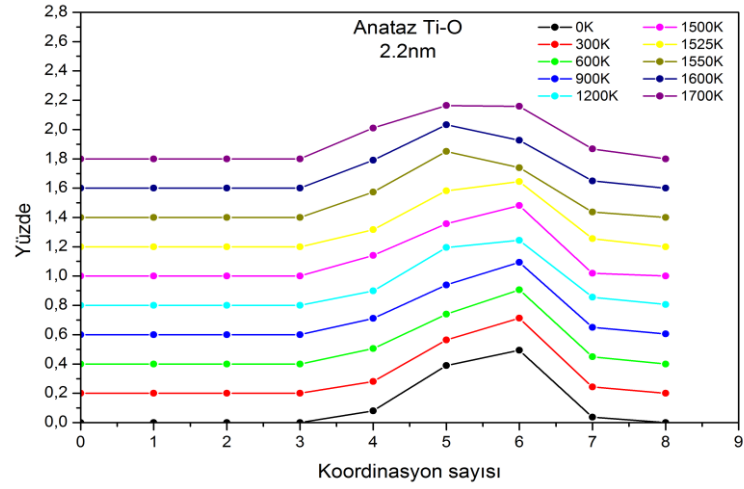


1700K

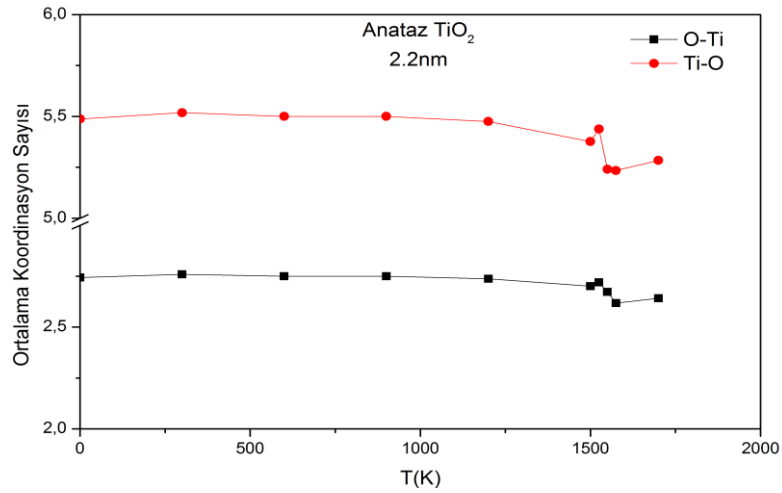
Şekil 4.21 D=2.2nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.



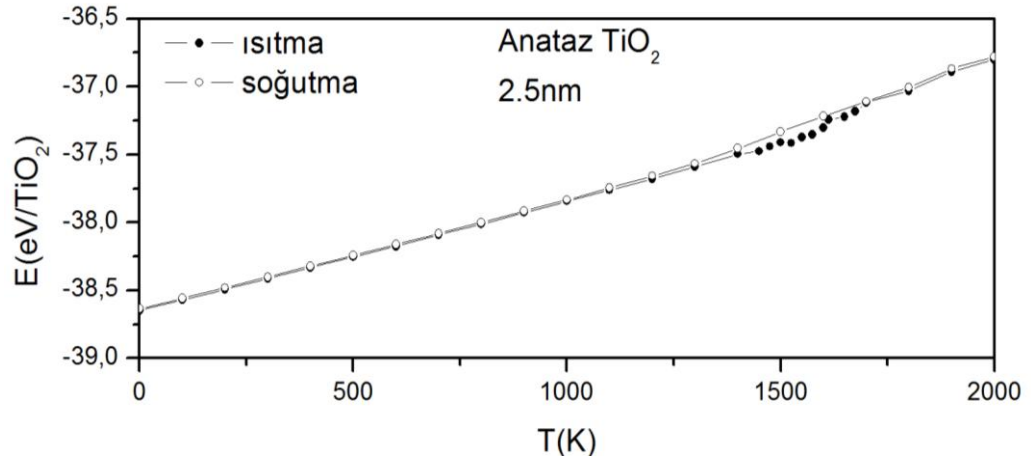
Şekil 4.22 D=2.2nm çapındaki anataz NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



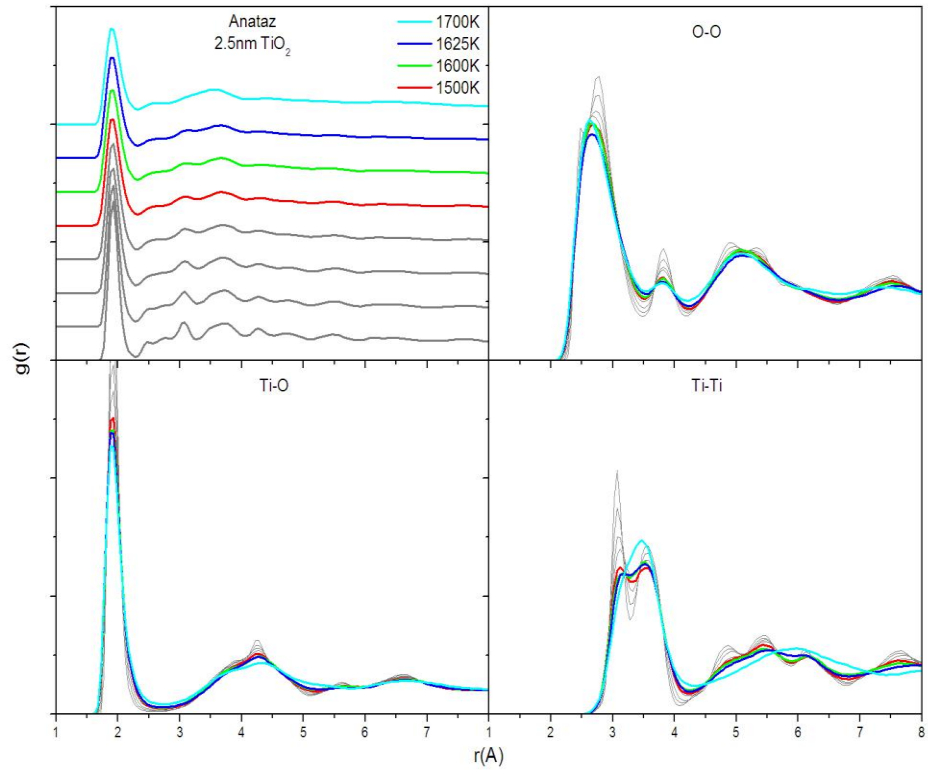
Şekil 4.23 D=2.2nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.



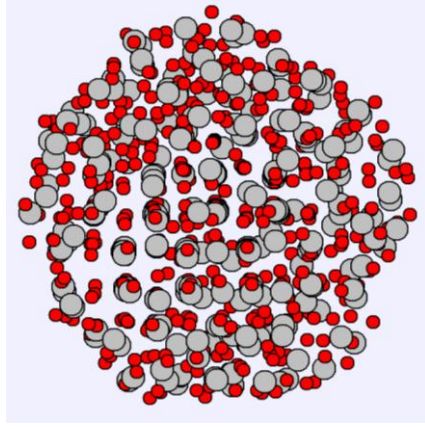
Şekil 4.24 D=2.2nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.



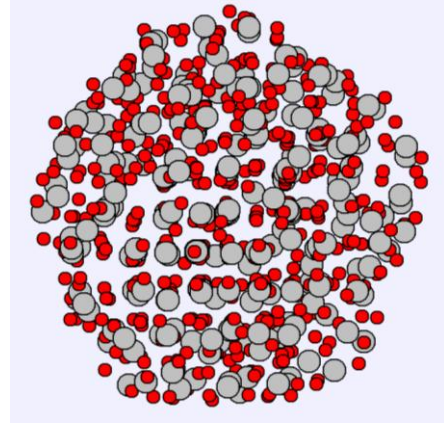
Şekil 4.25 D=2.5nm çapındaki anataz NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.



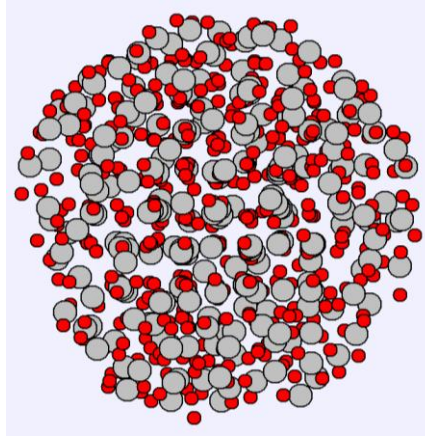
Şekil 4.26 D=2.5nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



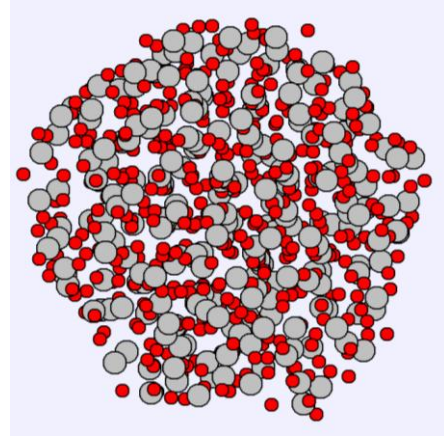
300K



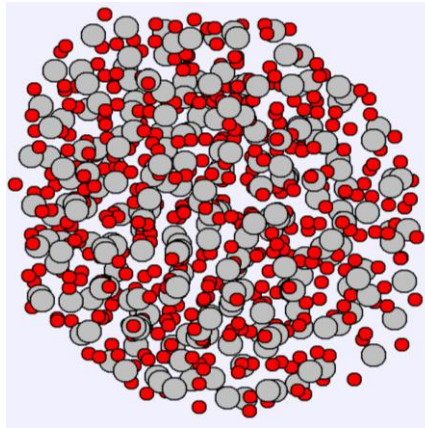
900K



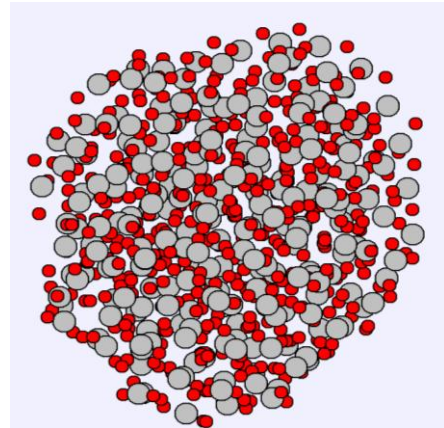
1500K



1600K

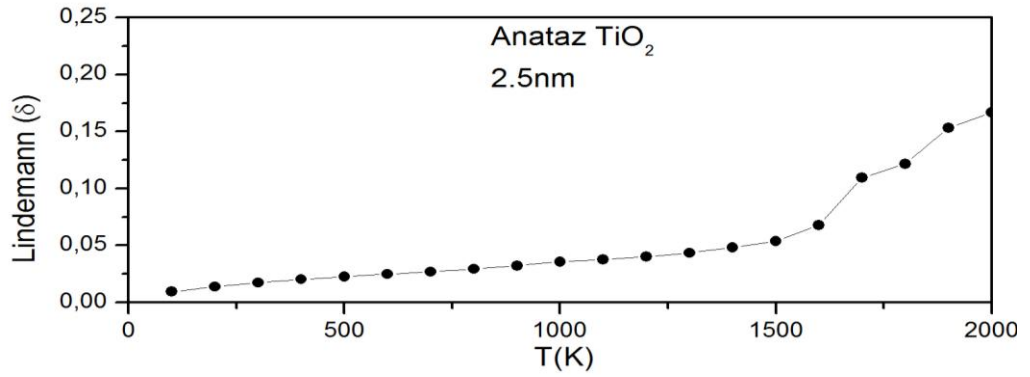
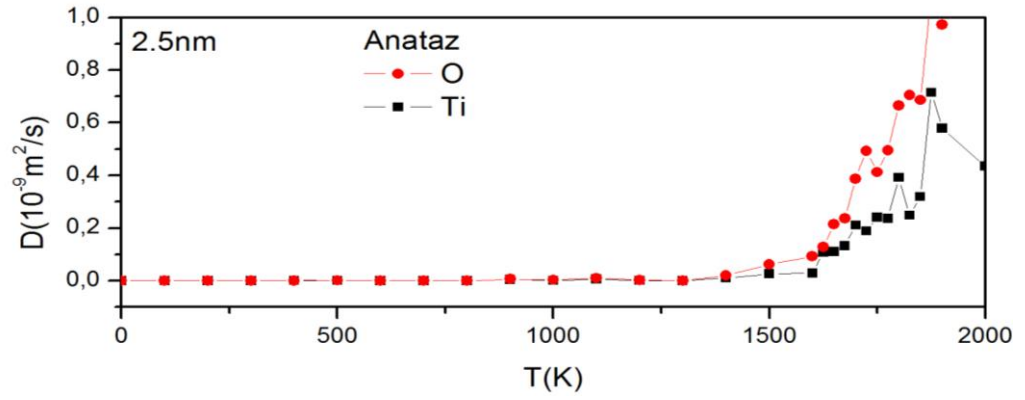
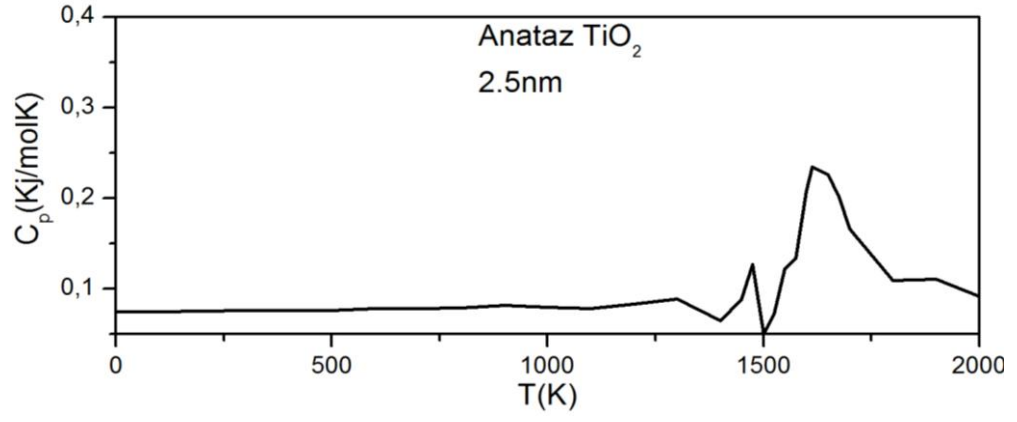


1625K

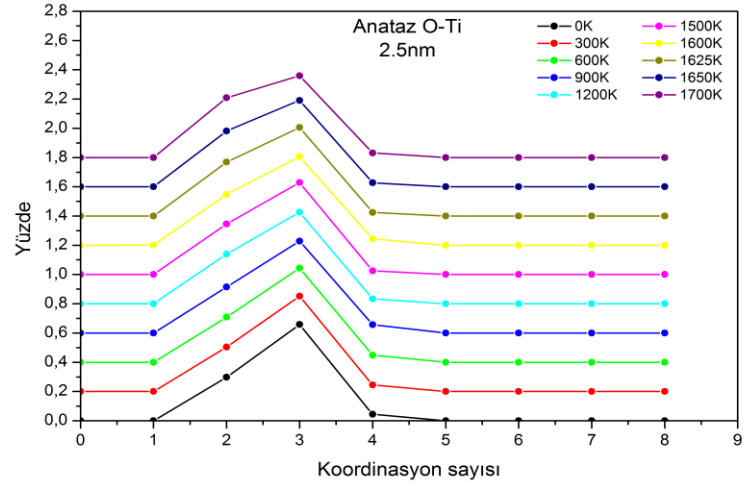
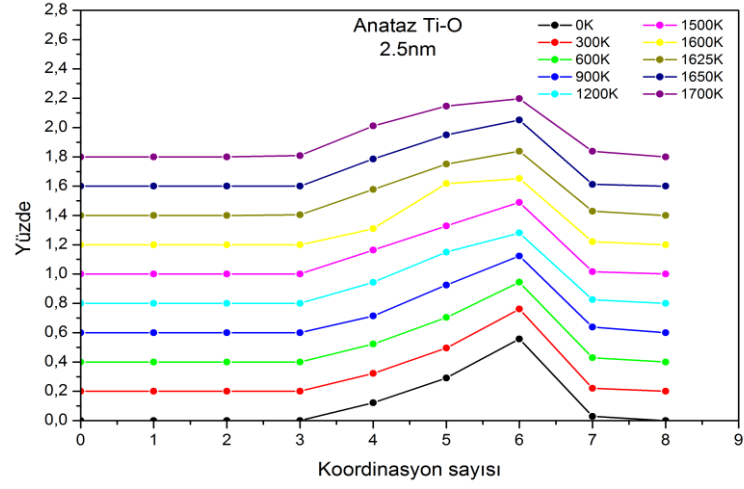


1700K

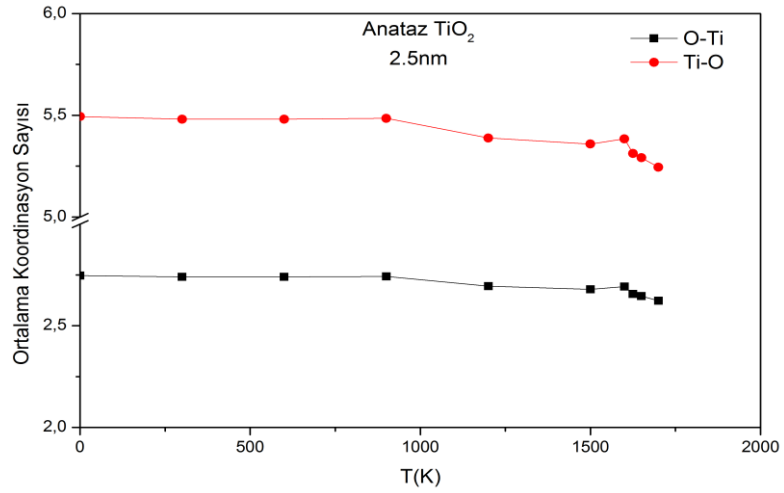
Şekil 4.27 $D=2.5\text{nm}$ çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.



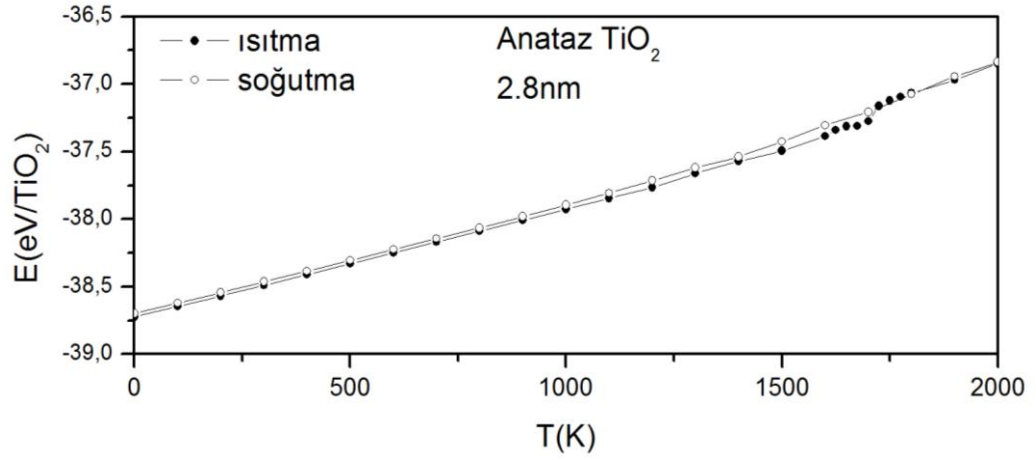
Şekil 4.28 D=2.5nm çapındaki anataz NP C_p ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



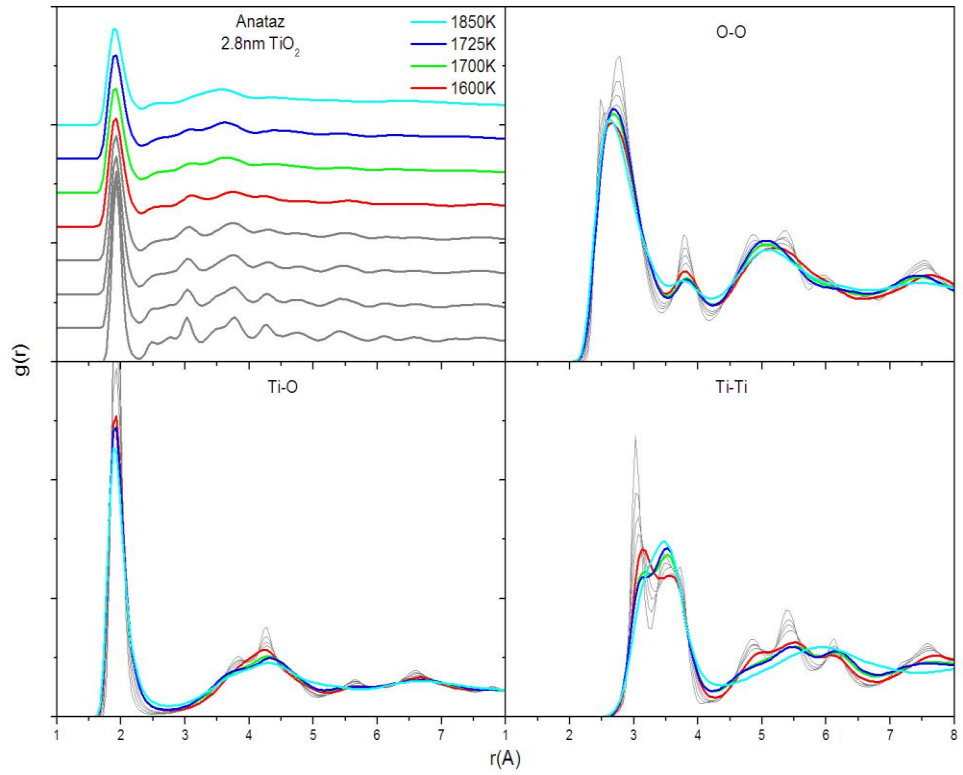
Şekil 4.29 D=2.5nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.



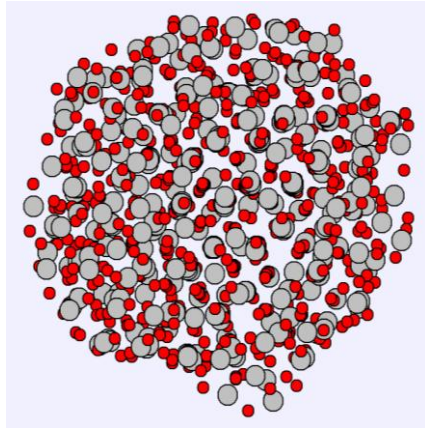
Şekil 4.30 D=2.5nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.



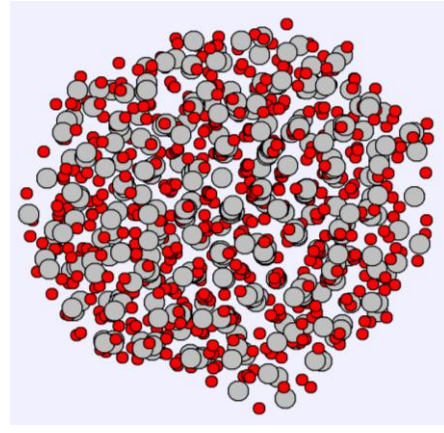
Şekil 4.31 D=2.8nm çapındaki anataz NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.



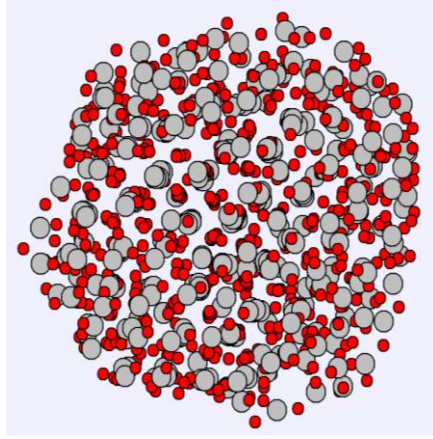
Şekil 4.32 D=2.8nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



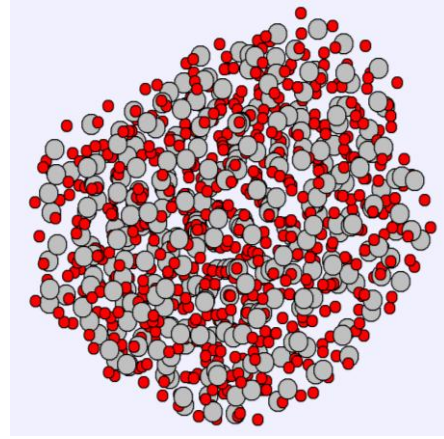
300K



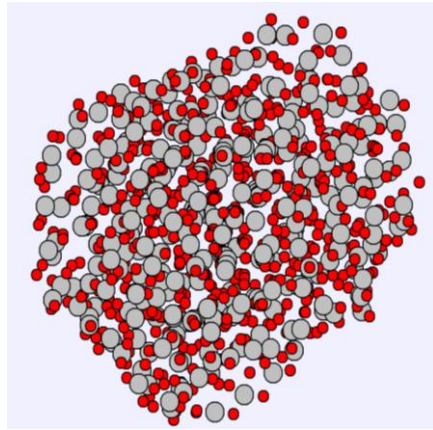
900K



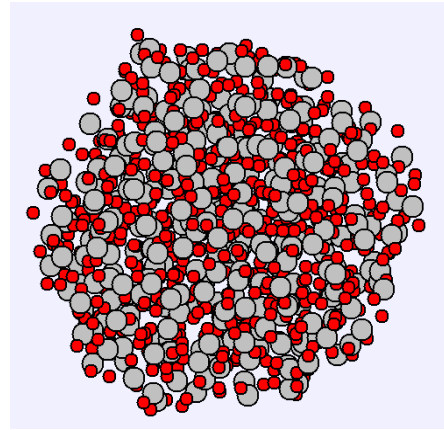
1200K



1700K

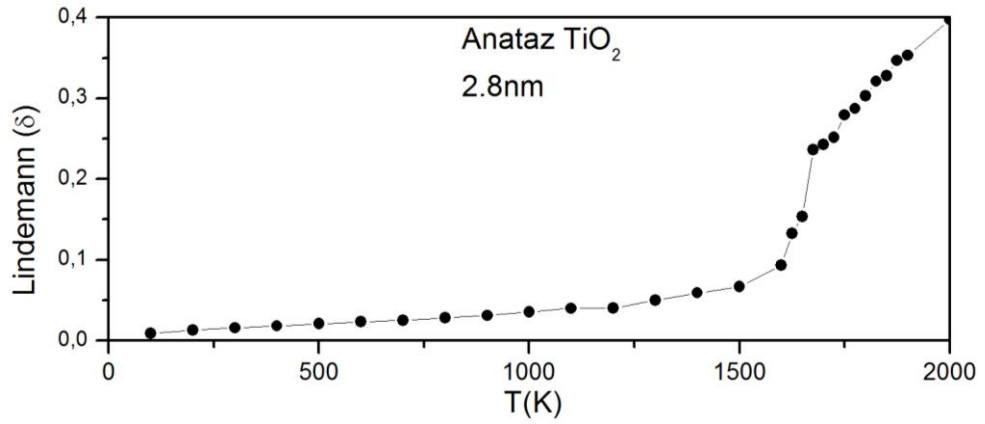
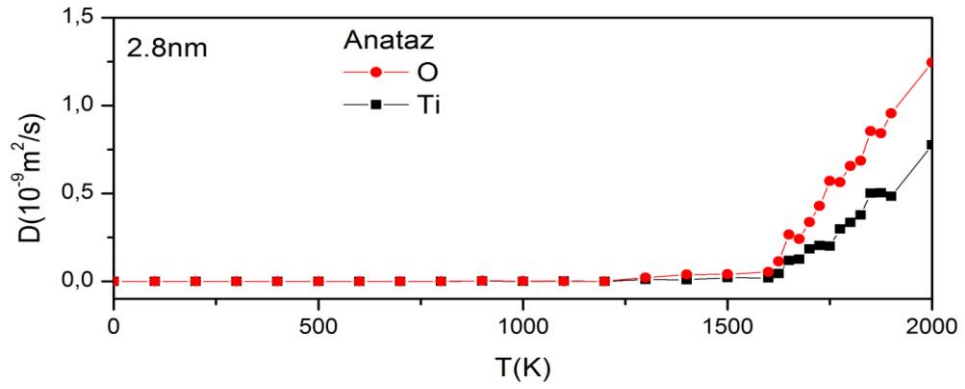
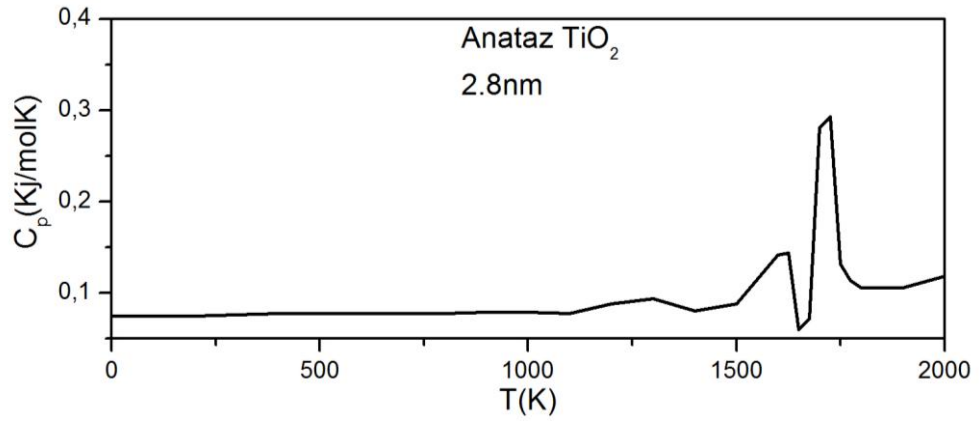


1725K

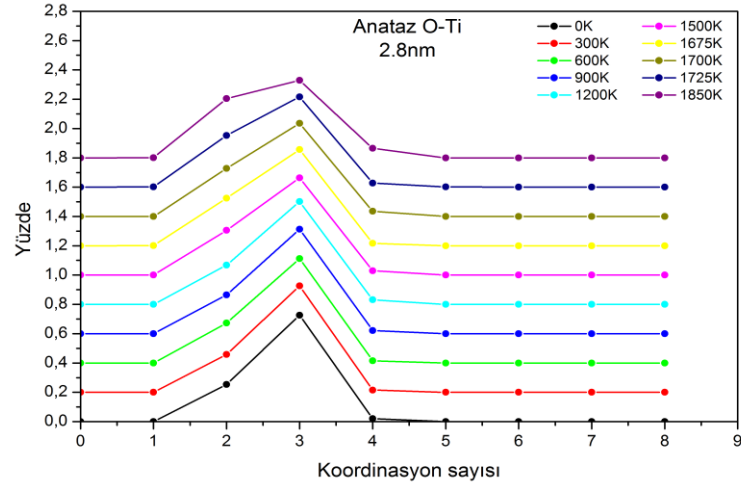
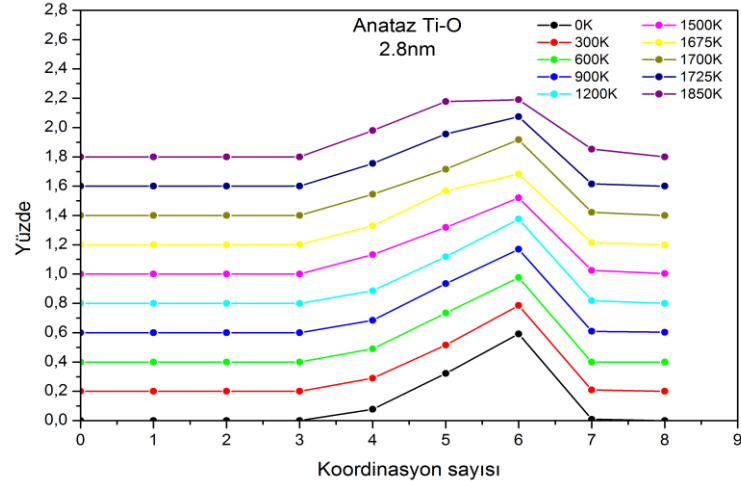


1850K

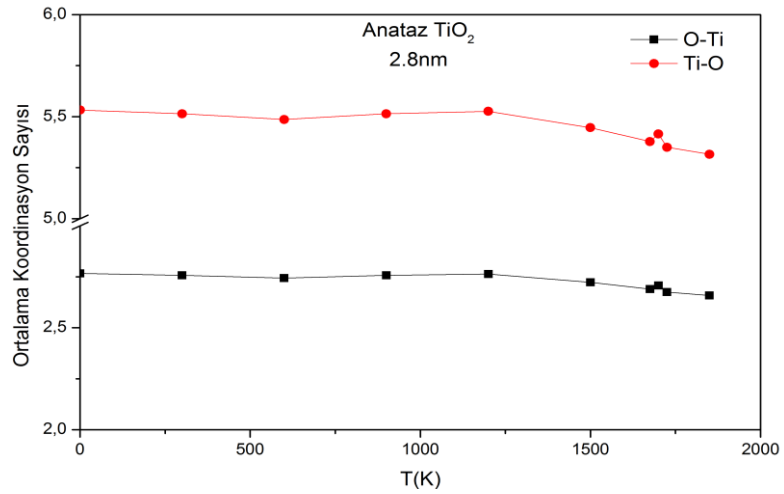
Şekil 4.33 D=2.8nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.



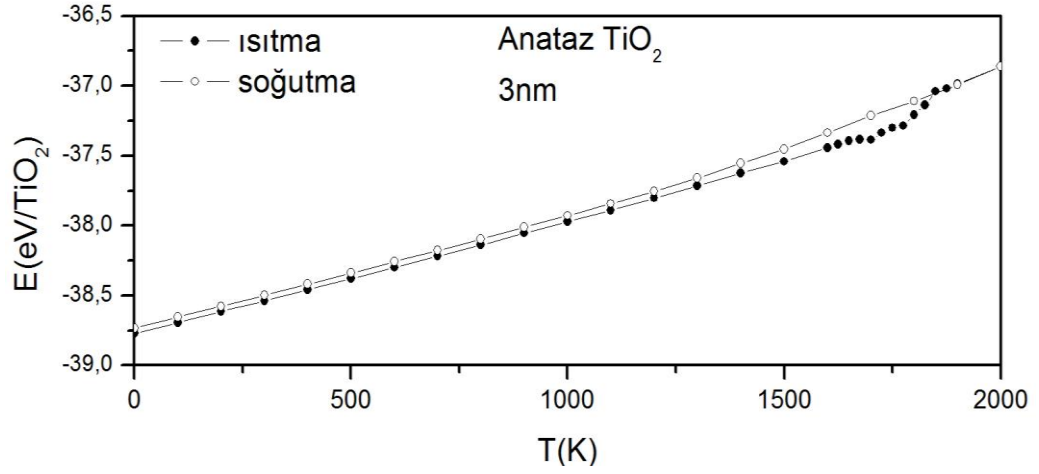
Şekil 4.34 $D=2.8\text{nm}$ çapındaki anataz NP C_p ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



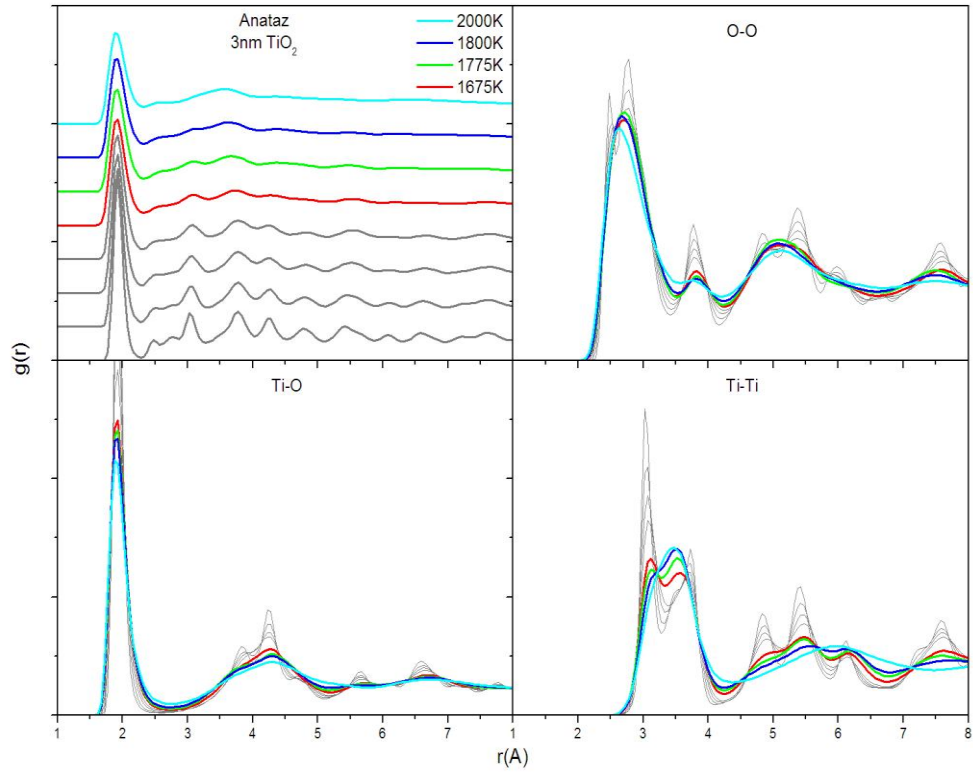
Şekil 4.35 D=2.8nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.



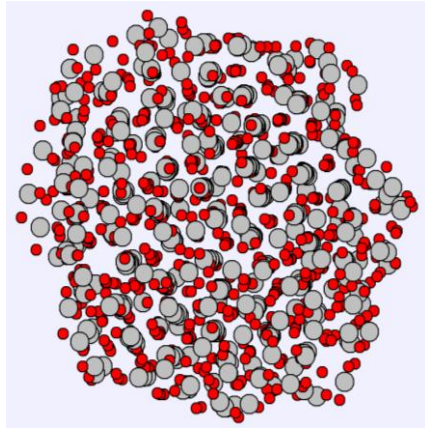
Şekil 4.36 D=2.8nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.



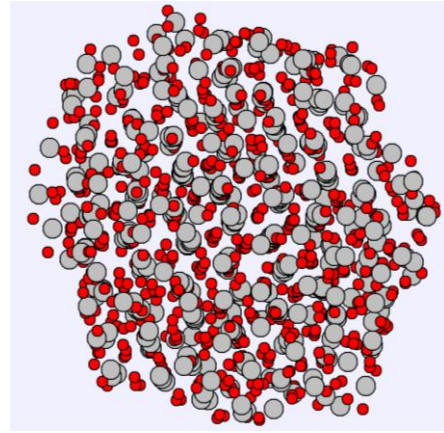
Şekil 4.37 D=3nm çapındaki anataz NP toplam enerjisinin sıcaklıkla değişimi.



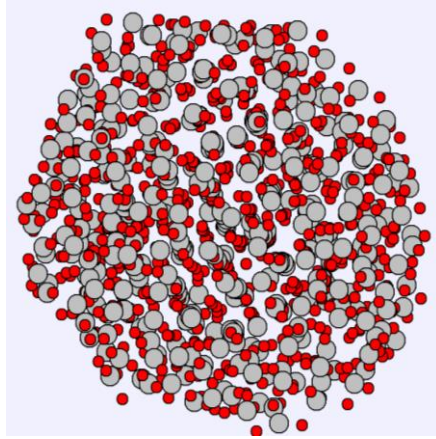
Şekil 4.38 D=3nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



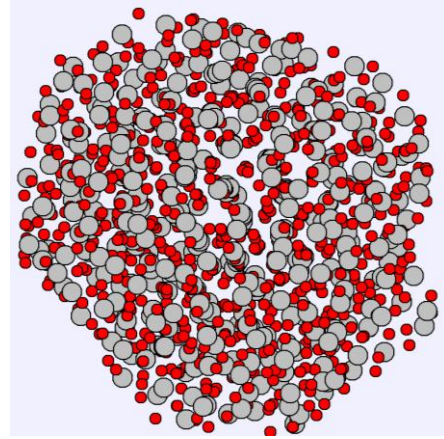
300K



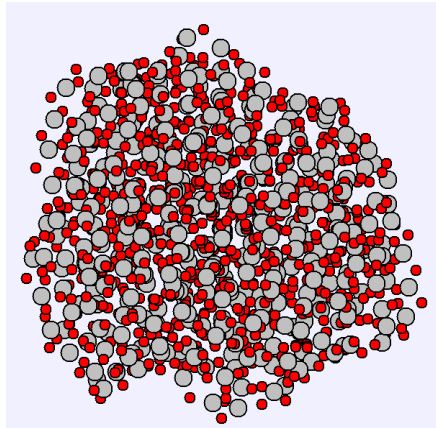
900K



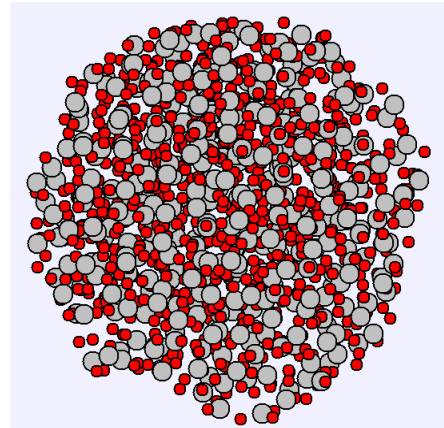
1675K



1775K

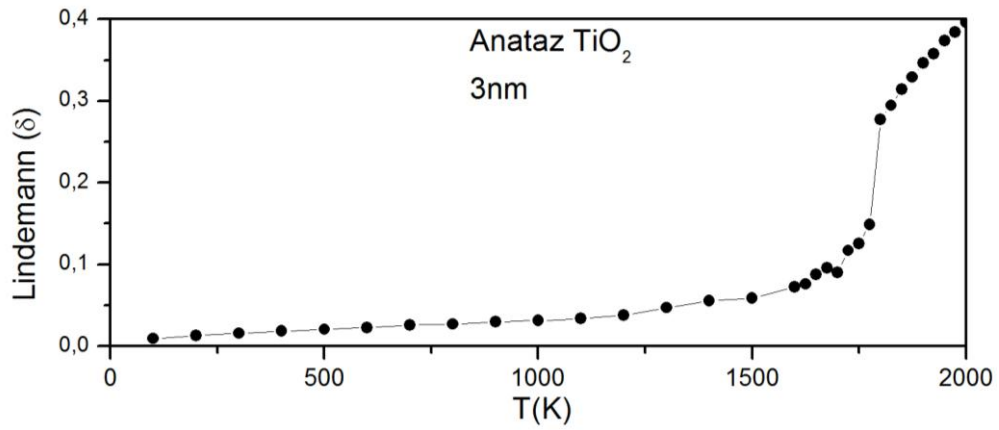
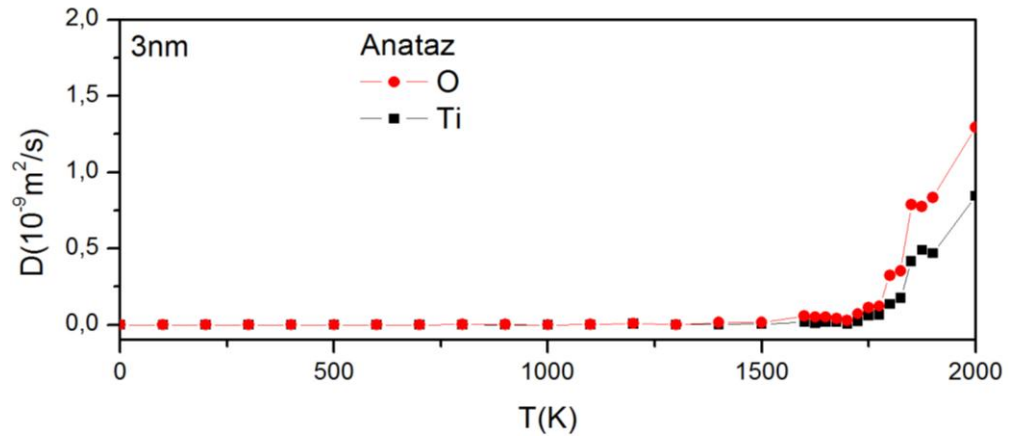
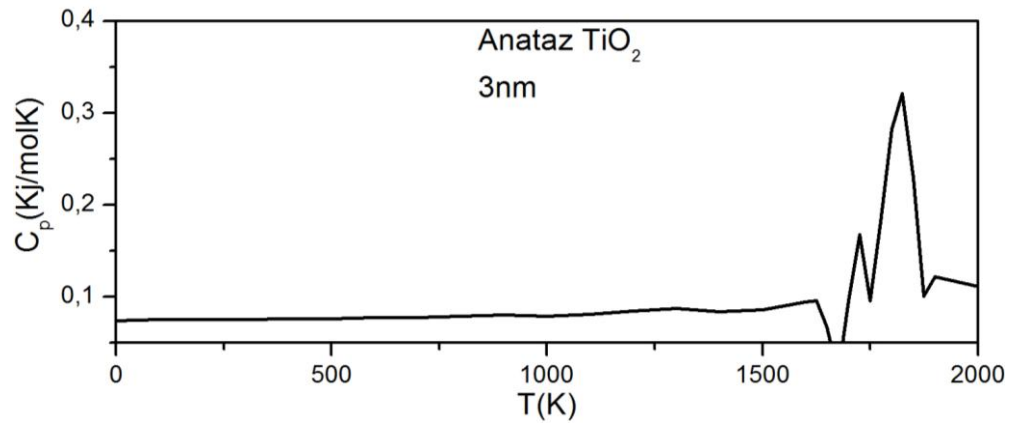


1800K

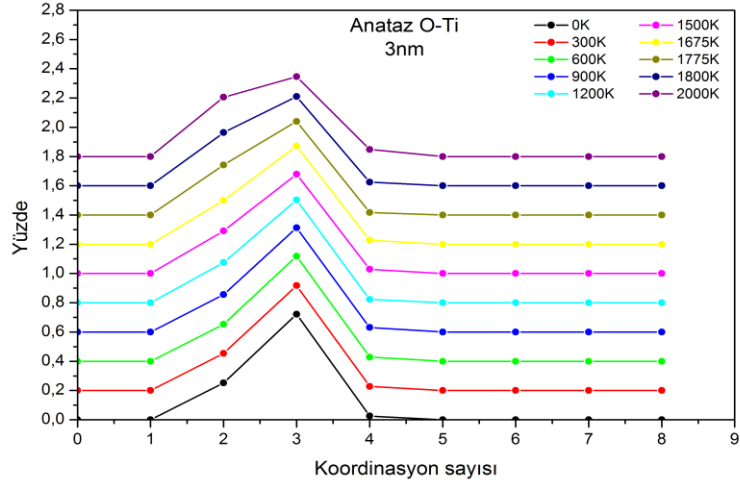
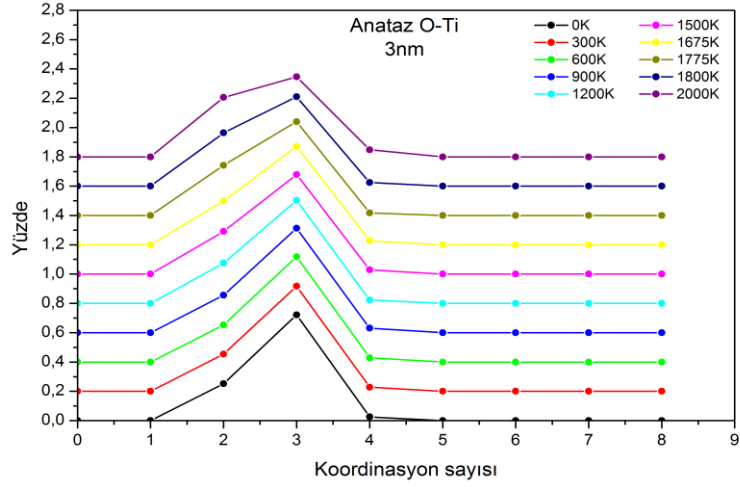


2000K

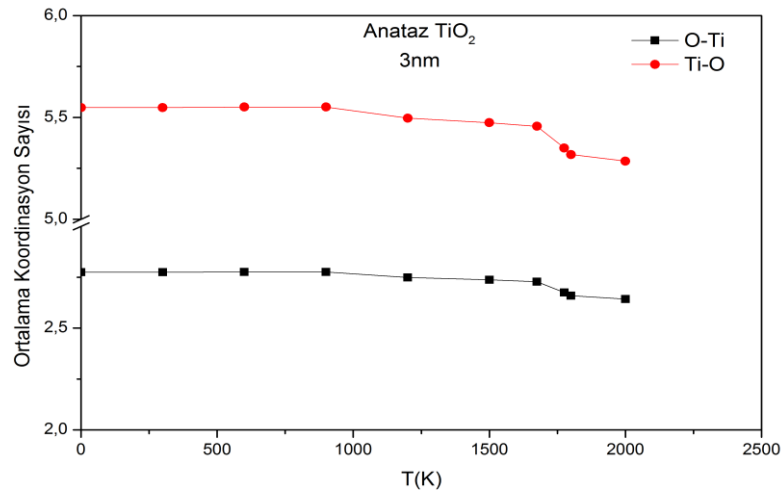
Şekil 4.39 $D=3\text{nm}$ çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.



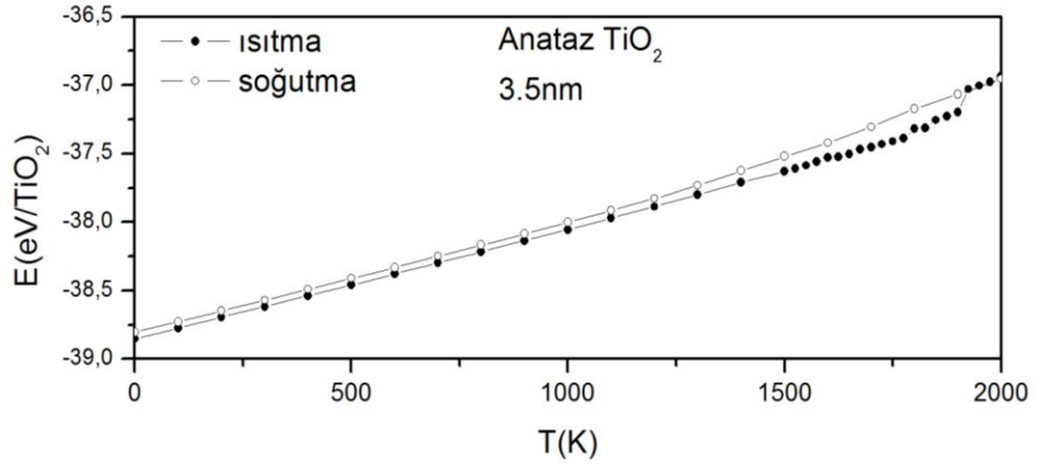
Şekil 4.40 D=3nm çapındaki anataz NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



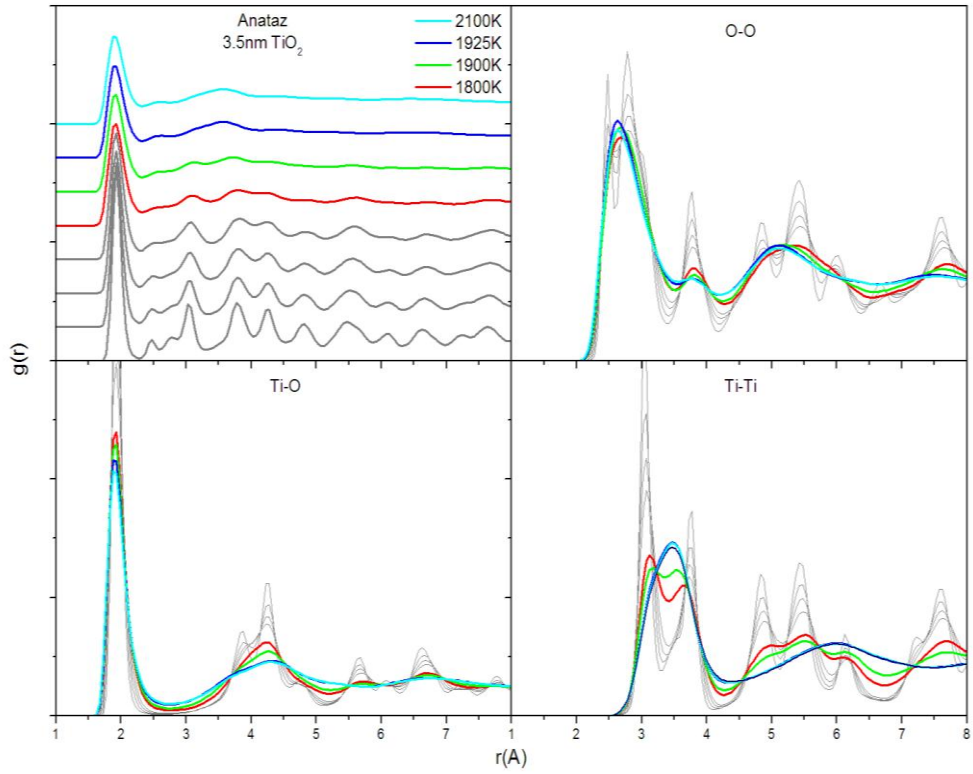
Şekil 4.41 D=3nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.



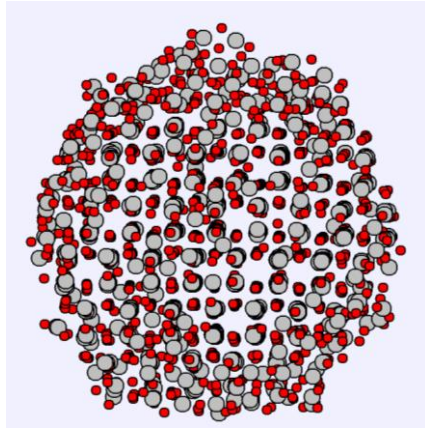
Şekil 4.42 D=3nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.



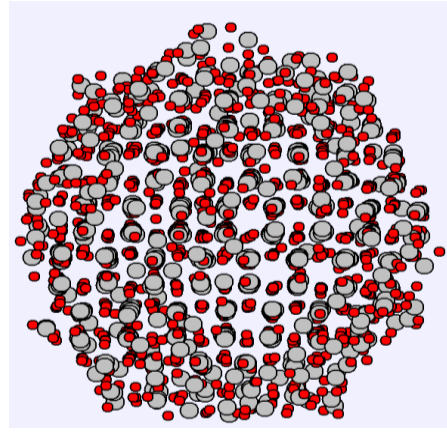
Şekil 4.43 D=3.5nm çapındaki anataz NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.



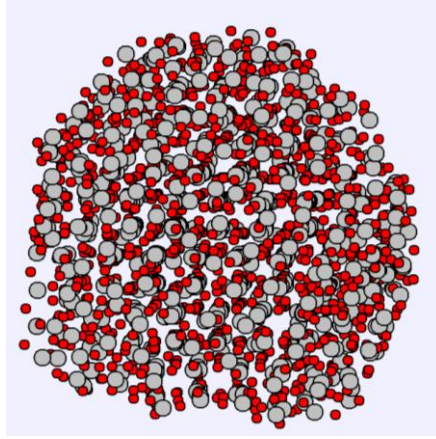
Şekil 4.44 D=3.5nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



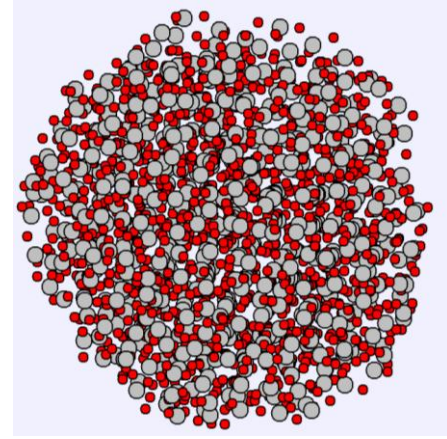
300K



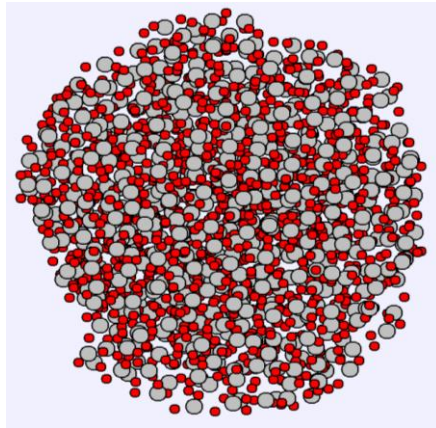
900K



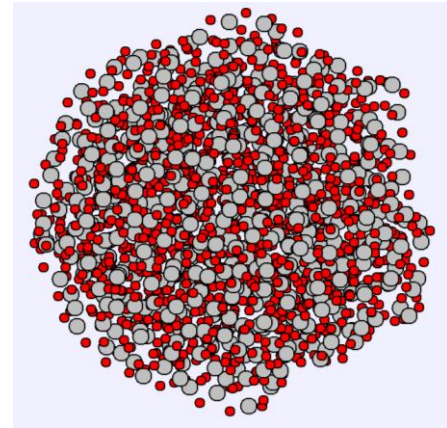
1800K



1900K

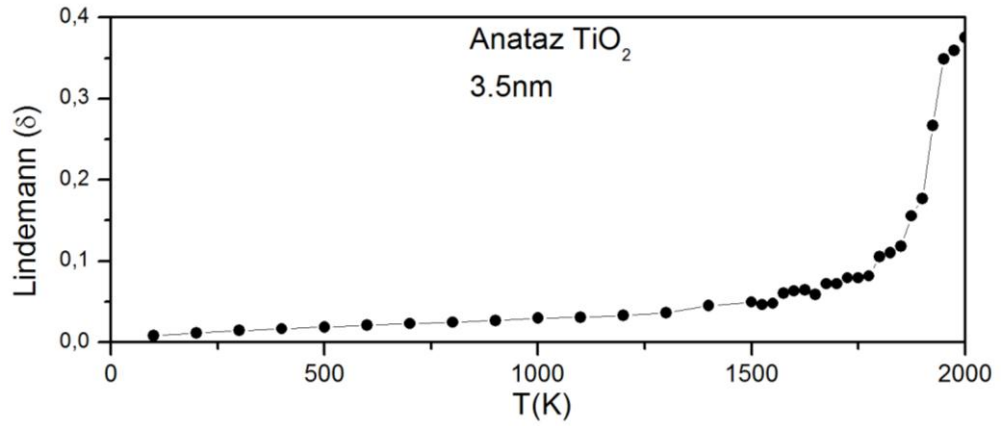
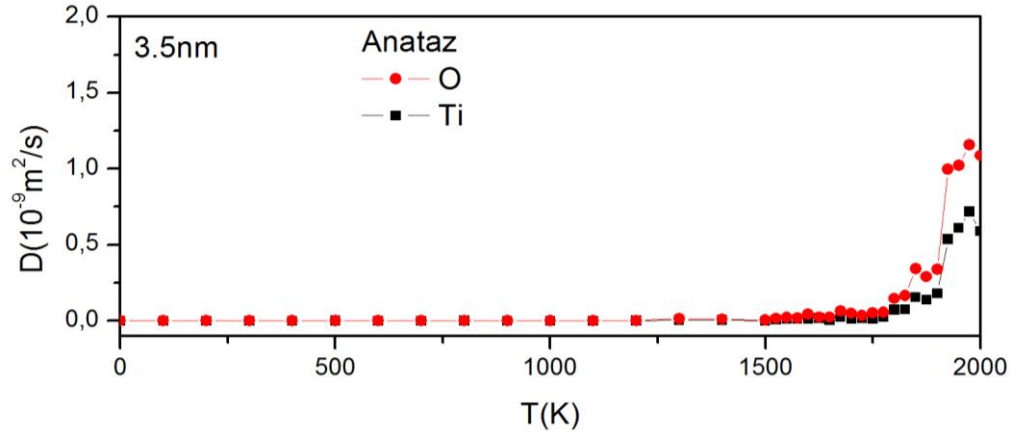
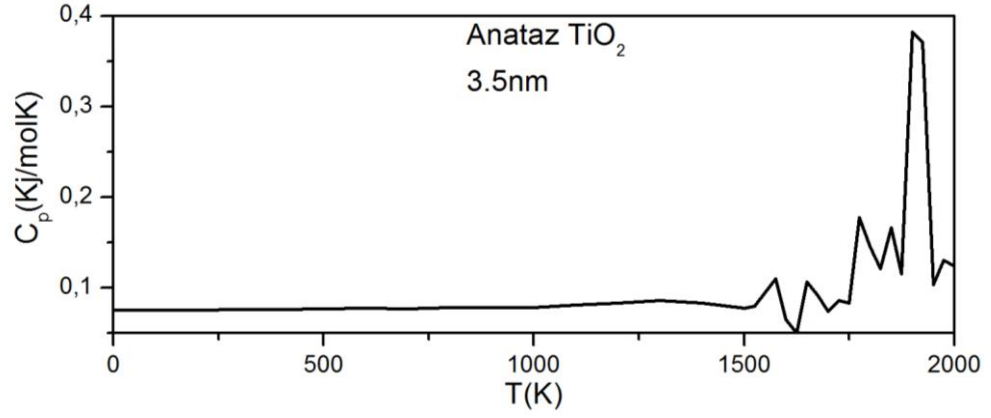


1925K

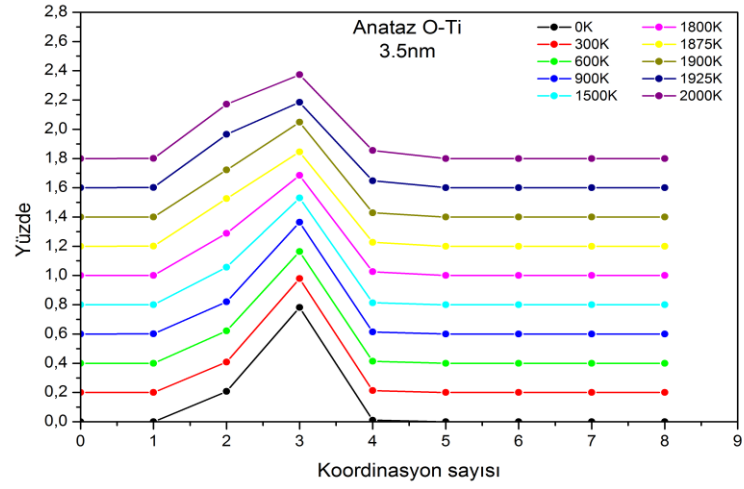
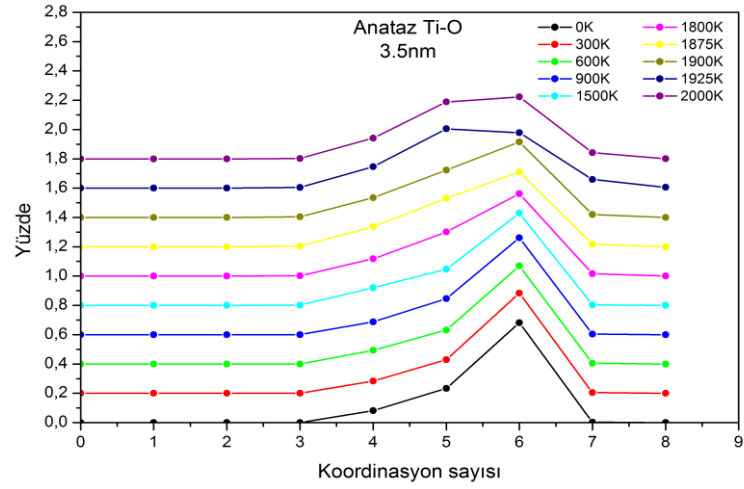


2000K

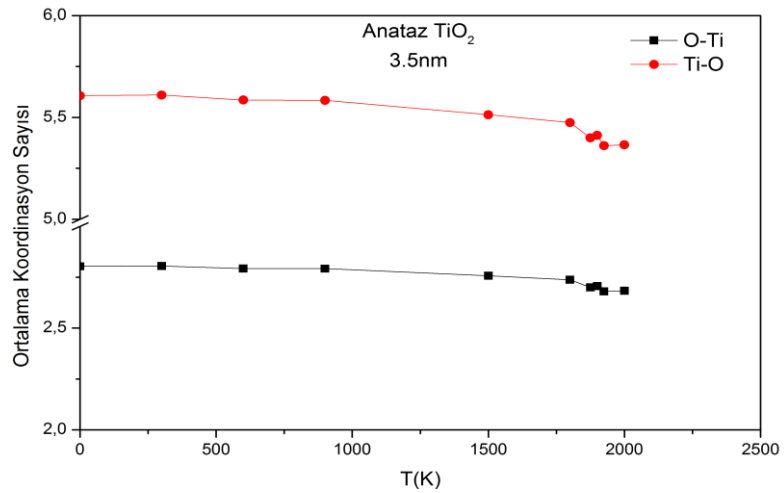
Şekil 4.45 $D=3.5\text{nm}$ çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.



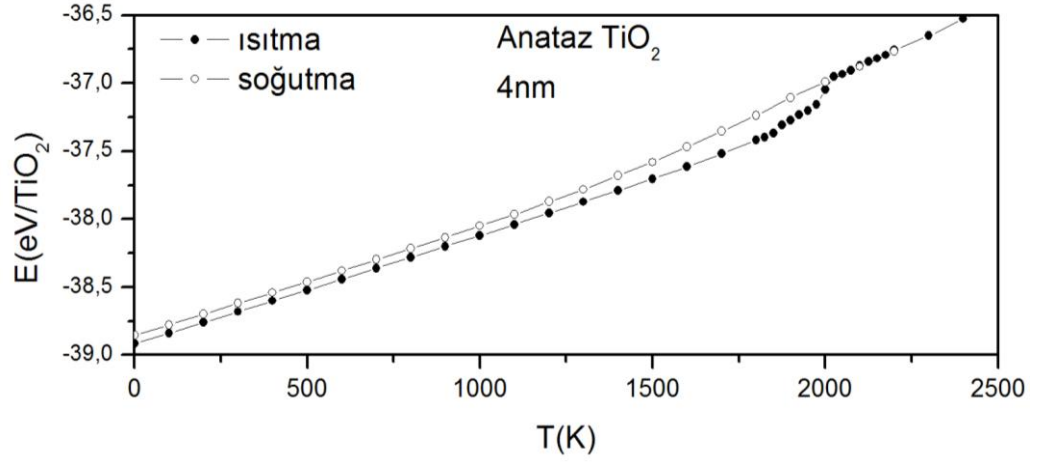
Şekil 4.46 D=3.5nm çapındaki anataz NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



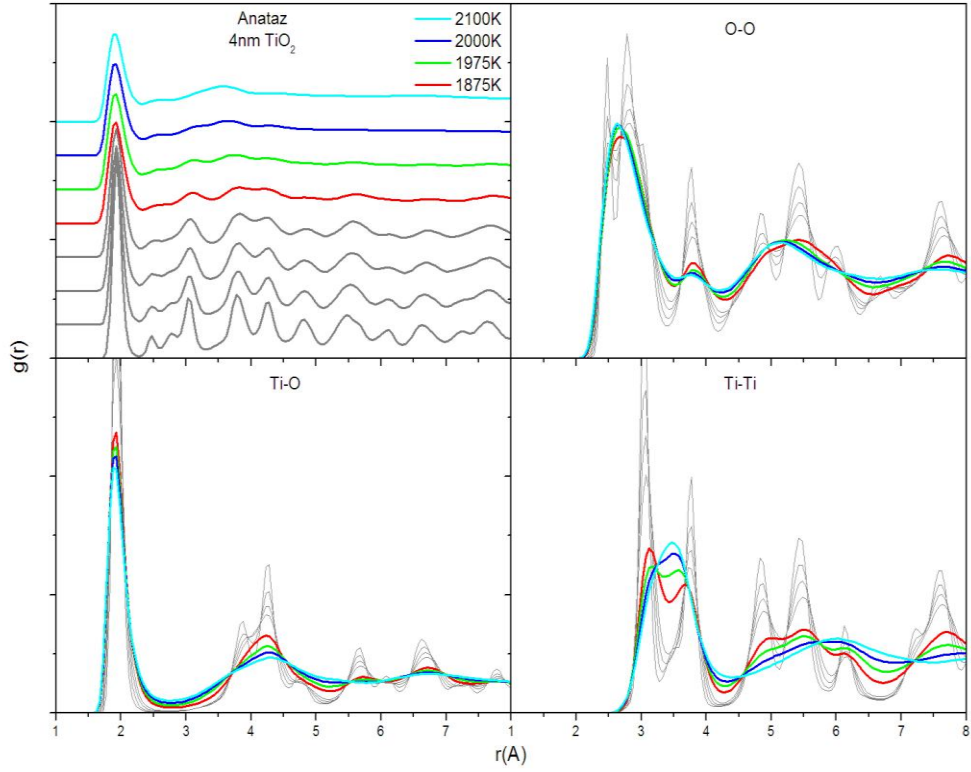
Şekil 4.47 D=3.5nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.



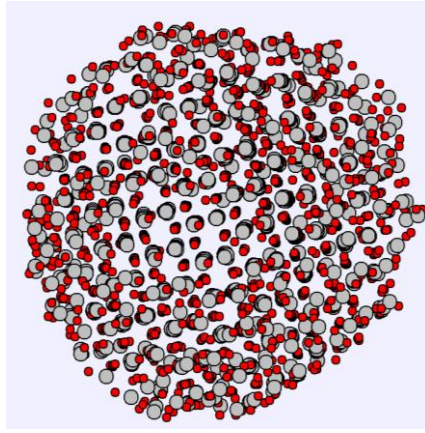
Şekil 4.48 D=3.5nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.



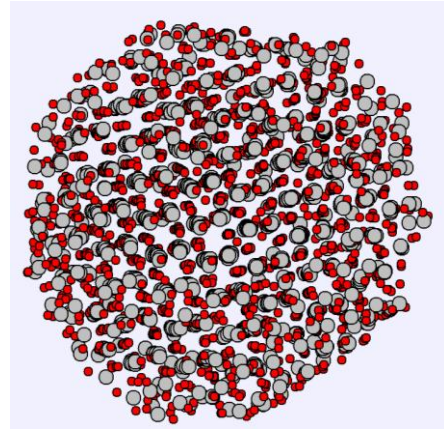
Şekil 4.49 D=4nm çapındaki anataz NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.



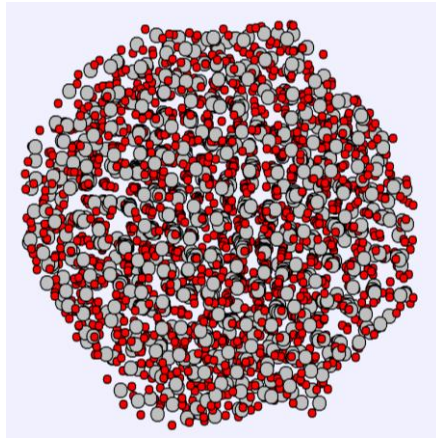
Şekil 4.50 D=4nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



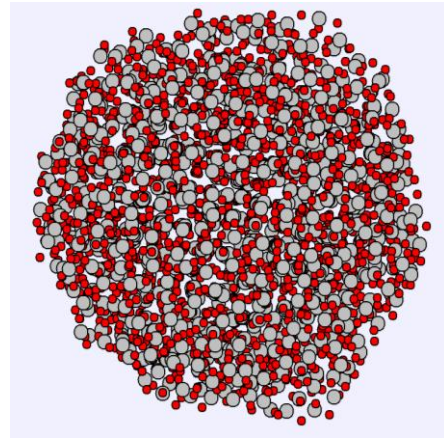
300K



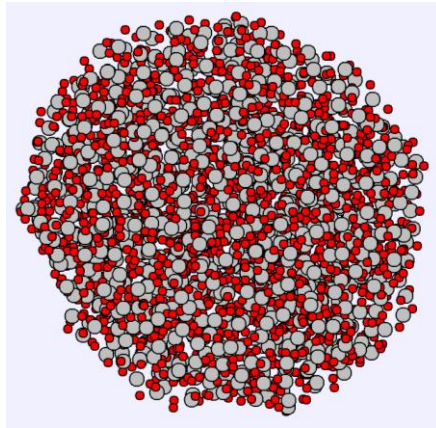
900K



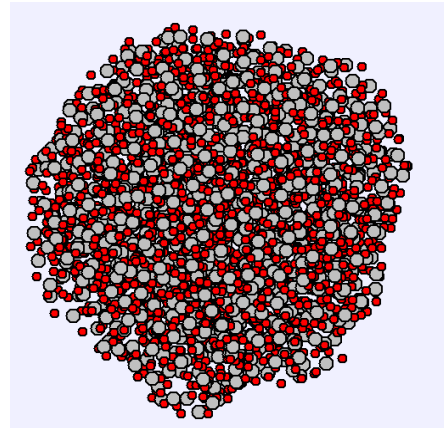
1875K



1975K

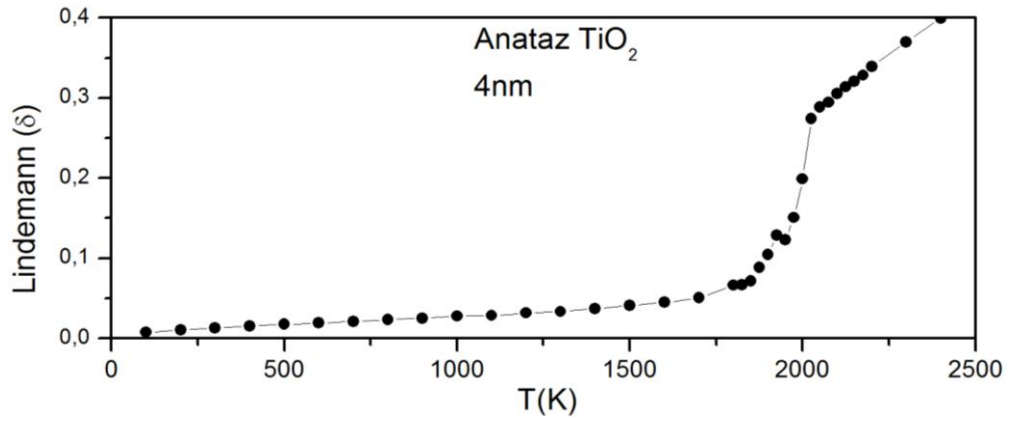
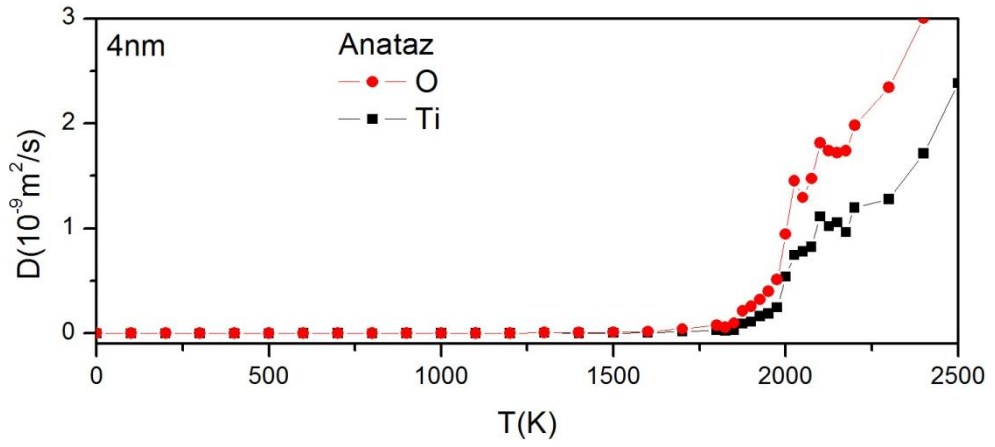
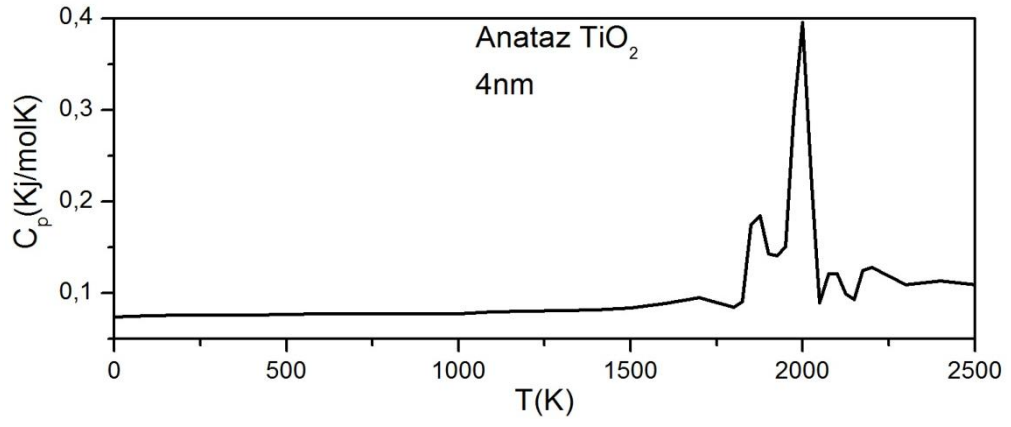


2000K

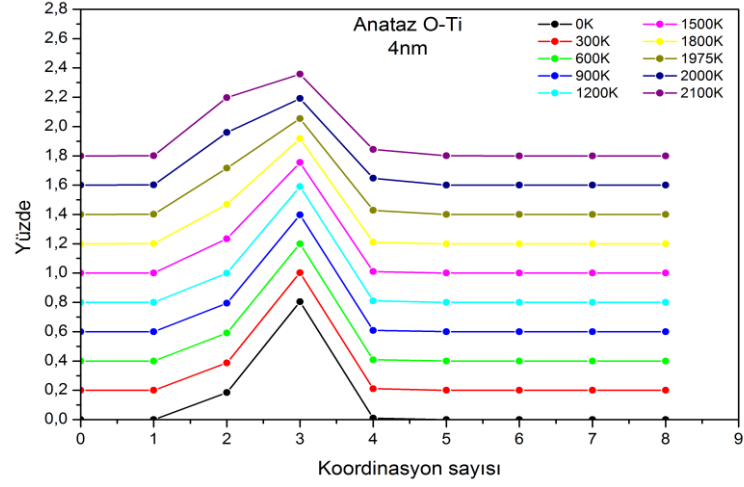
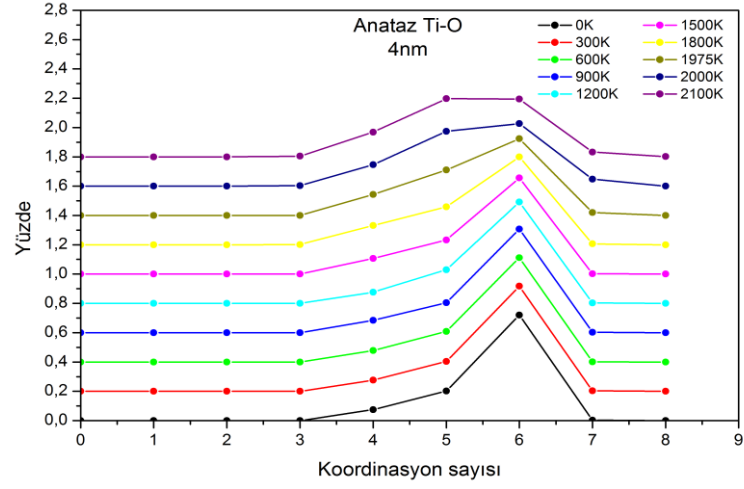


2100K

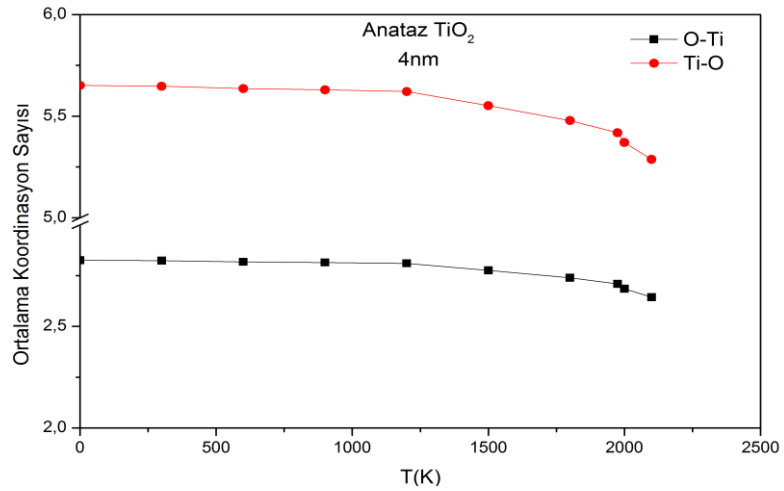
Şekil 4.51 D=4nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.



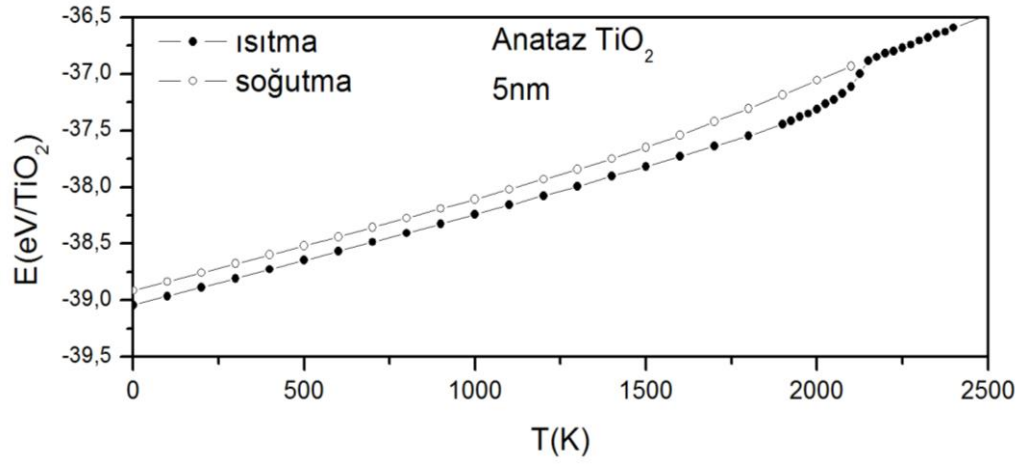
Şekil 4.52 D=4nm çapındaki anataz NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



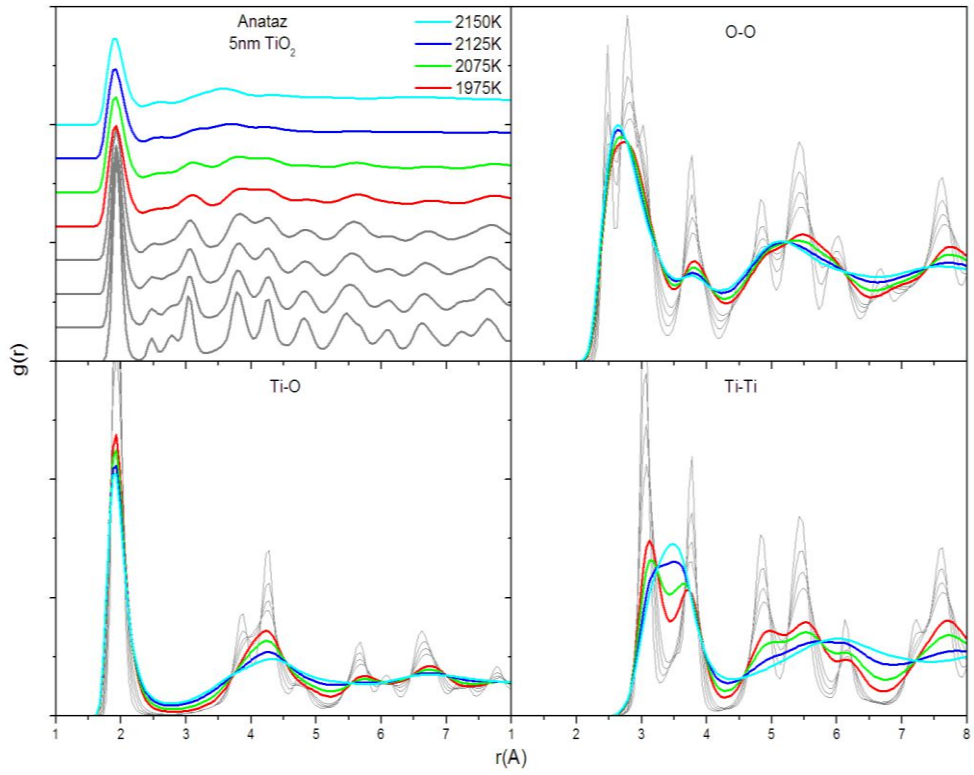
Şekil 4.53 1 D=4nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.



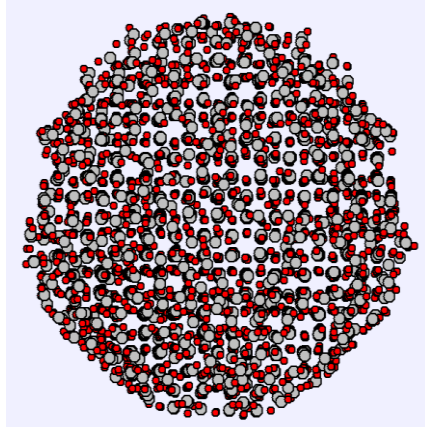
Şekil 4.54 D=4nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi



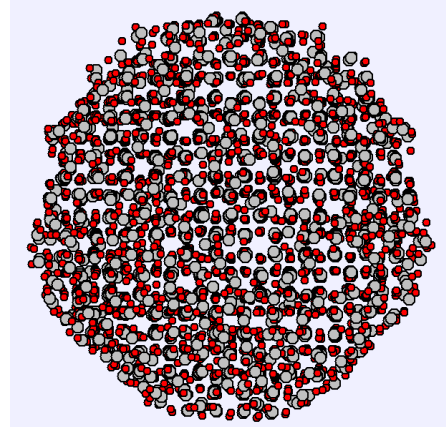
Şekil 4.55 D=5nm çapındaki anataz NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.



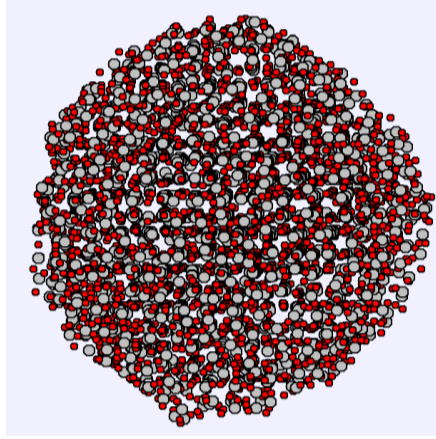
Şekil 4.56 5nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



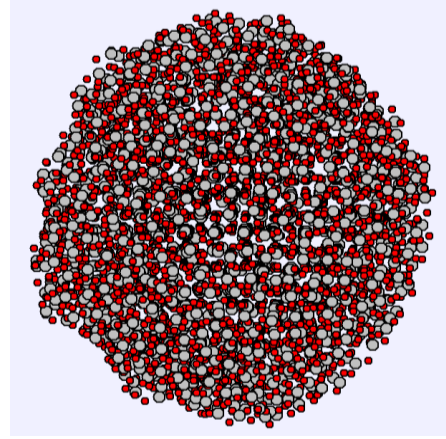
300K



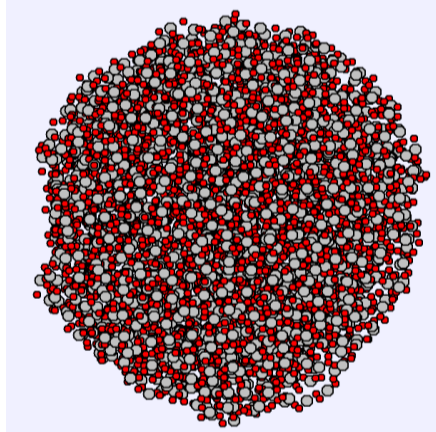
900K



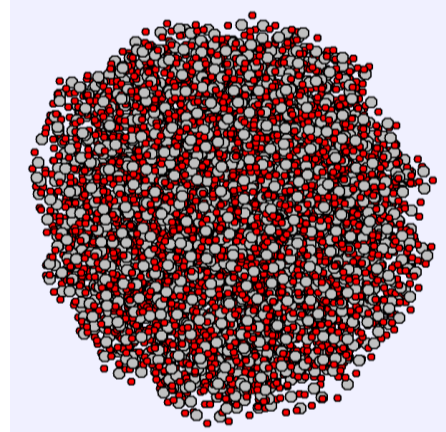
1975K



2075K

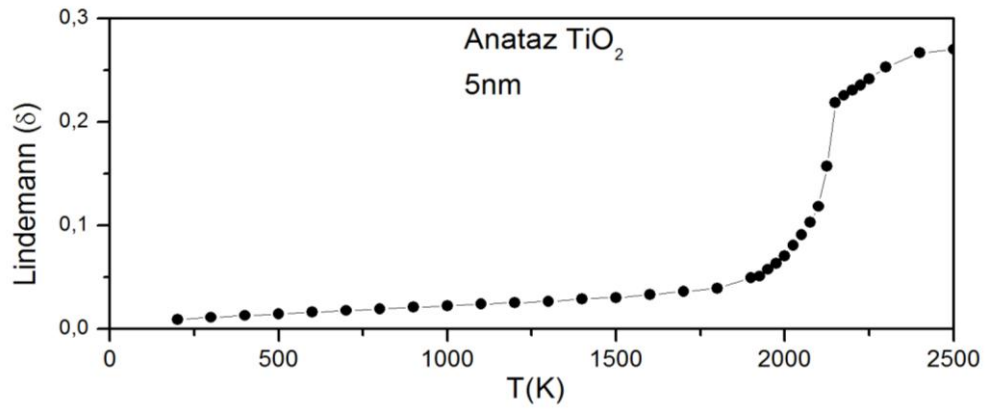
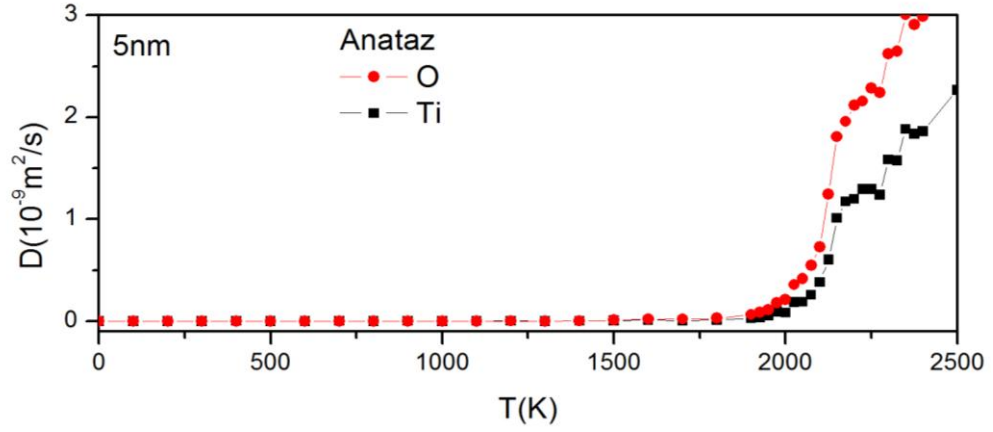
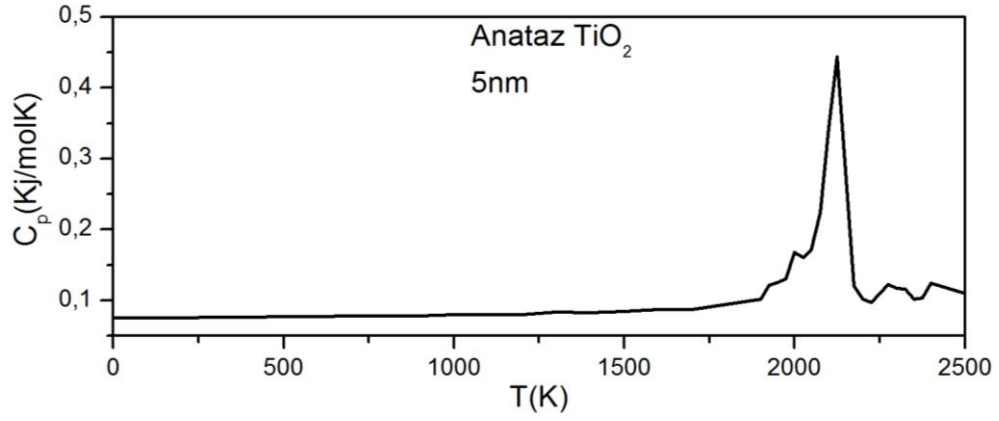


2125K

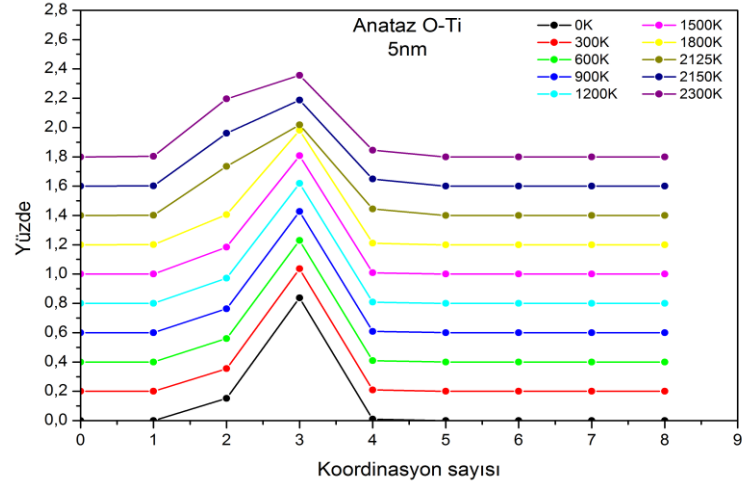
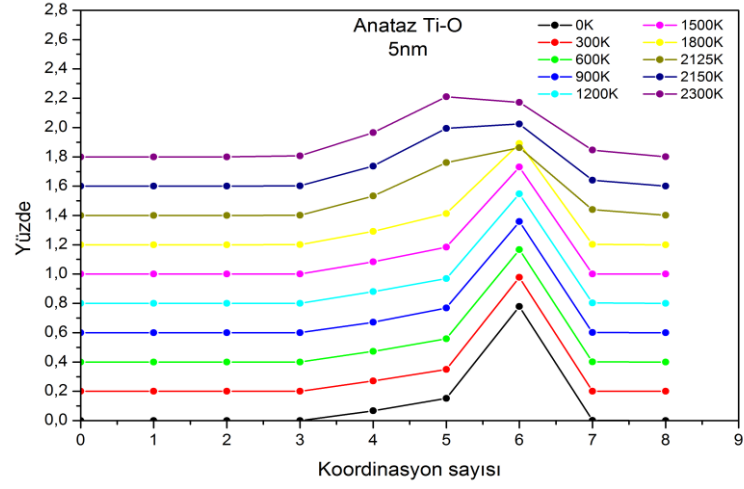


2150K

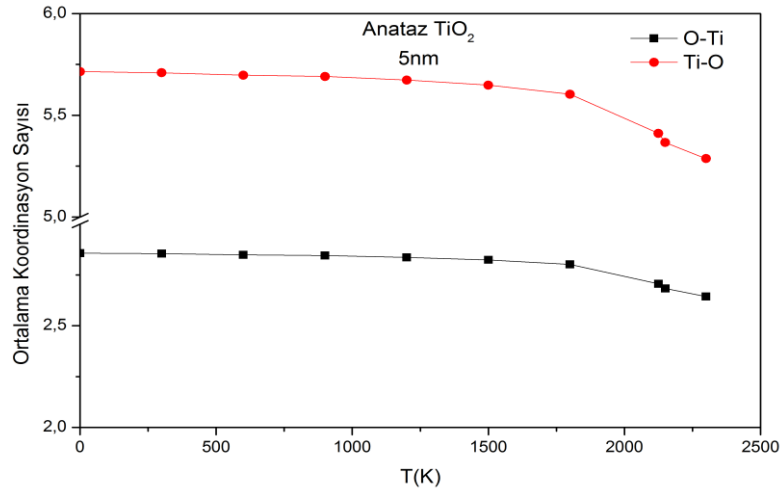
Şekil 4.57 D=5nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.



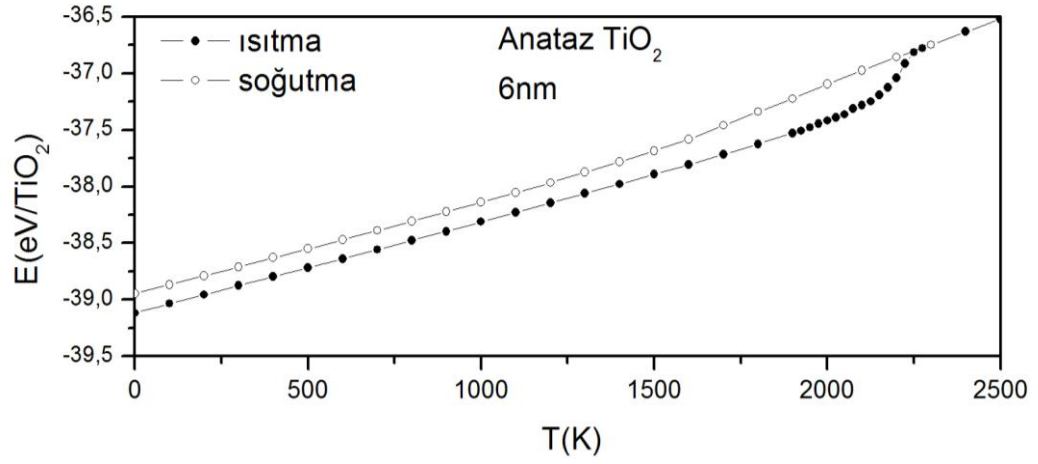
Şekil 4.58 $D=5\text{nm}$ çapındaki anataz NP C_p ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



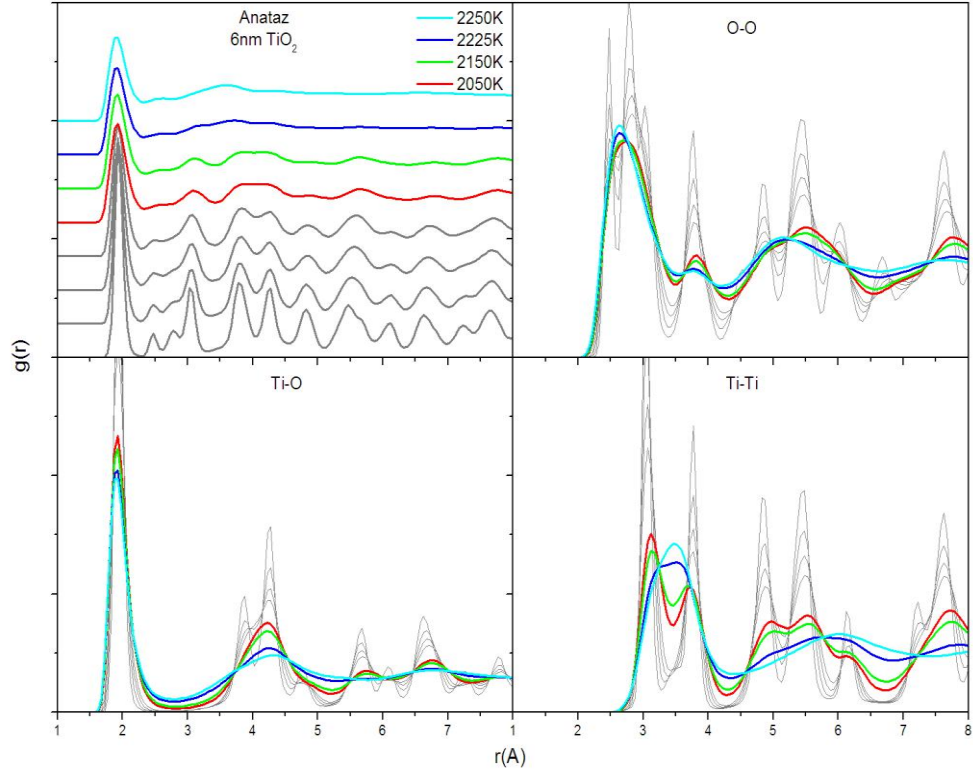
Şekil 4.59 D=5nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.



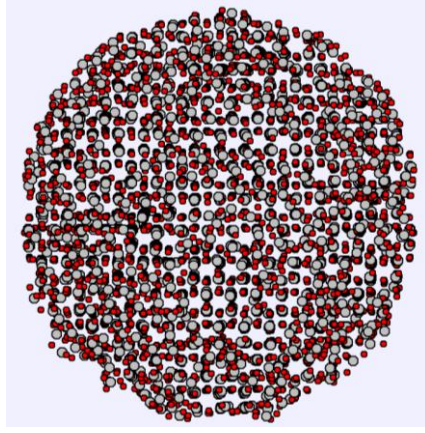
Şekil 4.60 D=5nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.



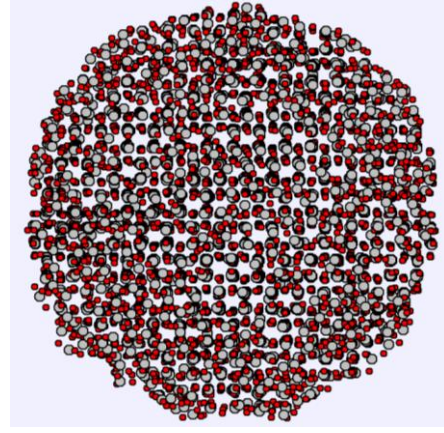
Şekil 4.61 D=6nm çapındaki anataz NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.



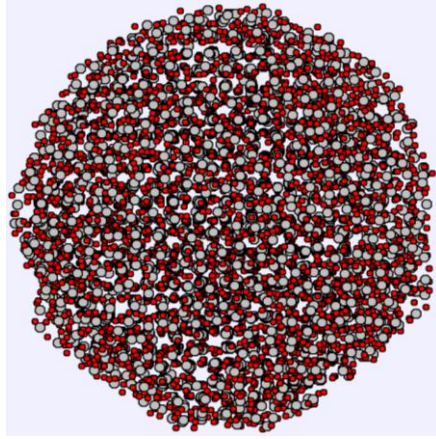
Şekil 4.62 D=6nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



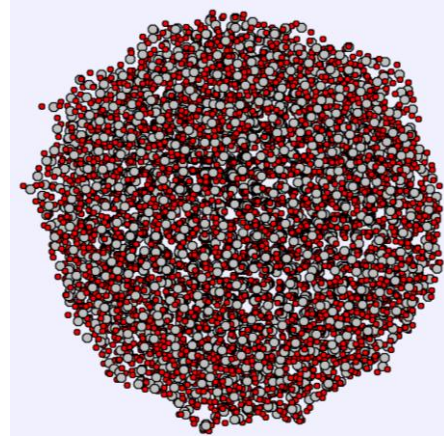
300K



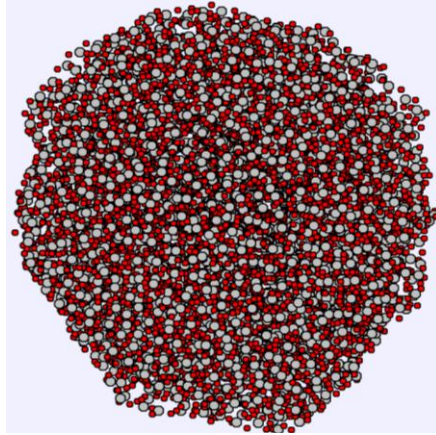
900K



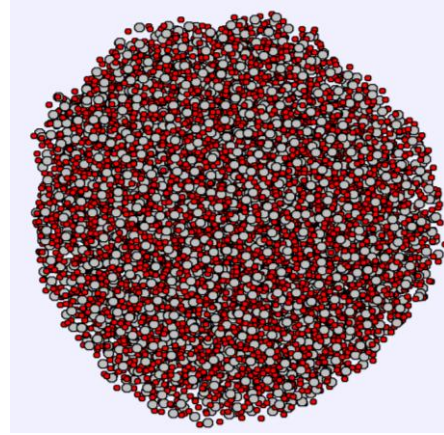
2050K



2150K

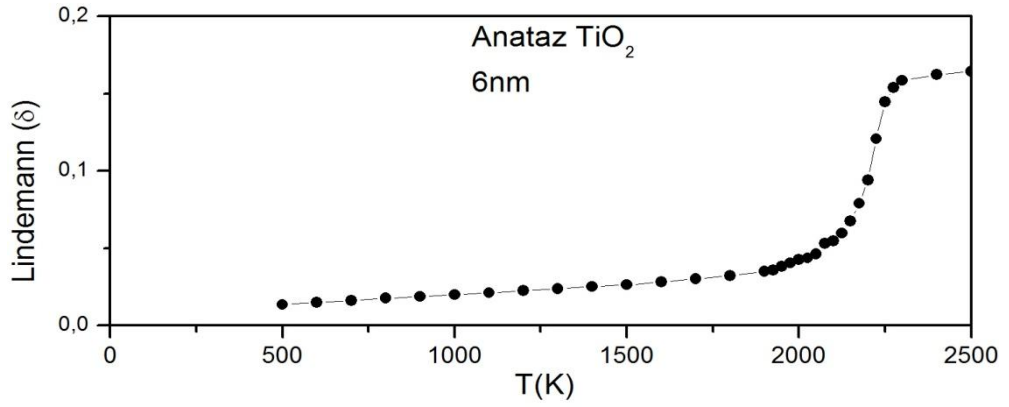
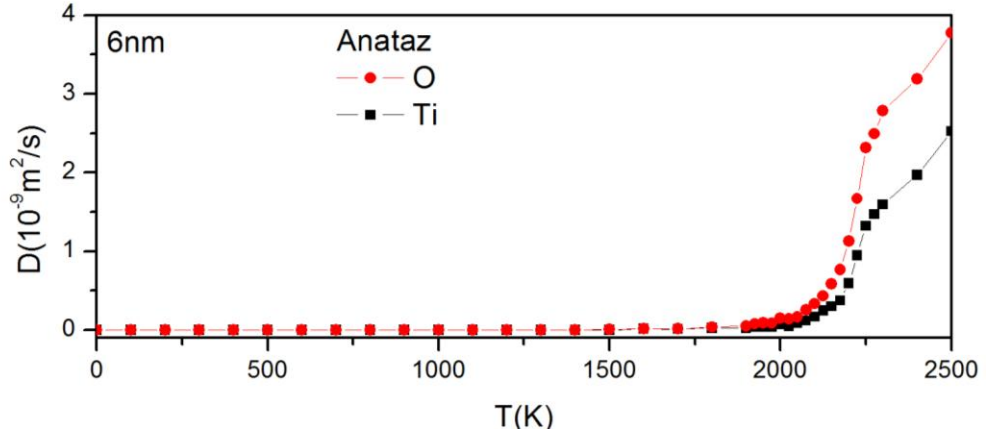
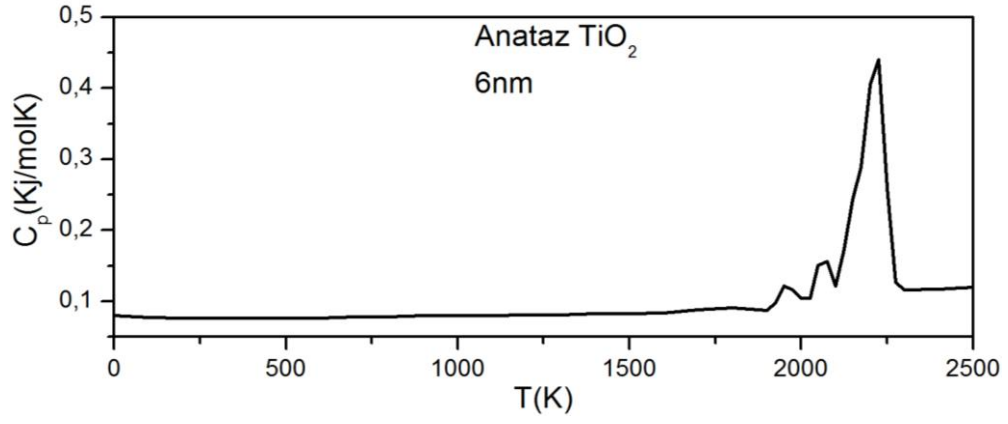


2225K

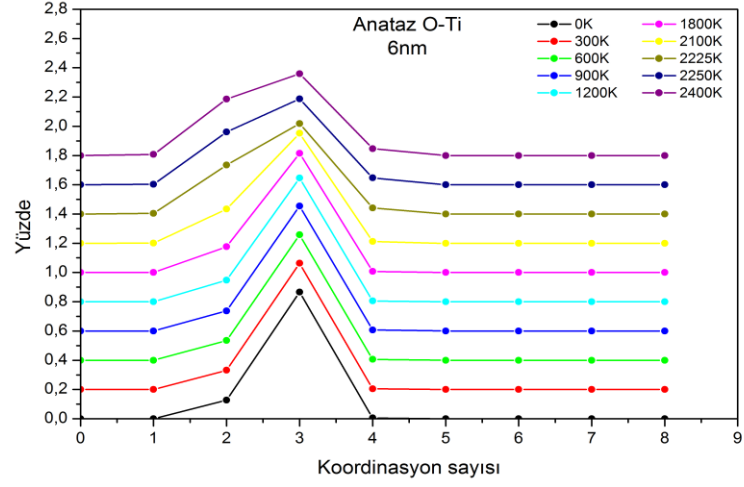
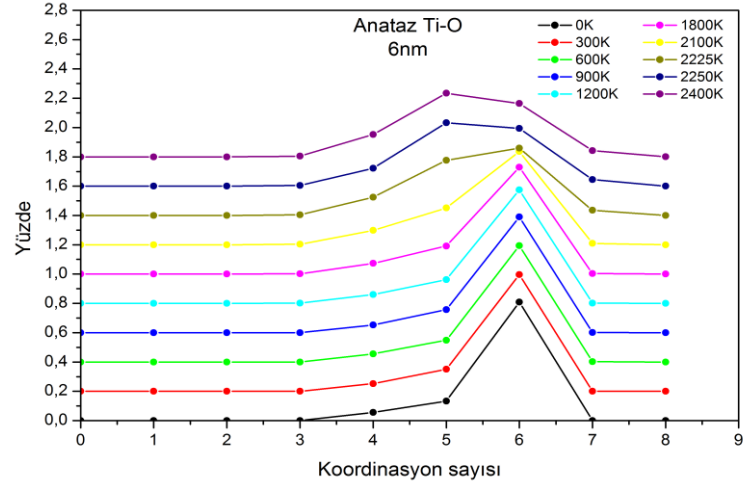


2250K

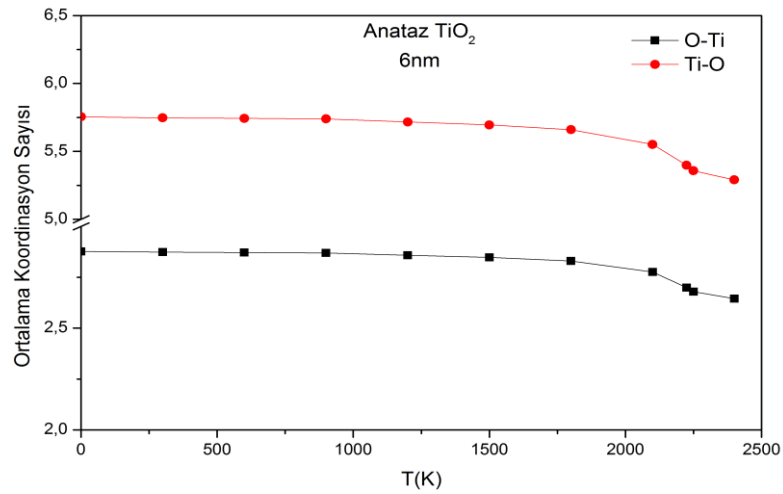
Şekil 4.63 D=6nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.



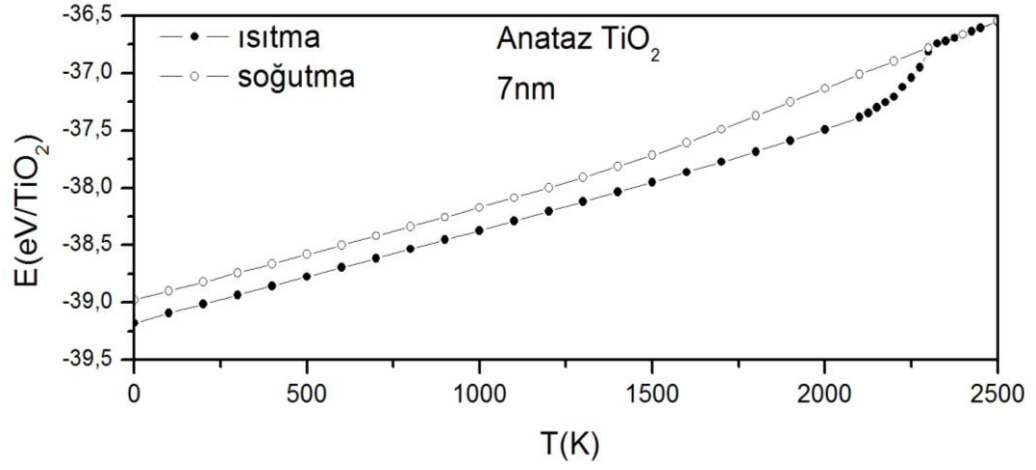
Şekil 4.64 D=6nm çapındaki anataz NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



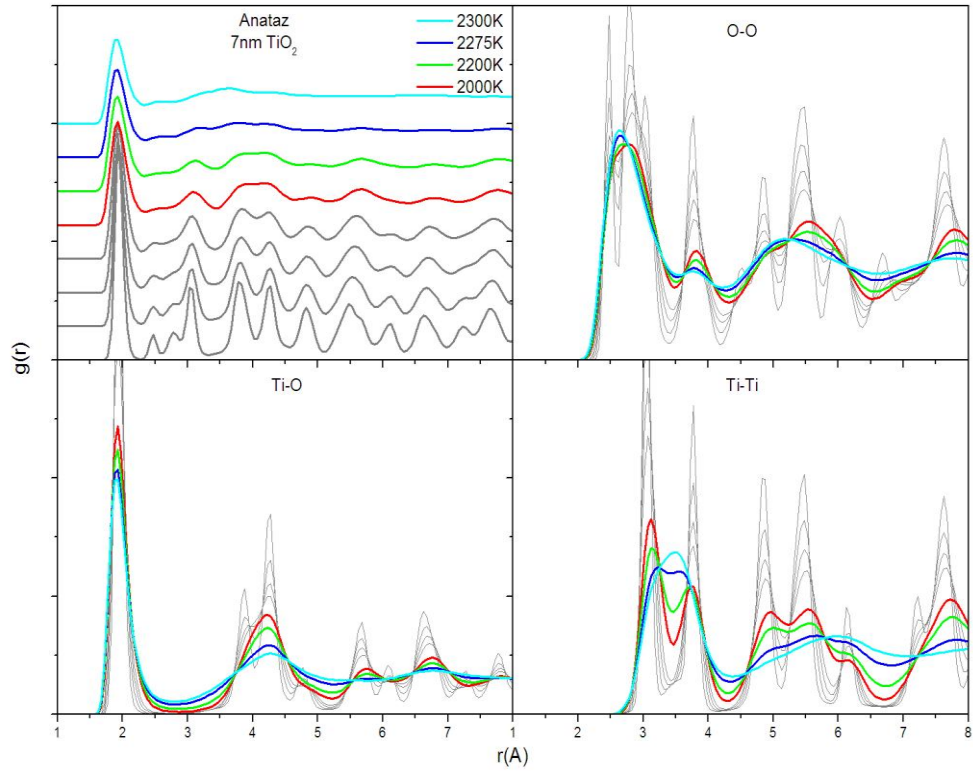
Şekil 4.65 D=6nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.



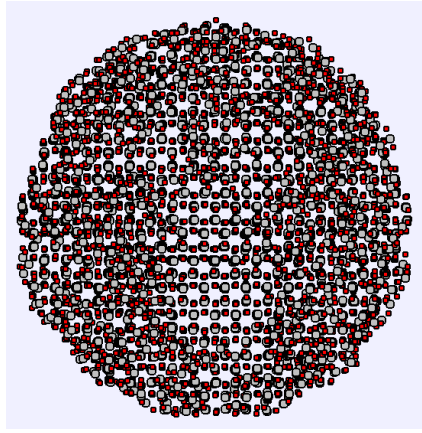
Şekil 4.66 D=6nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.



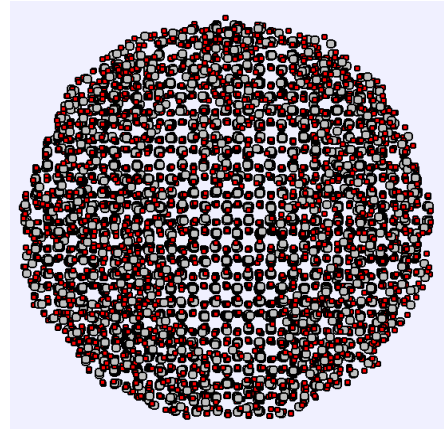
Şekil 4.67 D=7nm çapındaki anataz NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.



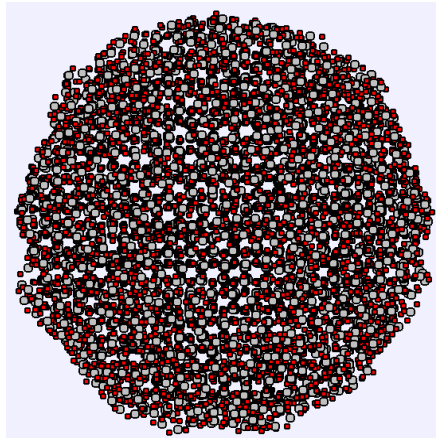
Şekil 4.68 D=7nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



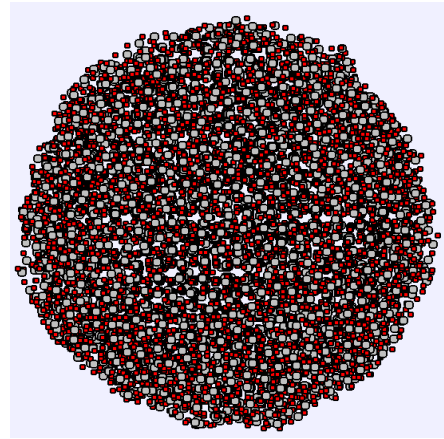
300K



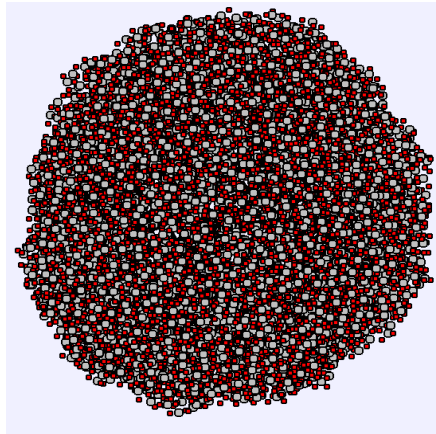
900K



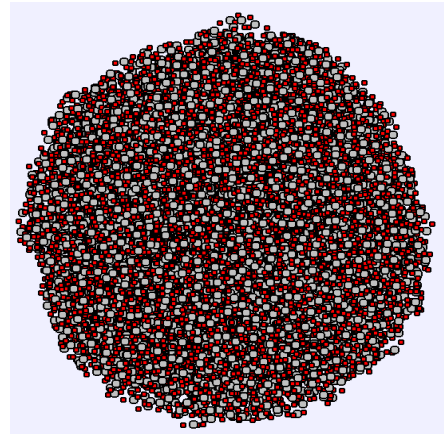
2000K



2200K

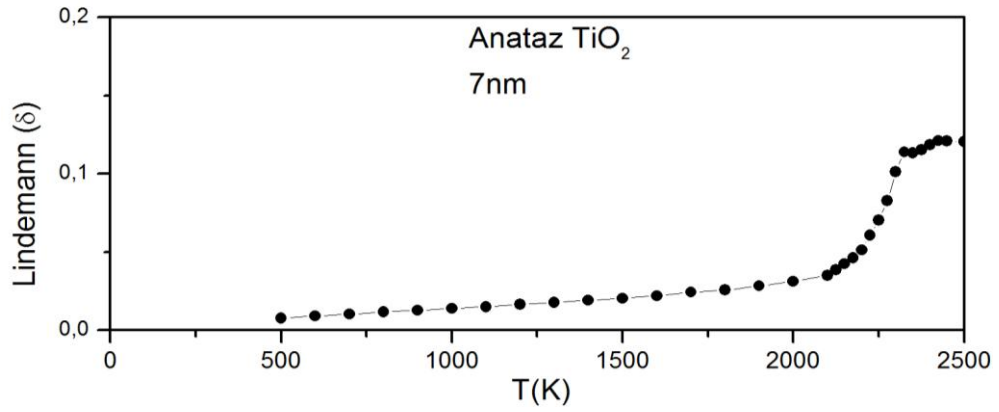
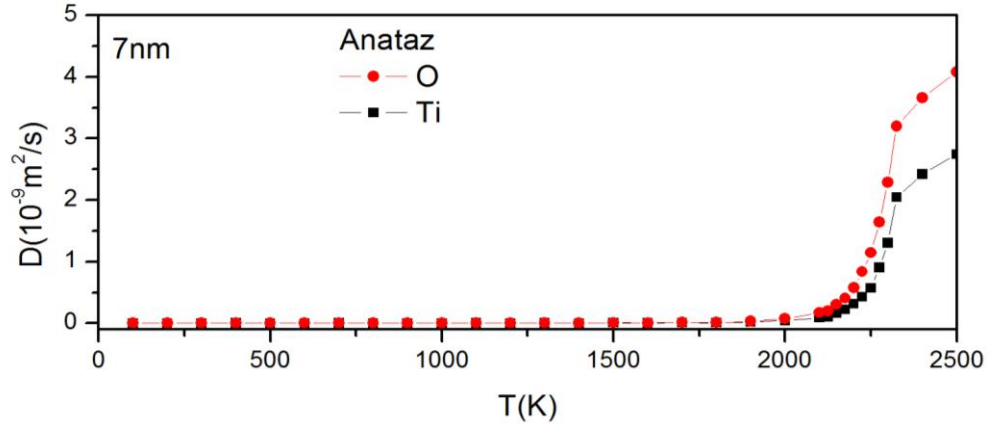
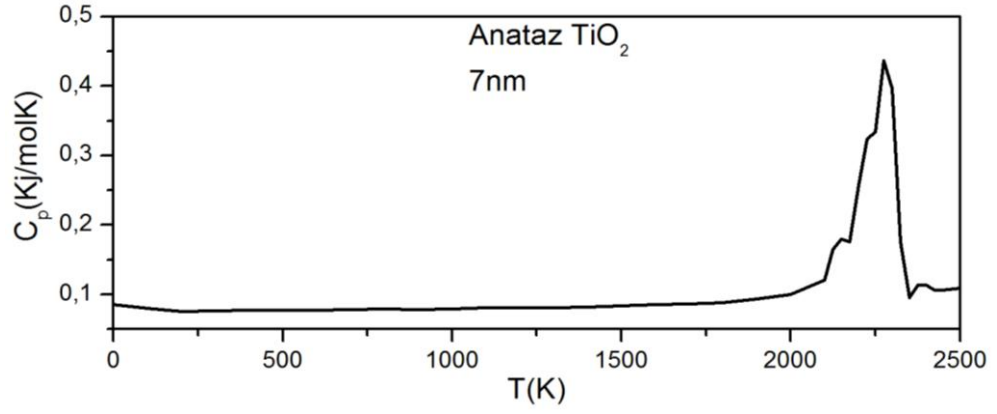


2275K

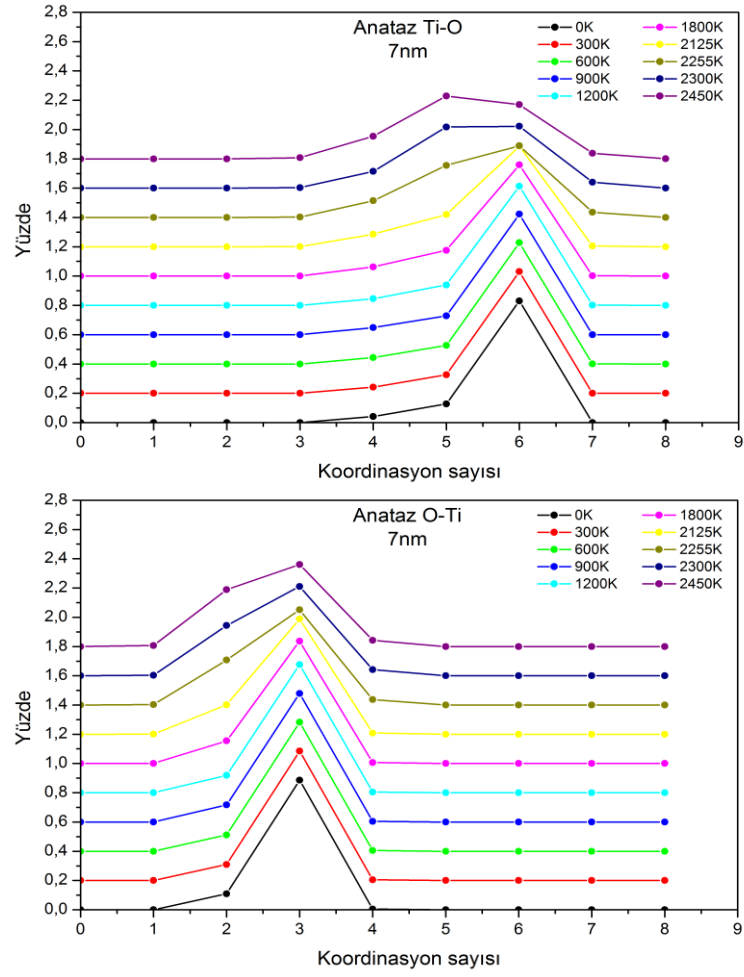


2300K

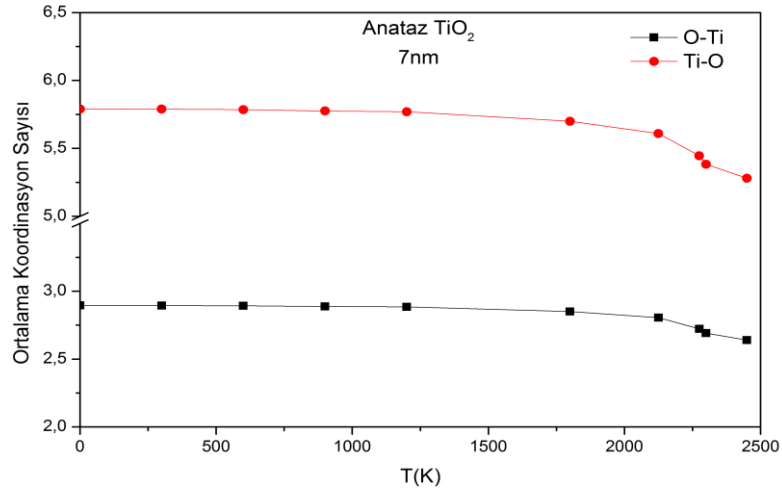
Şekil 4.69 $D=7\text{nm}$ çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.



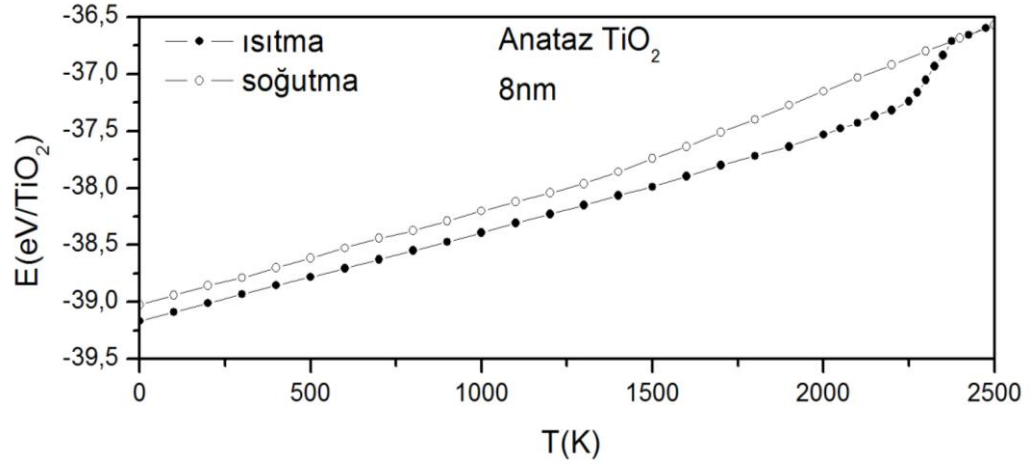
Şekil 4.70 $D=7\text{nm}$ çapındaki anataz NP C_p ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



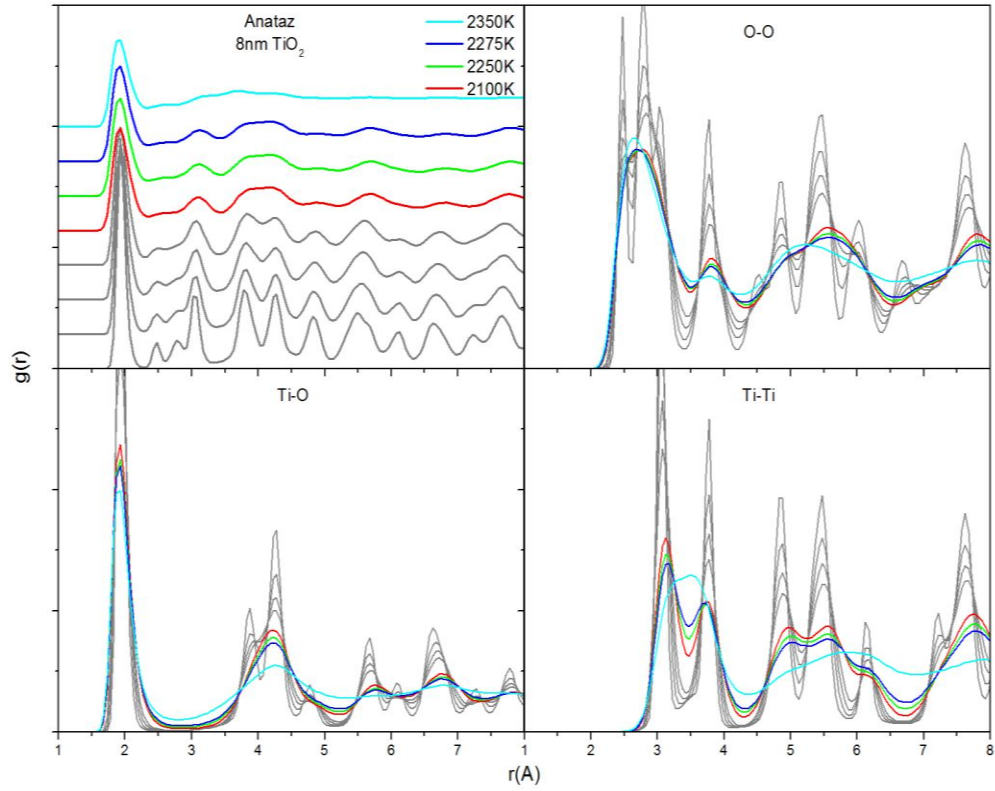
Şekil 4.71 D=7nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.



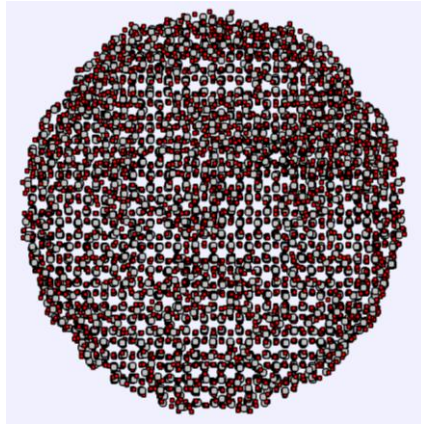
Şekil 4.72 D=7nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.



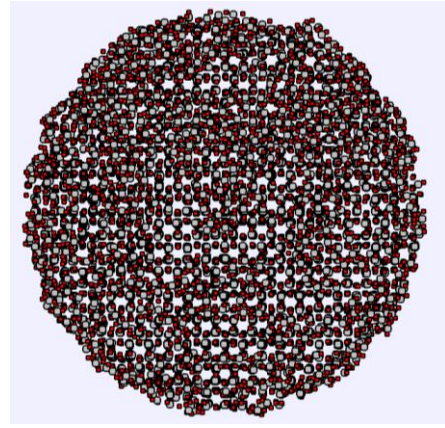
Şekil 4.73 D=8nm çapındaki anataz NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.



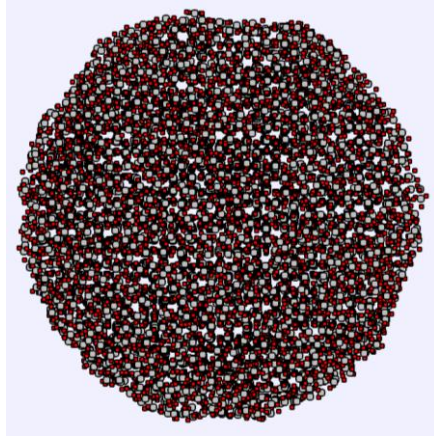
Şekil 4.74 D=8nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



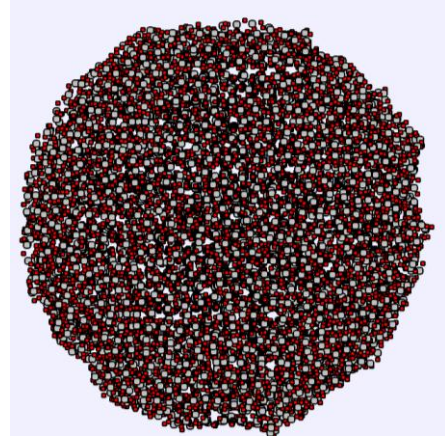
300K



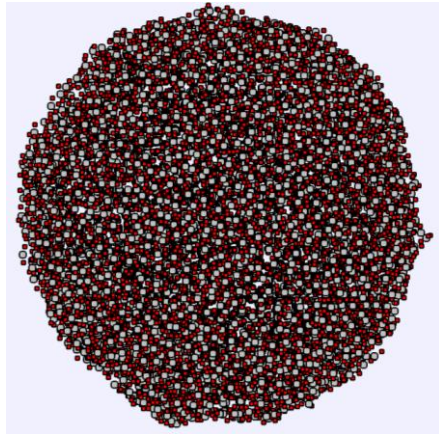
900K



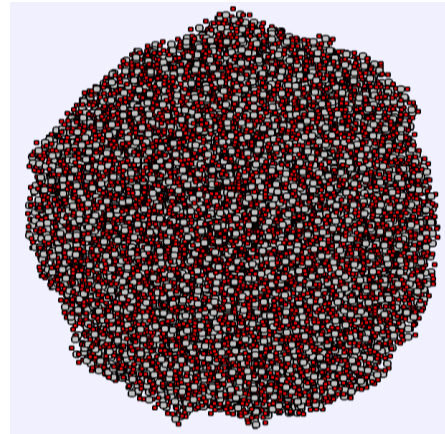
2100K



2250K

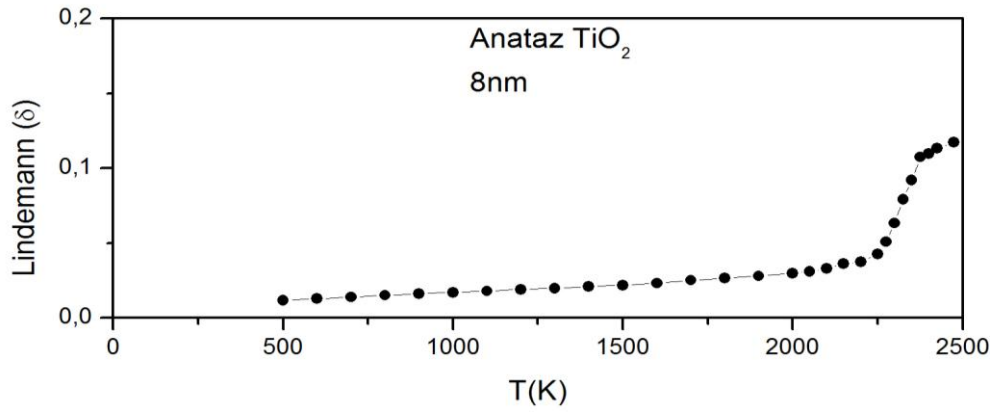
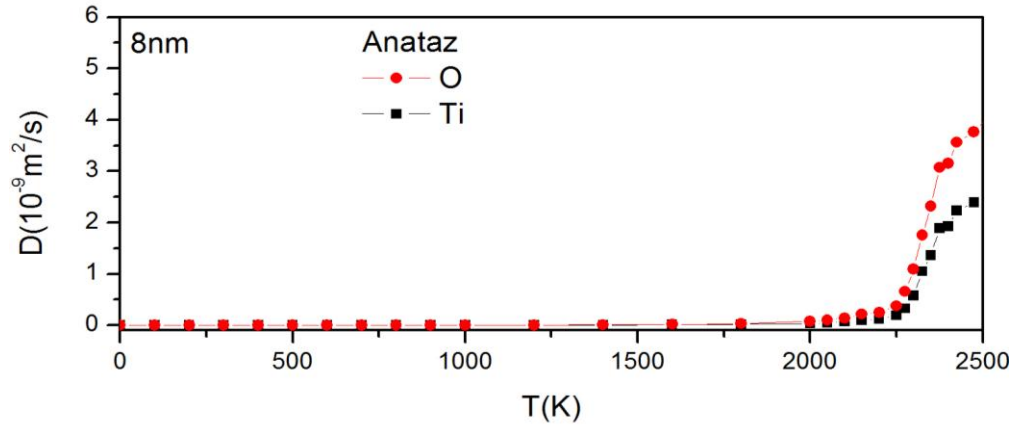
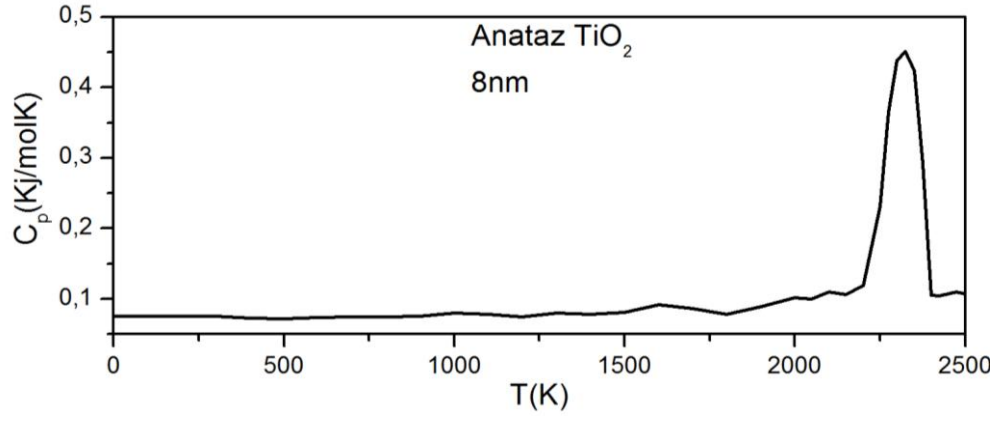


2275K

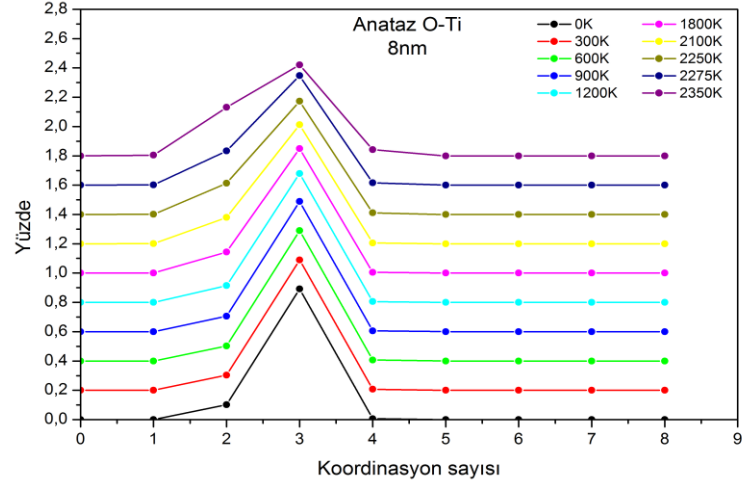
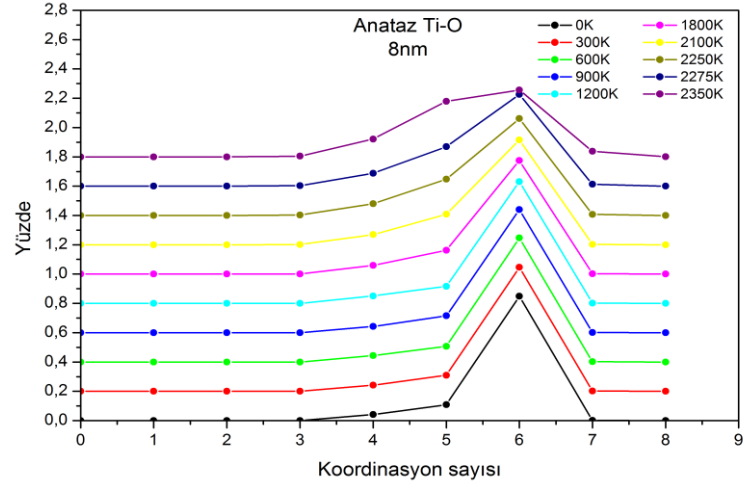


2350K

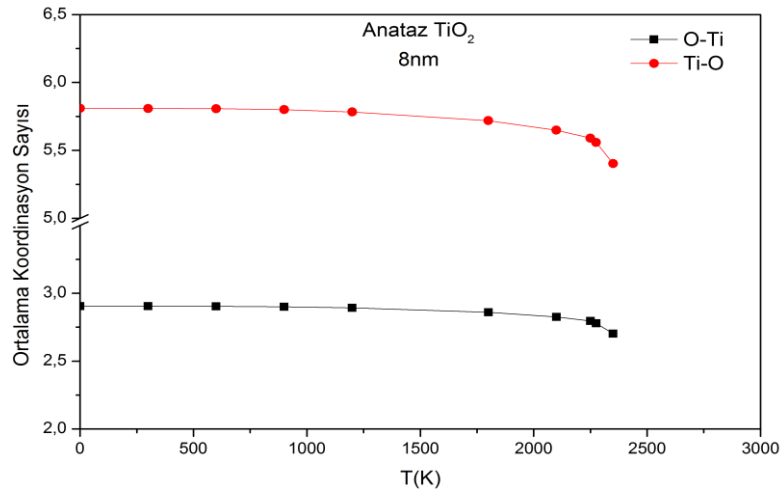
Şekil 4.75 D=8nm çapındaki anataz NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.



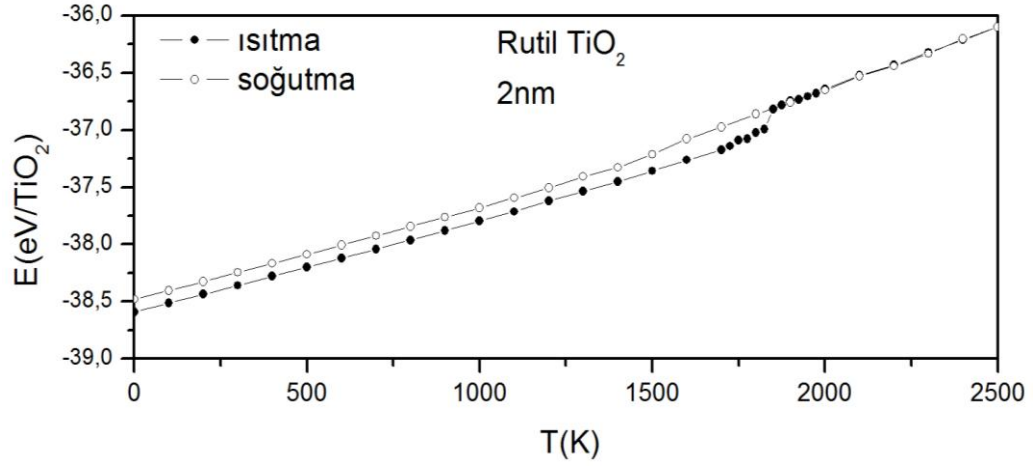
Şekil 4.76 $D=8\text{nm}$ çapındaki anataz NP C_p ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



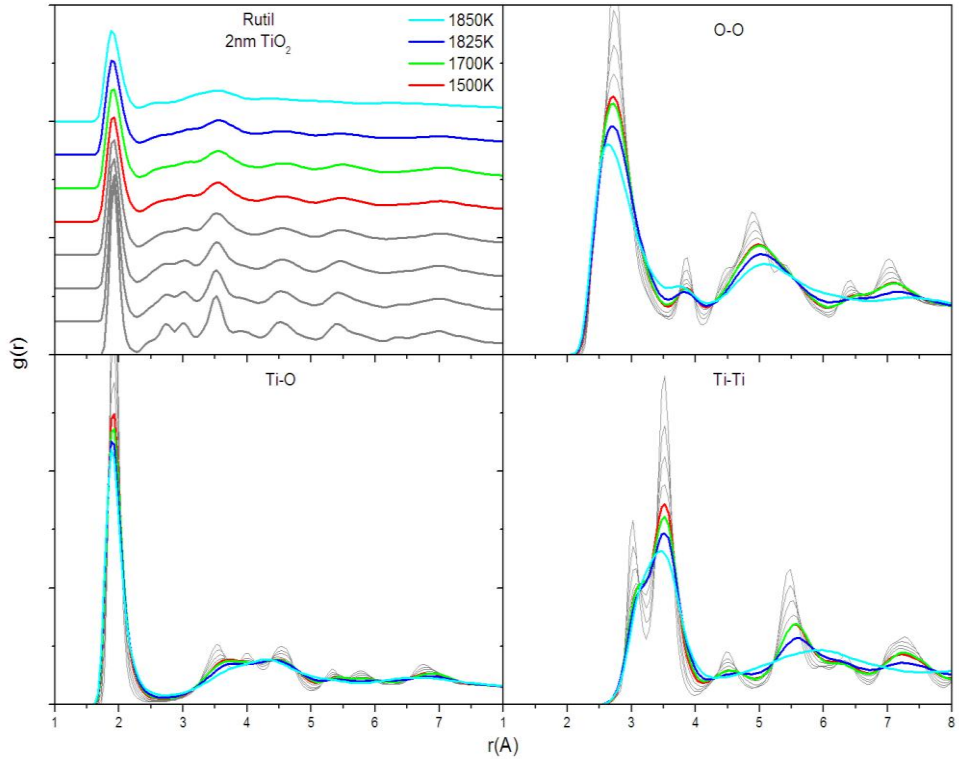
Şekil 4.77 D=8nm çapındaki anataz NP koordinasyon sayıları.



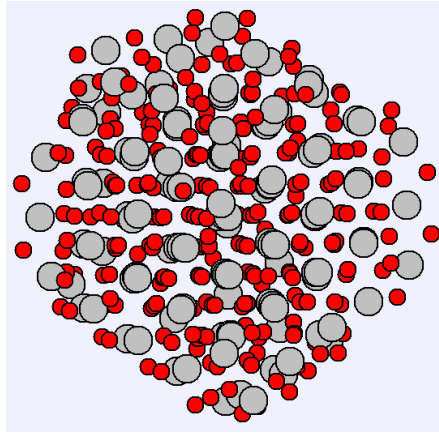
Şekil 4.78 D=8nm çapındaki anataz NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.



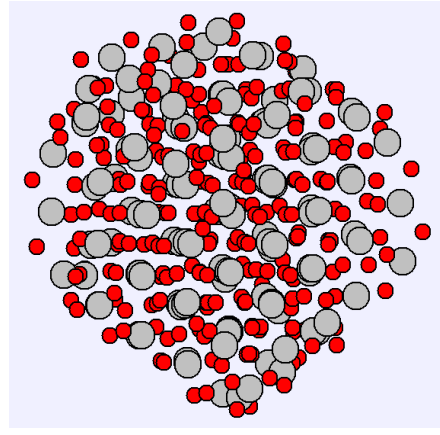
Şekil 4.79 D=2nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.



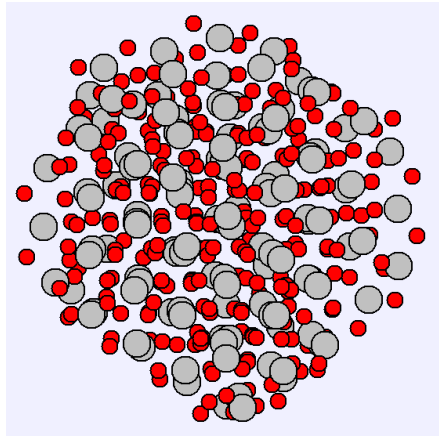
Şekil 4.80 D=2nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları



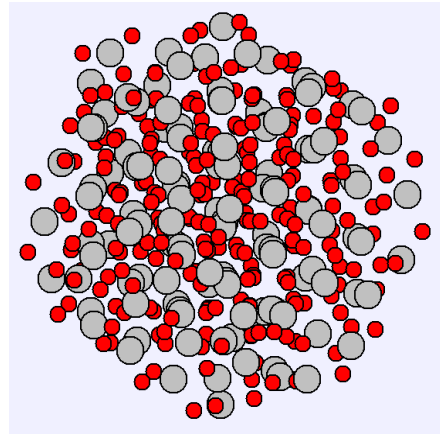
300K



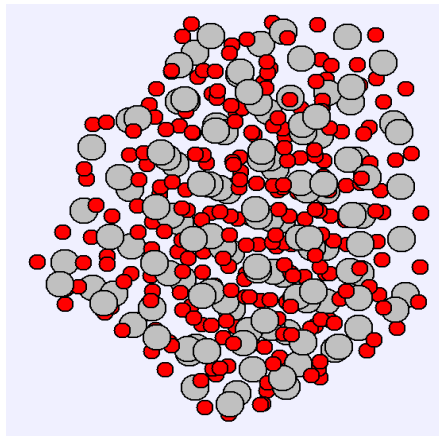
900K



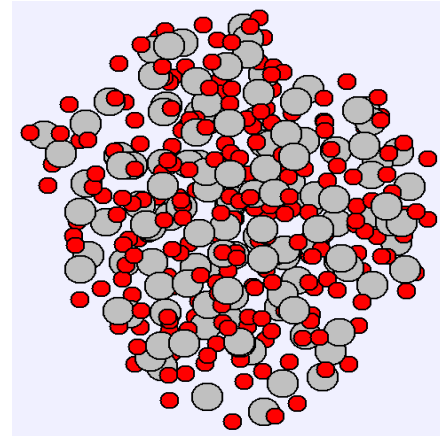
1500K



1700K

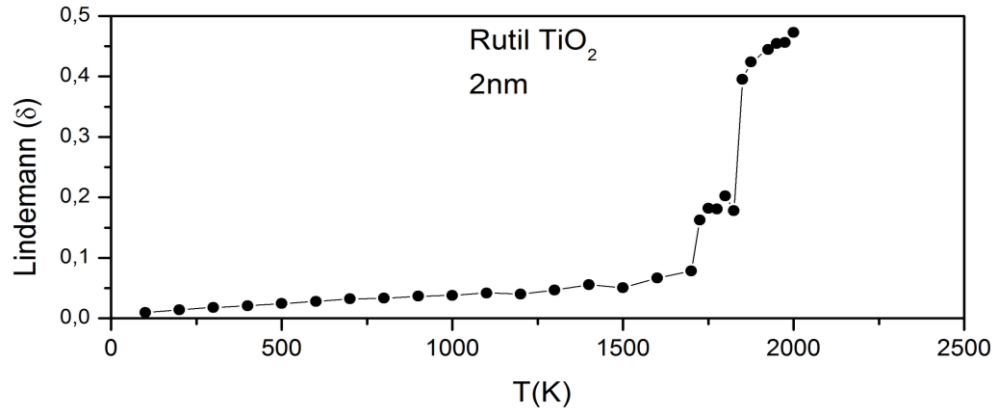
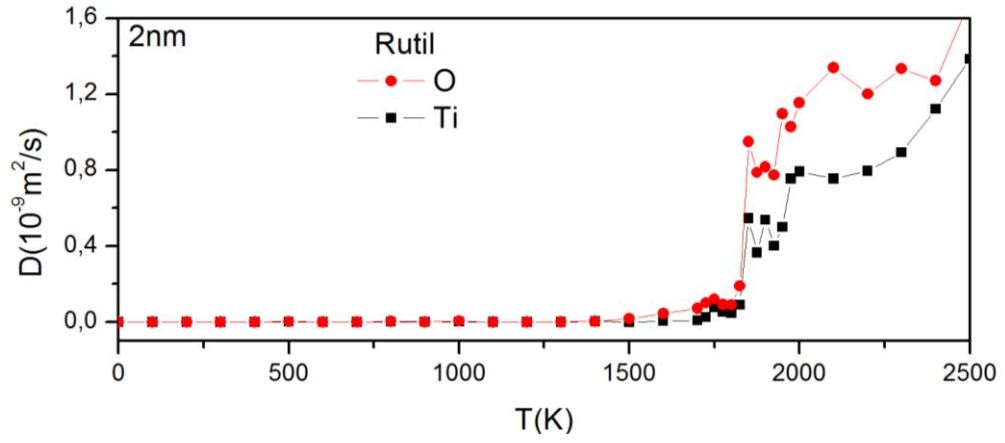
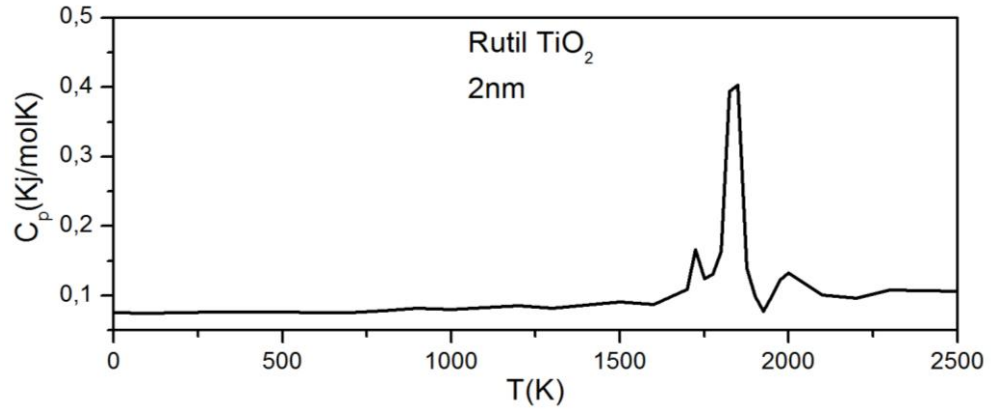


1825K

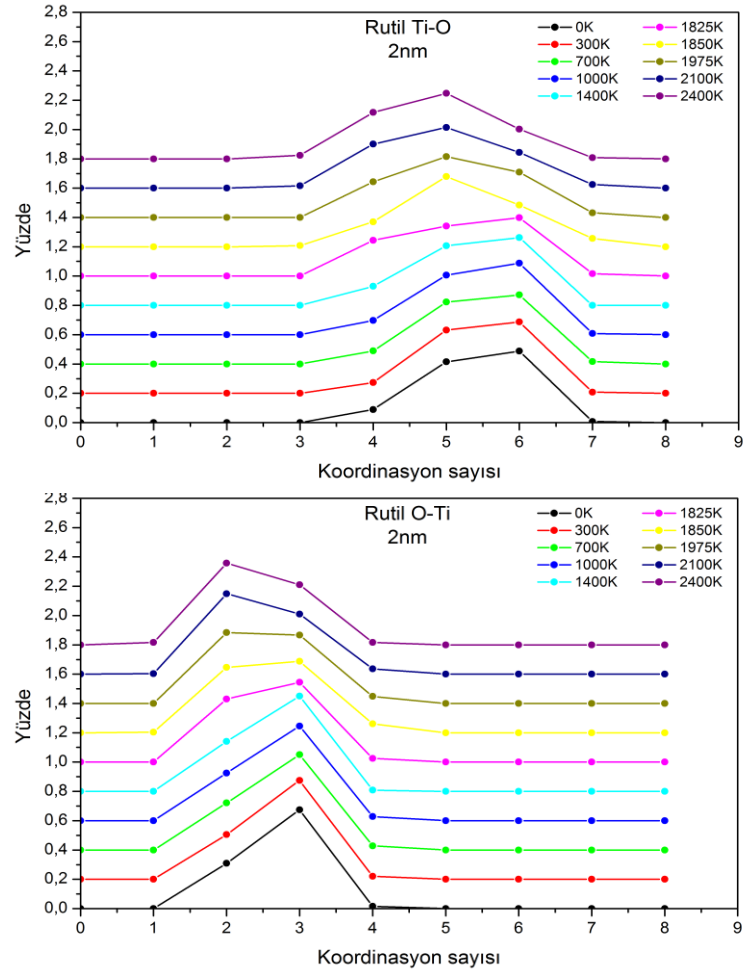


1850K

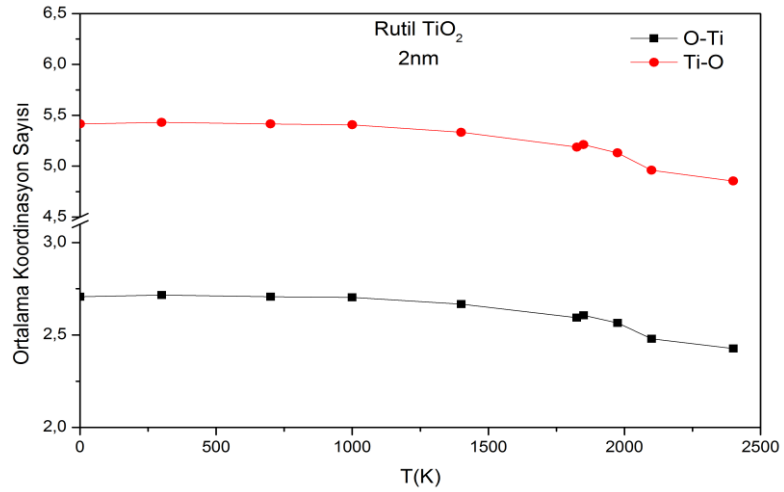
Şekil 4.81 D=2nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.



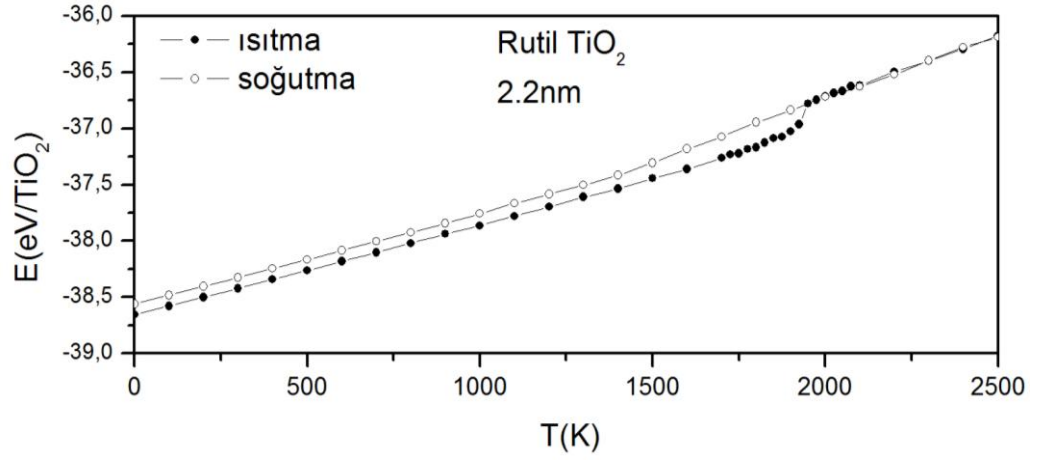
Şekil 4.82 $D=2\text{nm}$ çapındaki rutil NP C_p ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



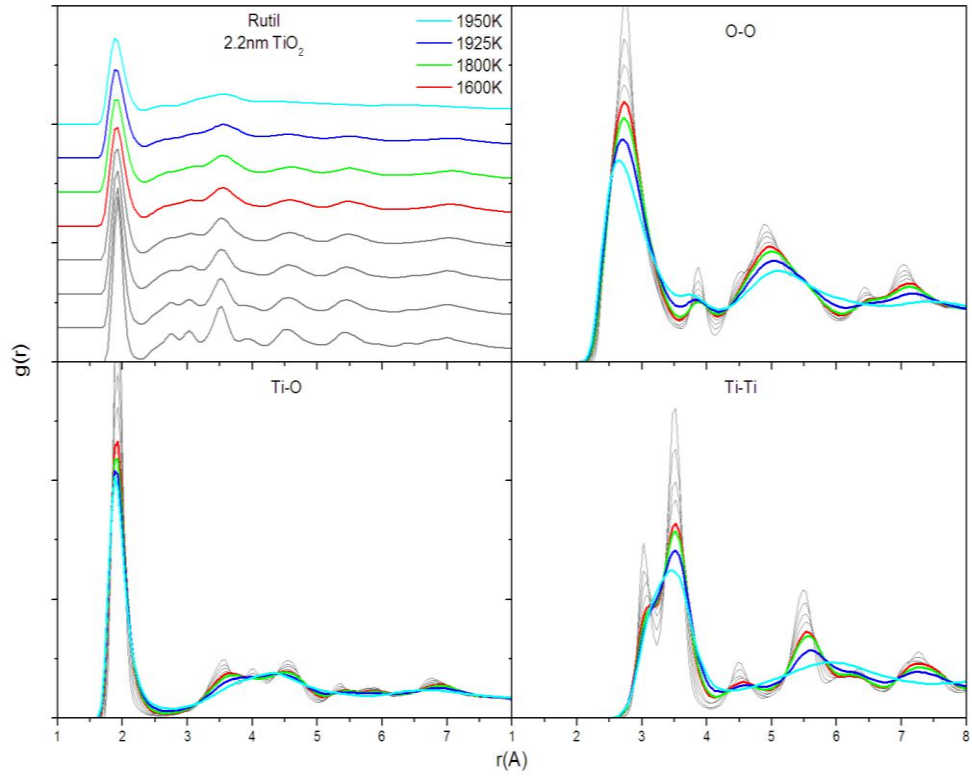
Şekil 4.83 D=2nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.



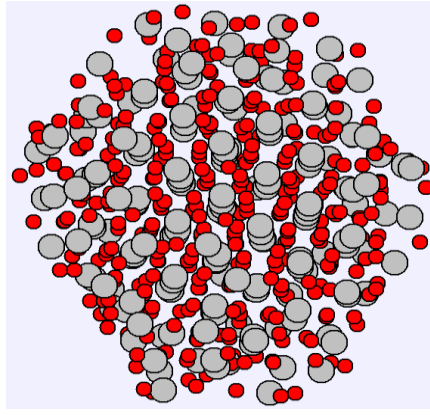
Şekil 4.84 D=2nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.



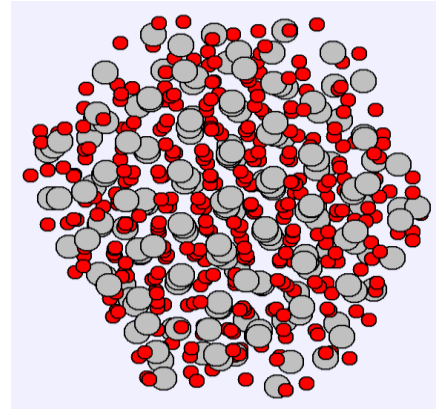
Şekil 4.85 D=2.2nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.



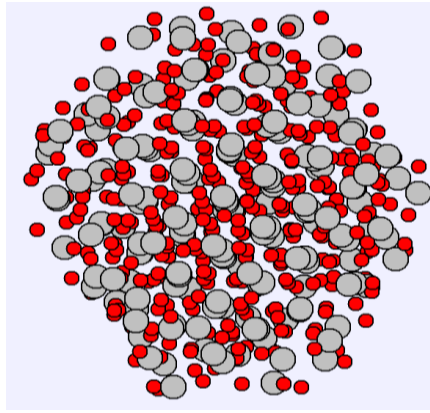
Şekil 4.86 D=2.2nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



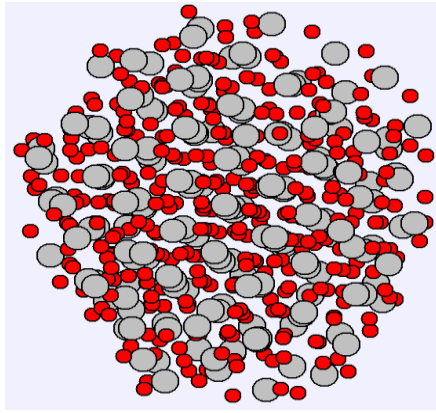
300K



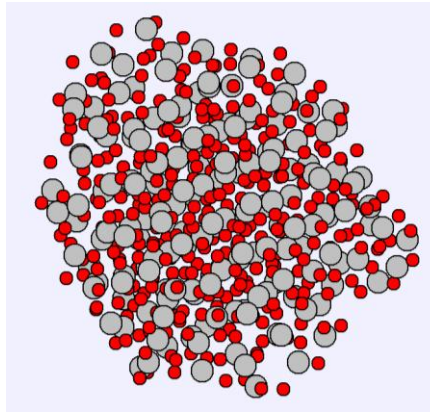
900K



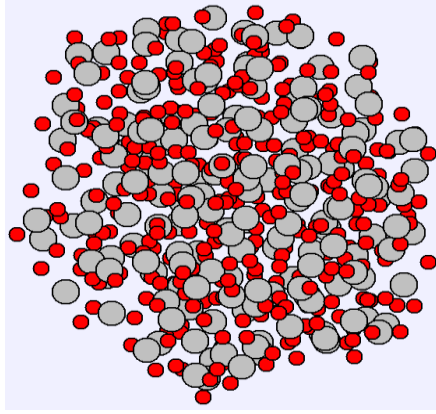
1800K



2200K

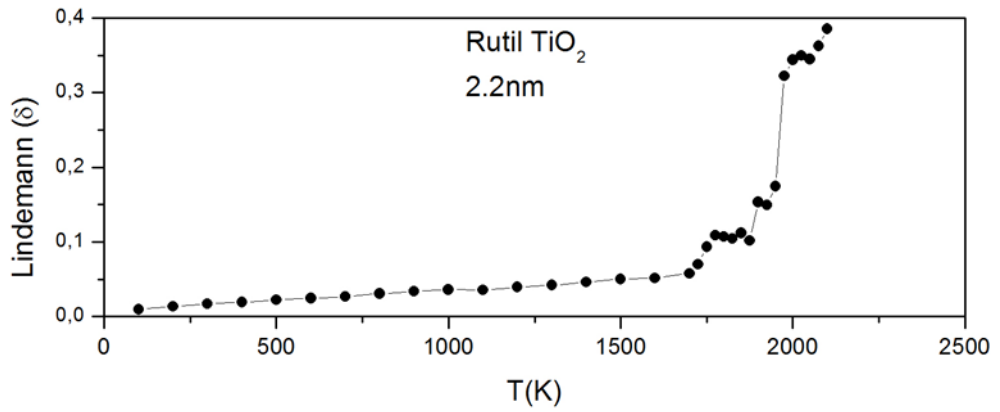
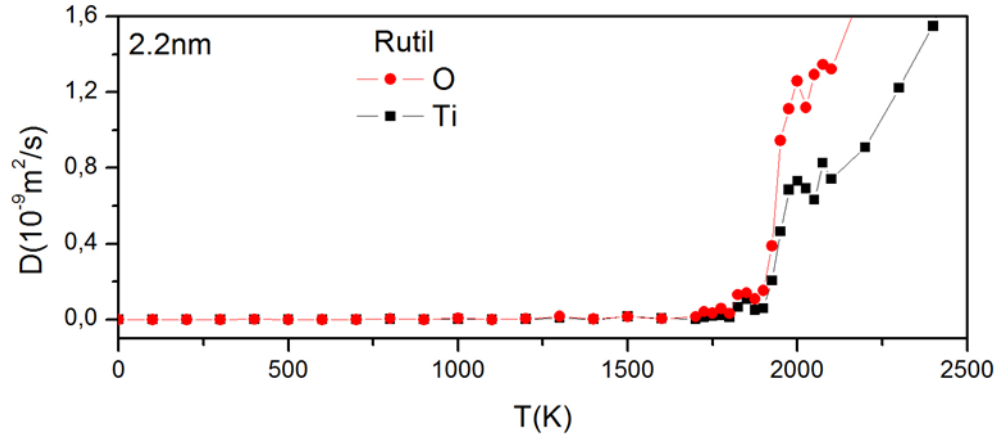
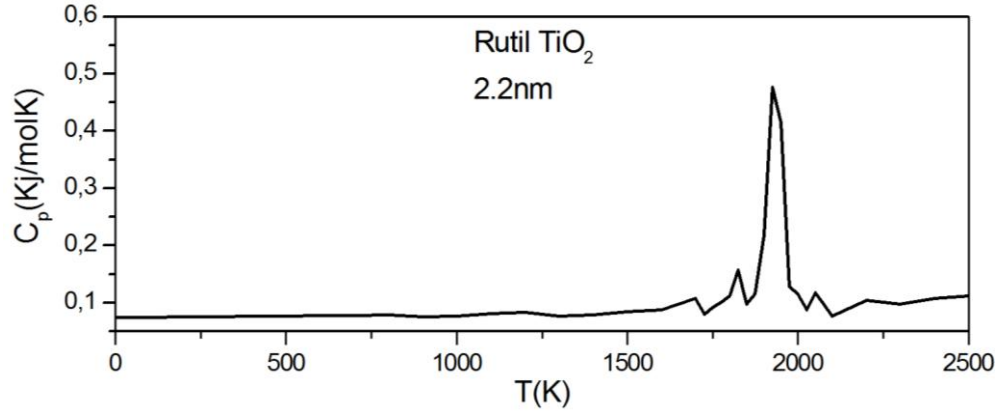


1925K

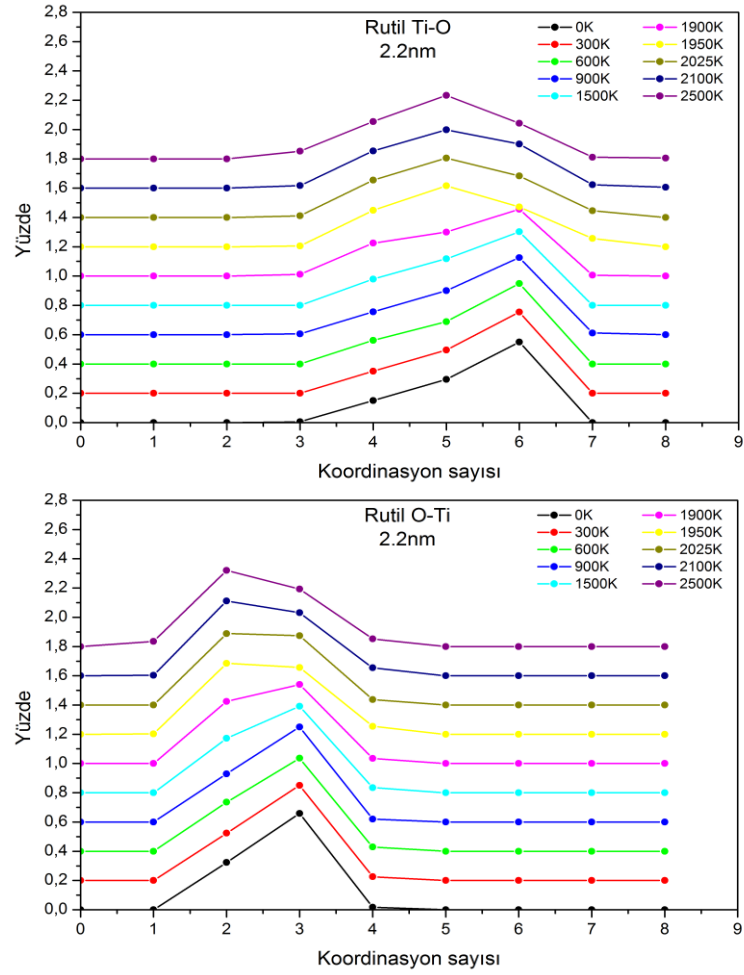


1950K

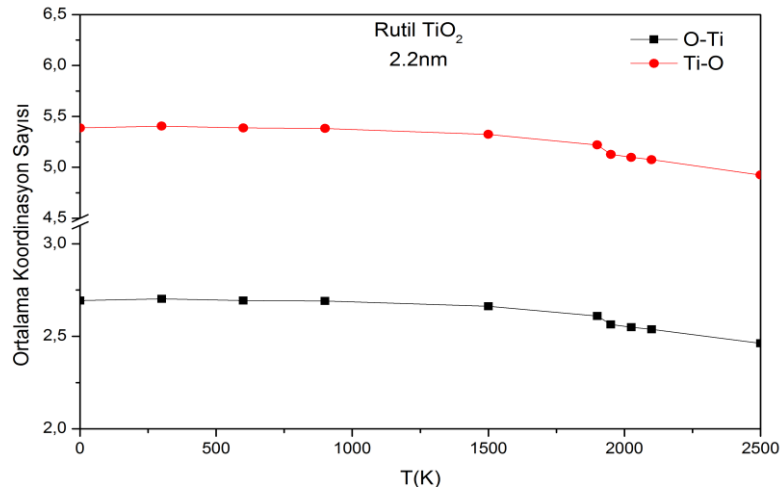
Şekil 4.87 $D=2.2\text{nm}$ çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.



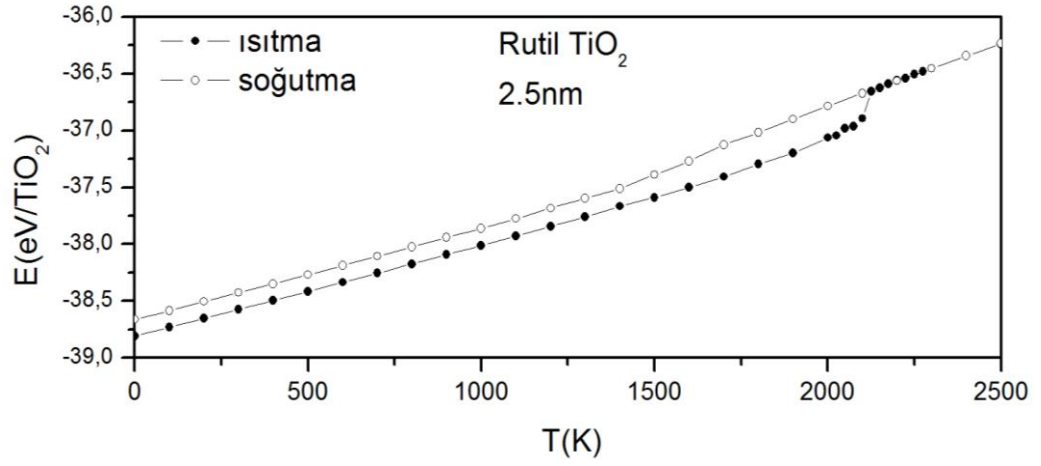
Şekil 4.88 $D=2.2\text{nm}$ çapındaki rutil NP C_p ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



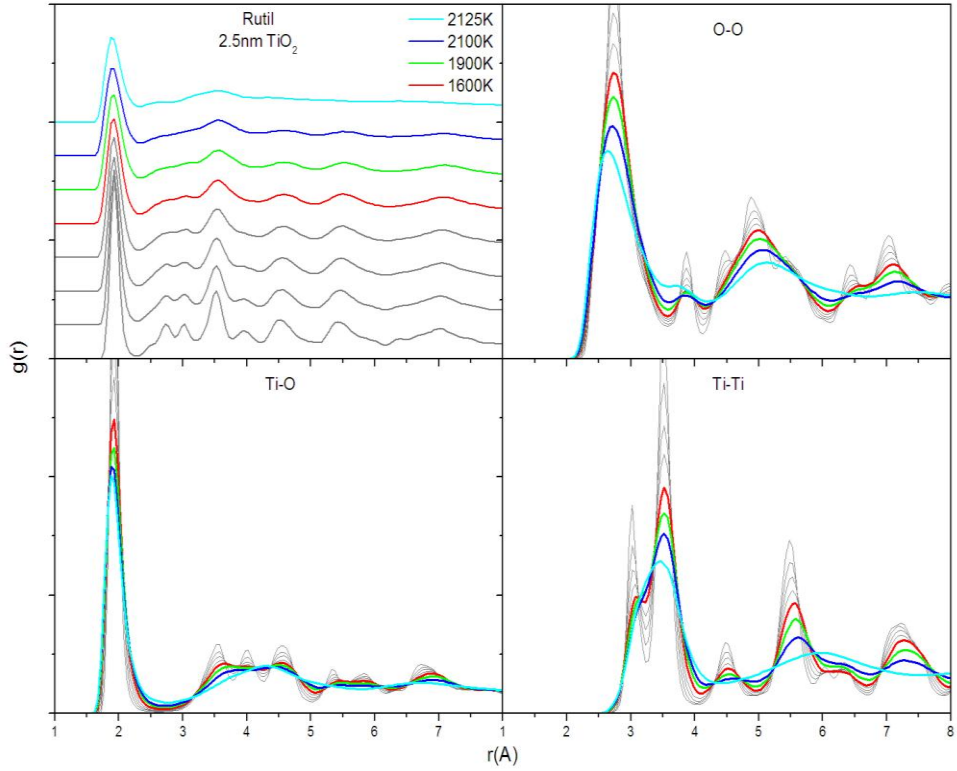
Şekil 4.89 D=2.2nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.



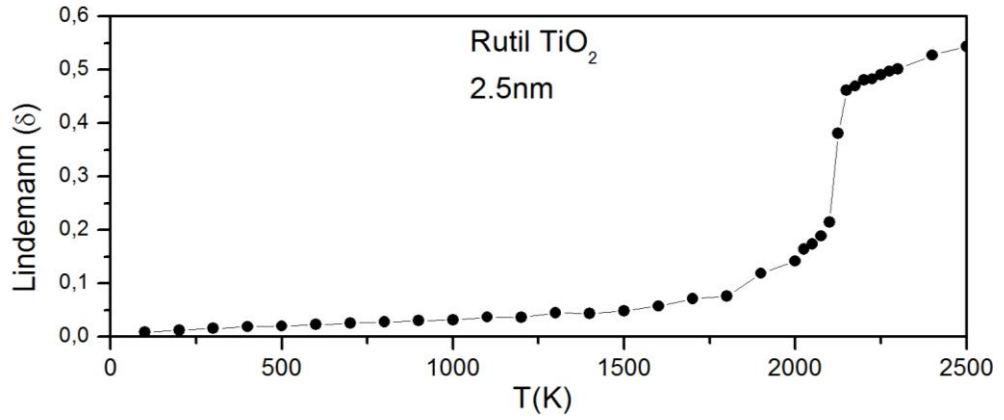
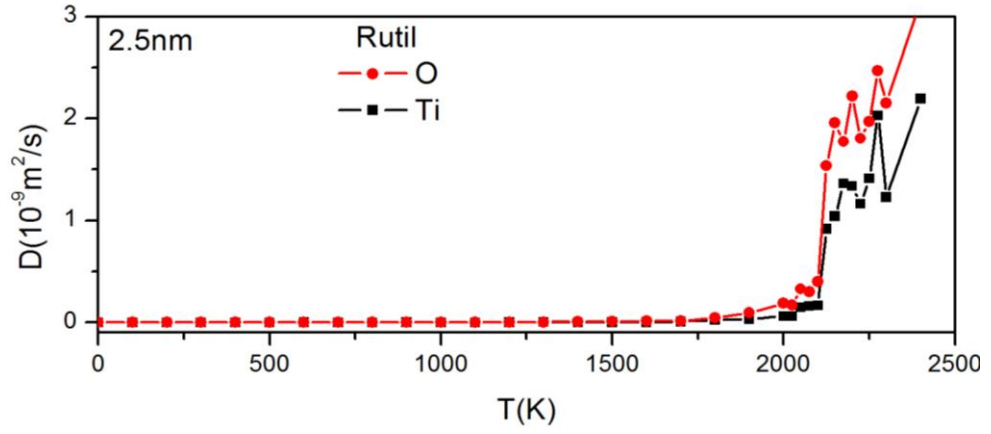
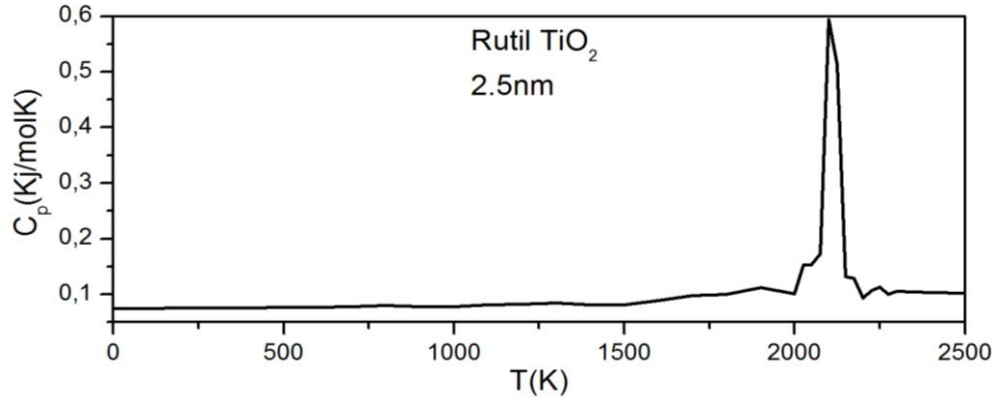
Şekil 4.90 D=2.2nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.



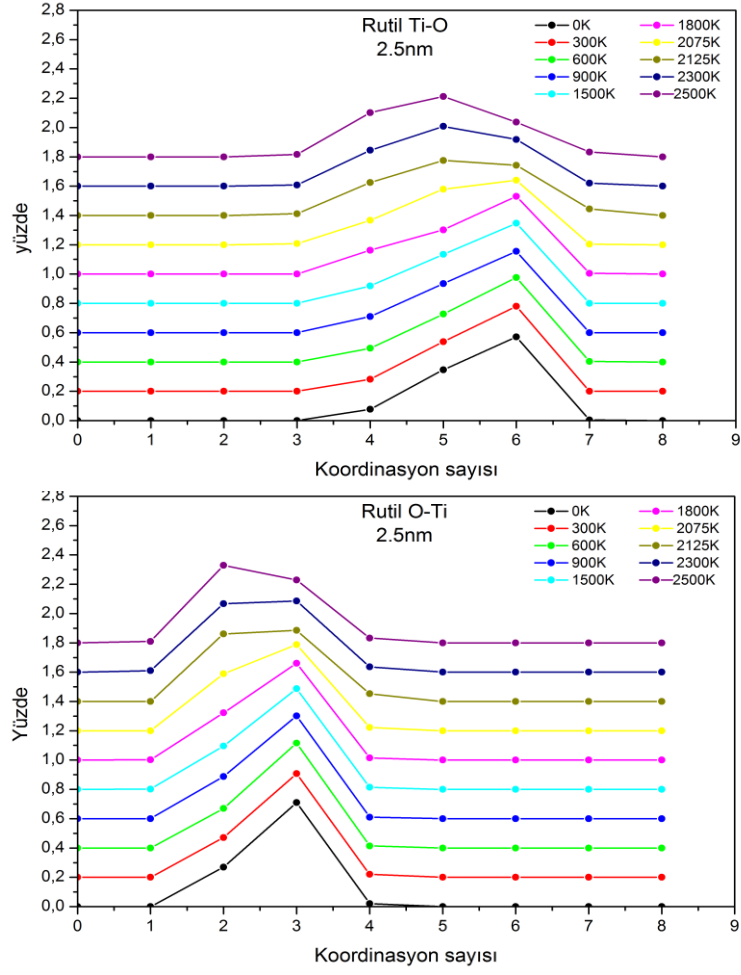
Şekil 4.91 D=2.5nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.



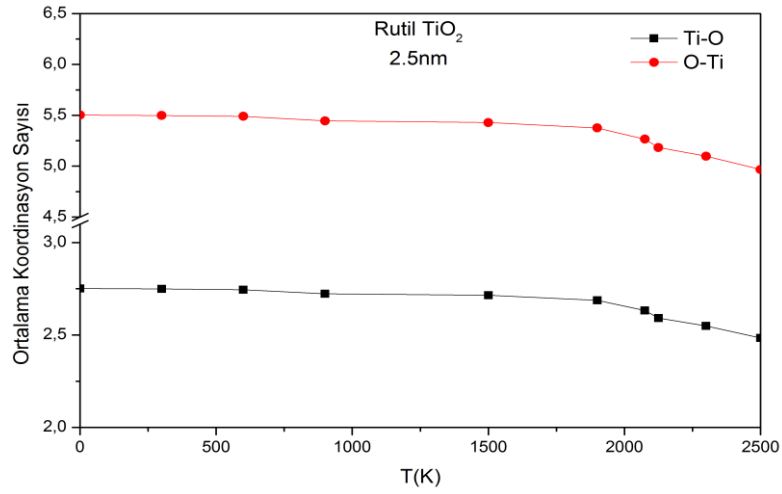
Şekil 4.92 D=2.5nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



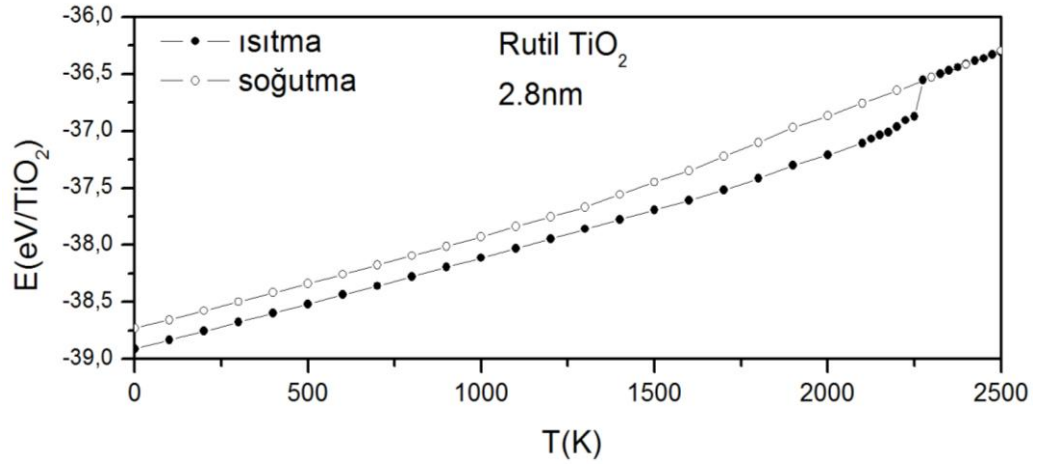
Şekil 4.93 $D=2.5\text{nm}$ çapındaki rutil NP C_p ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



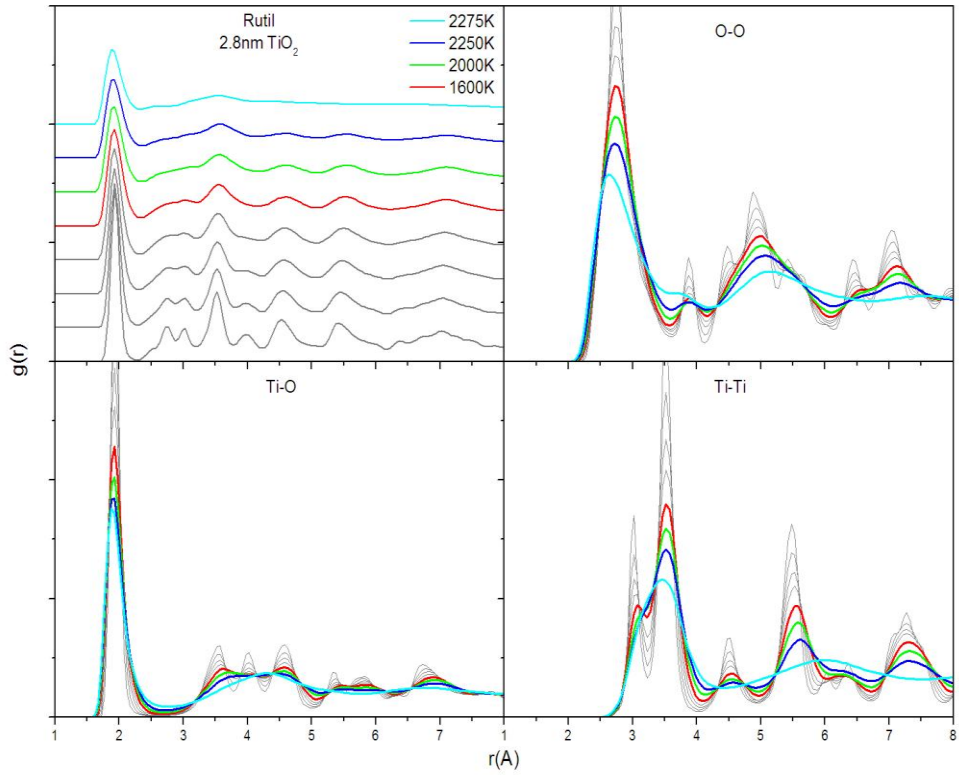
Şekil 4.94 D=2.5nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.



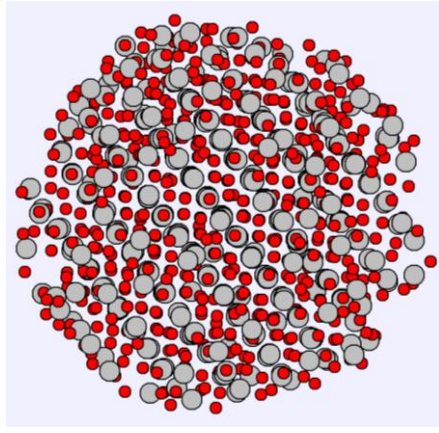
Şekil 4.95 D=2.5nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.



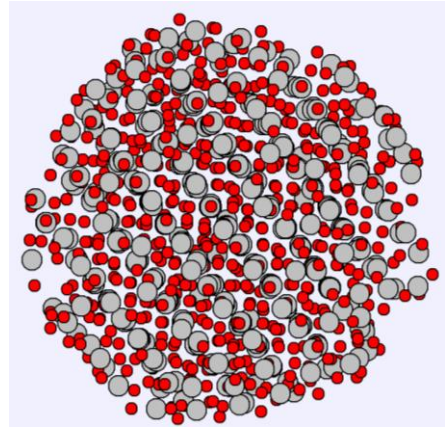
Şekil 4.96 D=2.8nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.



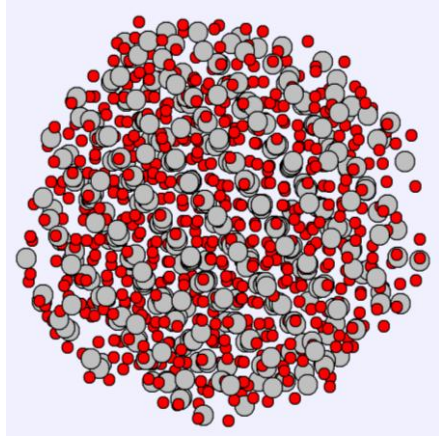
Şekil 4.97 D=2.8nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



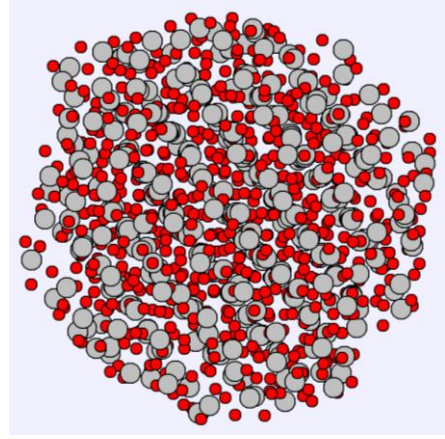
300K



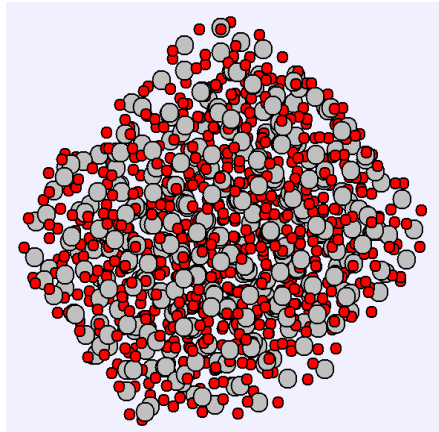
900K



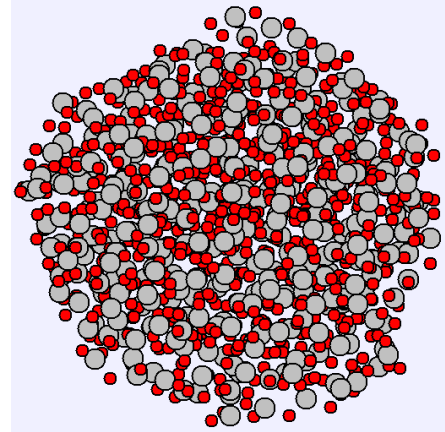
1600K



2000K

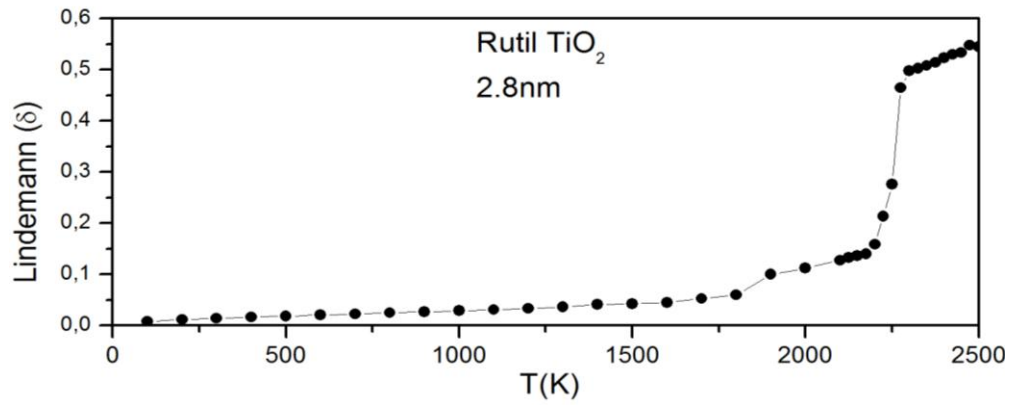
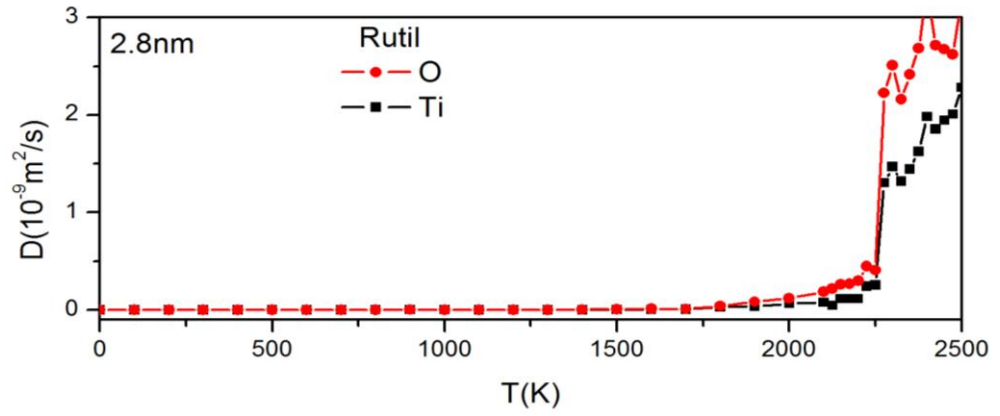
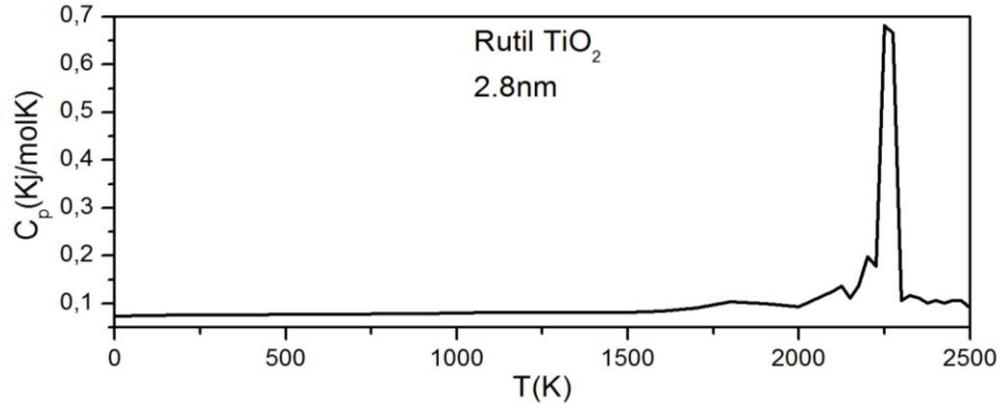


2250K

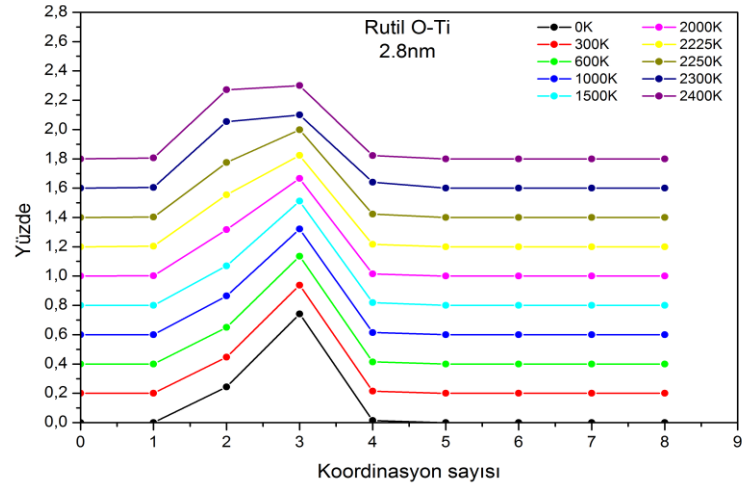
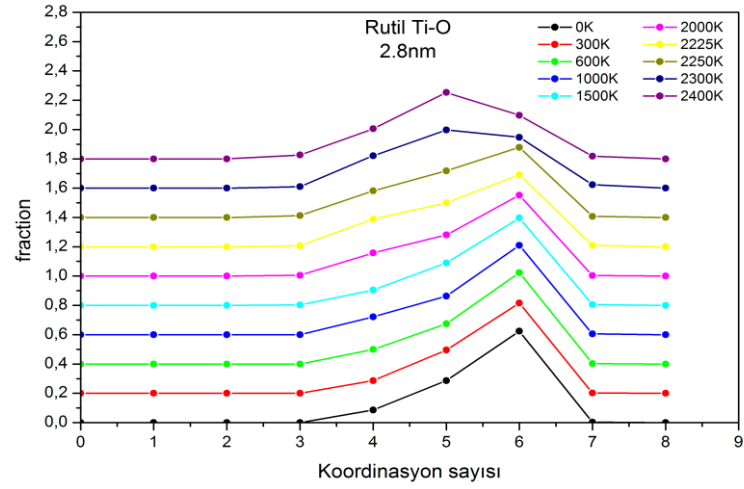


2275K

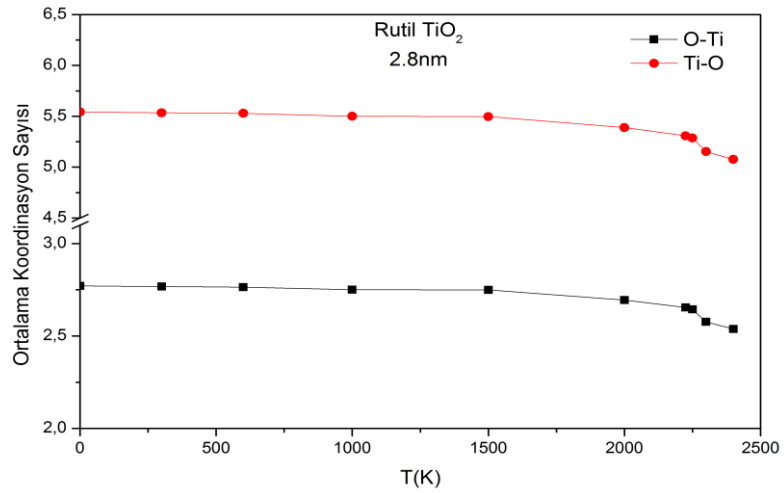
Şekil 4.98 D=2.8nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.



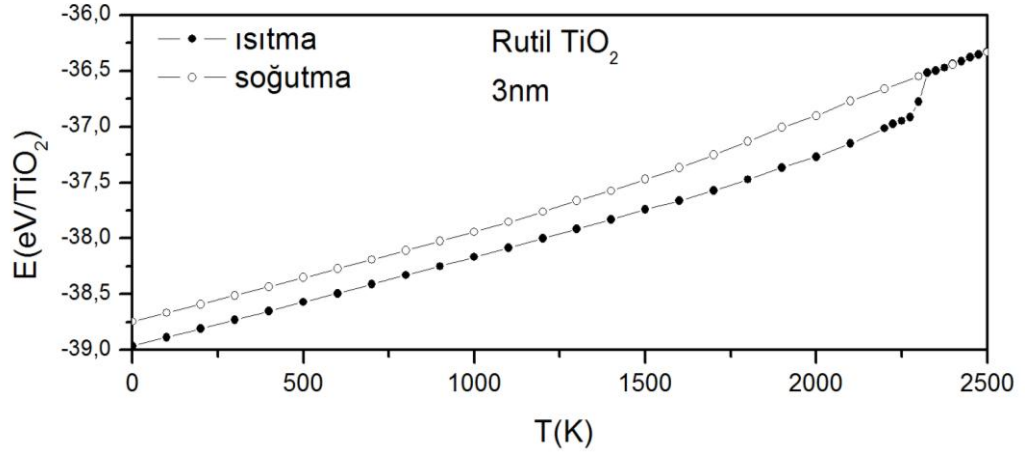
Şekil 4.99 $D=2.8\text{nm}$ çapındaki rutil NP C_p ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



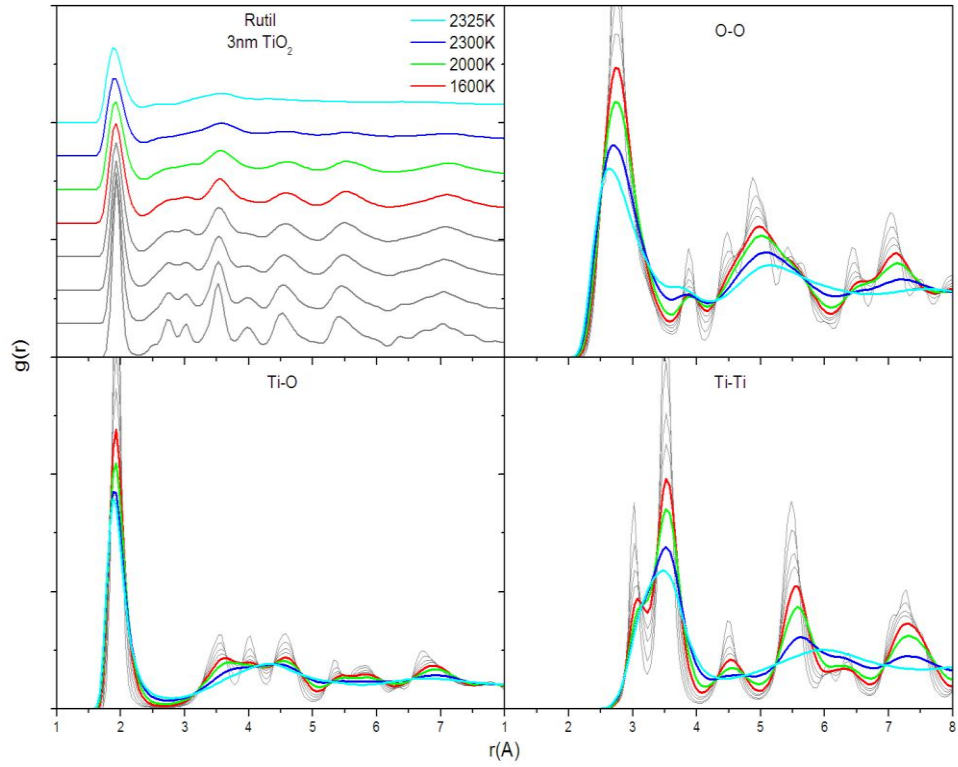
Şekil 4.100 D=2.8nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.



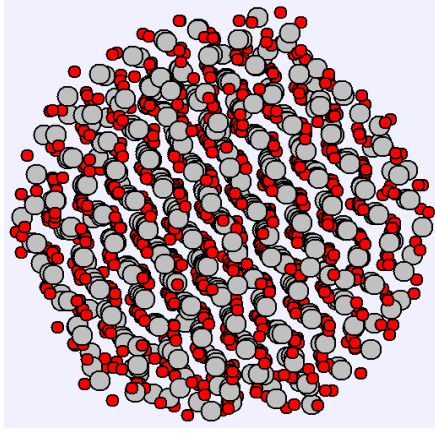
Şekil 4.101 D=2.8nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.



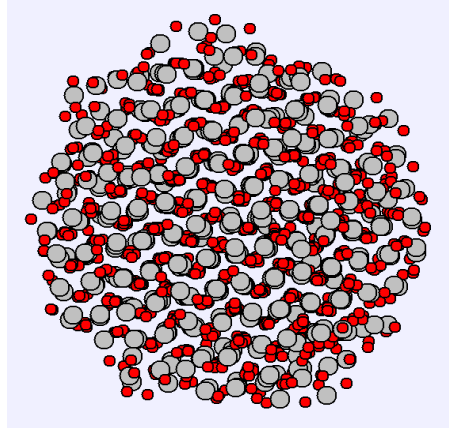
Şekil 4.102 D=3nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.



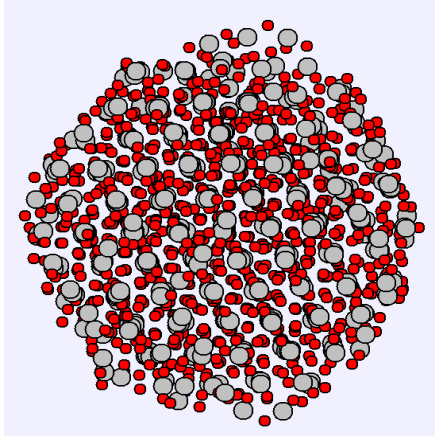
Şekil 4.103 D=3nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları



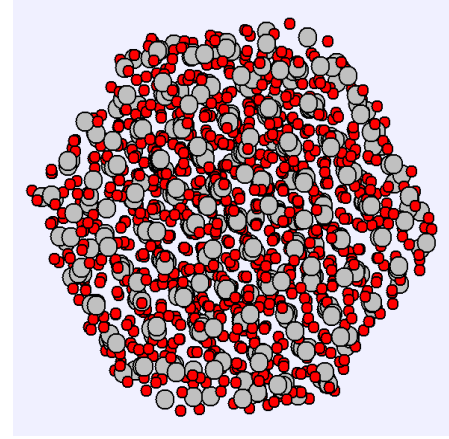
300K



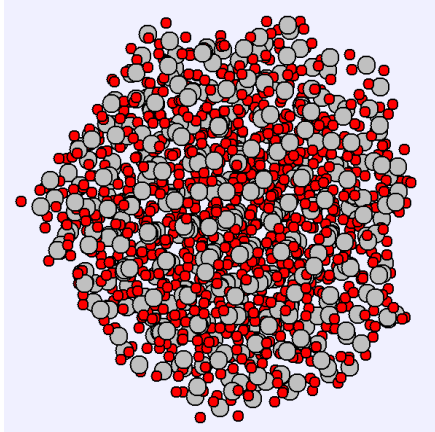
900K



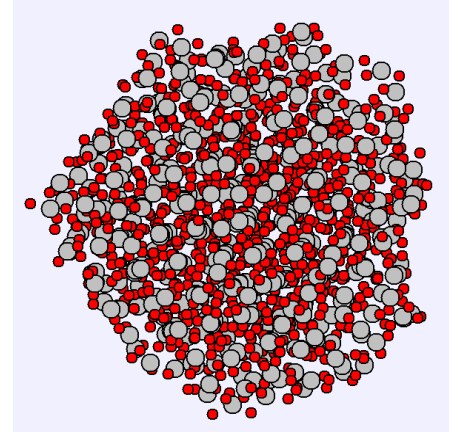
1600K



2000K

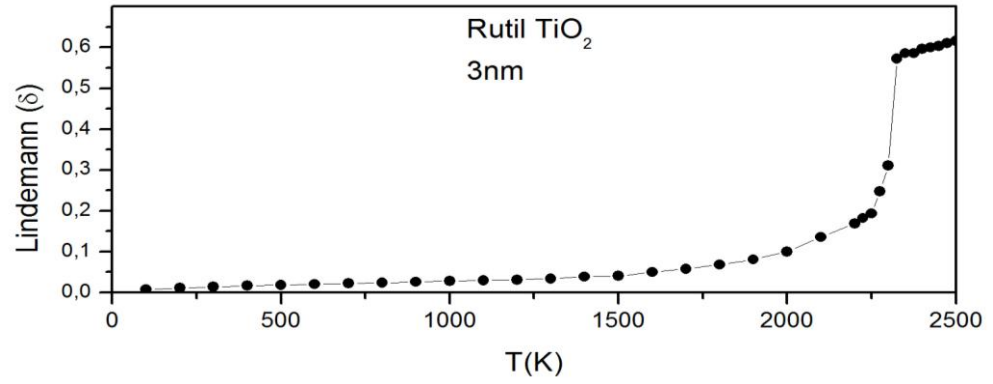
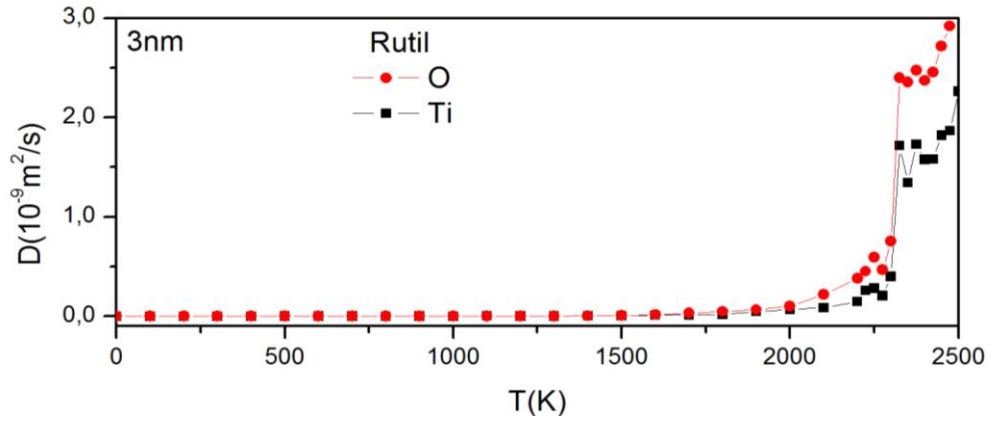
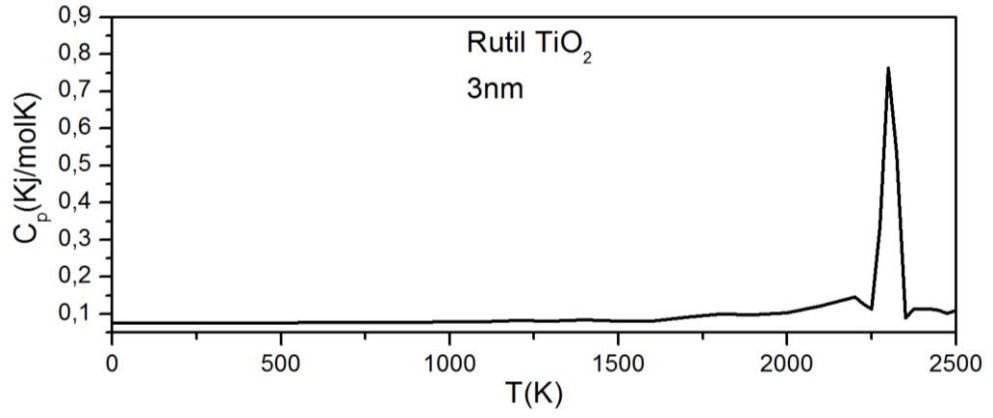


2300K

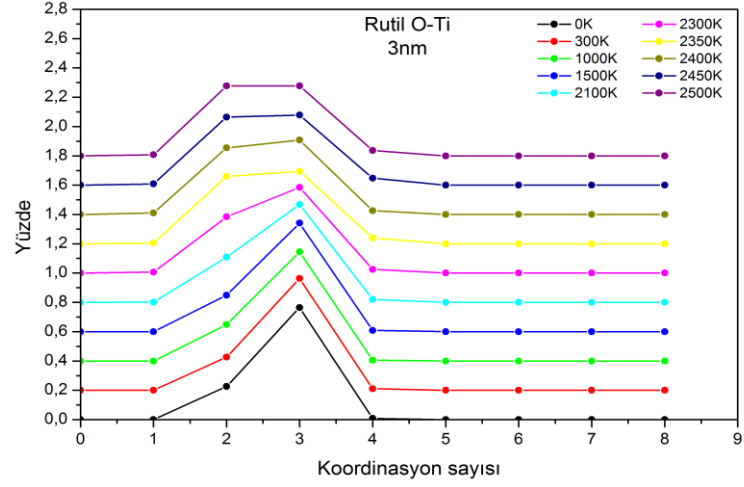
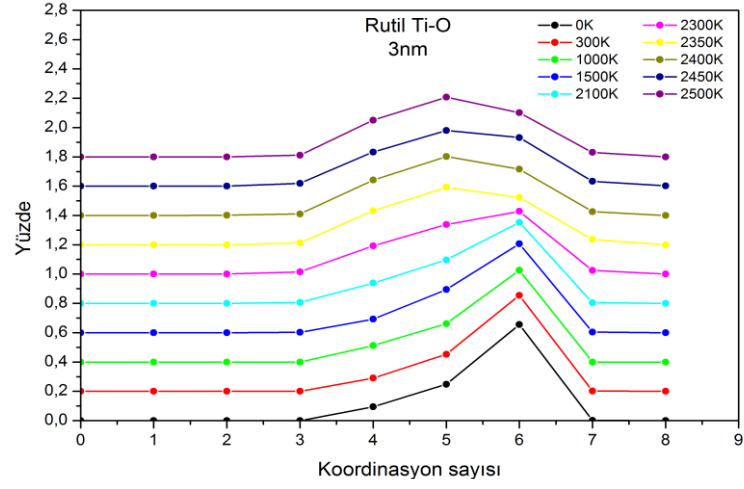


2325K

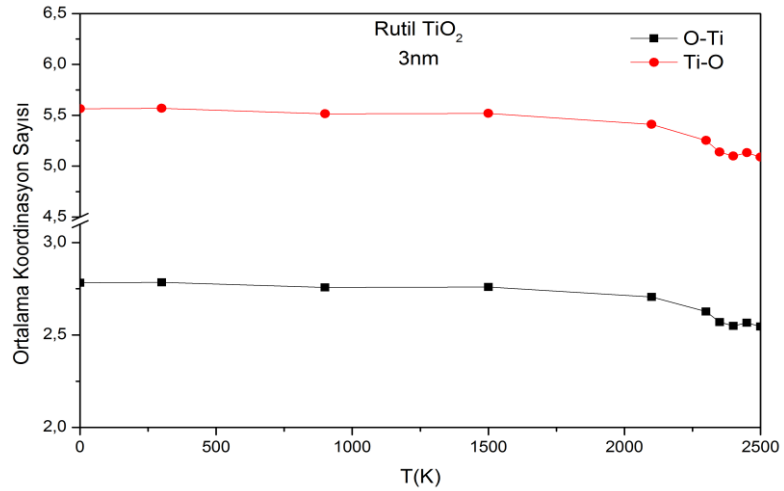
Şekil 4.104 D=3nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.



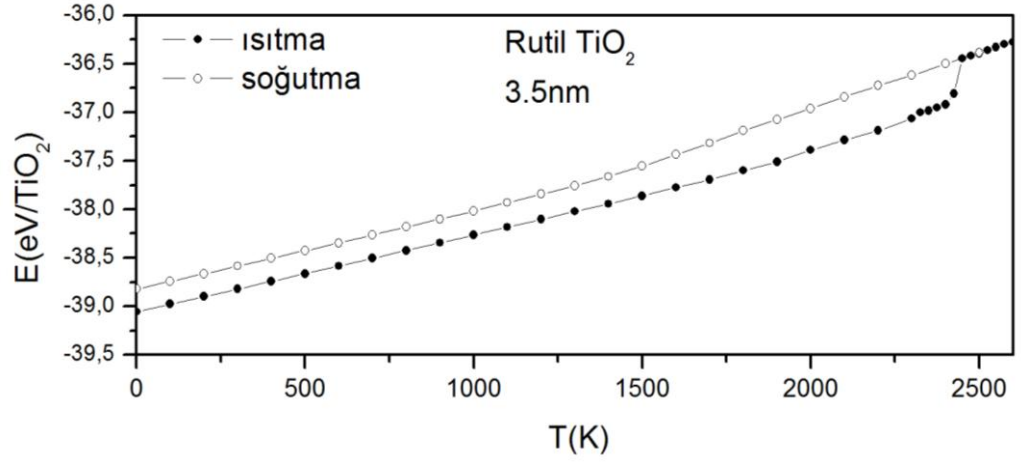
Şekil 4.105 D=3nm çapındaki rutil NP C_p ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



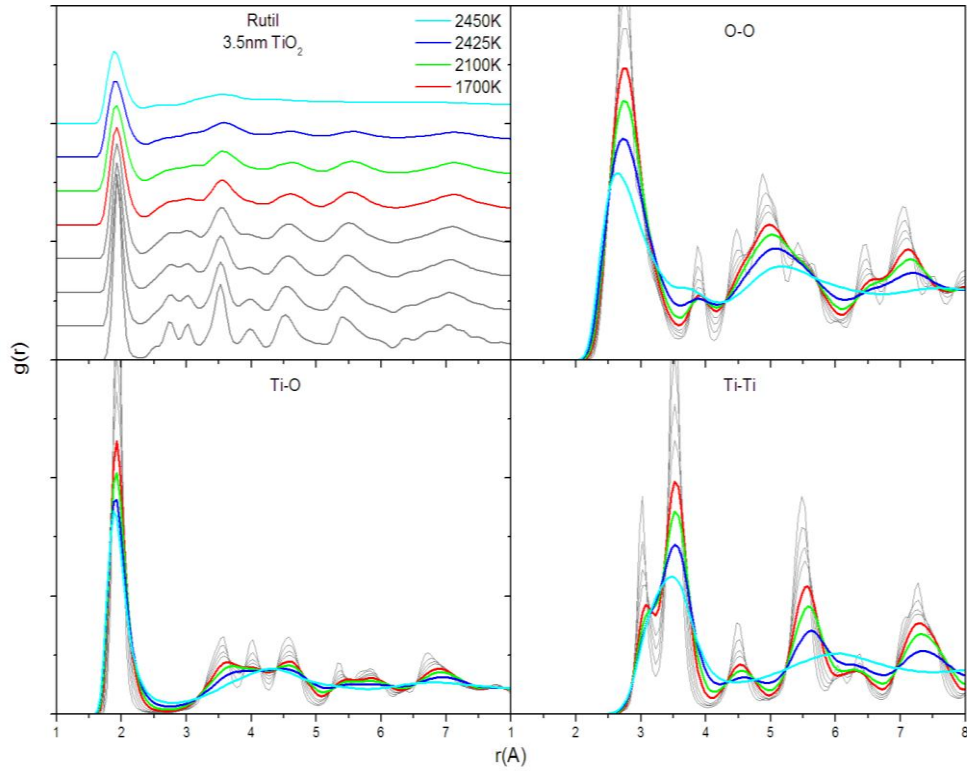
Şekil 4.106 D=3nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.



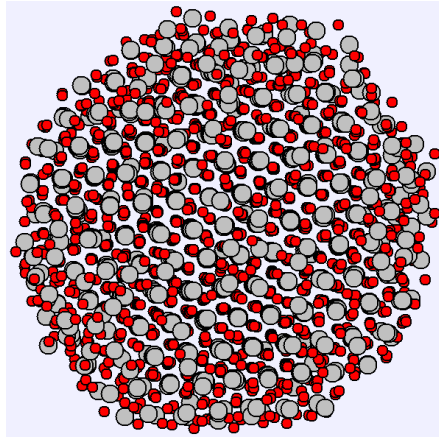
Şekil 4.107 D=3nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.



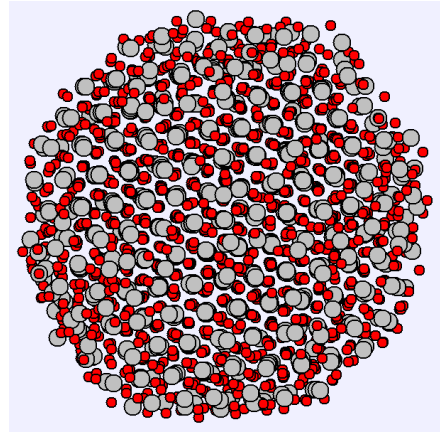
Şekil 4.108 D=3.5nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.



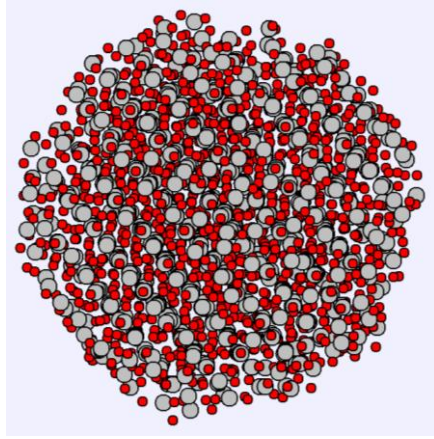
Şekil 4.109 D=3.5nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



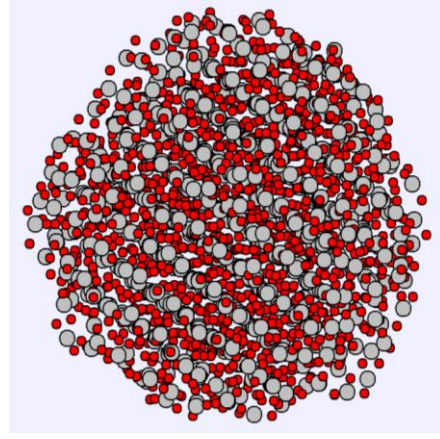
300K



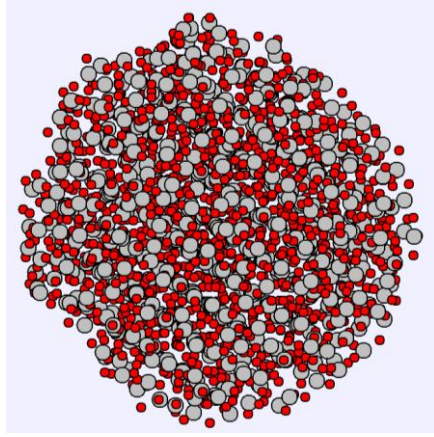
900K



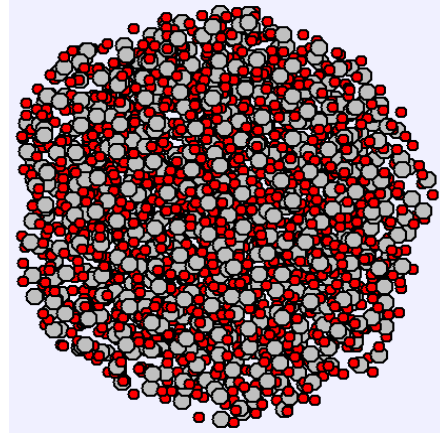
1700K



2100K

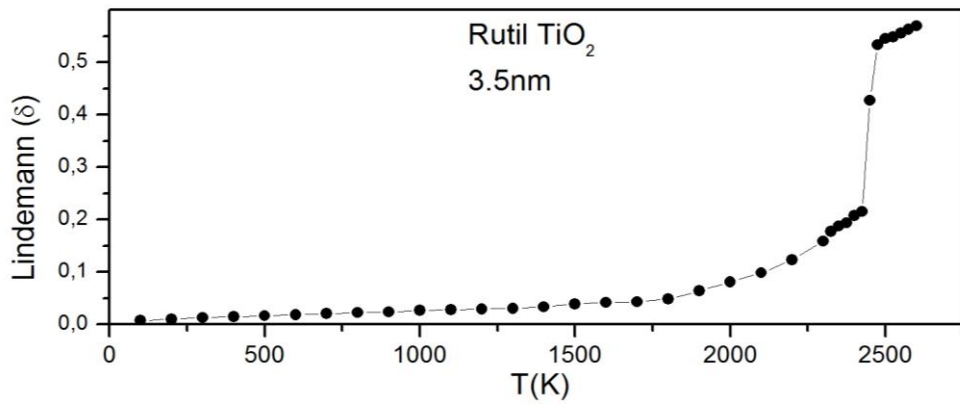
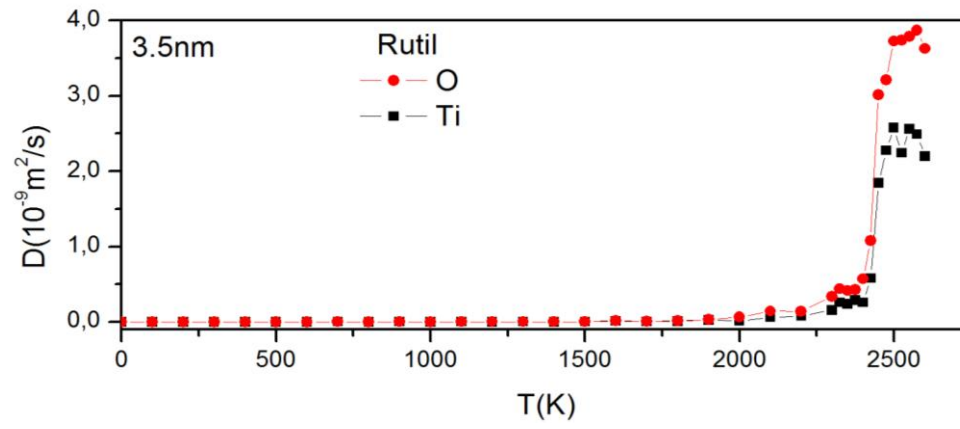
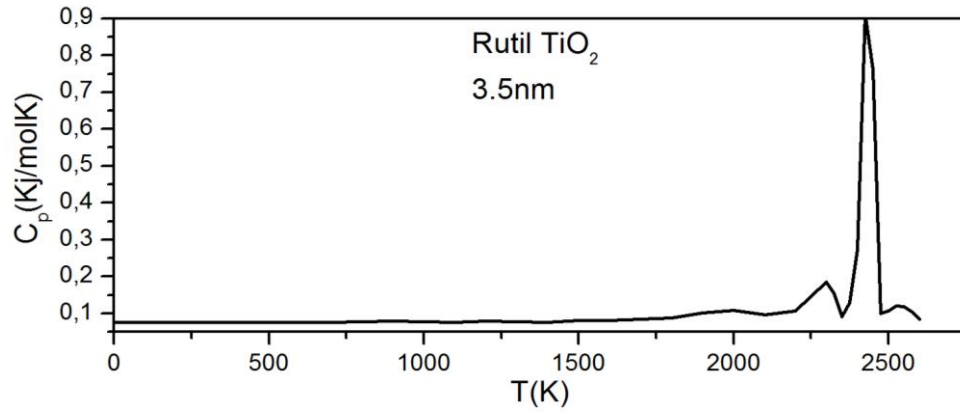


2425K

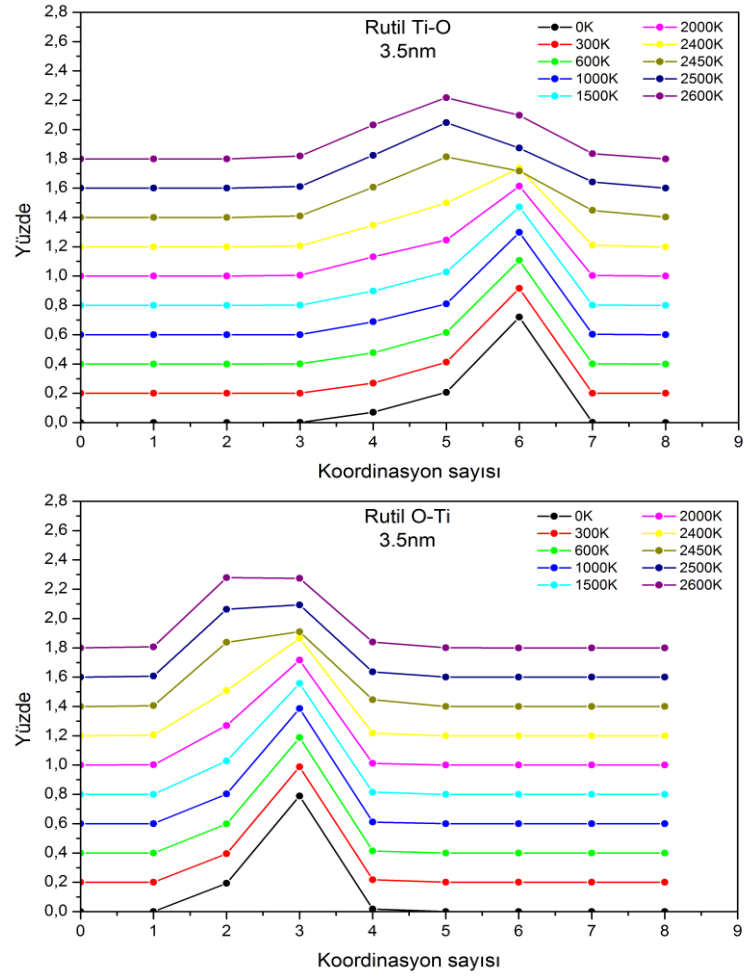


2450K

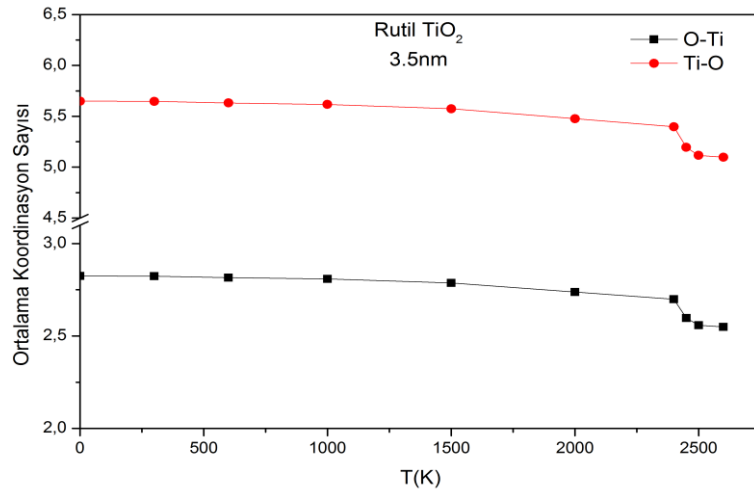
Şekil 4.110 D=3.5nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.



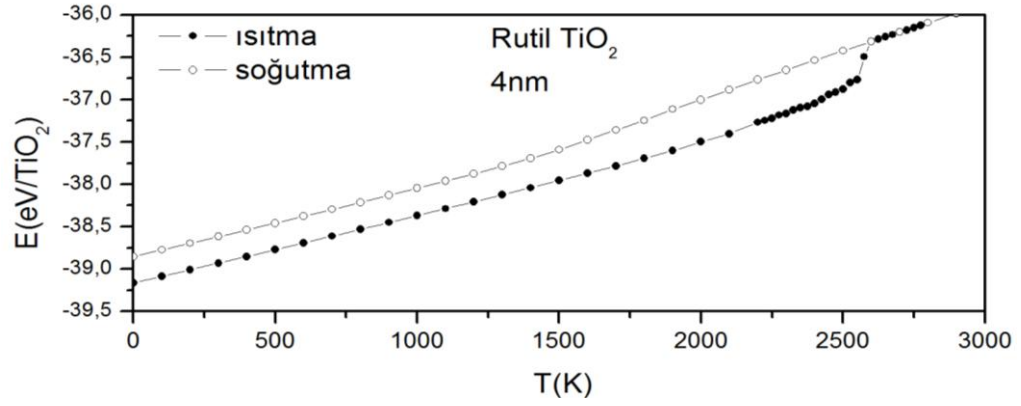
Şekil 4.111 D=3.5nm çapındaki rutil NP C_p ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



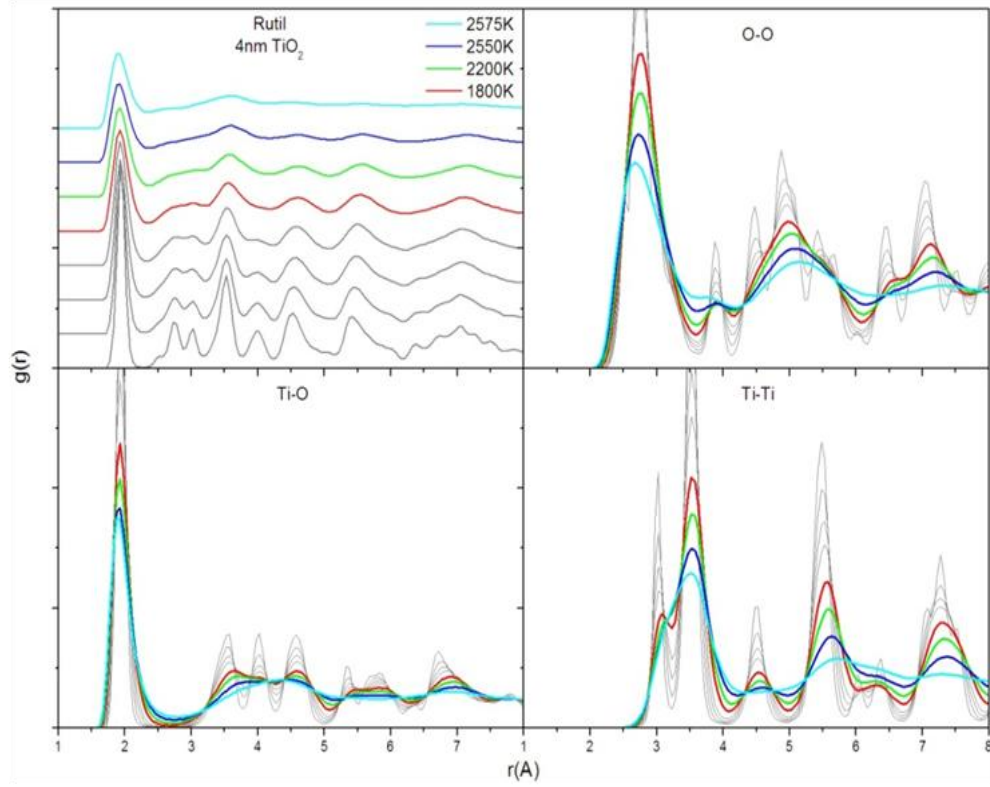
Şekil 4.112 D=3.5nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.



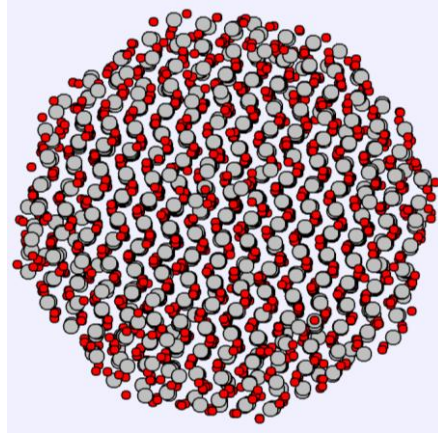
Şekil 4.113 D=3.5nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.



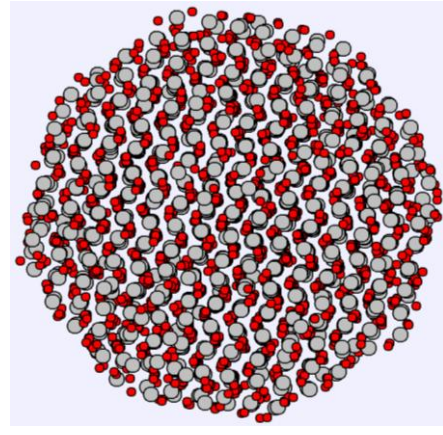
Şekil 4.114 =4nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin ve C_p ısı sığasının sıcaklıkla değişimi.



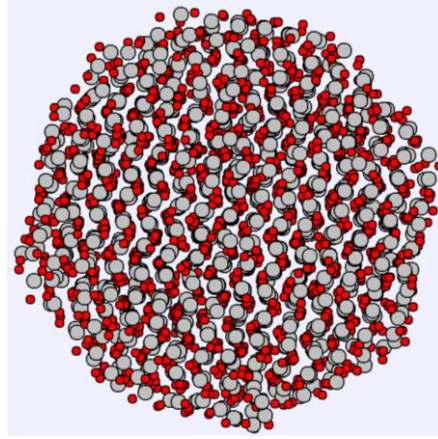
Şekil 4.115 D=4nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



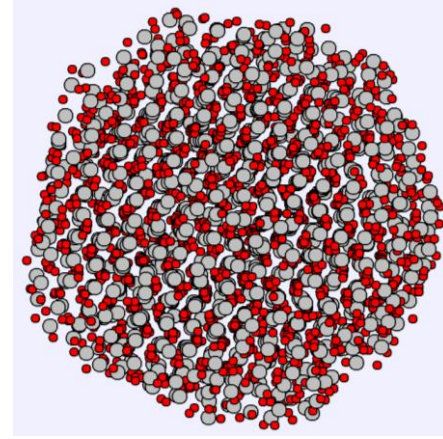
300K



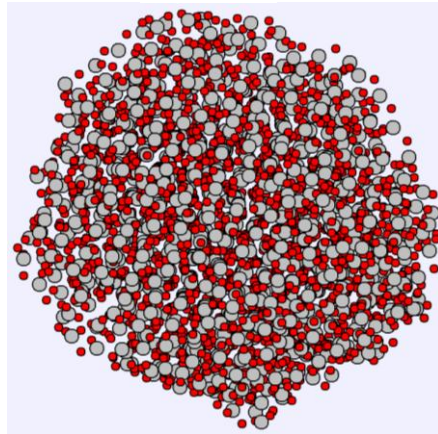
900K



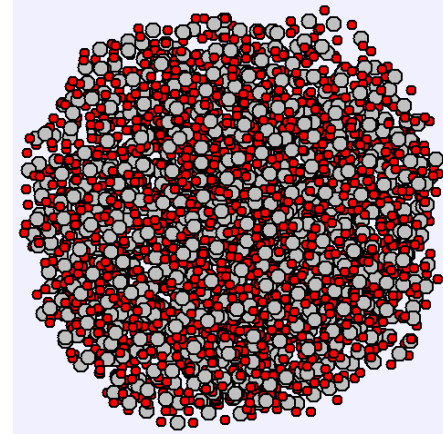
1800K



2200K

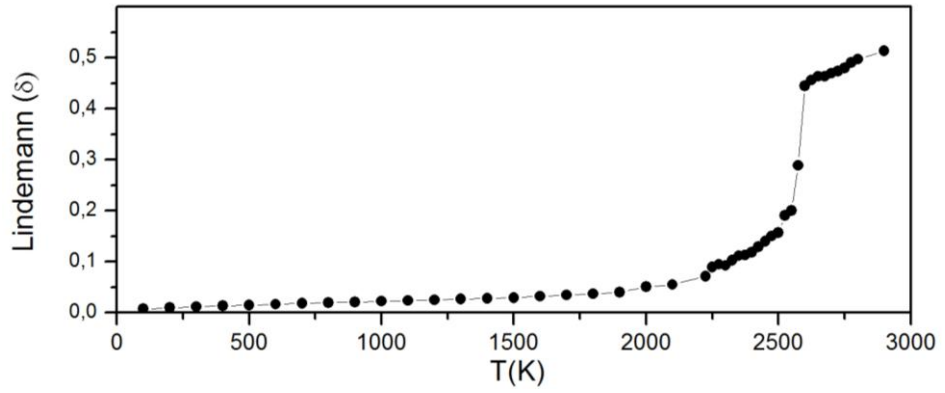
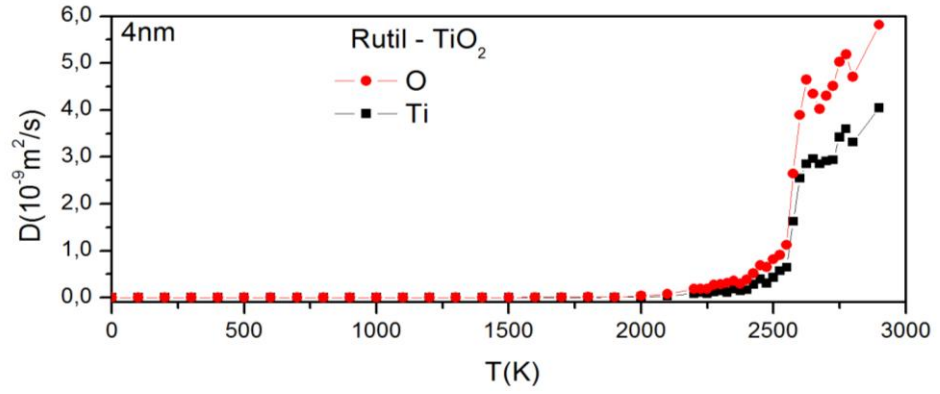
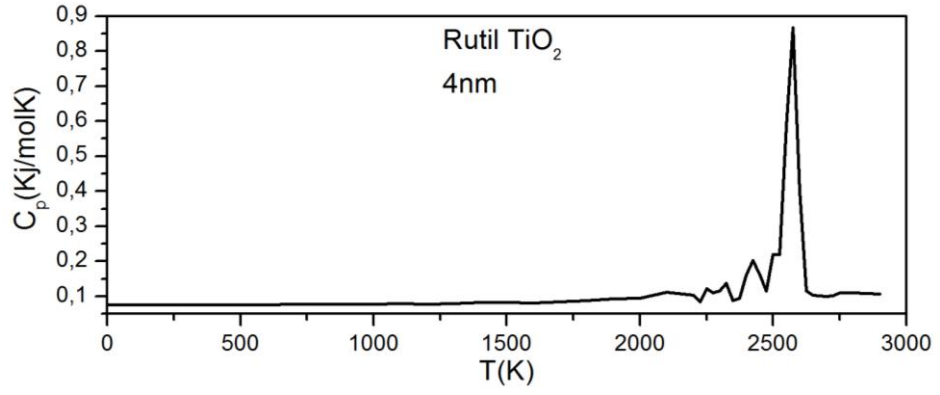


2550K

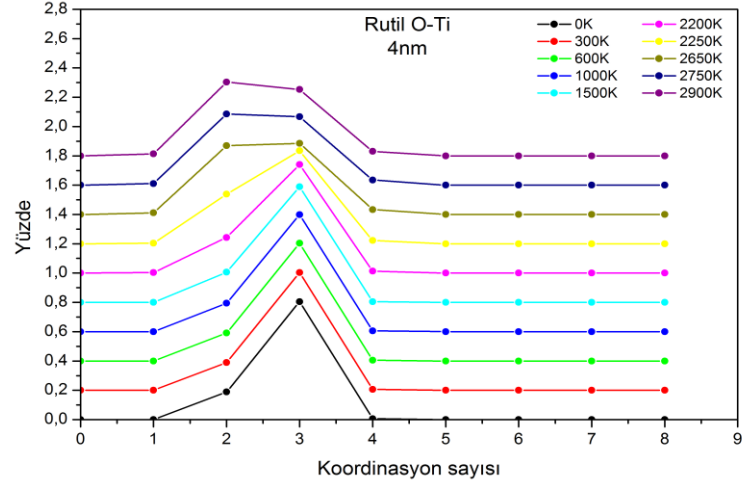
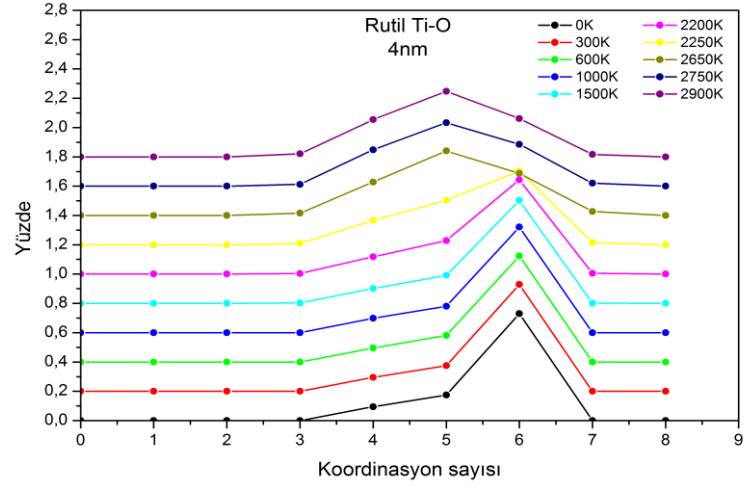


2575K

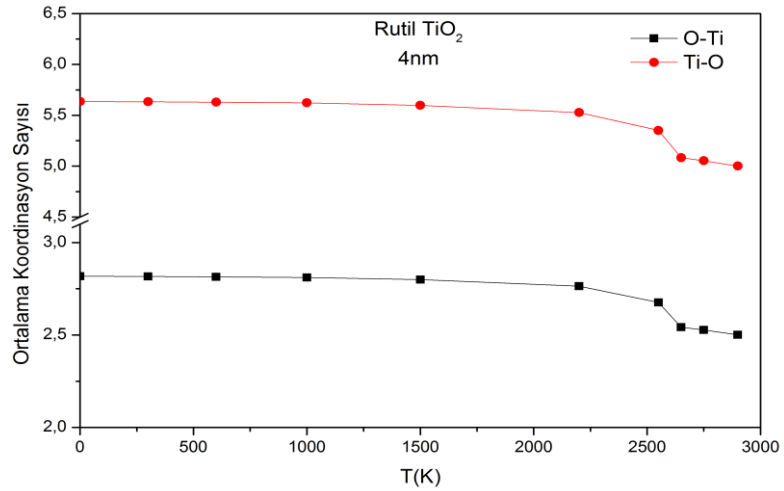
Şekil 4.116 D=4nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.



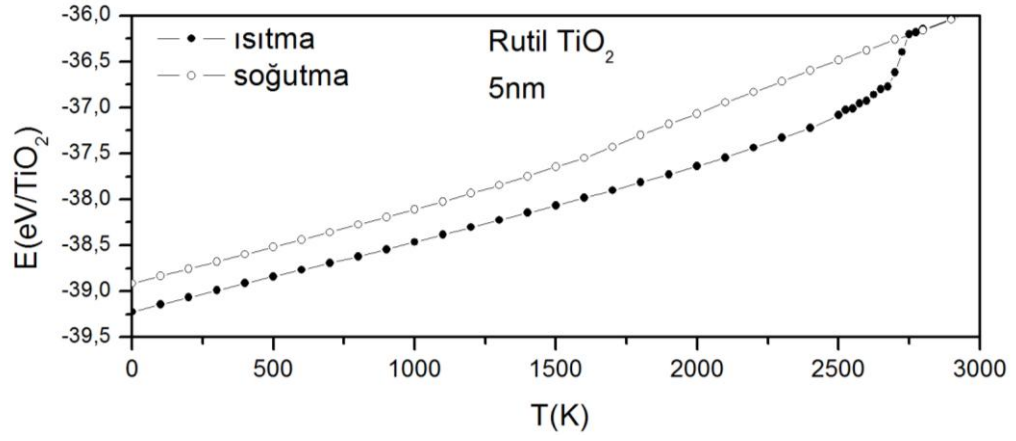
Şekil 4.117 D=4nm çapındaki rutil NP C_p ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



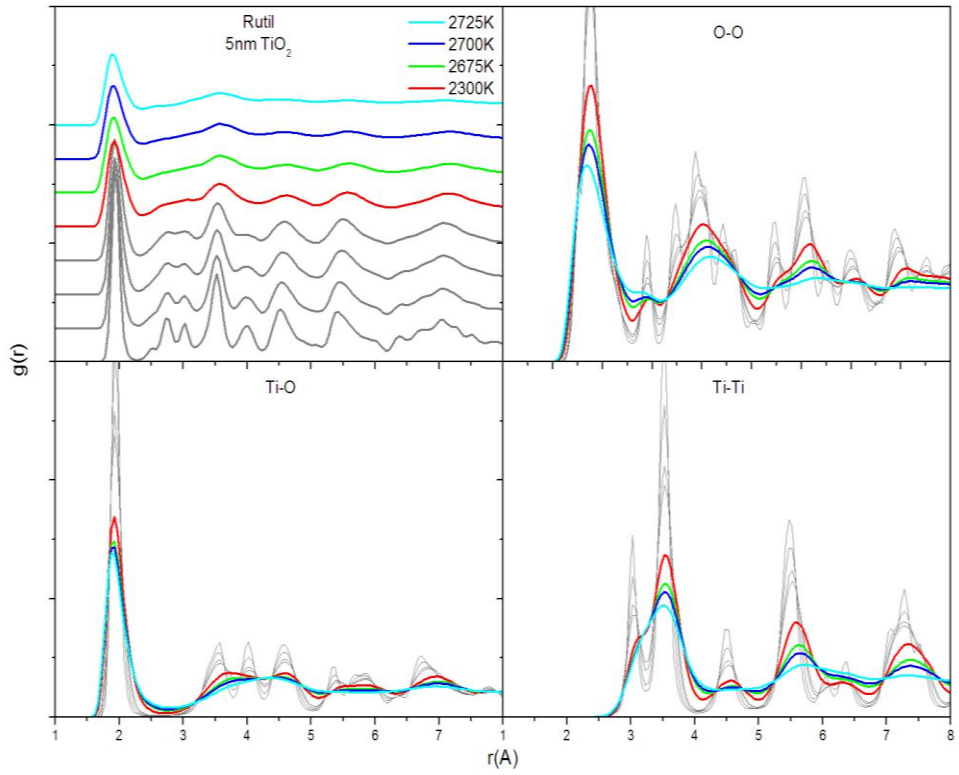
Şekil 4.118 D=4nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.



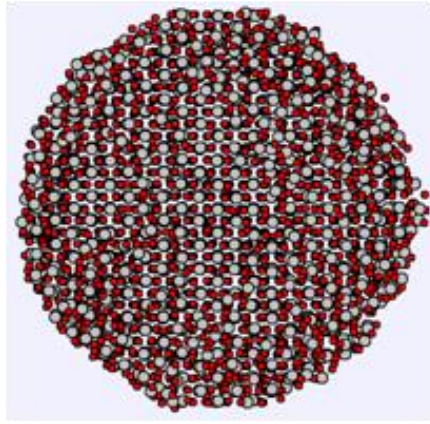
Şekil 4.119 D=4nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.



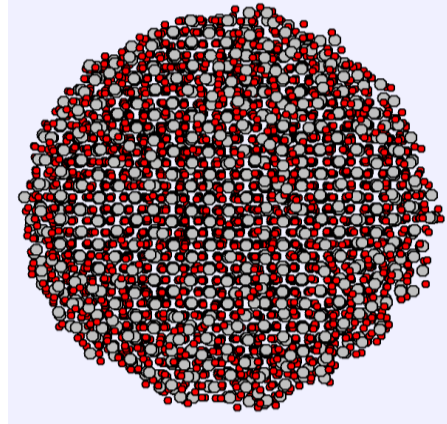
Şekil 4.120 D=5nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.



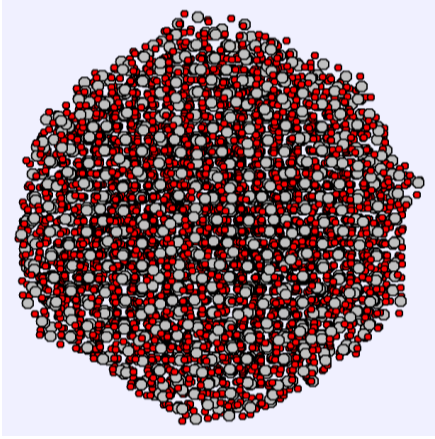
Şekil 4.121 D=5nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



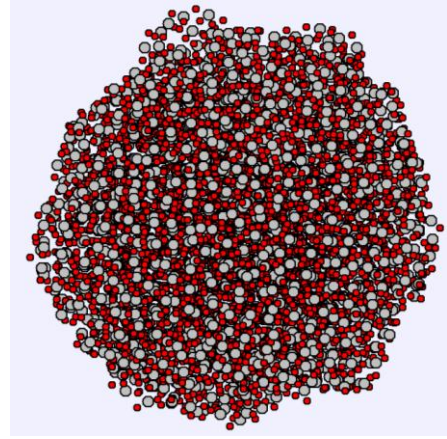
300K



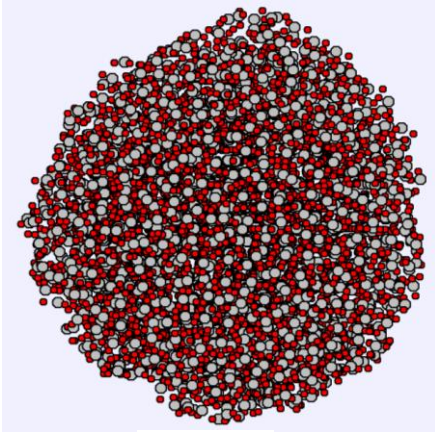
900K



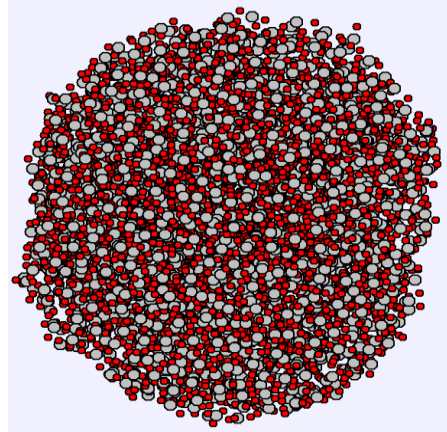
2300K



2675K

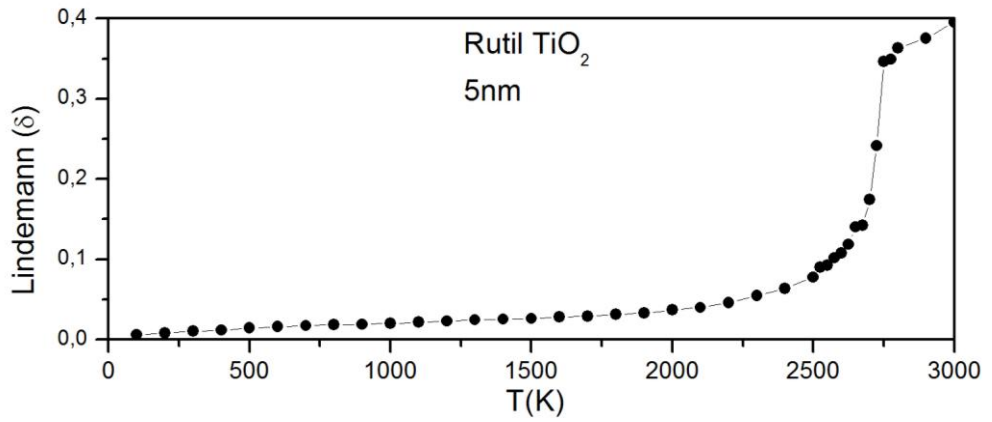
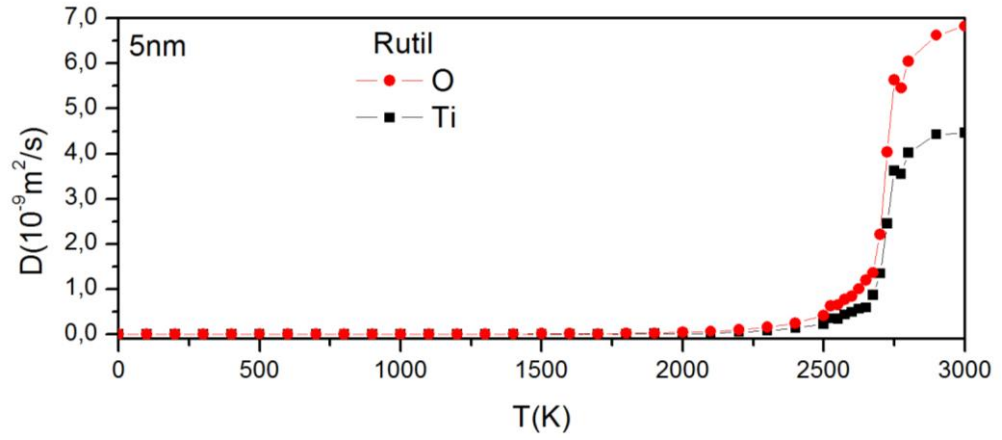
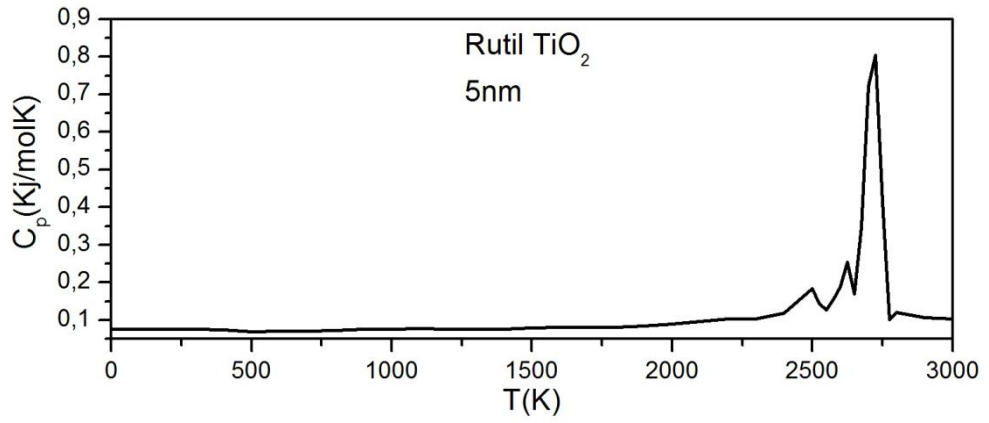


2700K

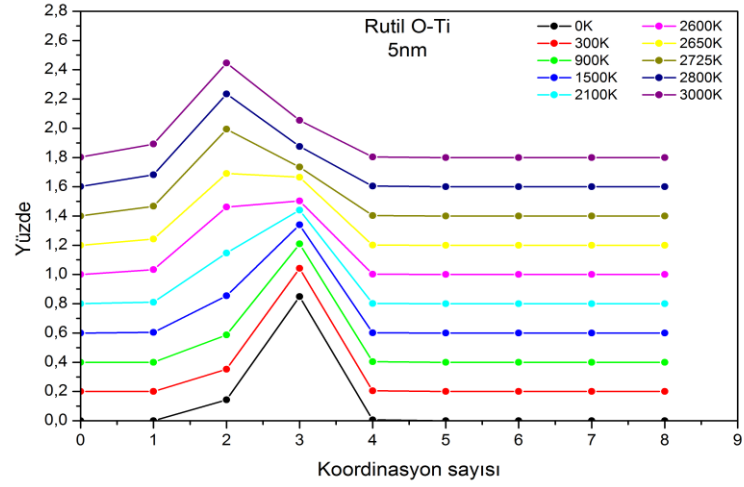
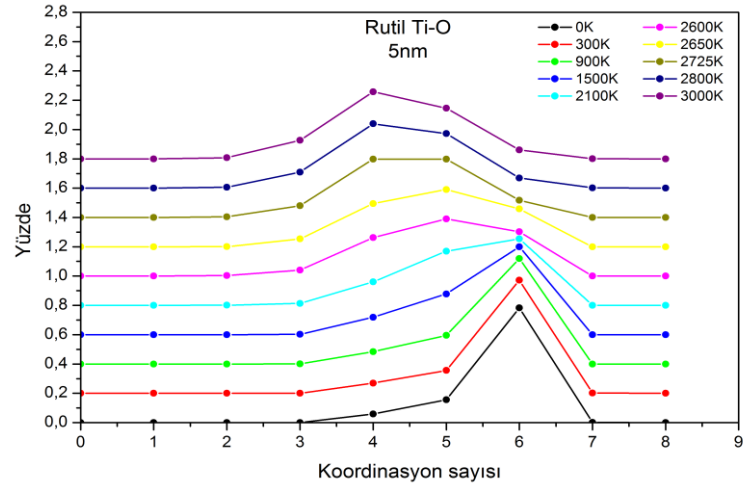


2725K

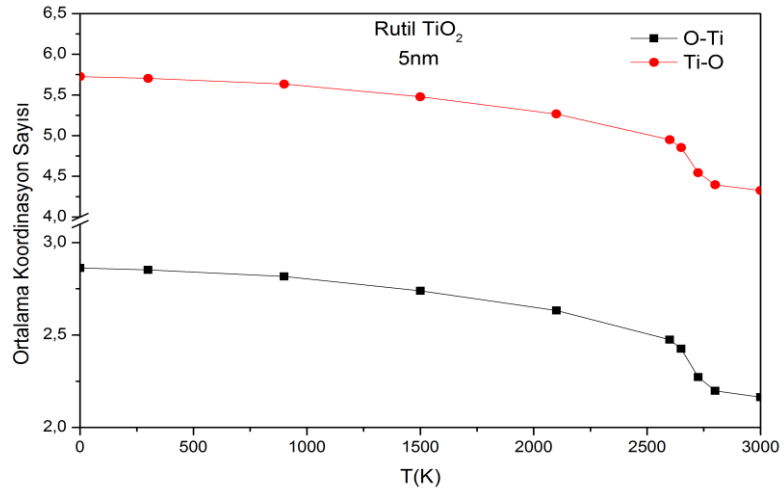
Şekil 4.122 D=5nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.



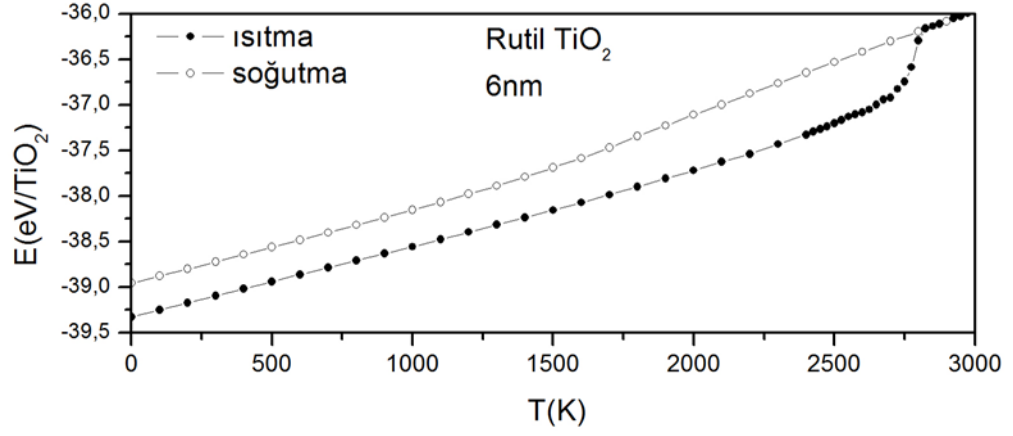
Şekil 4.123 D=5nm çapındaki rutil NP C_p ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



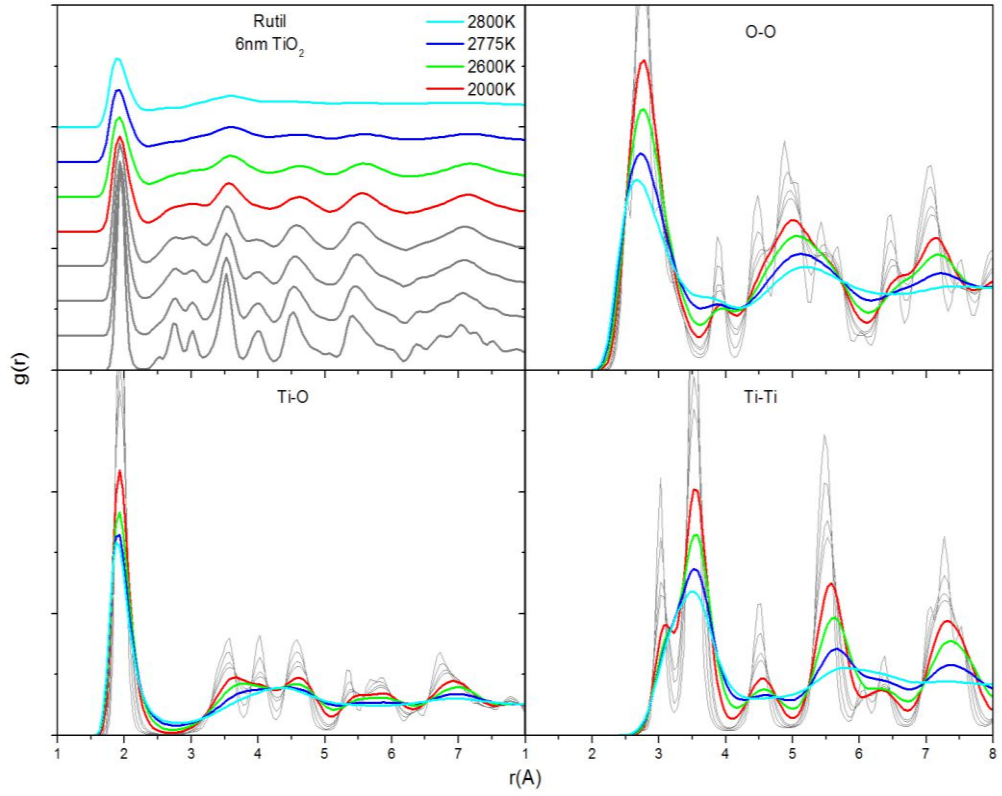
Şekil 4.124 D=5nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.



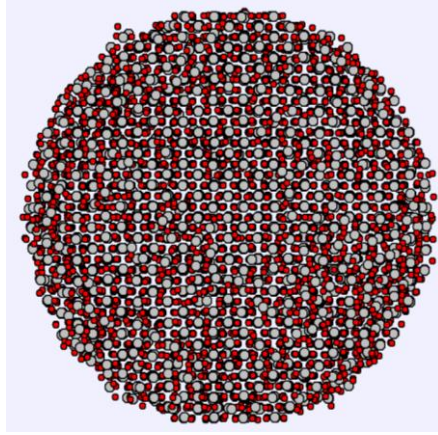
Şekil 4.125 D=5nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.



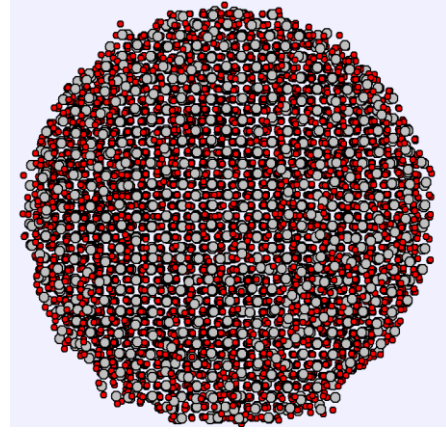
Şekil 4.126 D=6nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.



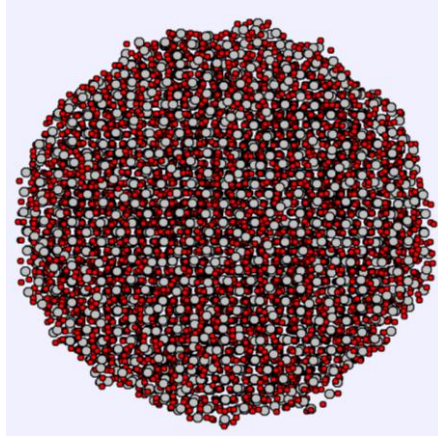
Şekil 4.127 D=6nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



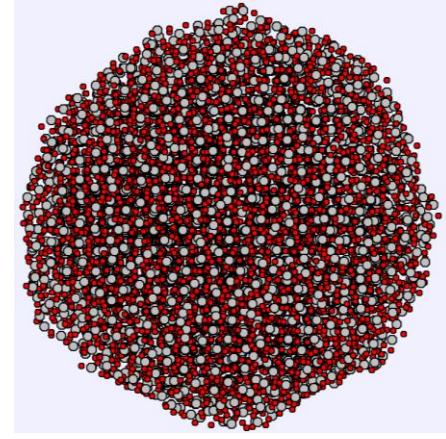
300K



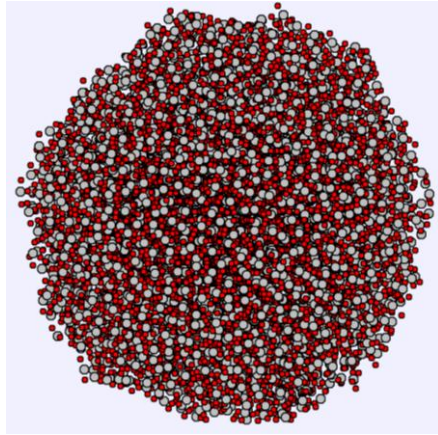
900K



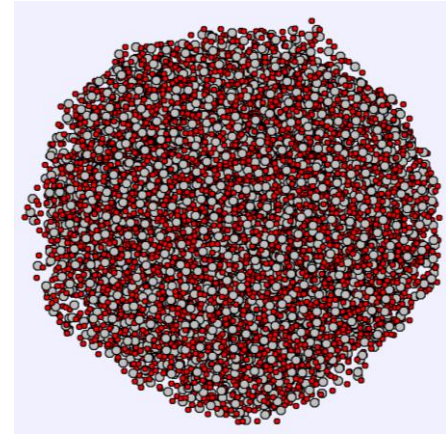
2000K



2600K

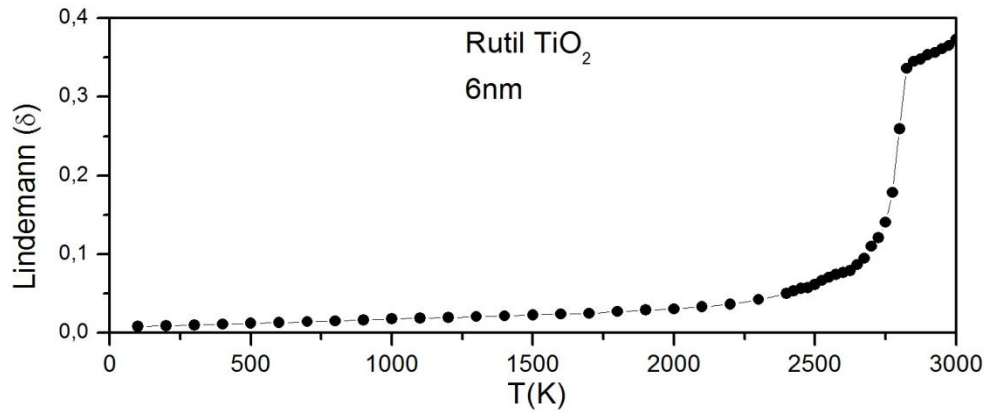
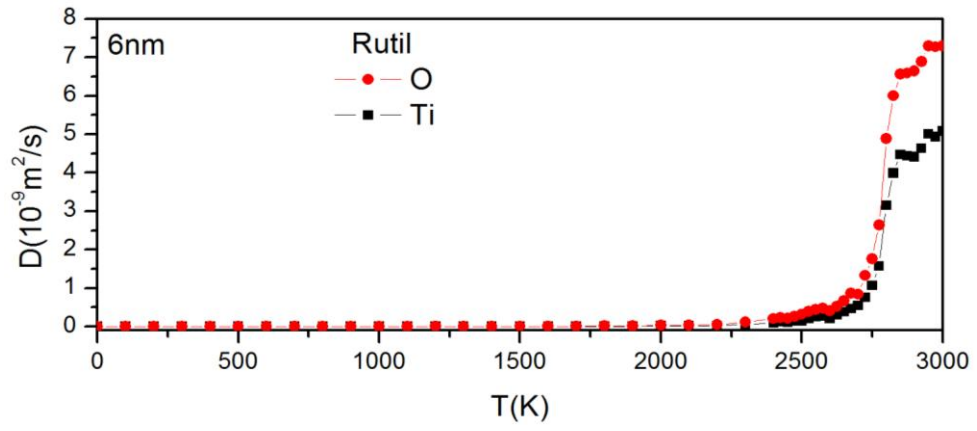
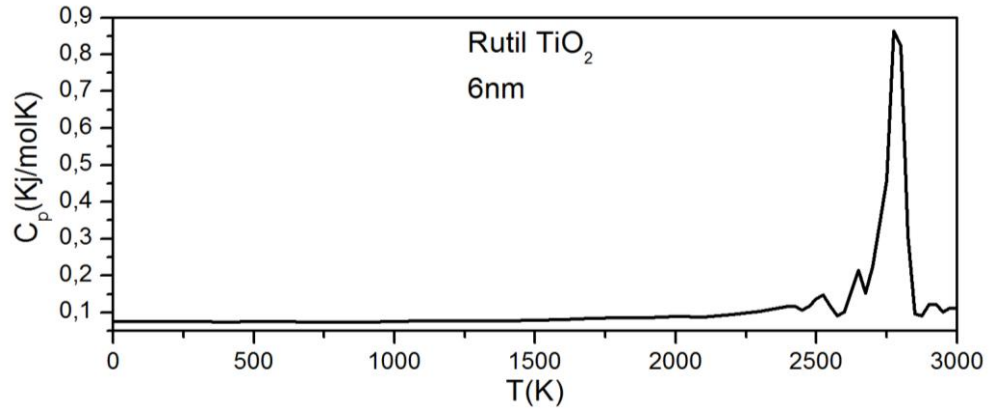


2775K

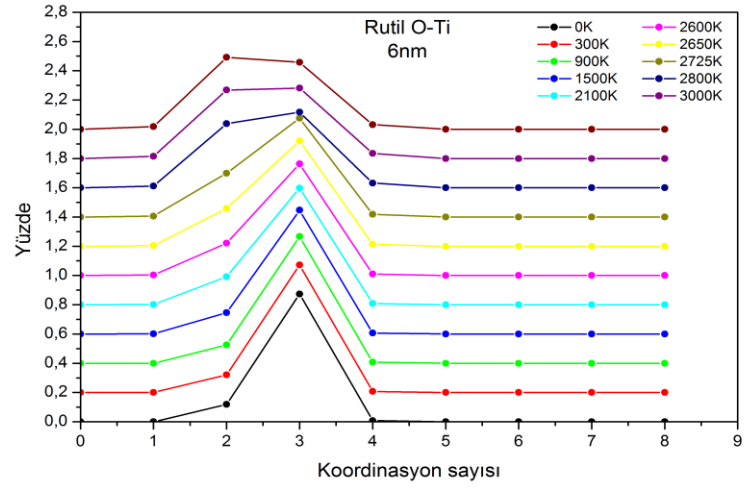
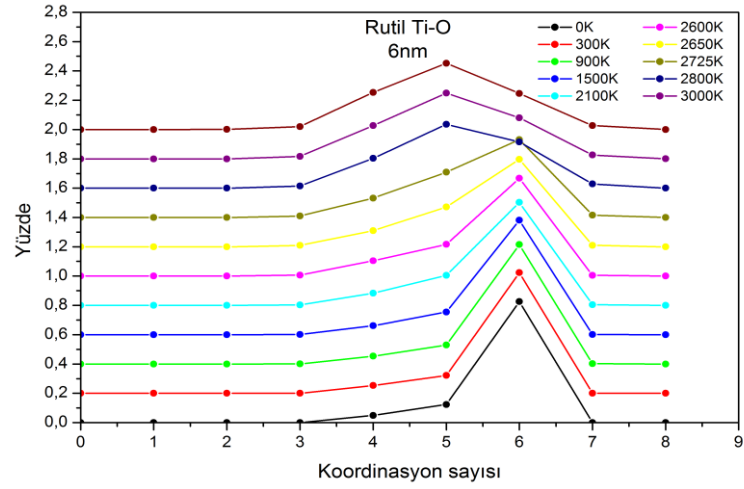


2800K

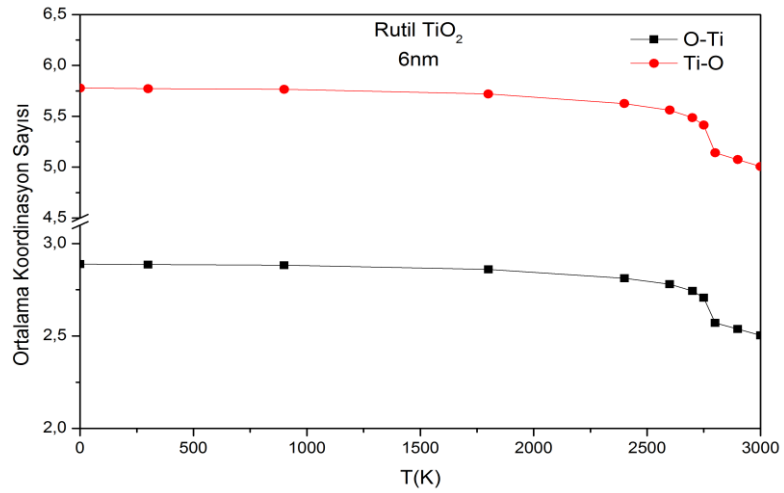
Şekil 4.128 D=6nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.



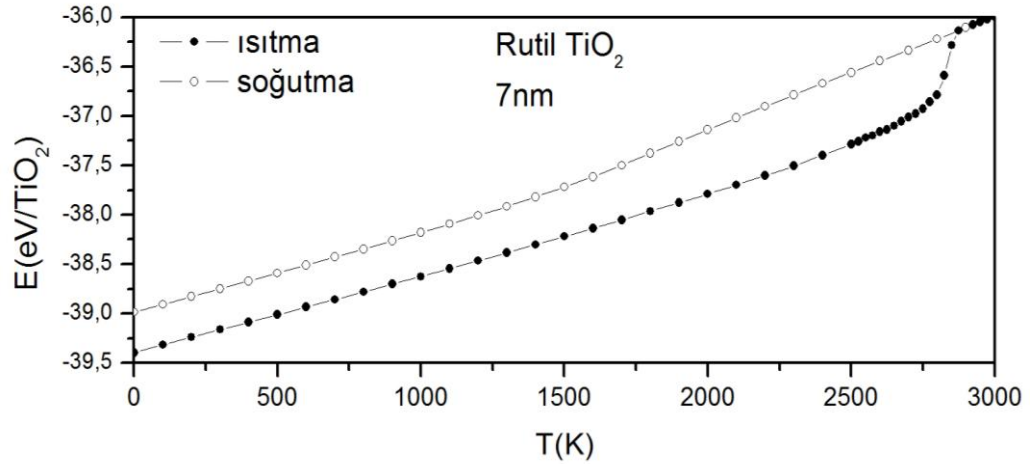
Şekil 4.129 $D=6\text{nm}$ çapındaki rutil NP C_p ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



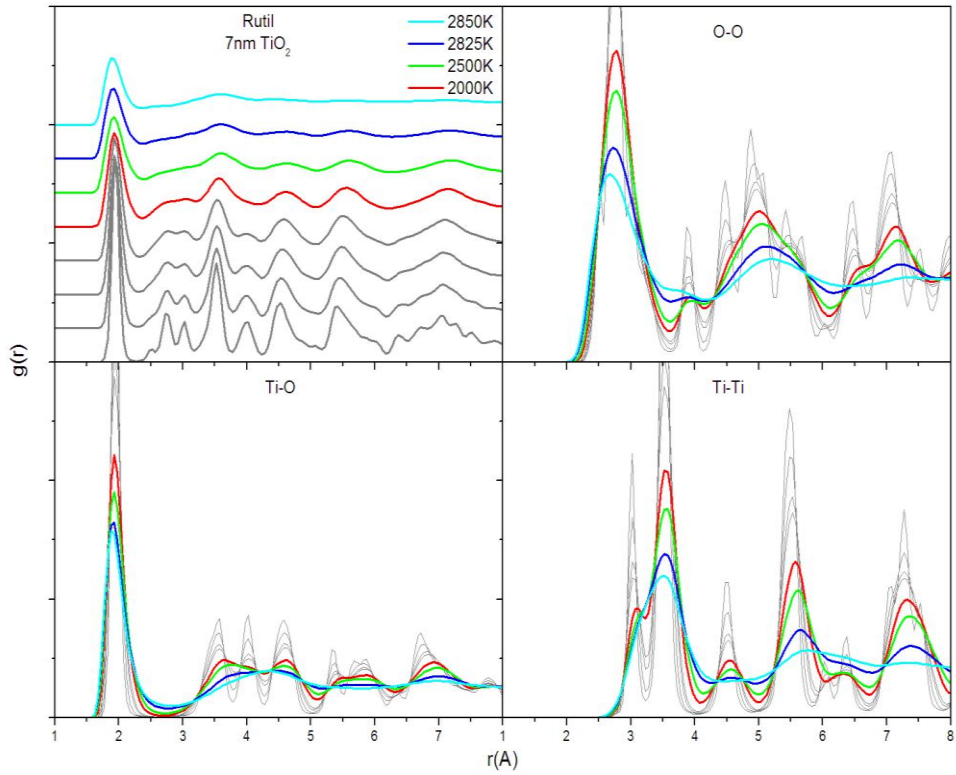
Şekil 4.130 D=6nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.



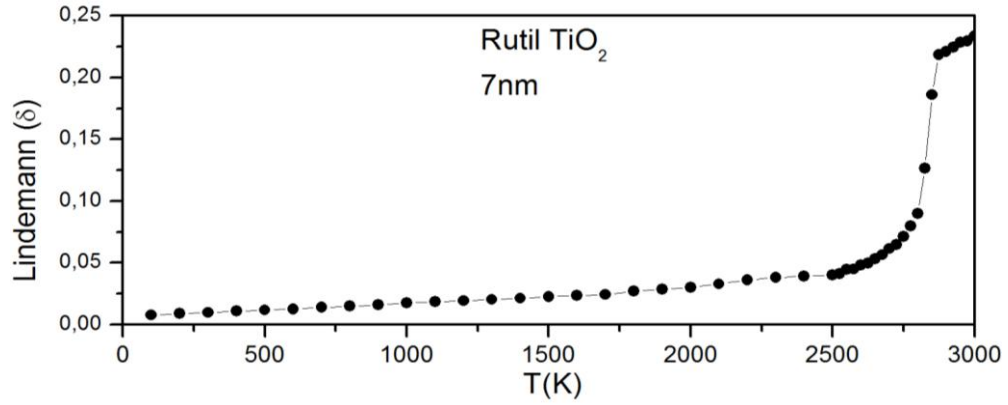
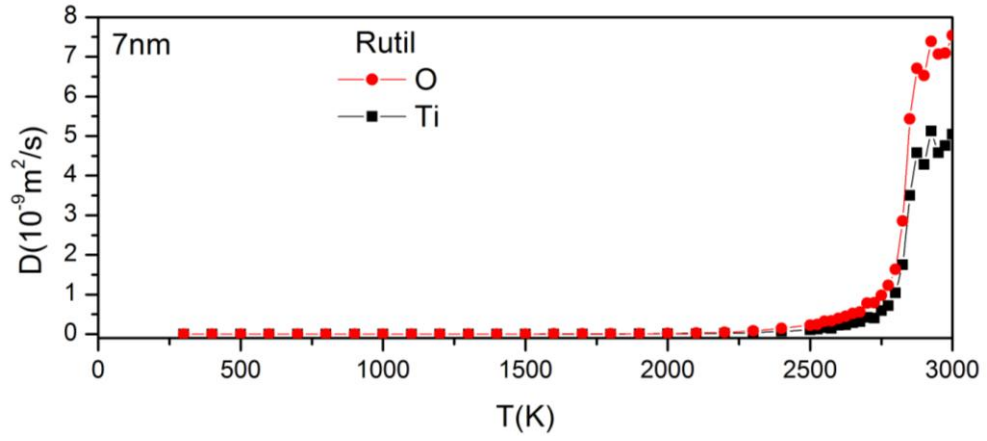
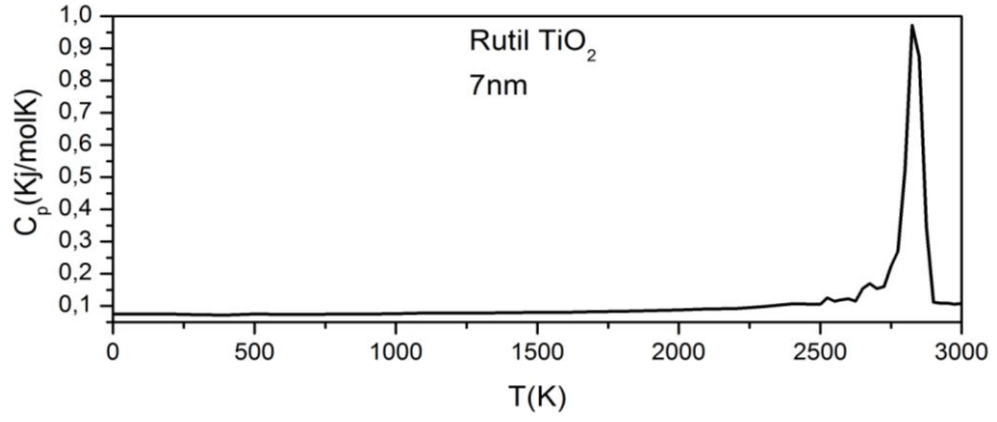
Şekil 4.131 D=6nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.



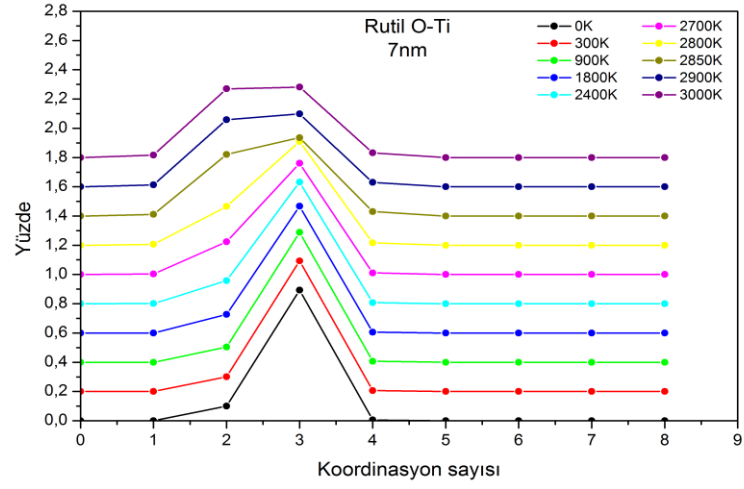
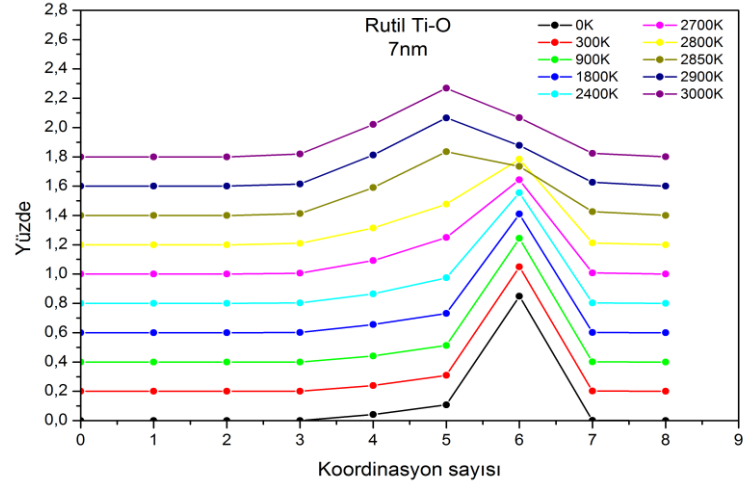
Şekil 4.132 D=7nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.



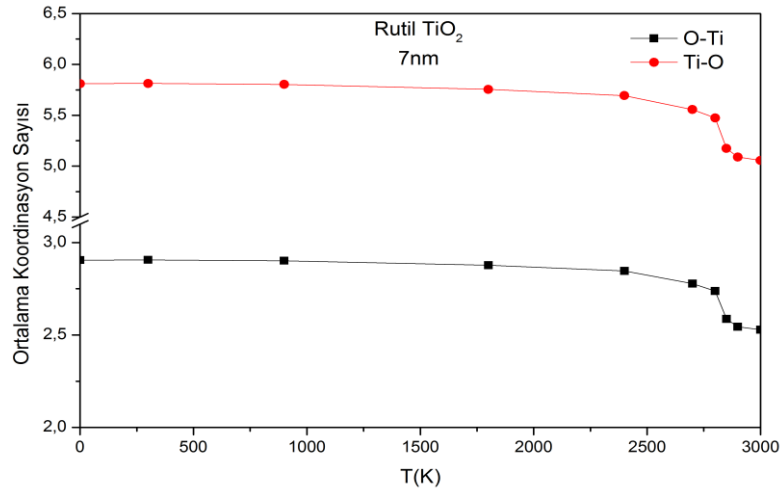
Şekil 4.133 D=7nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



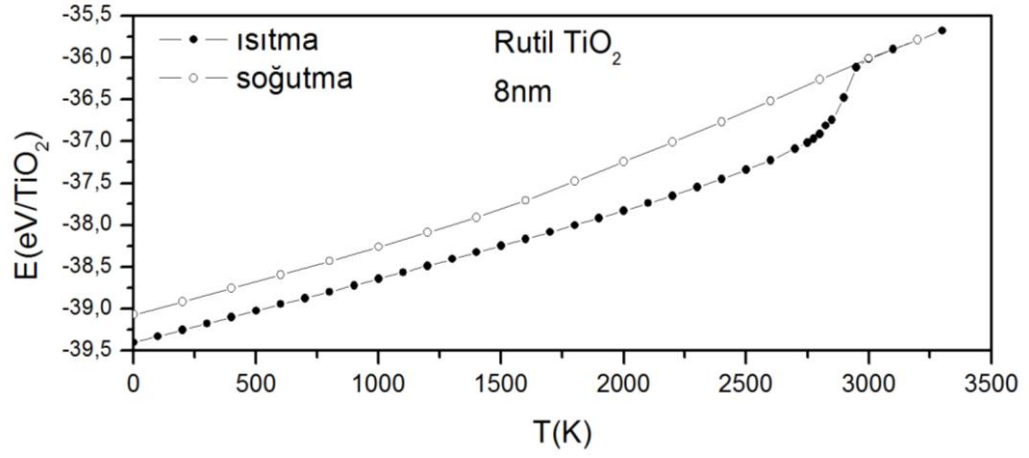
Şekil 4.134 D=7nm çapındaki rutil NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



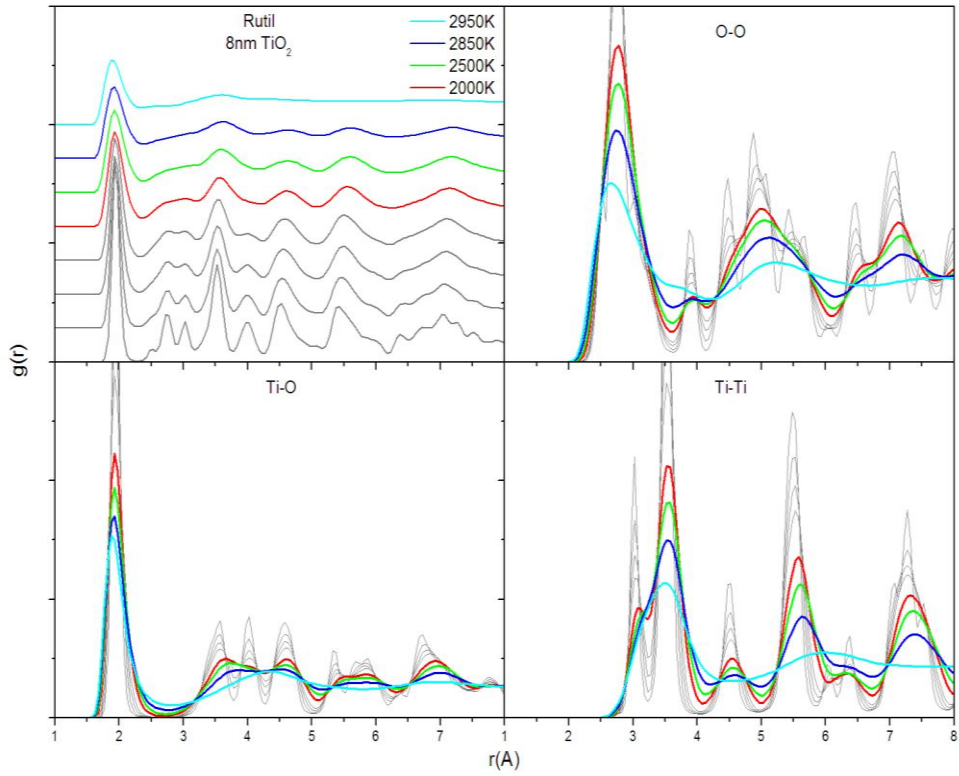
Şekil 4.135 D=7nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.



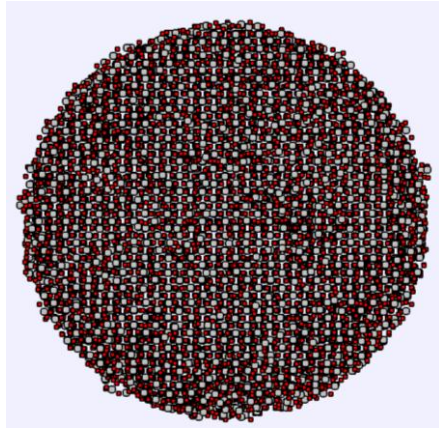
Şekil 4.136 D=7nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.



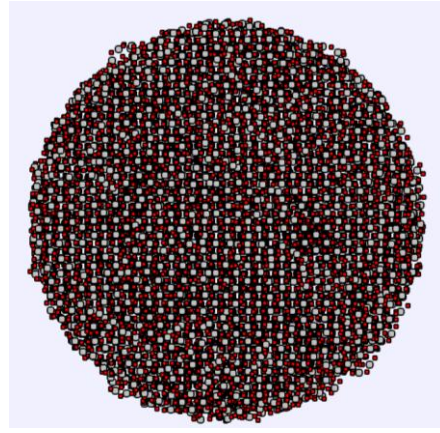
Şekil 4.137 D=8nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.



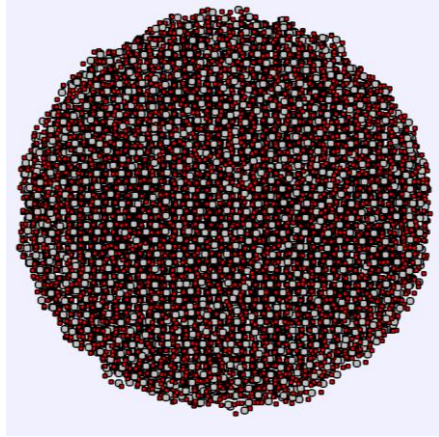
Şekil 4.138 D=8nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



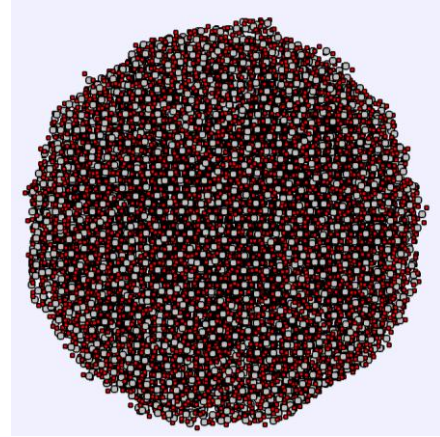
300K



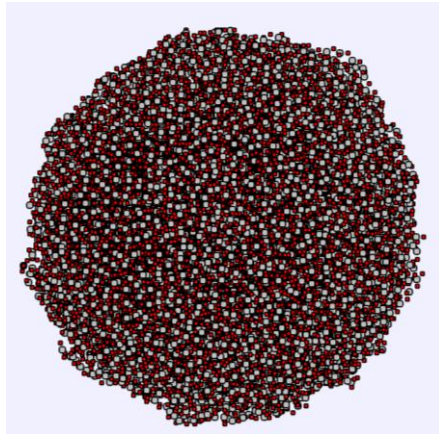
900K



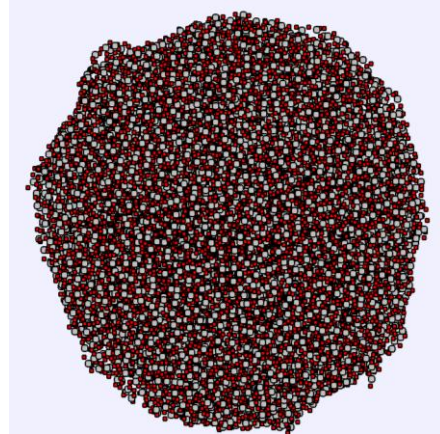
2000K



2500K

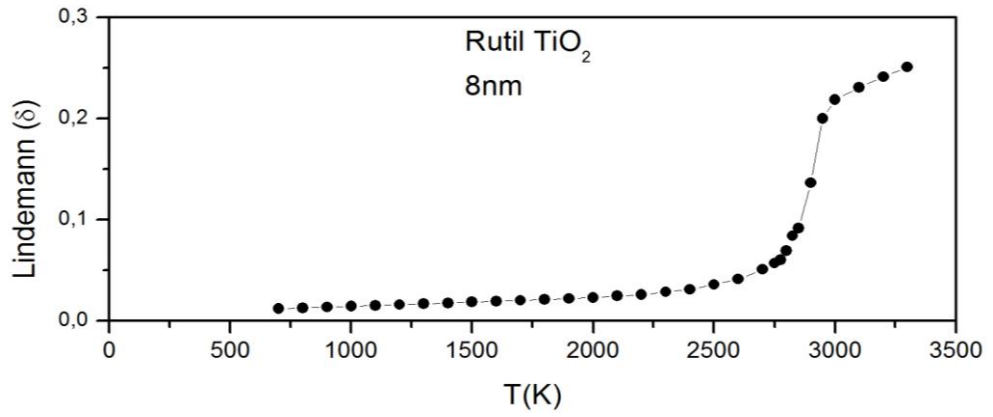
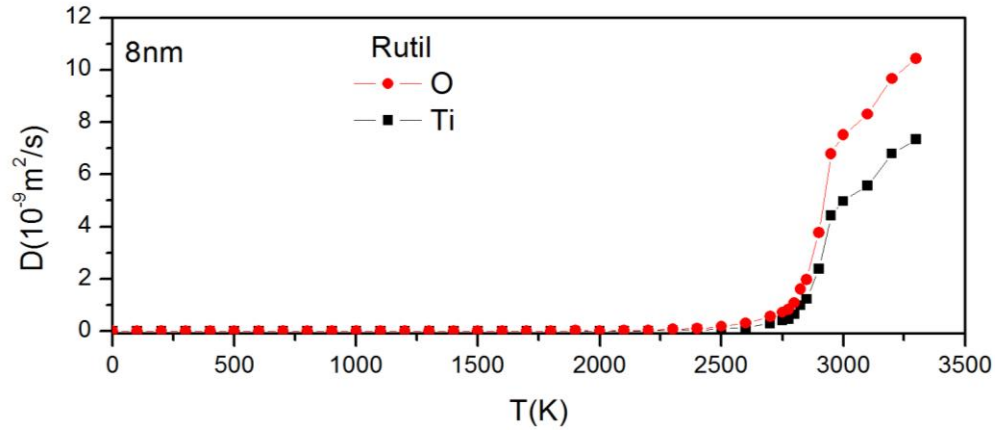
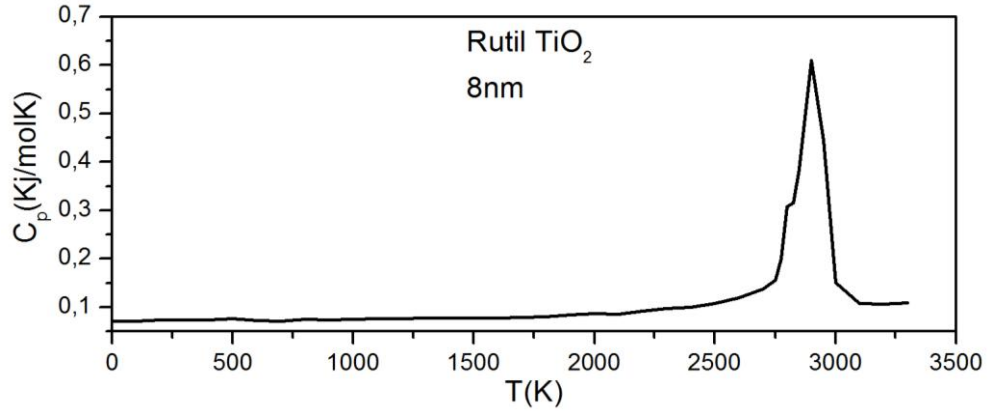


2850K

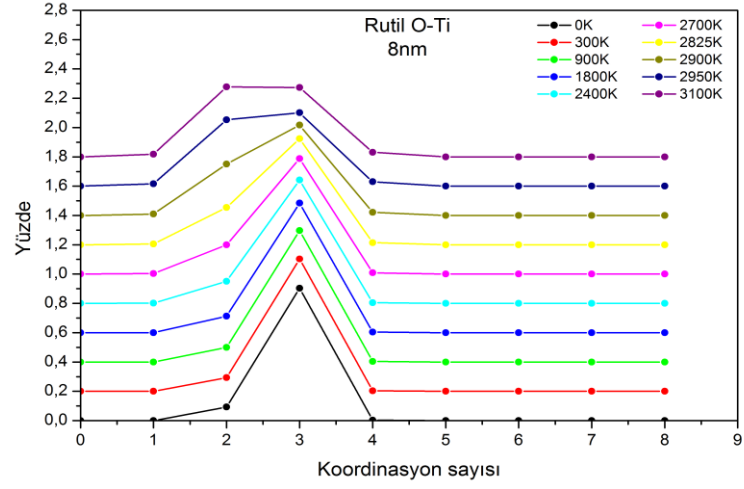
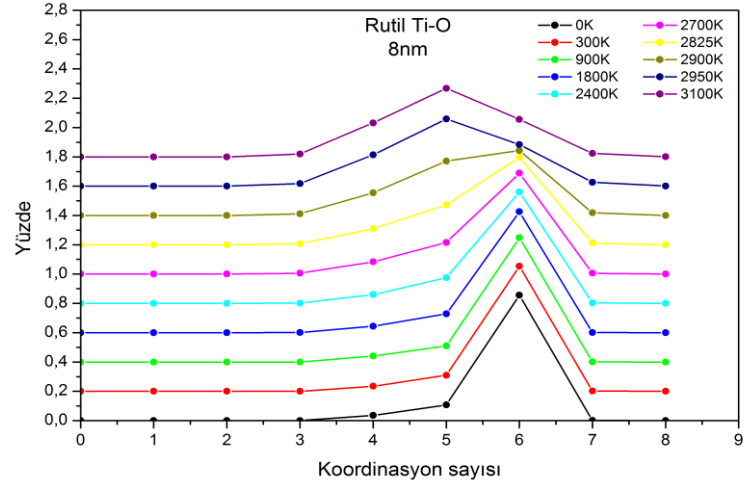


2900K

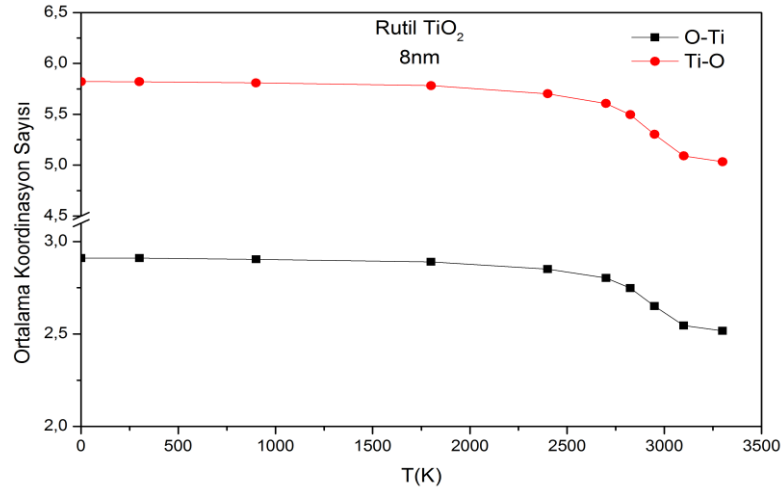
Şekil 4.139 D=8nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri.



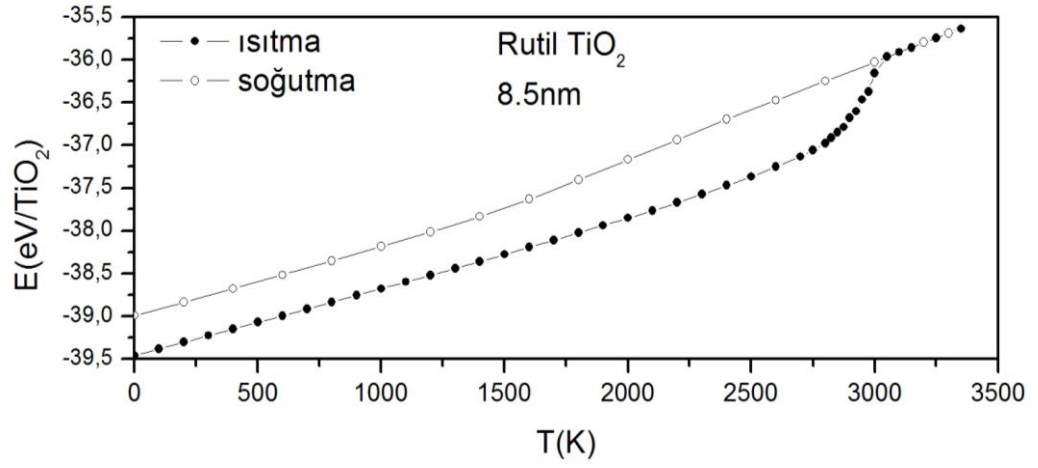
Şekil 4.140 D=8nm çapındaki rutil NP C_p ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



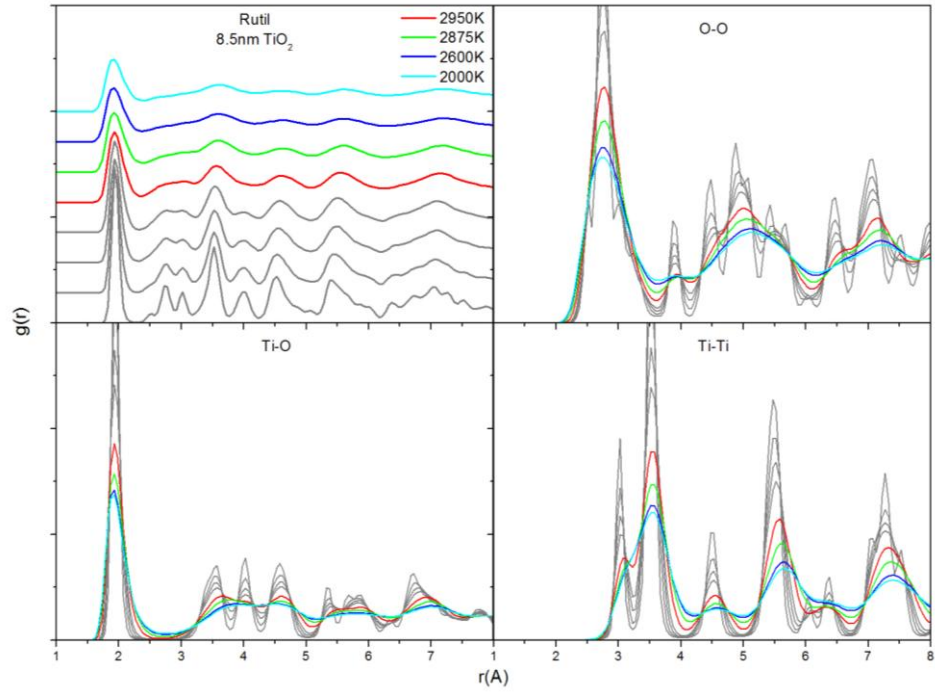
Şekil 4.141 D=8nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.



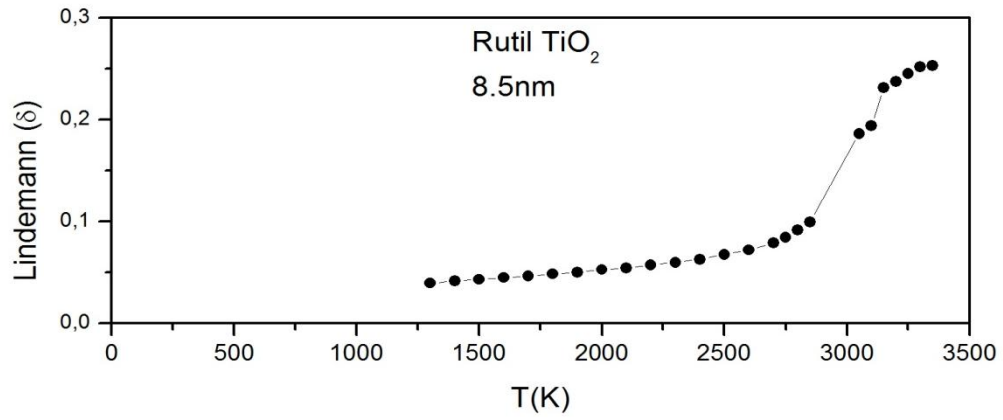
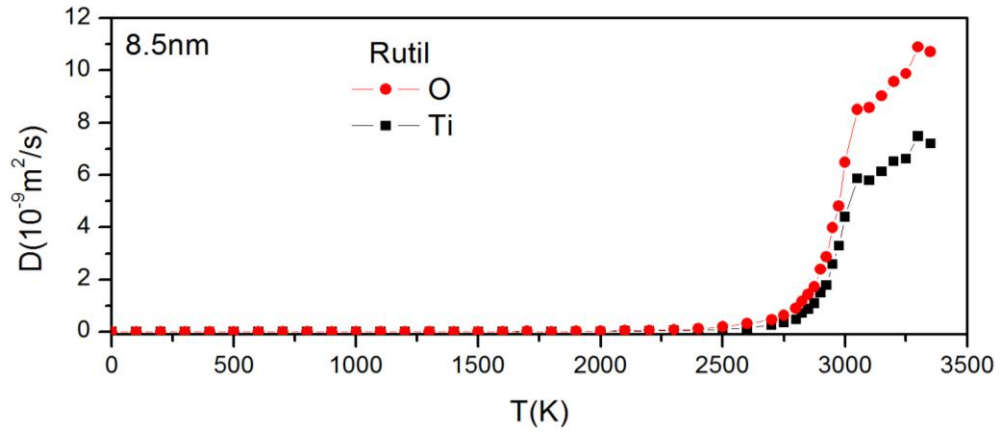
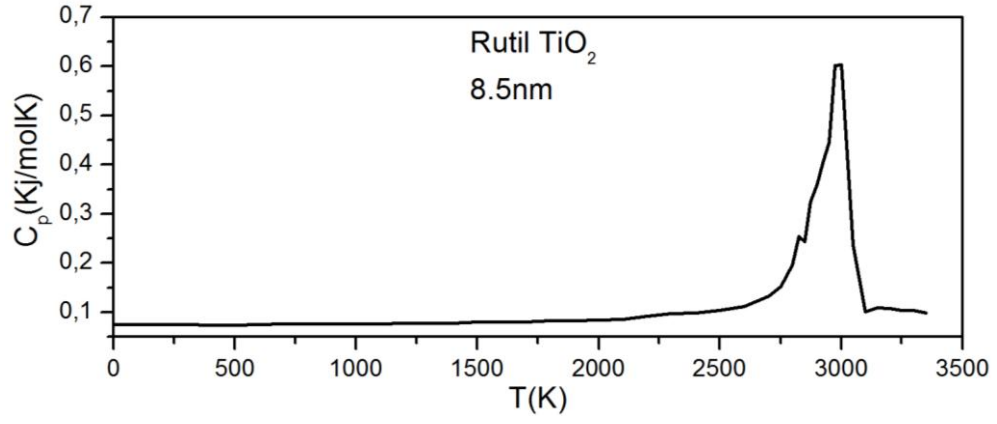
Şekil 4.142 D=8nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.



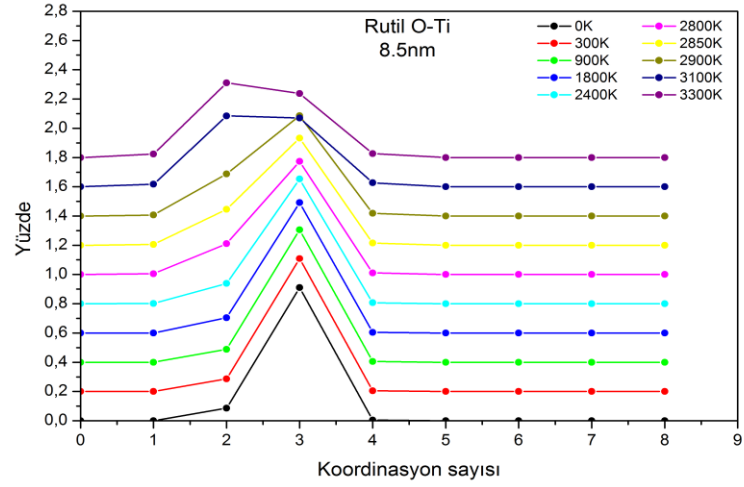
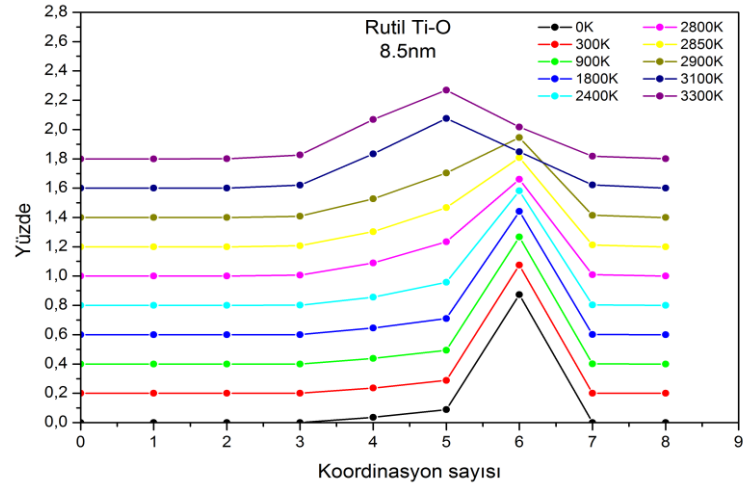
Şekil 4.143 D=8.5nm çapındaki rutil NP toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.



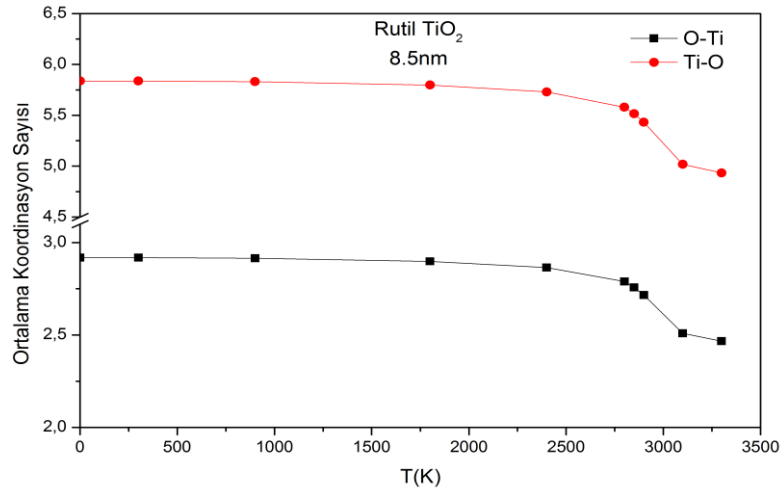
Şekil 4.144 2 D=8.5nm çapındaki rutil NP değişik sıcaklıklardaki toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



Şekil 4.145 D=8.5nm çapındaki rutil NP Cp ısı sığasının, Difüzyon, Lindemann endeksinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.146 D=8.5nm çapındaki rutil NP koordinasyon sayıları.



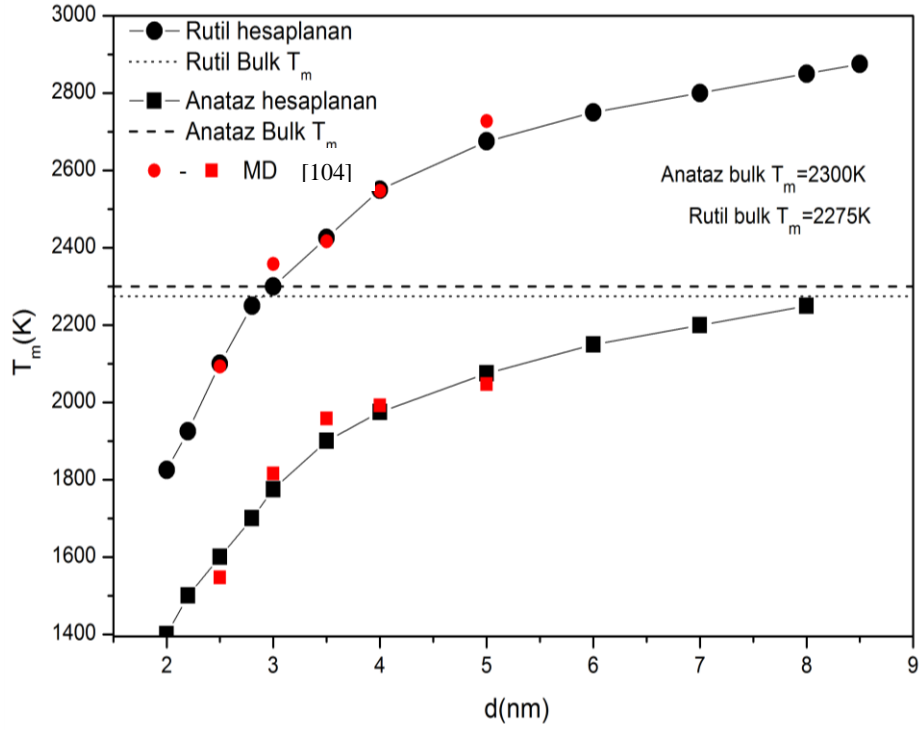
Şekil 4.147 D=8.5nm çapındaki rutil NP ortalama koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi.

Genel olarak erime noktasının yüzey atom oranının artmasıyla yani NP çapının azalmasıyla düştüğü bilinmektedir. Tablo 4.3'te kalorik eğrilerin kullanılmasıyla belirlenmeye çalışılan ve daha sonra ısı sığası, difüzyon, Lindeman endeksi ve radyal dağılım fonksiyonları yardımıyla kesinleştirilen erime sıcaklıkları anataz ve rutil NPları için NP çapı, atom sayısı ve karşılık gelen erime sıcaklıklarıyla verilmiştir.

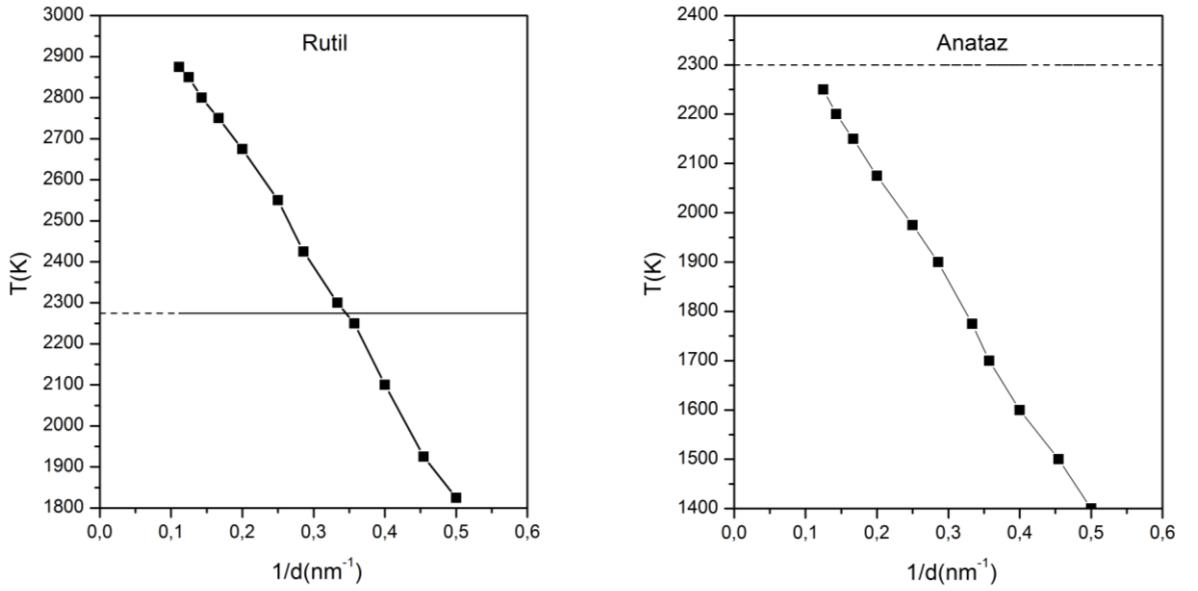
Tablo 4.3 NP çapları, atom sayıları ve erime sıcaklıkları

D (nm)	Anataz		Rutil	
	N (atom)	T(K)	N (atom)	T(K)
2	342	1400	369	1825
2.2	486	1500	519	1925
2.5	711	1600	735	2100
2.8	969	1700	1140	2250
3	1209	1775	1365	2300
3.5	1953	1900	2205	2425
4	2916	1975	3195	2550
5	5715	2075	6387	2675
6	10005	2150	11388	2750
7	15777	2200	18045	2800
8	23640	2250	26913	2850
8.5	–	–	32403	2875

Tablo 4.3 kullanılarak oluşturulan şekil 4.148'de erime sıcaklığının NP çapının düşmesiyle azaldığı açıkça görülmektedir. Ayrıca üçüncü bölümde anlatılan yöntem kullanılarak MD simülasyon sonucundan elde edilen hacimsel erime sıcaklıkları da şekil 4.148'de gösterilmiştir. Hem anataz hemde rutil yapının parçacık çapının artmasıyla erime sıcaklıklarının da yükseldiği ve hacimsel erime sıcaklığına yaklaştığı görülmektedir. Büyük çaplı NPlerin erime sıcaklığındaki değişimin küçük çaplı NPlara göre daha az olmasının sebebi NPlerin yüzey atomlarından kaynaklanmaktadır. Çünkü büyük çaplı NPlerde yüzey atomlarının hacim içerisinde bulunan atomlara oranı daha küçüktür. Bu oran küçük çaplı NP gidildikçe artmaktadır. Yüzey atomlarının etkisi arttıkça NP erime sıcaklığı ile hacimsel erime sıcaklığı arasındaki farkta artmaktadır. Diğer bir ifade ile hacimsel yapıya doğru gidildikçe yüzey atomlarının erime noktasına etkisi ihmal edilebilir duruma gelmektedir.



Şekil 4.148 Anataz ve rutil küresel TiO_2 NPLarı için hesaplanan erime sıcaklıklarının parçacık boyutuna göre değişimi



Şekil 4.149 Anataz ve rutil küresel TiO_2 NPLerin parçacık çapının tersi ile değişimi

Şekil 4.149'dan ve 4.148'den rutil NPlerin çapı 3nm den büyük parçacıklar için hacimsel erime sıcaklığını geçtiği görülmüştür. Şekil 4.148'de bu durumu destekleyen literatürde bulunan değer birlikte gösterilmiştir.

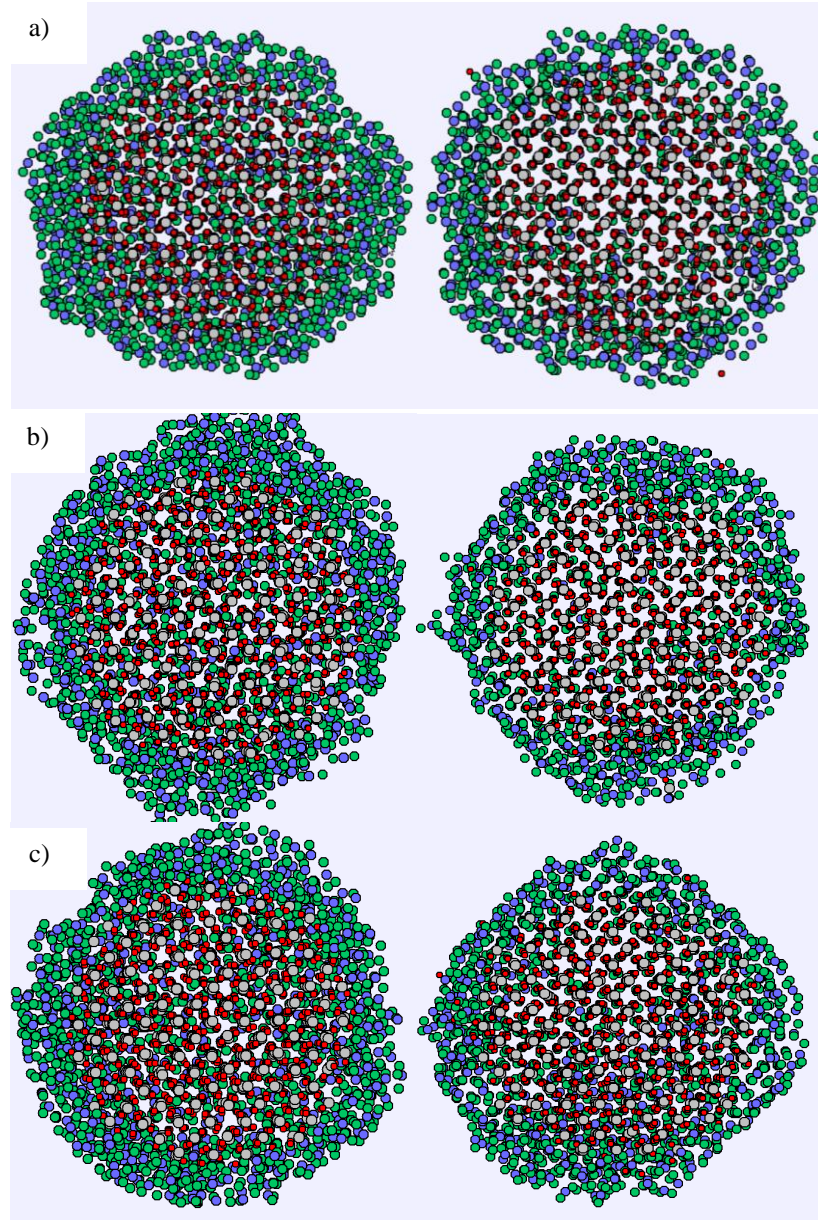
4.2.3 İki Fazlı TiO₂ Nanoparçacık Simülasyonu

Tezin bu bölümünde rutil yapıdaki ve çapı 5nm olan küresel NP kullanılarak katı ve sıvı fazın birlikte kullanılması ile ikili faz olarak adlandırılan ve bölüm 4.2.2’de simülasyon yöntemi anlatılan sonuçlar verilmiştir. Şekil 4.148 – 4.151 de oluşturulan *a) katı çekirdek – ince sıvı kabuk b) katı çekirdek – kalın sıvı kabuk c) sıvı çekirdek – katı kabuk d) sıvı çekirdek – kalın katı kabuk* yapılarının simülasyon sonucunda elde edilen görüntüleri 2300K, 2500K ve 2600K için yarım küre görünümünde gösterilmiştir. Şekil 4.148 ve 4.149’da oluşturulan ikili fazlardaki sıvı ve katı fazları çekirdek ve kabuk ayrımını yapabilmek için kabuk bölgesindeki atomların renkleri değiştirilmiştir. Şekil 4.150 ve 4.151’de atomların renklerini değiştirmeye sıvı katı fazların ayırt edilebilmesinden dolayı gerek duyulmamıştır. Simülasyon görüntülerine bakıldığında katı çekirdek – sıvı kabuk yapılarının başlangıç ve sonuç görüntülerinde belirgin farklılıklara rastlanılmamakla birlikte atomların daha düzenli bir yapıya geçtiği görülebilir. Bu düzen kendini şekil 4.148’deki katı çekirdek – ince sıvı kabuk yapılarında daha fazla göstermektedir. Şekil 4.149’deki katı çekirdek – kalın sıvı kabuk yapısında katı atomlarının az oluşundan dolayı düzen daha az görülmektedir. İki fazlı NPların çekirdek çapı ve kabuk kalınlıkları tablo 4.4’de gösterilmiştir

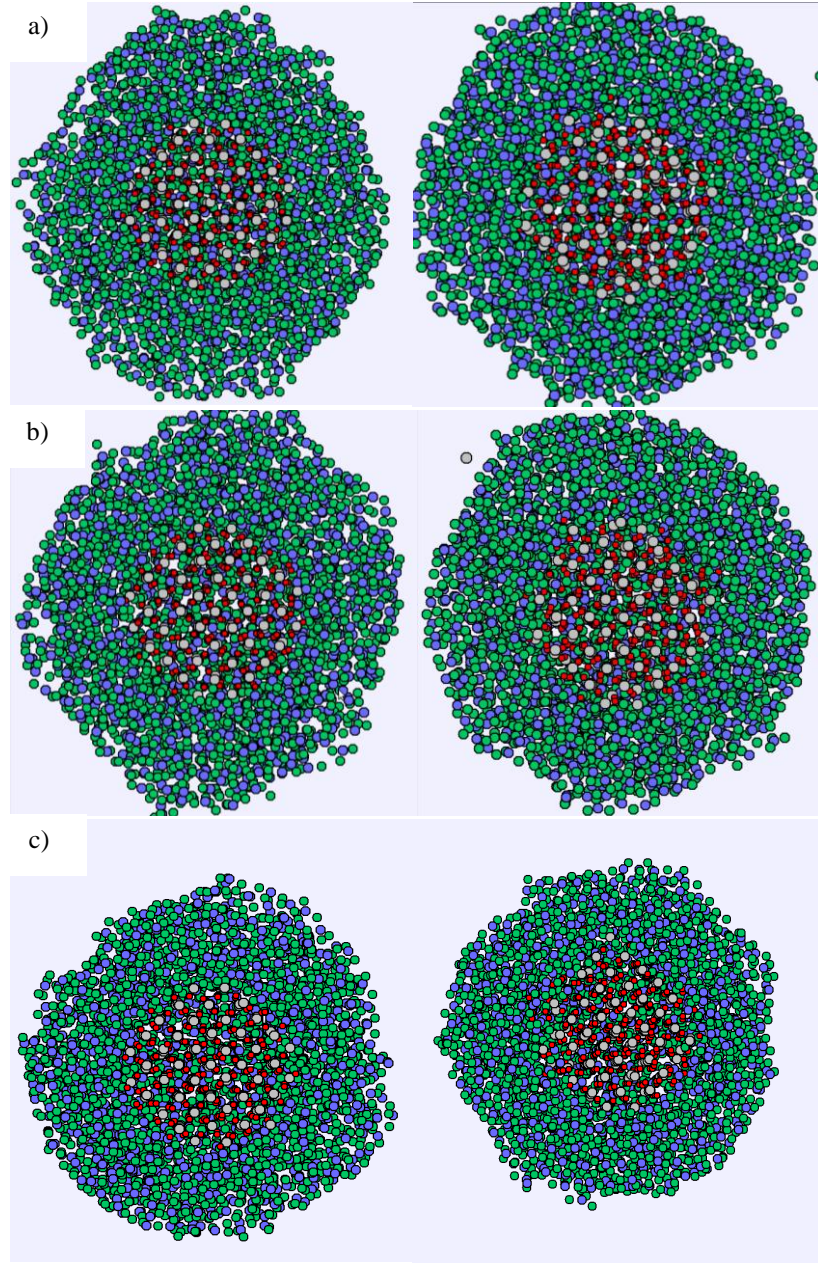
Tablo 4.4 İki fazlı TiO₂ NP simülasyonu için 4 farklı simülasyon malzeme örnekleri

Simülasyon Materyali	Çekirdek çapı(nm)	Kabuk kalınlığı(nm)
Katı çekirdek – ince sıvı kabuk	Katı (4.0nm)	Sıvı (0.5nm)
Katı çekirdek – kalın sıvı kabuk	Katı (2.5nm)	Sıvı (1.25nm)
Sıvı çekirdek – kalın katı kabuki	Sıvı (1.5nm)	Katı (1.75nm)
Sıvı çekirdek – katı kabuki	Sıvı (2.5nm)	Katı (1.25nm)

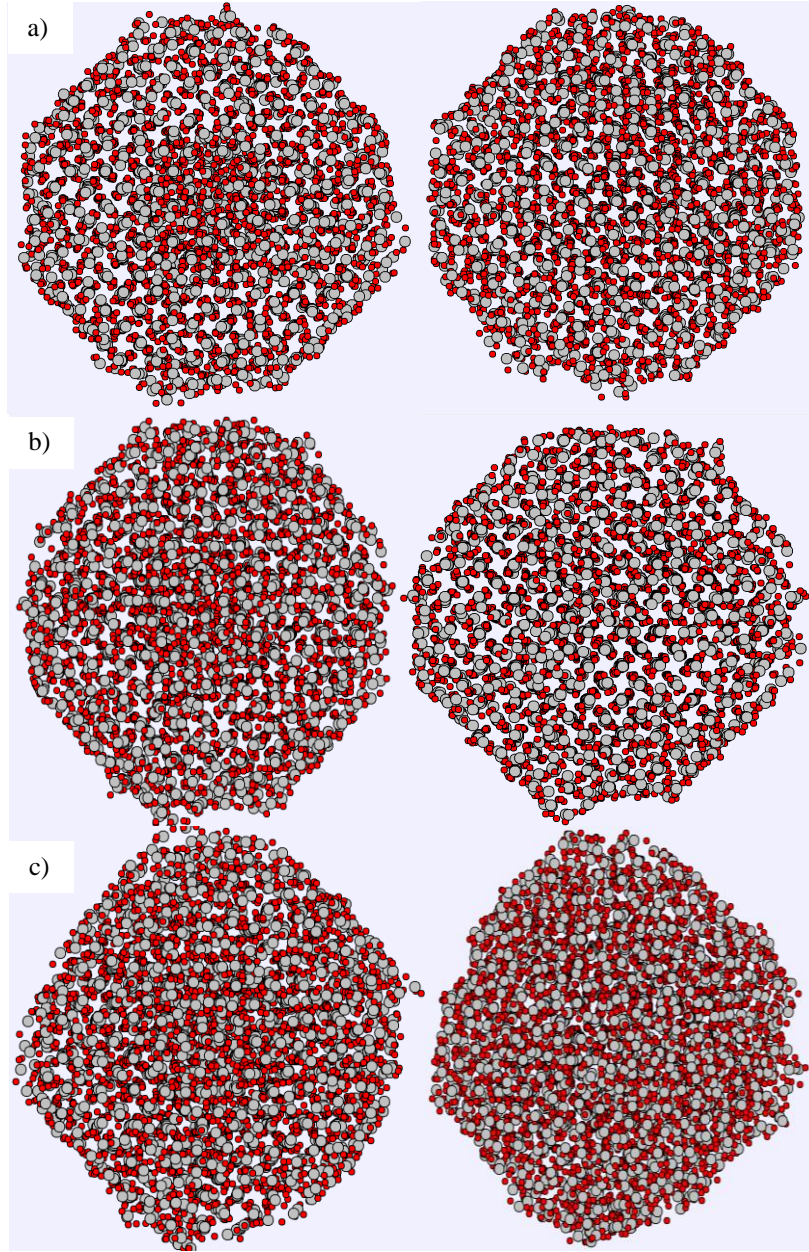
Şekil 4.150 ve 4.151’de çekirdek kısmına koyulan sıvı atomların kabuktaki katı atomların etkisinde kalarak düzene girdiği açıkça görülmektedir. Bu durumu istisnai olarak sadece şekil 4.151-c deki, sıvı çekirdek – kalın katı kabuk yapısının 2600K deki sonucu bozmaktadır.



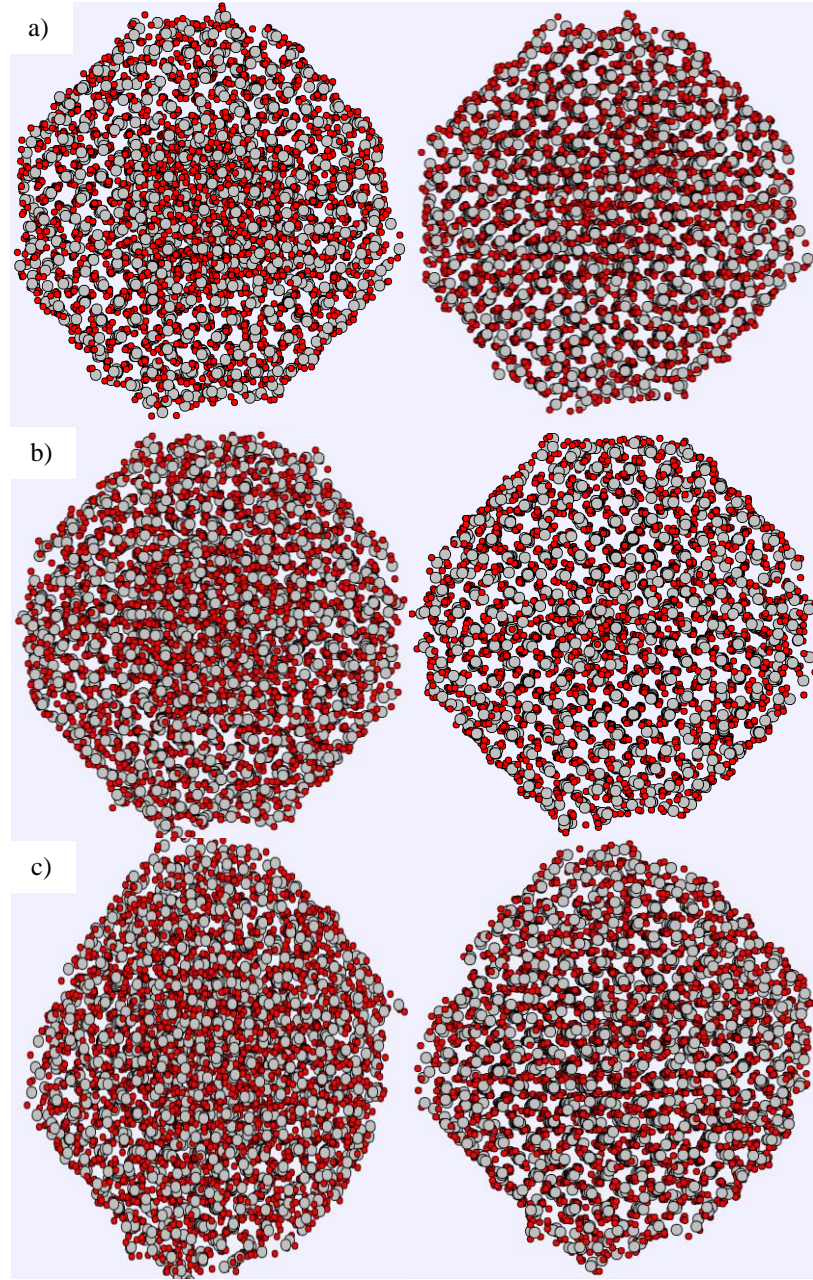
Şekil 4.150 D=5nm NP için katı çekirdek – ince sıvı kabuk yapısının a) 2300 b) 2500 c) 2600K sıcaklığındaki görüntüleri. Soldaki görüntüler simülasyona başlamadan sağdakiler simülasyon sonucunda elde edilen



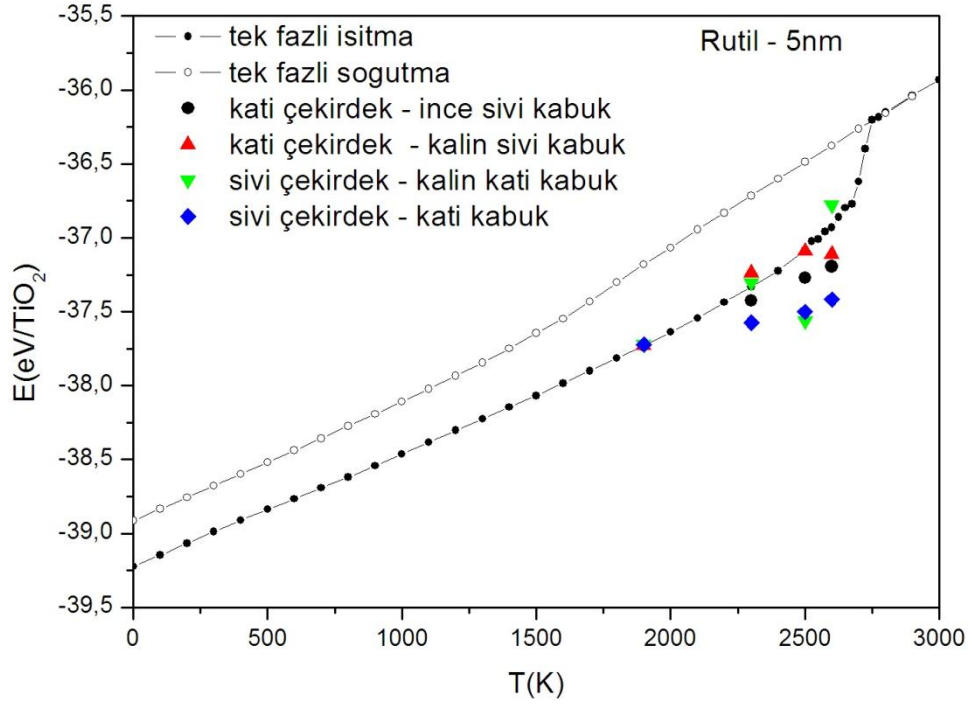
Şekil 4.151 D=5nm NP için katı çekirdek – kalın sıvı kabuk yapısının a) 2300 b) 2500 c) 2600K sıcaklığındaki görüntüleri. Soldaki görüntüler simülasyona başlamadan sağdakiler simülasyon sonucunda elde edilen



Şekil 4.152 $D=5\text{nm}$ NP için sıvı çekirdek – kalın katı kabuk yapısının a) 2300 b) 2500 c) 2600K sıcaklığındaki görüntüleri. Soldaki görüntüler simülasyona başlamadan sağdakiler simülasyon sonucunda elde edilen



Şekil 4.153 D=5nm NP için sıvı çekirdek – katı kabuk yapısının a) 2300 b) 2500 c) 2600K sıcaklığındaki görüntüleri. Soldaki görüntüler simülasyona başlamadan sağdakiler simülasyon sonucunda elde edilen



Şekil 4.154 D=5nm tek fazlı ve iki fazlı NP 1900K, 2300K, 2500K, 2600K deki enerji – sıcaklık değişim grafiği.

Tek fazlı ve iki fazlı oluşturulan 5nm çapındaki küresel NP birim hacim başına enerji – sıcaklık değişimi değerleri Şekil 4.154’de birlikte gösterilmiştir. Şekil 4.150 – 153 arasında gösterilen simülasyon görüntüleri ile şekil 4.154 ile birlikte incelendiğinde, erimenin yüzeyden başladığı şeklindeki genel görüşe uygun olarak tek fazlı simülasyonlarda da erime noktasına yaklaşıldıkça yüzeyde sıvı bölgeler oluşmaktadır. Bu sonuca tek fazlı kalorik eğrinin 2000K den sonra eğim değiştirmesi ile ulaşılabılır. Çift fazlı ve sıvı kabuklu simülasyonlarda şekil 4.154’teki tek fazlı kalorik eğriye benzer davranış gösterir. Farklılıklar seçilen sıvı kabuk kalınlığının tek fazlı simülasyondaki aynı sıcaklıkta oluşan sıvı bölgenin kalınlığından farklı olmasından doğar. 2500K civarındaki kalori eğrisinde en kararlı olarak gözüken ve katı kabuklu çift fazlı simülasyonlarda yüzeydeki katı bölgenin kalınlığı arttıkça sistem daha kararlı olan katı yapıya dönüştüğü görülmektedir

4.2.4 Termodinamik Model

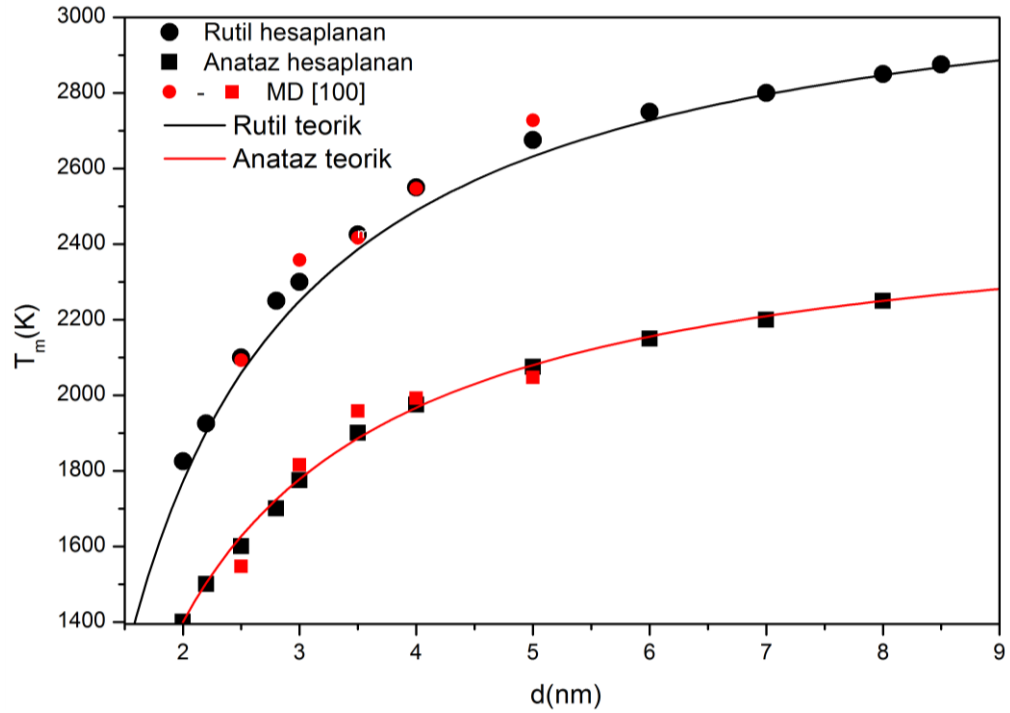
Çoğu araştırmacı MD simülasyon sonuçlarını ve deneysel değerleri karşılaştırmak amacıyla teorik modelleri kullanmaktadır. İlk teorik model, Pawlow tarafından 1909'da [101] NPLerin erime sıcaklığının, parçacık boyutunun tersi değiştiğini söyleyen teorik modeldir. Pek çok araştırmacı da erime sıcaklığının nanomateryalin boyutu ile değişimini incelemişler ve teorik modeller ile erime sıcaklığı ile nanomateryalin boyutu arasındaki ilişkiyi anlamak üzere başarıyla uygulanmıştır. Bu tezde kullanılan teorik model Buffat ve Borel [83] tarafından geliştirilen, katı ve sıvı Gibbs serbestlik enerjilerinin eşitlenmesi sonucu sabit basınçta elde edilen teorik modeldir.

$$T_{NP} = T_H \left[1 - \frac{4}{L^H \rho_k d_{NP}} \left\{ \sigma_k - \sigma_s \left(\frac{\rho_k}{\rho_s} \right)^{2/3} \right\} \right] \quad (4.1)$$

Burada T_{NP} ve T_H sırasıyla NP ve hacimsel yapının erime sıcaklıkları, L^H hacimsel erime gizli ısı, ρ_k ve ρ_s katı ve sıvı yoğunluklar, σ_k ve σ_s ise katı ve sıvı yüzey gerilimleridir. Denklem 4.1 de kullanılan parametreler $T_{H-rutil} = 3205K$, $T_{H-anataz} = 2533K$, $L^H = 66.9Kj/mol$ ρ_k ve ρ_s sırasıyla $4249kg/m^3$, $3249 kg/m^3$ σ_k ve σ_s sırasıyla $1.25j/m^2$ ve $0.38 j/m^2$ şeklindedir. Kullanılan sıcaklık değerleri Şekil 4.149'daki doğrusal eğrilerin ekstrapolasyonu ile bulunmuştur. Diğer değerler kaynak [102]'ten alınmıştır.

Erime sıcaklığının nanoparçacık çapına bağlılığını gözlemleyebilmek için farklı çap değerlerine sahip rutil ve anataz nanoparçacıkları için MD simülasyonları yapıldı. Enerji – sıcaklık eğrilerinden elde edilen erime sıcaklığının parçacığın çapı ile değişimi Şekil 4.155'te olarak verilmektedir.

Her bir nanoparçacık için Şekil 4.155'ten erime sıcaklığının parçacığın çapı ile ilişkili olduğu gözlenmektedir. Nanoparçacığın çapı artıkça erime sıcaklığı da artmaktadır. Erime sıcaklığında ki değişim küçük çaplı nanoparçacıklar için daha fazla değişirken büyük çaplı nanoparçacıklara doğru gidildikçe erime sıcaklığındaki değişim daha az olmaktadır.



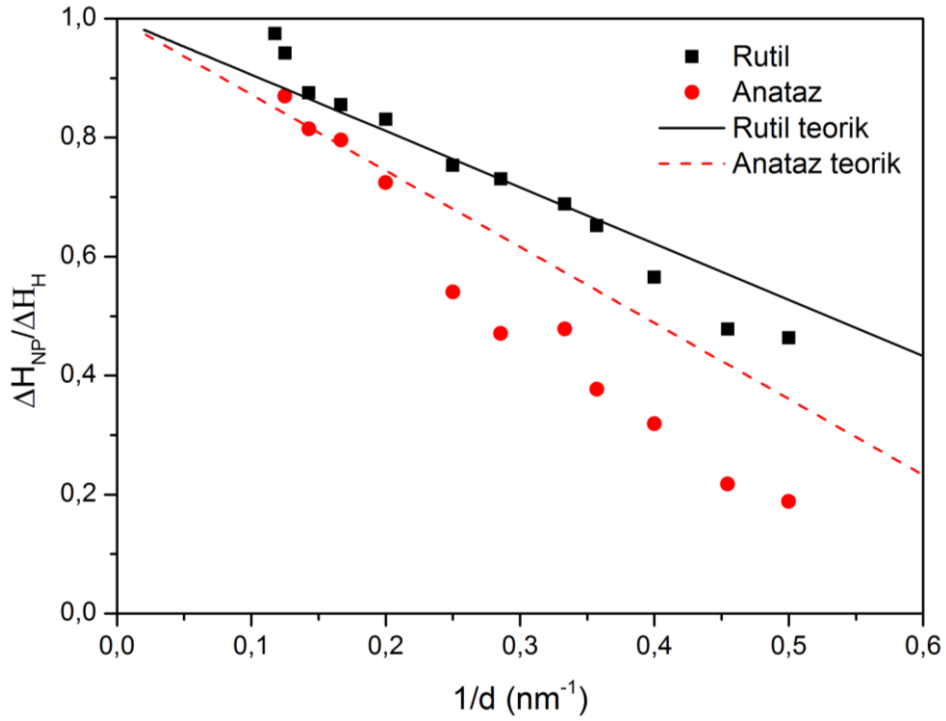
Şekil 4.155 Rutil ve Anataz NP için erime sıcaklığının parçacık çapına göre değişimi

Çapı küçük nanoparçacıklardaki erime sıcaklığındaki değişimin çapı büyük olan NPlere göre daha fazla olması NPdeki yüzey atomlarından kaynaklanmaktadır. Küçük çaplı NPlerde yüzey atomlarının hacim içerisinde bulunan atomlara oranı daha büyüktür. Bu oran büyük çaplı NPlere doğru gidildikçe azalmaktadır. Yüzey atomlarının etkisi azaldıkça NPlerin erime sıcaklığı ile hacimsel erime sıcaklığı arasındaki farkta azalmaktadır. Yüzey atomlarının erime üzerindeki etkisi bu değişimden anlaşılmaktadır. NPlerin erime sıcaklığı ile parçacık çapı arasındaki ilişki tüm NPler için geçerlidir.

Erime sırasında ortaya çıkan enerji zıplaması gizli erime ısısı veya erime entalpisine karşılık gelmektedir. Denklem 4.1'i modifiye ederek gizli erime ısısına bağlı yazarak NPler erime davranışı bakımından çok daha hassas biçimde incelenmiş olur [103].

$$L_{NP} = L_H \left[1 - \frac{4}{L^H \rho_k d_{NP}} \left\{ \sigma_k - \sigma_s \left(\frac{\rho_k}{\rho_s} \right)^{2/3} \right\} \right] \quad (4.2)$$

Burada L_{NP} ve L_H sırasıyla NP ve hacimsel yapının erime entalpileri, ρ_k ve ρ_s katı ve sıvı yoğunluklar, σ_k ve σ_s ise katı ve sıvı yüzey gerilimleridir. Denklem 4.2 de kullanılan parametreler $L^{H-anataz}=55.01$ Kj/mol, $L^{H-rutil}=66.58$ Kj/mol $\rho_{k-rutil}$ ve $\rho_{k-anataz}$ için sırasıyla $4328.8\text{kg/m}^3, 3884$ kg/m^3 , $\rho_{s-rutil}$ ve $\rho_{s-anataz}$ için sırasıyla $4100\text{kg/m}^3, 3674\text{kg/m}^3$ şeklinde rutil ve anataz hacimsel simülasyon değerlerinden hesaplanmıştır. σ_k ve σ_s sırasıyla 1.25j/m^2 ve 0.38 j/m^2 şeklinde olup kaynak [102]'ten alınmıştır. Denklem 4.2 ile elde edilen erime entalpisi normalize edilerek, parçacık çapının tersine bağlı olarak şekil 4.156'da gösterilmektedir. Şekilden hem anataz hemde rutil NPler için hesaplanan teorik değerlerin doğrusal davranış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.156 Rutil ve Anataz NP için erime entalpilerinin parçacık çapına göre değişimi

Anataz ve rutil NPLerin enerji-sıcaklık eğrilerindeki düşük sıcaklıktaki davranışlarının doğrusal ekstrapolasyon ile katı ve sıvı enerji farkından bulunan ΔH_{NP} değerleri, hacimsel yapıdaki $\Delta H^{H-anataz}=55.01$ Kj/mol, $\Delta H^{H-rutil}=66.58$ Kj/mol değerleri ile normalize edilmiştir. Rutil ve anataz yapıdaki NPLer için 1/d davranışının yaklaşık olarak doğru olduğu şekil 4.156'dan görülmektedir. Küçük çaplı NPLere gidildikçe NPdeki tüm atomların yüzey etkilerine katkı sağladığı buna karşılık olarak da entalpi değerlerinin azaldığı söylenebilir. Simülasyon sonucundan hesaplanan ΔH_{NP} değerlerinde Anataz için 5nm, rutil için ise 2.8nm den sonra hesaplanan teorik değerlerden sapma görülmektedir.

4.3 Tartışma

Bu tezin dördüncü bölümünde titanya NPLerinin yapıları, yüksek sıcaklık ve erime özellikleri, iki fazlı TiO₂ NP simülasyonu ve titanya NP için termodinamik modellerden biri olan Buffat ve Borel [83] modeli çalışılmıştır.

İlk olarak anataz ve rutil yapıdaki çapı 2-8.5nm arasında değişen küresel NPLer oluşturularak optimize edilmişler ve enerji değerlerinin en küçük olduğu durumlar kararlı yapı olarak belirlenmiştir. Kararlı yapı belirleme aşamasında 300K sıcaklığından ve 1500K sıcaklığından soğutma işlemleri yapılmıştır. Kararlı yapıları belirlenen anataz ve rutil NPLerin her biri için uygulanan MD simülasyonu ile erime özelliklerinin incelenmesine geçilmiştir. MD simülasyonları sonucu elde edilen sonuçlar ile çizilen E(T) kalorik eğrileri ile ve bu kalorik eğrilerden bulunan erime sıcaklıklarının parçacığın çapı ile kuvvetli bir ilişkisinin olduğu görülmüştür. NP boyutu azaldıkça erime sıcaklığı da azalmaktadır. NPLerin erime noktasını kesin bir şekilde tayin edebilmek ve sıvı olduğu noktayı saptayabilmek için her bir NPnin radyal dağılım fonksiyonları, ısı sığaları, difüzyon, Lindemann endeks değerleri hesaplanarak sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilmiştir. Tüm çizilen şekillerden her bir NP için erime noktaları tayin edilmiştir. Ayrıca, küresel NPLerin MD simülasyonu kullanılarak hesaplanan erime entalpisi ΔH_m , yüzey enerjisi ve koordinasyon sayıları gibi fiziksel özelliklerinin parçacık çapına bağlı olarak değişmekte olduğu görülmüştür. NPnin fiziksel özelliklerinin parçacık çapına göre değişimi, parçacığın yüzey atomlarının hacim atomlarına oranı ile açıklanabilir. Parçacığın çapı küçüldükçe

yüze/hacim oranı büyür. Bu oran ne kadar büyükse nanoparçacığın fiziksel özelliklerindeki değişim o kadar büyük olur. Tablo 4.5 ve 4.6 da anataz ve rutil yapıdaki titanya NPlerinin oda sıcaklığındaki bazı fiziksel özellikleri gösterilmiştir.

Tablo 4.5 Anataz NP için 300K sıcaklığındaki fiziksel özellikler

Anataz		300K sıcaklığındaki değerler						
D(nm)	Tm (K)	NP enerji (eV/TiO ₂)	Cp (Kj/molK)	Ort. Koord. Sayısı		Bağ uzunluğu (Å)		
				O-Ti	Ti-O	Ti-Ti	Ti-O	O-O
2	1400	-38,238	0.07541	2,66228	5,32456	3.52	1.92	2.67
2.2	1500	-38.338	0.07594	2,75926	5,51852	3.52	1.92	2.57
2.5	1600	-38.413	0.07633	2,74051	5,48101	3.07	1.92	2.77
2.8	1700	-38.492	0.07617	2,75697	5,51393	3.02	1.92	2.77
3	1775	-38.538	0.07542	2,77419	5,54839	3.02	1.92	2.77
3.5	1900	-38.617	0.07633	2,80492	5,60983	3.02	1.92	2.77
4	1975	-38.682	0.07594	2,82356	5,64712	3.02	1.92	2.77
5	2075	-38.806	0.07623	2,85459	5,70919	3.02	1.92	2.77
6	2150	-38.875	0.07667	2,87331	5,74663	3.02	1.92	2.77
7	2200	-38.935	0.07614	2,89447	5,78893	3.02	1.92	2.77
8	2250	-38.931	0.0753	2,90438	5,80876	3.02	1.92	2.77

Tablo 4.6 Rutil NP için 300K sıcaklığındaki fiziksel özellikler

Rutil		300K sıcaklığındaki değerler						
D(nm)	Tm (K)	NP enerji (eV/TiO ₂)	Cp (Kj/molK)	Ort. Koord. Sayısı		Bağ uzunluğu (Å)		
				O-Ti	Ti-O	Ti-Ti	Ti-O	O-O
2	1825	-38,357	0.07609	2,70732	5,41463	3.52	1.92	2.72
2.2	1925	-38,421	0.07585	2,69364	5,38728	3.52	1.92	2.72
2.5	2100	-38,573	0.07581	2,75102	5,50204	3.52	1.92	2.72
2.8	2250	-38,676	0.07617	2,77105	5,54211	3.52	1.92	2.72
3	2300	-38,729	0.07634	2,78242	5,56484	3.52	1.92	2.72
3.5	2425	-38,820	0.07614	2,82449	5,64898	3.52	1.92	2.72
4	2550	-38,930	0.07565	2,81784	5,63568	3.52	1.92	2.72
5	2675	-38,990	0.07546	2,86261	5,72522	3.52	1.92	2.72
6	2750	-39,093	0.07498	2,88896	5,77792	3.52	1.92	2.72
7	2800	-39,160	0.07299	2,9054	5,81081	3.52	1.92	2.72
8	2850	-39,176	0.07363	2,91077	5,82154	3.52	1.92	2.72
8.5	2875	-39,225	0.07504	2,91843	5,83687	3.52	1.92	2.72

Tablo 4.5 ve 4.6 dan 300K sıcaklığında bağ uzunluklarına bakıldığında anataz yapıdaki NPnin küçük çaplı değerlerinde çok küçük değişiklikler vardır fakat çap

büyüdükçe değişiklik olmamaktadır. Rutil yapıdaki NPde ise çapın büyümesi ile bağ uzunluğu değişmemektedir. Ortalama koordinasyon sayılarında ve enerjide parçacık çapının artması ile hafifçe artış görölmektedir.

MD simölasyon sonucunda elde edilen simölasyon görüntülerine bakılmış ve erime davranışının yüzeyden başlamadığı, düşük sıcaklıklarda da NPlerin iç bölgelerinde bir miktar düzensizliklerin oluştuğu gözlenmiştir. Bu durumda NPlerin yapılarının amorf olduğu sonucuna varılmıştır.

İkinci olarak çapı 5nm olan rutil NPsinin sıvı kabuk – katı çekirdek ve sıvı çekirdek – katı kabuk şeklinde üçüncü bölümde uygulanan iki fazlı (katı-sıvı) erime tekniği uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre katı kabuklu çift fazlı simölasyonlarda yüzeydeki katı bölgenin kalınlığı arttıkça sistem daha kararlı olan katı yapıya dönüştüğü görölmektedir.

Bu bölümde üçüncü olarak MD simölasyonu ile NPler için elde edilen erime sıcaklıklarına bir karşılaştırma olabilmesi için teorik model kullanılarak nanoparçacıkların erime sıcaklıklarının parçacık boyutuna bağlı değişimleri de hesaplanmıştır. Hem MD hem de teorik modelden edilen sonuçlar literatürde mevcut olan MD sonuçlar ile de karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmalarda, MD simölasyonları ve teorik modelden elde edilen sonuçların birbirleriyle uyumlu oldukları görölmüştür.

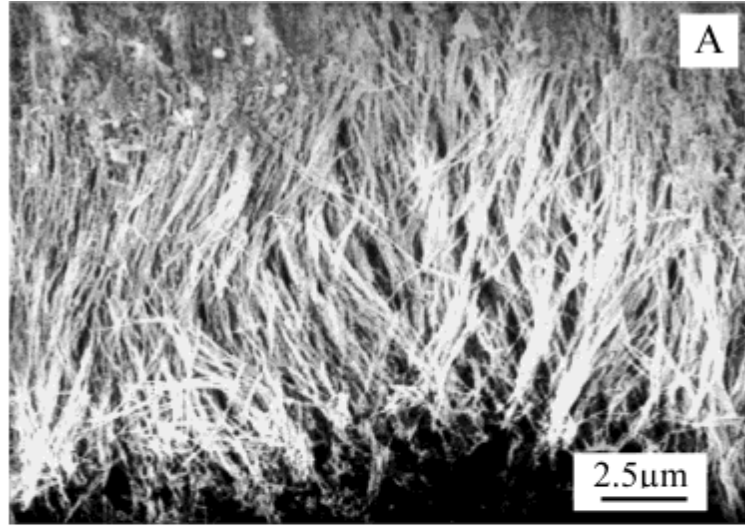
BÖLÜM 5

TiO₂ NANOTELLERİ

Metal oksit nanoteller farklı ama benzersiz özellikleri ile çok yönlü nanoyapılı malzemelerdir. Elektriksel, kimyasal ve yarı iletken teknolojileri başta olmak üzere geniş bir uygulama yelpazesine sahiptirler [104,105]. Metal oksit nanoteller ile ilgili araştırmalar 1990'lı yıllarda başlamıştır [106]. Günümüze kadar, 1 boyutlu nano kristal yapılı çeşitli metal oksit nanotellerin sentezi ile ilgili CuO [107], MgO [108], ZnO [109,110], TiO₂ [111,112] gibi başarılı raporlar bulunmaktadır. Nanoteller doğal bir yapı değildir ve laboratvarda üretilmek zorundadır. Başlıca ve en çok kullanılan üretim teknikleri buhar – katı [113], kimyasal solüsyon çökeltme (sol – gel) [111] metodudur.

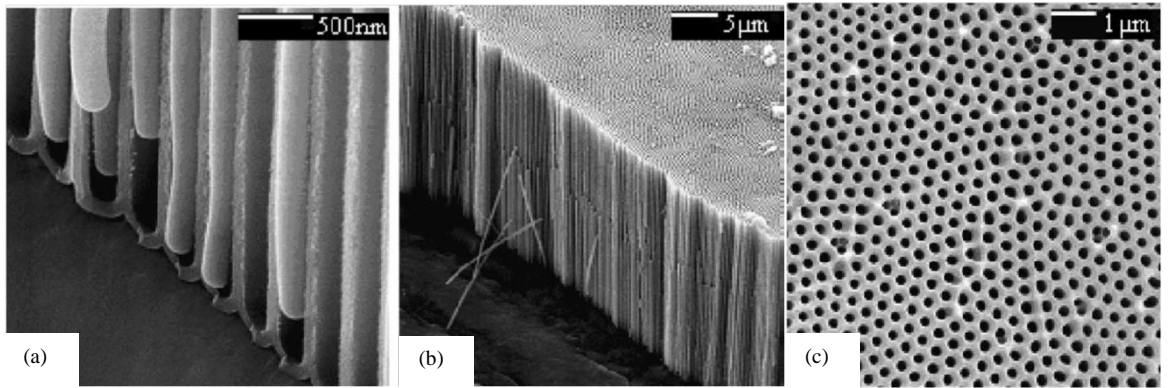
TiO₂ nanotelleri gaz ve nem sensörleri [114], boya duyarlı güneş pilleri [115,116] fotovoltajik ve fotokataliz [117] dahil olmak üzere teknolojik olarak bir çok uygulamaya sahiptir. Bu tezde çalışılan TiO₂ nanoteli için literatürde deneysel olarak sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmış çalışmalar kısaca aşağıda verilmektedir.

Miao vd. [118] gözenekli anodik alüminyum oksit şablonlarını ve elektrokimyasal indüklenmiş sol – jel metodunu kullanarak tek kristal TiO₂ nanotellerini oluşturmuşlardır. Nanotelleri oluştururken izlenen prosedür de çapları 50nm den küçük nanotellerin sentezi gerçekleşmemiştir. Şekil 5.1'de sentezlenen nanotellerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri gösterilmiştir.



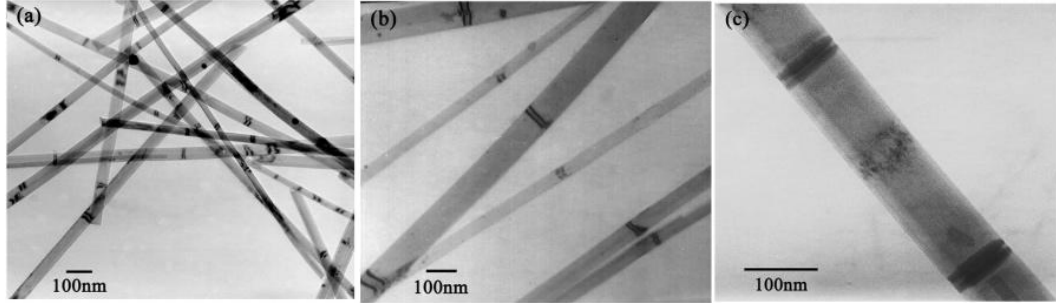
Şekil 5.1 Çapları 50nm den büyük TiO₂ nanotellerinin SEM görüntüleri. Bu şekil kaynak [117] den alınmıştır.

Liu ve Huang [119] altıgen gözenekli alüminyum substratını, fosforik asit çözeltisiyle birlikte ve darbeli elektrodepozisyon yaklaşımını kullanarak çok düzenli TiO₂ nanotelleri sentezlemişlerdir. Sentezlenen nanoteller 500C de dört saat ısıtıldıklarında saf anataz yapıda olmaktadır. Şekil 5.2’de alüminyum substratı ve sentezlenen nanoteller gösterilmiştir.



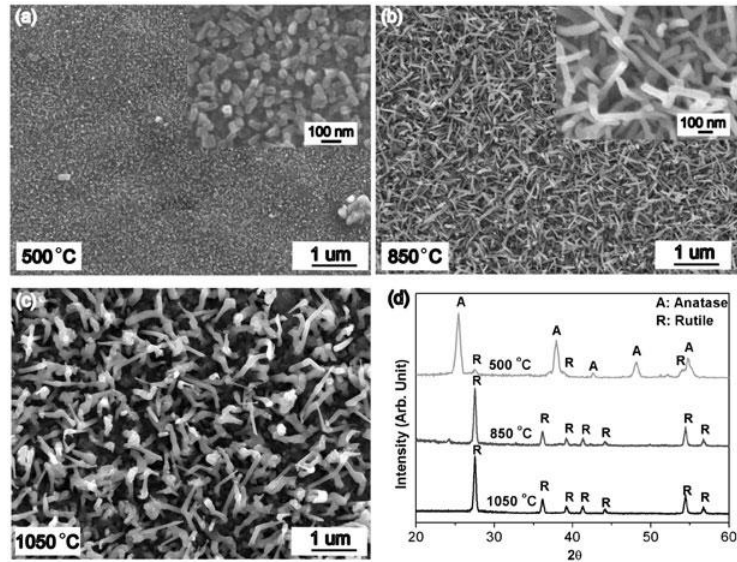
Şekil 5.2 a) ve b) TiO₂ nanotellerinin farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri. c) Fosforik asit çözeltisi içindeki alüminyum alttaşının üstten görünümü. Bu şekil kaynak [118] den alınmıştır.

Wen vd. [120] tarafından sentezlenen ve karakterize edilen gümüş katkılı bambu yapılu TiO_2 nanotellerin geçirgen elektron mikroskobu (TEM), şekil 5.3'de gösterilmektedir.



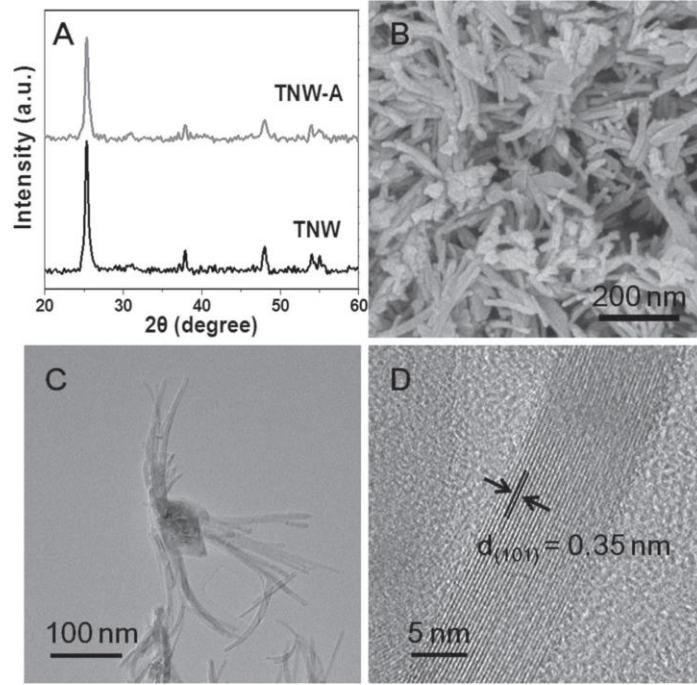
Şekil 5.3 Gümüş katkılı bambu yapılu TiO_2 nanotellerin farklı büyütme oranlarındaki TEM görüntüleri. Bu şekil kaynak [119] dan alınmıştır.

Wu vd, [112] katalizör içermeyen buhar – katı mekanizması tarafından kontrol edilen rutil TiO_2 nanotellerinin alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) görüntüleri ve bunlara karşılık gelen X ışını saçılımı (XRD) şekil 5.4'da verilmiştir. Çapları 50 – 100 nm arasında uzunlukları ise 1-2 μm olan teller termal buharlaştırma metodu kullanılarak sentezlenmişlerdir.



Şekil 5.4 Farklı sıcaklıklardaki rutil TiO_2 nanotellerin FESEM görüntüleri ve karşılık gelen XRD değerleri. Bu şekil kaynak [111] den alınmıştır.

Wu vd. [121] anataz TiO₂ nanotellerinin gelişmiş fotokatalitik aktivite ile doğrudan sentezlemişlerdir. Uzunlamasına [101] yönünde sentezlenen 300nm uzunluklu ve çapları 10nm olan tellerin FESEM ve TEM görüntüleri şekil 5.5’de verilmiştir.



Şekil 5.5 TiO₂ a) XRD değerleri ve b) FESEM c) TEM ve d) yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri. Bu şekil kaynak [120] den alınmıştır.

Ancak deneysel gözlemlerin arkasında yatan mekanizmanın anlaşılabilmesi, TiO₂ nanotellerinin literatürdeki modelleme eksikliğinin giderilmesi gerekmektedir. Dai vd., [122] tarafından MA potansiyelini kullanılarak TiO₂ nanotellerinin çekme deformasyonu MD simülasyonu ile incelenmiştir. İncelemelerinde 5.91nm uzunluğunda ve 2.76nm çapında 3500 atomdan oluşan [100] yönündeki rutil nanoteli kullanılmıştır. Hacimsel malzeme ile karşılaştırıldıklarında TiO₂ nanotellerinin sertlik, dayanıklılık ve esneklik açısından daha üstün olduğu gözlenmiştir.

Ayrıca, Çakır ve Gülseren [123] tarafından yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan birinci prensip hesaplamalarını kullanılarak çok ince rutil nanotellerin ve hacimsel tipi nanotellerin yapıları, elektronik ve manyetik özellikleri üzerine sistematik bir araştırma

gerçekleştirilmiştir. Sonuçta TiO_2 nanotellerin enerji bant aralığı ve bağlanma enerjileri arasında güçlü korelasyon bulunmuştur. Çalışılan diğer hacimsel yapı tipi nanotelleri belirli bir kesitten sonra ince nanotellere göre enerjik olarak daha kararlı olmaktadırlar.

5.1 TiO_2 Nanotel Simülasyon Yöntemi

Yapı olarak kare kesitli anataz ve rutil nanoteller incelenmiştir. MD simülasyonları için nanoteller birim hücrenin [100], [010] ve [001] yönlerinde çoğaltılmasıyla oluşturulmaktadır. 2.262nm, 3.016nm ve 4.147nm kenar uzunluklarına sahip anataz nanotellerinin birim hücreleri sırasıyla $6 \times 6 \times 16$, $8 \times 8 \times 16$ ve $11 \times 11 \times 16$ şeklinde çoğaltılmasıyla oluşturulmuştur. Aynı yöntem izlenerek oluşturulan rutil nanotelleri kenar uzunlukları 2.25nm, 3.15nm ve 4.05nm ve sırasıyla $5 \times 5 \times 50$, $7 \times 7 \times 50$ ve $9 \times 9 \times 50$ şeklinde çoğaltılmıştır.

Bu tezde çalışılan nanotel yapıları moleküler dinamik simülasyonlarında da sabit atom sayısı, sabit hacim ve sabit sıcaklık (NVT) kanonik topluluğu kullanılmıştır. Nanotel için bir boyutta periyodik sınır şartı uygulanmıştır. Nanotel yapılarının her biri ilk olarak 300K sıcaklıkta 50000 simülasyon adımı çalıştırılır. Bu işlemin ardından sistem $T=0\text{K}$ sıcaklığına 100K sıcaklık düşüşleriyle ve her bir sıcaklık değeri için 50000 simülasyon adımı kullanılarak soğutulur. Bu işlem sistemi dengeye getirmek için yapılır. Dengeye getirme işlemi bitirildikten sonra her bir sistem $\Delta T=100\text{K}$ sıcaklık artışı kullanılarak erime sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklığa ısıtılır. Erime noktası civarında ise sıcaklık artışı $\Delta T=25\text{K}-50\text{K}$ artışla devam ettirilir. Her bir ΔT sıcaklık artışı için 1 fs zaman aralıklı 40000 adımı sistemi dengeye getirmek 10000 adımı ortalamaları hesaplamak için toplam 50000 simülasyon adımı kullanılarak simülasyon gerçekleştirilmiştir. Hareket denkleminin tümlevlenmesi için Hız Verlet algoritması ve NVT MD simülasyonunda sıcaklığı kontrol etmek için ise Berendsen termostatu kullanılmıştır.

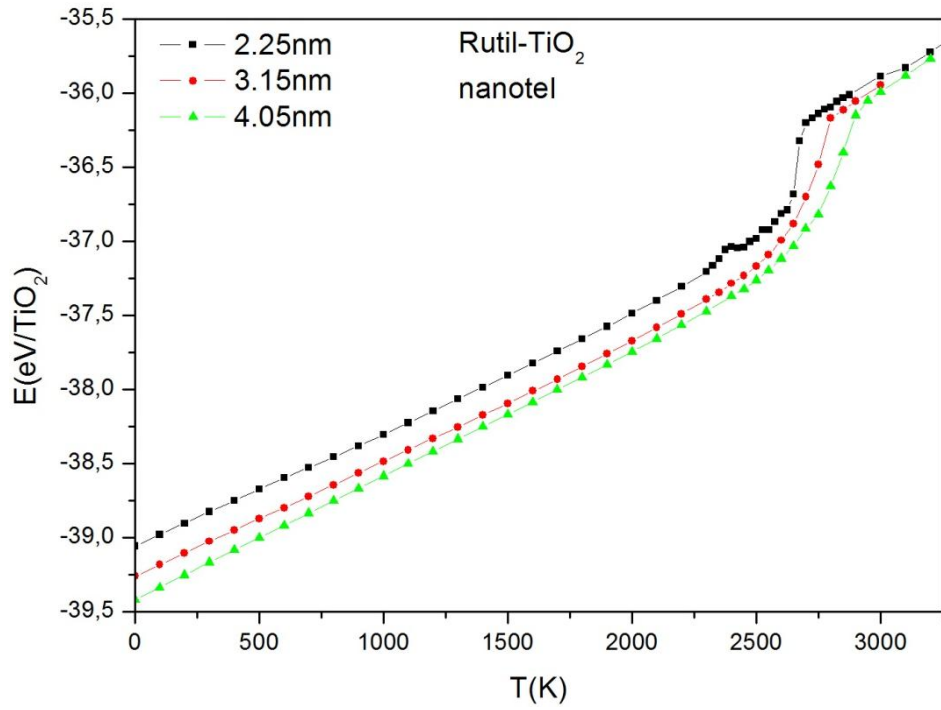
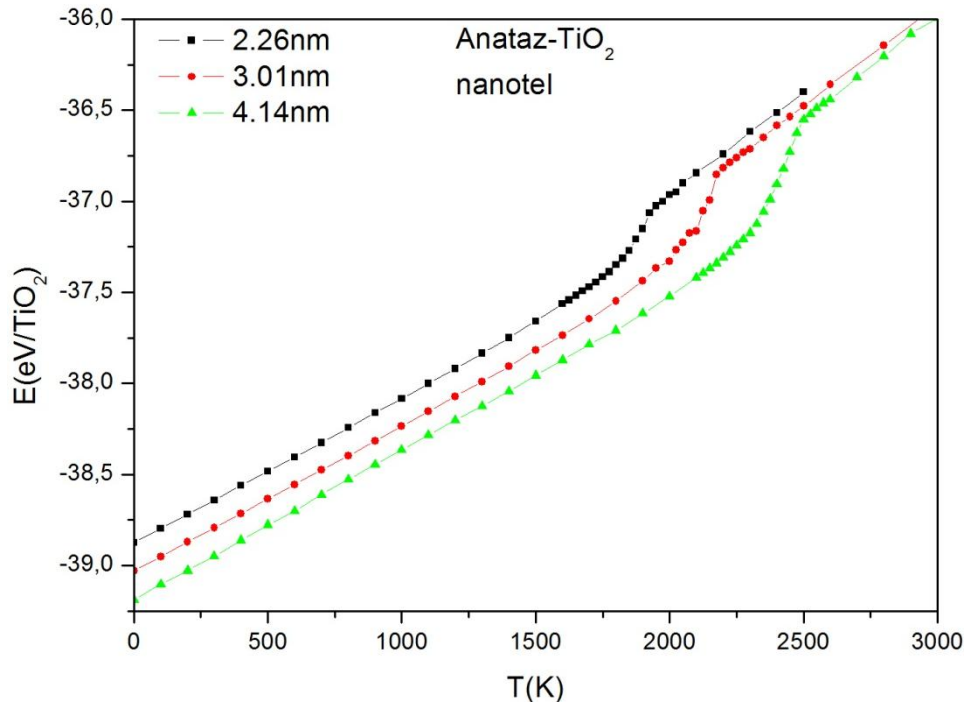
5.2 Sonuçlar ve Tartışma

Bu tezde nanotel boyutunun erime üzerindeki etkisini araştırabilmek için farklı boyutlara sahip anataz ve rutil nanotellerle çalışıldı. Nanotel boyutu kare tellerde kare kesitin yanal uzunluğuna karşılık gelmektedir. Anataz ve rutil TiO_2 kare nanotellerin çapı kare kesitin yanal uzunluğu (D), yüksekliği (H) ve atom sayıları (N) tablo 5.1’de listelenmektedir.

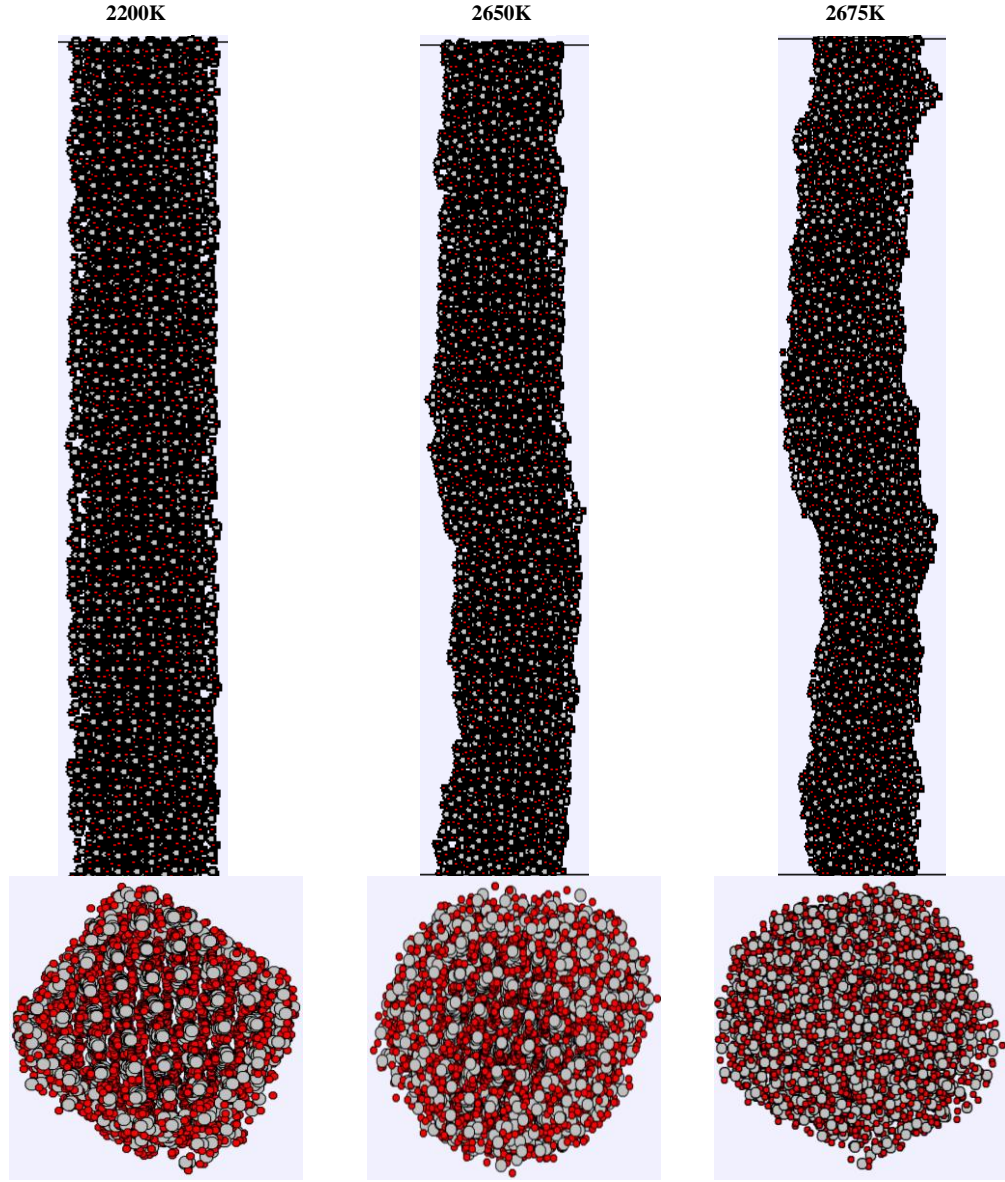
Tablo 5.1 Kare Anataz ve rutil TiO_2 nanotellerinin kare kesit yanal uzunluğu, yüksekliği ve atom sayıları

	D (nm)	H (nm)	N(atom)
Anataz	2.26	15.33	6912
	3.01	15.33	12288
	4.14	15.33	23232
Rutil	2.25	15.00	7500
	3.15	15.00	14700
	4.05	15.00	24300

Nanoparçacıklarda olduğu gibi nanoteller içinde katı fazdan sıvı faza geçişin gözlemlendiği sıcaklık değerini belirlemenin en etkili ve en basit yolu enerjinin sıcaklıkla değişimini incelemektir. Tablo 5.1’de anataz ve rutil TiO_2 için listelenen farklı boyutlardaki kare nanoteller için birim hücre başına toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi Şekil 5.6’da verilmektedir. NPlerde olduğu gibi nanotelleride dört bölgede inceleyebiliriz. Birinci bölgede tel katı yapıdadır ve bu eğrinin eğimi Dulong-Petit özgül ısısına karşılık gelmektedir. İkinci bölge erimenin başladığı kalorik eğrinin yukarı doğru yöneldiği bölgedir. Üçüncü bölge nanotelin enerjisinin NPlerde olduğu gibi sıçrama yaptığı bölgedir ve son olarak nanotelin tamamen sıvı olduğu dördüncü bölgedir.



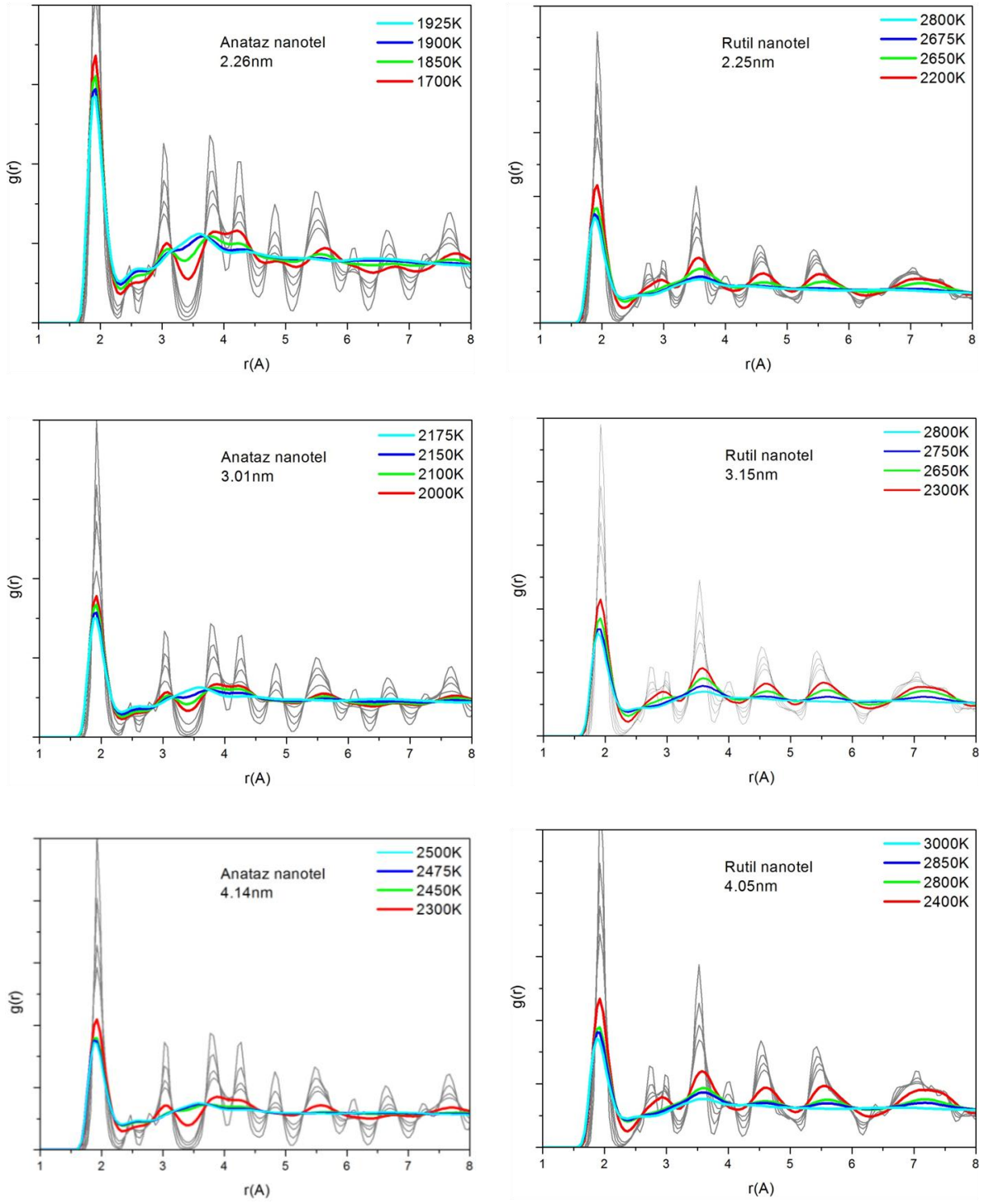
Şekil 5.6 Anataz ve rutil yapıdaki kare nanotellerin birim hacim başına enerjilerinin sıcaklık ile değişimi



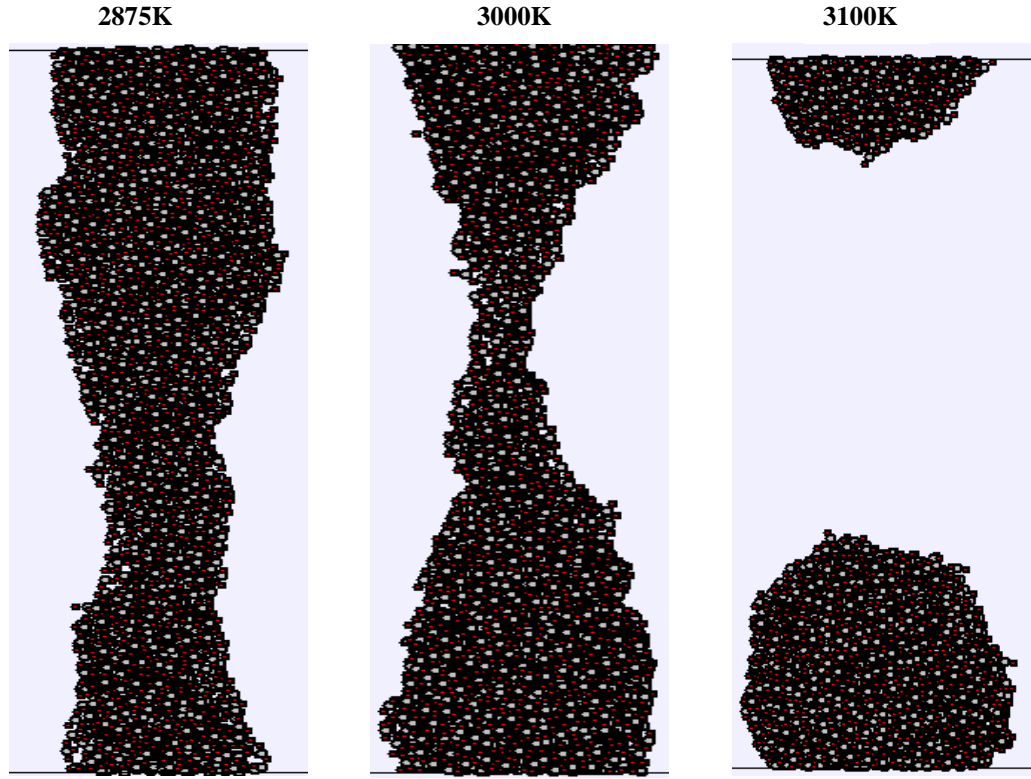
Şekil 5.7 $D=2.25\text{nm}$, $H=15\text{nm}$ boyutlu rutil yapıdaki nanotelin farklı sıcaklıklardaki simülasyon görüntülerinin yandan ve üstten görünüşleri

Nanotellerin erime davranışlarını anlayabilmek için farklı sıcaklıklarda atomların simülasyon görüntülerinin incelenmesi gerekir. Bu amaç doğrultusunda $D=2.25\text{nm}$ ve yüksekliği $H=15\text{nm}$ olan kare rutil nanotelinin farklı sıcaklık değerlerindeki simülasyon görüntüleri şekil 5.7’de hem telin yan yüzeyinden hemde üst yüzeyinden gösterilmiştir. 2200K sıcaklığında üst yüzeyden bakıldığında telin yüzeylerini oluşturan atomların düzensizleşmeye başladığı iç bölgedeki atomların ise düzenini koruduğu yani kristal yapısını kaybetmediği ve oluşturduğumuz kare biçimini değiştirmedeği görülmektedir. Yan yüzeyden bakıldığında mevcut katı fazın halen baskın olduğu anlaşılmaktadır. Sıcaklık değeri 2650K değerine çıktığında teldeki atomların düzenlerinin dıştan içe doğru yani yüzeyden merkeze doğru kaybolduğu sadece iç bölgede ve az miktarda düzenli kristal yapısını koruyan atomun kaldığı görülmektedir. Kare telin bu sıcaklıkta kare biçimini kaybettiği ve silindir nanotele dönüşümünü tamamladığı görülmektedir. Yan yüzeyden de görüldüğü gibi yüzeydeki atomların arasındaki bağ kuvvetlerinin azalmasıyla telin eğrildiği görülmektedir. Sıcaklık bir üst kademeye yani 2675K sıcaklığına çıktığında artık iç bölgedeki atomlarında tamamen düzensiz olduğu ve telin tamamen eridiği gözlenmiştir. Aynı sıcaklıkta bütün nanoteller için sıcaklık arttıkça telin yüzey bölgelerinde kristal örgünün bozulup atomik düzensizliğin arttığı gözlenmektedir.

Şekil 5.8’de anataz ve rutil kare nanotellerden elde edilen toplam RDF görülmektedir. Hem anataz hemde rutil nanotelde birinci koordinasyon kabuğunun yaklaşık 2 Å uzaklığında olduğu şekil 5.8’den anlaşılmaktadır. Sıcaklık arttırıldıkça birinci koordinasyonu gösteren ilk tepenin yüksekliğinin azaldığı ve diğer koordinasyon kabuklarını gösteren ikincil ve üçüncül piklerin erime sıcaklığında tamamen kaybolduğu ve ötelendiği görülmektedir. Bu durum erimenin başlıca ve en önemli kanıtı olarak gösterilmektedir. Ayrıca nanoparçacıklarda olduğu gibi nanotelin çapı arttıkça erime sıcaklığının da arttığı şekil 5.8’den görülmektedir

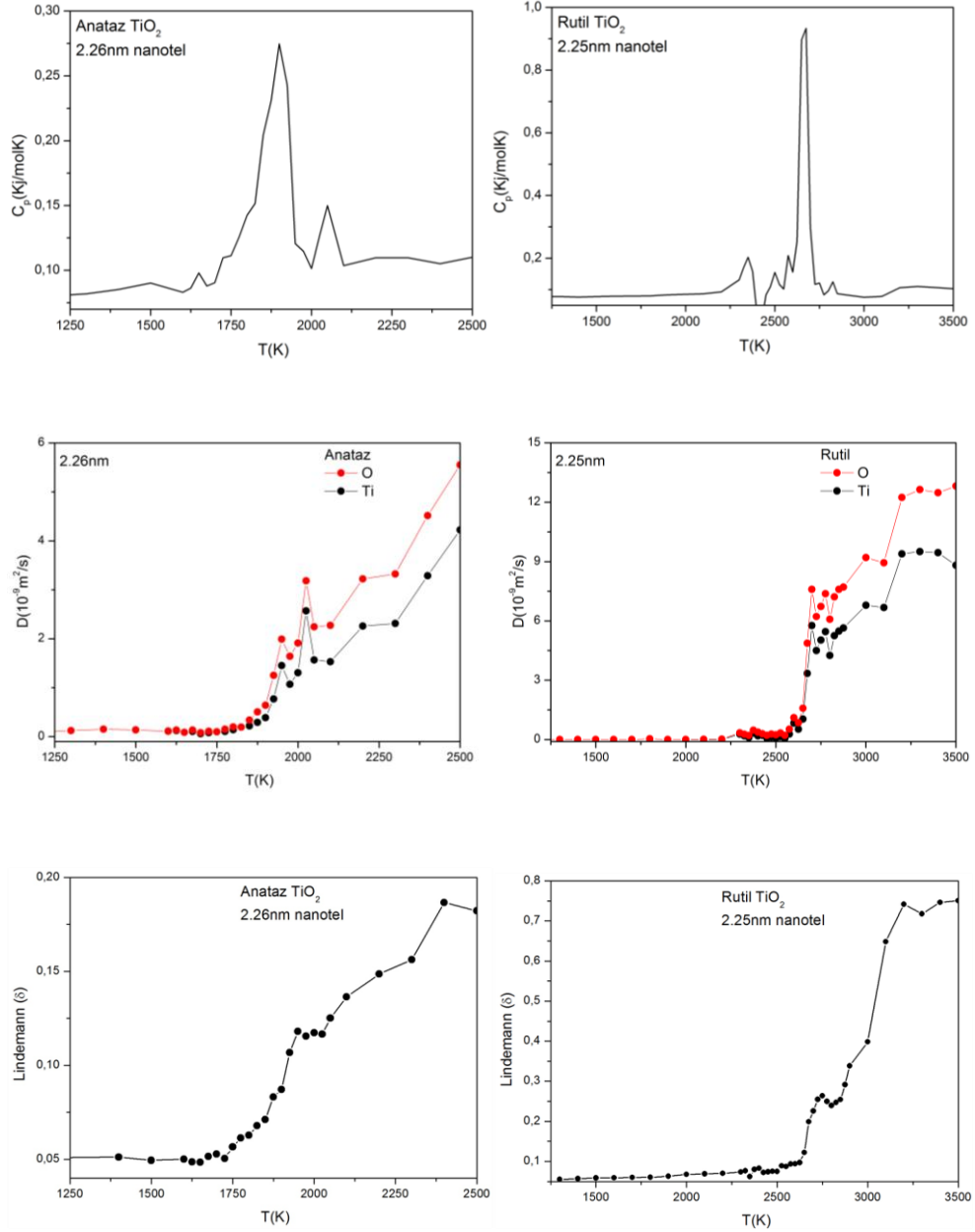


Şekil 5.8 Anataz ve rutil yapıdaki kare nanotele ait radyal dağılım fonksiyonlarının sıcaklıkla değişimi

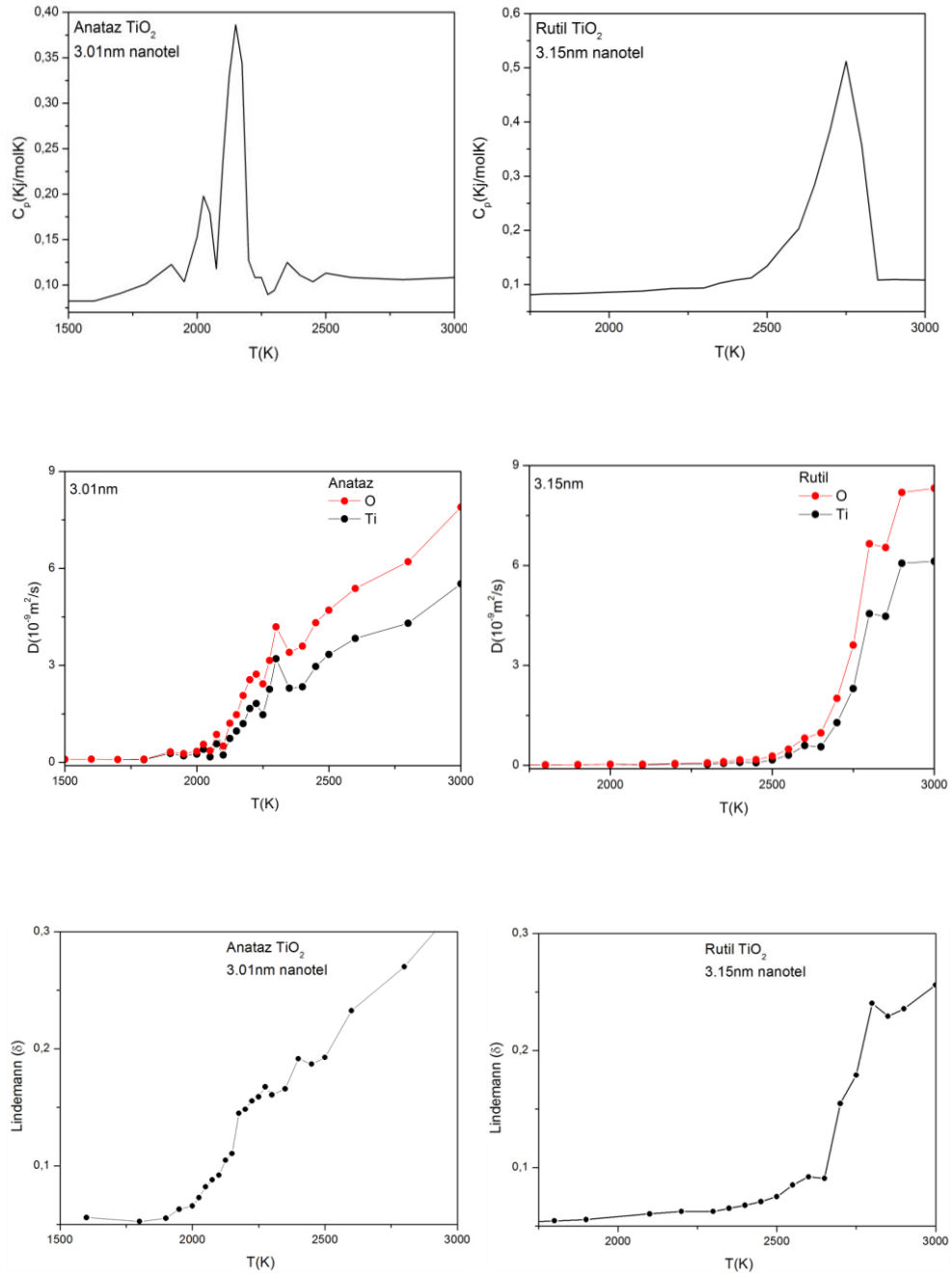


Şekil 5.9 $D=2.25\text{nm}$, $H=15\text{nm}$ ebadlı rutil yapıdaki nanotelin erime sonrası boyun ve nanoparçacık oluşturma görüntüleri

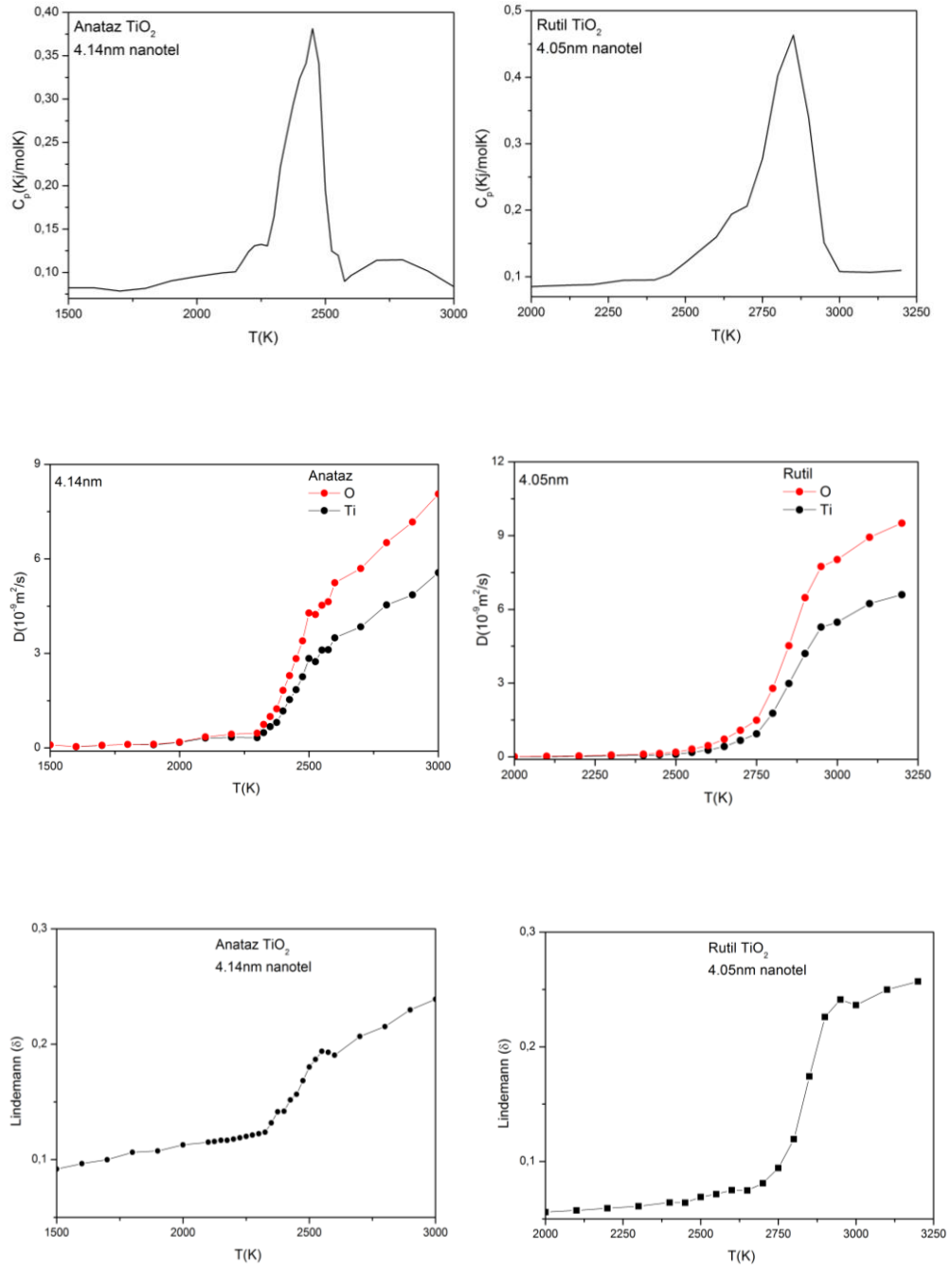
Erime noktasının üzerindeki sıcaklık değerlerine çıkıldıkça periyodik sınır koşulları etkisiyle telin orta kısmı incelmeye başlamaktadır. Bu durum 2875K, 3000K ve 3100 K sıcaklıklarındaki simülasyon görüntülerinin verildiği şekil 5.9'da rutil yapıdaki nanotel için açıkça gösterilmektedir. 3100K sıcaklıkta simülasyon zaman adımı yeterince arttırıldığında nanotel form değiştirerek daha küçük nano kümelere dönüşmüştür. Buradan da anlaşılacağı gibi simülasyon zamanı nanotelin yapısal dönüşümünde etkin rol oynamaktadır.



Şekil 5.10 $D=2.26\text{nm}$ anataz ve $D=2.25\text{nm}$ rutil yapıdaki kare nanotele ait C_p ısı sığası, Difüzyon ve Lindemann endekslerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 5.11 D=3.01nm anataz ve D=3.15nm rutil yapıdaki kare nanotele ait C_p ısı sığası, Difüzyon ve Lindemann endekslerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 5.12 $D=4.14$ nm anataz ve $D=4.05$ nm rutil yapıdaki kare nanotele ait C_p ısı sığası, Difüzyon ve Lindemann endekslerinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 5.10 – 5.12’de anataz ve rutil nanotellerine ait ısı sığası, difüzyon ve Lindeman indeks grafikleri gösterilmiştir. Her iki yapının da erime sıcaklığında difüzyon katsayılarında ani birer sıçrama oluşmakta ve erime gerçekleştikten sonra difüzyon katsayılarında dalgalanmalar oluşmaktadır.. Anataz ve rutil difüzyon grafikleri birbirleri ile karşılaştırıldıklarında rutil nanotelin difüzyon katsayısının anataz telin difüzyon katsayısından daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

Atomların veya moleküllerin termal kaynaklı düzensizliklerinin basit bir ölçüsü olan Lindemann endeksi difüzyon grafiklerine ek olarak çizilmiştir. Difüzyon grafiklerinden olduğu gibi Lindemann endeksi de erimeyi somut bir şekilde göstermektedir. Fakat Lindemann endeksinde tellerin kopma noktaları daha açık bir şekilde görülmektedir. Şekil 5.10’deki rutil $D=2.25\text{nm}$ olan kare tel için Lindemann endeksi dikkatli bir şekilde incelendiğinde sıcaklığın 3000K den 3100K’e çıktığı durumda Lindemann endeksindeki muazzam artış hemen göze çarpmaktadır. Bu durum daha önce simülasyon görüntüleri şekil 5.9’daki durumu göstermektedir.

Kaynakça

- [1] A. Franks,*Nanotechnology*, Journal of Physics E-Scientific Instruments, 12, 1442, 20, (1987).
- [2] A. K. Dewdney,*Nanotechnology - Wherein molecular computers control tiny circulatory submarines*, Scientific American, 1, 100, 258, (1988).
- [3] R. W. Siegel,*Exploring mesoscopia - The bold new-world of nanostructures*, Physics Today, 10, 64, 46, (1993).
- [4] B. A. Oakley ve D. M. Hanna,*A review of nanobioscience and bioinformatics initiatives in North America*, IEEE Transactions On Nanobioscience, 1, 74, 3, (2004).
- [5] R. P. Feynman. There's plenty of room at the bottom an invitation to enter a new field of physics. <http://www.zyvex.com/nanotech/>
- [6] G. A. Silva,*Introduction to nanotechnology and its applications to medicine*, Surgical Neurology, 3, 216, 61, (2004).
- [7] J. J. Gooding,*Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing*, Electrochimica Acta, 15, 3049, 50, (2005).
- [8] K. Tsukagoshi et al.,*Carbon nanotube devices for nanoelectronics*, Physica B-Condensed Matter, 1, 107, 323, (2002).
- [9] C. A. Laurvick ve B. Singaraju,*Nanotechnology in aerospace systems*, IEEE Aerospace And Electronic Systems Magazine, 9, 18, 18, (2003).
- [10] V. Swamy, J. D. Gale, L. S. Dubrovinsky,*Atomistic simulation of the crystal structures and bulk moduli of TiO2 polymorphs*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 62, 887, (2001).
- [11] J. F. Banfield ve D. R. Veblen,*Conversion of perovskite to anatase and TiO2 (B) - a TEM study and the use of fundamental building-blocks for understanding relationships among the TiO2 minerals.*, American Mineralogist, 5-6, 545, 77, (1992).

- [12] A. A. Gibb ve J. F. Banfield, *Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂*, American Mineralogist, 7-8, 717, 82, (1997).
- [13] R. L. Penn ve J. F. Banfield, *Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO₂*, American Mineralogist, 9-10, 1077, 83, (1998).
- [14] J. F. Banfield, D. R. Veblen, D. J. Smith, *The identification of naturally-occurring TiO₂ (B) by structure determination using high-resolution electron-microscopy, image simulation, and distance-least-squares refinement*, American Mineralogist, 3-4, 343, 76, (1991).
- [15] R. D. Evans, *An Introduction to Crystal Chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 1966.
- [16] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J.A. Toledo-Antonio, F. Pedraza, *Local order in titania polymorphs*, International Journal of Hydrogen Energy, 12, 1279, 26, (2001).
- [17] A. Kobata, K. Kusakabe, S. Morooka, *Growth and transformation of TiO₂ crystallites in aerosol reactor*, AIChE Journal, 3, 347, 37, (1991).
- [18] H. Zhang ve J. F. Banfield, *Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania*, Journal of Materials Chemistry, 9, 2073, 8, (1998).
- [19] J. Ovenstone, *Preparation of novel titania photocatalysts with high activity*, Journal of Materials Science, 6, 1325, 36, (2001).
- [20] A. S. Barnard, P. Zapol, L. A. Curtiss, *Modeling the morphology and phase stability of TiO₂ nanocrystals in water*, Journal of Chemical Theory and Computation, 1, 107, 1, (2005).
- [21] V. N. Koparde ve P. T. Cummings, *Phase transformations during sintering of titania nanoparticles*, ACS nano, 8, 1620, 2, (2008).
- [22] S. Hamad, C.R. A. Catlow, S. M. Woodley, S. Lago, J. A. Mejias, *Structure and Stability of Small TiO₂ Nanoparticles*, Phys. Chem. B, 109, 33, 15741, (2005).

- [23] V. Swamy et al., *Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO₂*, Phys. Rev. B, 71, 18, 184302, (2005).
- [24] A. S. Barnard ve P. Zapol, *Effects of particle morphology and surface hydrogenation on the phase stability of TiO₂*, Phys. Rev. B, 70, 23, 235403, (2004).
- [25] A. S. Barnard ve P. Zapol, *Predicting the Energetics, Phase Stability, and Morphology Evolution of Faceted and Spherical Anatase Nanocrystals*, 108, 48, 18435, (2004).
- [26] A. N. Enyashin ve G. Seifert, *Structure, stability and electronic properties of TiO₂ nanostructures*, Phys. Status Solidi B, 242, 7, 1361, (2005).
- [27] Y. Hwu, Y. D. Yao, N. F. Cheng, C. Y. Tung, H. M. Lin, *X-ray absorption of nanocrystal TiO₂*, Nanostruct. Mater., 9, 1, 355, (1997).
- [28] M. S. Daw ve M. I. Baskes, *Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals*, Phys. Rev. Lett, 50, 1285, (1983).
- [29] M. S. Daw ve M. I. Baskes, *Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals*, Phys. Rev. B, 6443, 29, (1984).
- [30] M. S. Daw, S. M. Foiles, M. I. Baskes, *The Embedded-Atom Method - A Review of Theory And Applications*, Mater. Sci. Rep, 9, 251, (1993).
- [31] M. W. Finnis ve J. E. Sinclair, *A simple empirical N-body potential for transition metals*, Philos. Mag. A, 50, 1, 45-55, (1984).
- [32] G. J. Ackland ve V. Vitek, *Many-Body Potentials And Atomic-Scale Relaxations In Noble-Metal Alloys*, Phys. Rev. B, 41, 10324, (1990).
- [33] A. P. Sutton ve J. Chen, *Long-Range Finnis Sinclair Potentials*, Philos. Mag. Lett, 61, 139, (1990).
- [34] Ş. Erkoç, *Empirical Many-Body Potential Energy Function Used In Computer Simulations Of Condensed Matter Properties*, Physics Reports, 278, 79, (1997).

- [35] M. B. Kanoun, A. E. Merad, H. Aourag, J. Cibert, G. Merad, *Molecular-Dynamics Simulations of Structural and Thermodynamic Properties of ZnTe Using a Tree-Body Potential*, Solid State Science, 5, 1211, (2003).
- [36] C.R. A. Catlow ve R. James, *Disorder in TiO₂-X.*, Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences, 157, 1786, 384, (1982).
- [37] H. Sawatari, E. Iguchi, R.J.D. Tilley, *Formation energies of point defects in rutile (TiO₂)*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 15, 1147, 43, (1982).
- [38] C.R. A. Catlow, C. M. Freeman, R. L. Royle, *Recent studies using static simulation techniques*, Physica B & C, 1-3, 1, 131, (1985).
- [39] M. Mostoller ve J. C. Wang, *Ionic potential models in insulators having the rutile structure*, Physical Review B, 10, 6773, 32, (1985).
- [40] J. E. Post ve C. W. Burnham, *Ionic modeling of mineral structures and energies in the electron gas approximation: TiO₂ polymorphs, quartz, forsterite, diopside*, American Mineralogist, 1-2, 142, 71, (1986).
- [41] M. Matsui ve M. Akaogi, *“Molecular dynamics simulation of the structural and physical properties of the four polymorphs of TiO₂”*, Molecular Simulation, 6, 239, (1991).
- [42] D. W. Kim, N. Enomoto, Z. Nakagawa, K. Kawamura, *Molecular dynamic simulation in titanium dioxide polymorphs: Rutile, brookite, and anatase*, Journal of the American Ceramic Society, 4, 1095, 79, (1996).
- [43] P. M. Oliver, G. W. Watson, E. T. Kelsey, S. C. Parker, *Atomistic simulation of the surface structure of the TiO₂ polymorphs rutile and anatase*, Journal of Materials Chemistry, 3, 563, 7, (1997).
- [44] H. I. Roux ve L. Glasser, *“Transferable potentials for the Ti-O system”*, Journal of Materials Chemistry, 5, 843, 7, (1997).
- [45] V. Swamy ve J. D. Gale, *Transferable variable-charge interatomic potential for atomistic simulation of titanium oxide*, Physical Review B, 9, 5406, 62, (2000).

- [46] D. R. Collins ve W. Smith, *Technical report DL-TR-96-001: Evaluation of TiO₂ force fields*, Council for the Central Laboratory of Research Councils, 001, 96, (1996-b).
- [47] J. P. Rino ve S. Nelson, *Structural correlations in titanium dioxide*, Phys. Rev. B, 10, 6643, 59, (1999).
- [48] D. R. Collins, W. Smith, N. M. Harrison, T. R. Forester, *Molecular dynamics study of TiO₂ microclusters*, Journal of Materials Chemistry, 8, 1385, 6, (1996-a).
- [49] D. R. Collins, D. J. Smith, N. M. Harrison, T. R. Forester, *Molecular dynamics study of the high temperature fusion of TiO₂ nanoclusters*, Journal of Materials Chemistry, 12, 2543, 7, (1997).
- [50] P. K. Naicker, P. T. Cummings, H. Zhang, J. F. Banfield, *Characterization of titanium dioxide nanoparticles using molecular dynamics simulations*, J. Phys. Chem. B, 32, 15243, 109, (2005).
- [51] D. V. Filyukov, E. N. Brodskaya, E. M. Piotrovskaya, S. W. Leeuw, *Molecular-dynamics simulation of nanoclusters of crystal modifications of titanium dioxide*, Russ. J. Chem, 1, 10, 77, (2007).
- [52] V. N. Koparde ve P. T. Cummings, *Molecular dynamics simulation of titanium dioxide nanoparticle sintering*, J. Phys. Chem. B, 51, 24280, 109, (2005).
- [53] V. V. Hoang, *Structural properties of simulated liquid and amorphous TiO₂*, Phys. Status Solidi B, 4, 1280, 244, (2007).
- [54] V. V. Hoang, H. Zung, N. H. Trong, *Structural properties of amorf TiO₂ nanoparticles*, Eur. Phys. J. D, 3, 515, 44, (2007).
- [55] V. V. Hoang, *The glass transition and thermodynamics of liquid and amorphous TiO₂ nanoparticles*, Nanotechnology, 10, 105706, 19, (2008).
- [56] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *Equations of State Calculations by Fast Computing Machines*, Journal of Chemical Physics, 6, 1087, 21, (1953).

- [57] B. J. Alder ve T. E. Wainwright, *Phase Transition for a Hard Sphere System*, J. Chem. Phys, 5, 1208, 27, (1957).
- [58] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, G. H. Vineyard, *Dynamics of radiation damage*, Phys. Rev, 120, 1229, (1960).
- [59] L. Verlet, *Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*, Phys. Rev, 98, 159, (1967).
- [60] H. C. Andersen, *Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature*, J. Chem. Phys, 72, 2384, (1980).
- [61] S. Nosé, *A molecular dynamics method for simulation in the canonical ensemble*, Mol. Phys, 52, 255, (1984).
- [62] R. Carr ve M. Parrinello, *Unified approach for molecular dynamics and density functional theory*, Phys. Rev. A, 2471, 55, (1985).
- [63] M. P. Allen ve D. J. Tildesly, *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [64] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulations: Elementary Methods*. New York: Wiley, 1992.
- [65] F. Ercolessi, *A molecular Dynamics primer*. Trieste: Spring college in computational Physics, 1997.
- [66] D. Frenkel ve B. Smit, *Understanding Molecular Simulation.*: Elsevier Science, 2001.
- [67] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson, *A Computer Simulation Method For The Calculation of Equilibrium Constants For The Formation of Physical Clusters of Molecules: Application To Small Water Clusters*, J. Chern. Phys, 76, 637, (1982).
- [68] D. Beeman, *Some multistep methods for use in molecular Dynamics calculations*, J. Comput. Phys, 130, 20, (1976).
- [69] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. London: Cambridge Universty Pres, 1997.

- [70] W. Smith. Collaborative Computational Projects. [Online]. [http://www.ccp5.ac.uk/DL POLY CLASSIC/](http://www.ccp5.ac.uk/DL%20POLY%20CLASSIC/)
- [71] S. Nosé, *Constant Temperature Molecular-Dynamics Methods*, Prog. Theor. Phys. Suppl, 1, 103, (1991).
- [72] W. G. Hoover, *Canonical Dynamics - Equilibrium Phase-Space Distributions*, Phys. Rev. A, 31, 1695, (1985).
- [73] J. Jellinek ve R. S. Berry, *Generalization of Nos's isothermal molecular dynamics*, Phys. Rev. A, 38, 3069-72, (1988).
- [74] S. Nosé, *A Unified Formulation of The Constant Temperature Molecular-Dynamics Methods*, J. Chem. Phys, 81, 511, (1984).
- [75] F. A. Lindemann, *The calculation of molecular vibration frequencies*, Physik. Z., 11, 609, (1910).
- [76] M. Born, *Thermodynamics of Crystals and Melting*, J. Chem. Phys., 7, 8, 591, (1939).
- [77] F Delogu, *Homogeneous melting of metals with different crystalline structure*, J. Phys. Condens. Matter, 24, 5639, 18, (2006).
- [78] A. Belonoshko, N. V. Skorodumova, A. Rosengren, B. Johansson, *Melting and critical superheating*, Phys. Rev. B, 1, 012201, 73, (2006).
- [79] P. Boolchand, *Insulating and Semiconducting Glasses*. World Scientific, 2000.
- [80] S. C. Abrahams ve J. L. Bernstein, *Rutile: Normal Probability Plot Analysis and Accurate Measurement of Crystal Structure*, J. Chem. Phys., 55, 3206-3211, (1971).
- [81] D. G. Isaak, J. D. Carnes, O. L. Anderson, H. Cynn, E. Hake, *Elasticity of TiO2 rutile to 1800 K*, Phys. Chem. Minerals, 26, 31-43, (1998).
- [82] V. Swamy ve L. S. Dubrovinsky, *Bulk modulus of anatase*, J. Phys. Chem. Solids, 62, 673-675, (2001).
- [83] P. Buffat ve J. P. Borel, *Size effect on the melting temperature of gold particles*, Physical Review A, 6, 2287, 13, (1976).

- [84] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2002.
- [85] H. Han ve B. R. Buoyant, *Photocatalyst with greatly enhanced visible-light activity prepared through a low temperature hydrothermal method*, Ind Eng Chem Res, 48, 2891, (2009).
- [86] S. Kato ve F. Masuo, *Titanium dioxide-photocatalyzed oxidation. I. Titanium dioxide-photocatalyzed liquid phase oxidation of tetralin*, Kogyo Kagaku Zasshi, 42, 67, (1964).
- [87] A. Fujishima ve K. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*, Nature, 37, 238, (1972).
- [88] T. Matsunaga, R. Tomato, T. Nakajima, H. Wake, *Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders*, FEMS Microbiol Lett, 29, 211, (1985).
- [89] A. Fujishima, J. Ohtsuki, T. Yamashita, S. Hayakawa, *Behavior of tumor cells on photoexcited semiconductor surface. Photomed*, Photobiol, 8, 45, (1986).
- [90] O. Regan ve M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ film*, Nature, 353, 737, (1991).
- [91] R. Wang et al., *Light-induced amphiphilic surfaces*, Nature, 388, 431, (1997).
- [92] S. Watson, D. Beydoun, R. Amal, *Synthesis of a novel magnetic photocatalyst by direct deposition of nanosized TiO₂ crystals onto a magnetic core*, J Photochem Photobiol A Chemistry, 303, 148, (2002).
- [93] A. Chemseddine ve T. Mortiz, *Nanostructuring Titania: Control over Nanocrystal Structure, Size, Shape, and Organization*, Eur. J. Inorg. Chem, 2, 235, (1999).
- [94] R. S. Sonawane, B. B. Kale, M. K. Dongare, *Preparation and photo-catalytic activity of Fe-TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating*, Mater Chem Phys, 52, 85, (2004).

- [95] D. M. Pavlin ve K. Hermansson,*Surface properties of rutile TiO₂ (110) from molecular dynamics and lattice dynamics at 300K: Variable-charge model results*, Surface Science, 23, 5359, 60, (2007).
- [96] V. V. Hoang,*Pressure-induced structural transition in amorphous TiO₂ nanoparticles and in the bulk via molecular dynamics simulation*, J. Phys. D Appl. Phys, 23, 7454, 40, (2007).
- [97] H. Zhang, B. Chan, J. F. Banfield,*Atomic structure of nanometer-sized amorphous TiO₂*, Phys. Rev. B, 21, 214106, 78, (2008).
- [98] N. Baguer et al.,*Study of the nucleation and growth of TiO₂ and ZnO thin films by means of molecular dynamics simulations*, Journal of Crystal Growth, 16, 4034, 311, (2009).
- [99] K. Kaur, S. Prakash, N. Goyal,*Strained structure of differently prepared amorphous TiO₂ nanoparticle: Molecular dynamics study*, Journal of Materials Research, 20, 2604, 16, (2011).
- [100] V. Petkov, G. Holzhter, U. Tröge, T. Gerber, B. Himmel,*Atomic-scale structure of amorphous TiO₂ by electron, X-ray diffraction and reverse Monte Carlo simulations*, J. Non-Cryst. Solids, 17, 231, (1998).
- [101] P. Pawlow,*The dependence of the melting point on the surface energy of a solid body*, Z. Phys. Chem., 65, 545, (1909).
- [102] V. N. Koparde ve P. T. Cummings,*Sintering of titanium dioxide nanoparticles: a comparison between molecular dynamics and phenomenological modeling*, J. Nanoparticle Research, 7, 1169, 10, (2008).
- [103] O. Gülseren, F. Ercolessi, E. Tosatti,*Premelting of Thin Wires*, Phys. Rev. B, 51, 11, 7377, (1995).
- [104] P. D. Yang, Y. Y. Wu, R. Fan,*Inorganic semiconductor nanowires*, Int. J. Nanosci., 1, 1, 1, (2002).
- [105] W. Lu ve C. M. Lieber,*Semiconductor nanowires.*, J. Phys. D: Appl. Phys., 39, 387, (2006).

- [106] L. Dai, C. H. Sow, C. T. Lim, V.B. C. Tan, *Metal Oxide Nanowires – Structural and Mechanical Properties.*: Intechopen.com, 2011.
- [107] W. Z. Wang, Y. J. Zhang, G. Wang, *One-step, solid-state reaction to the synthesis of copper oxide nanorods in the presence of a suitable surfactant*, Chem. Comm, 8, 727, (2001).
- [108] R. Z. Ma ve Y. S. Bando, *Uniform MgO nanobelts formed from in situ Mg₃N₂ precursor*, Chem. Phys. Lett, 370, 5, 770-773, (2003).
- [109] M. P. Manoharan, A. V. Desai, G. Nelly, A. Haque, *Synthesis and Elastic Characterization of Zinc Oxide Nanowires*, J. Nanomater, 1, (2008).
- [110] X. D. Wang, J. H. Song, Z. L. Wang, *Nanowire and nanobelt arrays of zinc oxide from synthesis to properties and to novel devices*, J. Mater. Chem, 11, 711, (2007).
- [111] B. B. Lakshmi, C. J. Partissi, C. R. Martin, *Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Oxide Micro- and Nanostructures*, Chem. Mater., 9, 11, 2544, (1997).
- [112] J. Wu, H. Shih, W. Wu, *Formation and photoluminescence of single-crystalline rutile TiO₂ nanowires synthesized by thermal evaporation*, Nanotechnology, 17, 1, 105-109, (2006).
- [113] V. Valcarcel, A. Souto, F. Guitián, *Development of Single-Crystal α -Al₂O₃ Fibers by Vapor-Liquid-Solid Deposition (VLS) from Aluminum and Powdered Silica*, Adv. Mater, 10, 2, 138, (1998).
- [114] G. Wang, Q. Wnag, W. Lu, J. Li, *Photoelectrochemical Study on Charge Transfer Properties of TiO₂-B Nanowires with an Application as Humidity Sensors*, J. Phys. Chem. B., 110, 22029, (2006).
- [115] B. Tan ve Y. Wu, *Dye-Sensitized Solar Cells Based on Anatase TiO₂ Nanoparticle/Nanowire Composites*, J. Phys. Chem., 110, 32, 15932, (2006).
- [116] J. Jiu, S. Isoda, F. Wang, M. Adachi, *Dye-Sensitized Solar Cells Based on a Single-Crystalline TiO₂ Nanorod Film*, J. Phys. Chem., 110, 2087, (2006).

- [117] S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak, R. Hahn, P. Schmuki, *Self-Organized, Free-Standing TiO₂ Nanotube Membrane for Flow-through Photocatalytic Applications*, Nano Lett., 7, 1286, (2007).
- [118] Z. Miao et al., *Electrochemically Induced Sol – Gel Preparation of Single-Crystalline TiO₂ Nanowires*, Nano Lett., 2, 7, 717, (2002).
- [119] S. Liu ve K. Huang, *Straightforward fabrication of highly ordered TiO₂ nanowire arrays in AAM on aluminum substrate*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 85, 125-131, (2004).
- [120] B. Wen, C. Liu, L. Yun, *Bamboo-Shaped Ag-Doped TiO₂ Nanowires with Heterojunctions*, Inorg. Chem., 44, 19, 6503-6505, (2005).
- [121] H. B. Wu, H. H. Hng, X. W. Kou, *Direct Synthesis of Anatase TiO₂ Nanowires with Enhanced Photocatalytic Activity.*, Adv Mater., 24, 19, 2567-2571, (2012).
- [122] L. Dai, V.B. C. Tan, C. H. Sow, C. T. Lim, W.C. D. Cheong, *Mechanism study of TiO₂ nanowire tensile behaviors via molecular dynamics simulations*, ICCES, 9, 3, 151-162, (2009).
- [123] D. Çakır ve O. Gülseren, *First-principles study of thin TiO_x and bulklike rutile nanowires.*, Physical Review B, 80, 12, 125424, (2009).

ÖZGEÇMİŞ

Eylül 1979 tarihinde Edirne’de doğdu. İlkokulu, Edirne 50.yıl İlköğretim okulunda, orta okul ve lise öğrenimini Edirne Anadolu Lisesin’de tamamladı. Üniversite öğrenimine, Eylül 1998 ‘de Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde başladı. Bu bölümden Temmuz 2003 yılında mezun oldu. Eylül 2003 tarihinde Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Fizik Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimine başladı ve Temmuz 2003’te mezun oldu. Eylül 2003 tarihinde doktora eğitimine başladı.

Halen, Aralık 2003 tarihinde atanmış olduğu Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığı kadrosuna bağlı Fizik Bölümü-Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.