ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Hüseyin Cengiz ÇEKİL

BOR KARBÜRÜN DİNAMİK YÜK ALTINDA MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA 2021

ÖZ

DOKTORA TEZİ

BOR KARBÜRÜN DİNAMİK YÜK ALTINDA MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Hüseyin Cengiz ÇEKİL

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Metin ÖZDEMİR
: Yıl: 2021, Sayfa: 143
Jüri : Prof. Dr. Metin ÖZDEMİR
: Prof. Dr. Süleyman ÇABUK
: Prof. Dr. Zerrin ESMERLİGİL
: Prof. Dr. Zeki YARAR
: Dr. Öğr. Üye. M. Derya ALYÖRÜK

Bor karbürün (B_4C) dinamik yük altındaki mekanik davranışını incelemek üzere moleküler dinamik simülasyonları yapılmıştır. Bu amaçla atomik şok sıkıştırma simülasyon deneyleri $[0001]$ ve $[10\bar{1}0]$ çarpma yönleri için gerçekleştirilmiştir. Atomlar arasındaki etkileşme reaktif kuvvet potansiyelleri (reaxFF) ile temsil edilmiştir. Her iki yön için Hugoniot eğrileri ve Hugoniot elastik limitleri (HEL) belirlenmiştir. $[0001]$ ve $[10\bar{1}0]$ yönleri için HEL noktaları sırası ile 17 ve 19 GPa basınç değerlerinde meydana gelmektedir. $[0001]$ yönü ile karşılaştırıldığında malzeme yapısal deformasyonlara $[10\bar{1}0]$ çarpma yönünde daha iyi direnç göstermektedir. Malzeme içinde şok dalgası içinde üç farklı şok cephesi oluşmaktadır. Şok hızı U_s ve piston hızı U_p arasında plastik bölgede iki farklı lineer ilişki ortaya çıkmaktadır. $[0001]$ ve $[10\bar{1}0]$ çarpma yönlerinde malzemenin amorf yapısı sırası ile ancak 2,0 km/s ve 3,0 km/s çarpma hızlarından sonra gözlenmiştir. Deformasyonların sebebi olarak düşünülen C-B-C zincirlerinin bükülmesi ve ikozahedronların kolektif olarak aynı yönde dönmesi amorflaşmadan önce gözlenmektedir ve her iki olgunun derecesi çarpma hızına ve çarpma yönüne bağlıdır. B_4C'de oluşan yapısal değişiklikler radyal dağılım fonksiyonu kullanılarak araştırılmıştır. Bulduğumuz sonuçlar deneysel çalışmalar ile uyum içindedir.

Anahtar kelimler: Bor karbür, Şok Dalgaları, Moleküler Dinamik, ReaxFF

ABSTRACT

PHD THESIS

INVESTIGATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF BORON CARBIDE UNDER DYNAMIC LOADING BY MOLECULAR DYNAMICS METHODS

Hüseyin Cengiz ÇEKİL

UNIVERSITY OF ÇUKUROVA
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor : Prof. Dr. Metin ÖZDEMİR
: Year: 2021, Pages: 143
Jury : Prof. Dr. Metin ÖZDEMİR
: Prof. Dr. Süleyman ÇABUK
: Prof. Dr. Zerrin ESMERLİGİL
: Prof. Dr. Zeki YARAR
: Assist. Prof. Dr. M. Derya ALYÖRÜK

Boron Carbide (B_4C) is investigated by molecular dynamics simulations to examine its mechanical behavior on the dynamics loading. Atomistic shock compression simulations are carried out in $[0001]$ and $[10\bar{1}0]$ impact directions for that purpose. Interaction between atoms is defined with reactive force field (reaxFF). Hugoniot curves are obtained and Hugoniot elastic limits (HEL) are determined for both directions. HEL points occur at about 17 and 19 GPa in $[0001]$ and $[10\bar{1}0]$ directions, respectively. Resistance of material to structural deformations is higher for $[10\bar{1}0]$ direction compared to $[0001]$. Three wave fronts develop in shock wave profile in the material. The shock velocity U_s - particle velocity U_p relations in plastic region has bilinear nature. Amorphous state is observed above impact speeds 2.0 and 3.0 km/s, in $[0001]$ and $[10\bar{1}0]$ impact directions, respectively. Buckling of C-B-C chains and lattice rotation as a whole which are considered as the causes of deformation occur before amorphisation, the degree of both of which depends on impact direction and impact speed. The changes in the structural order of B_4C is investigated using radial distribution function (RDF) analysis. Our numerical results compare favorably with available experimental results.

Keywords: Boron Carbide, Shock Compression, Molecular Dynamics, ReaxFF

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Bu tez çalışmasının ana amacı bor karbür malzemesinin şok sıkışma altında gösterdiği tepki ve bunun sonucunda oluşan değişiklikleri moleküler dinamik yöntemleri kullanarak araştırmaktır. Moleküler dinamik yöntemler malzeme araştırmalarında maliyet ve zaman açısından büyük avantaj sağlamaktadır. Bor karbür sahip olduğu yüksek sertlik ve yüksek erime sıcaklığından dolayı yüksek basınç ve sıcaklık ortamında dayanıklı malzeme olarak kullanılmaya aday bir seramiktir. Bu amaçla bor karbürün yüksek basınç ve sıcaklığa karşı direnci ve bu şartlar altında meydana gelen yapısal değişiklikleri şok sıkıştırması simülasyonları ile incelenmiştir. Bu sayede deneysel çalışmalarda ve malzeme üretim süreçlerinde daha dayanıklı seramik malzeme elde etme konusunda araştırmacılara bir öngörü sağlanmaya çalışılmıştır.

Bor karbür anizotropik bir malzeme olup, çarpmalara karşı direncinin yöne bağımlılığı incelenmiştir. Bu amaçla LAMMPS moleküler dinamik simülasyon programıyla bor karbür kristalinin şok simülasyonları yapılmıştır. Bor karbürün $[0001]$ ve $[1010]$ kristal yönlerinde, momentum aynası tekniği kullanılarak şok dalgaları oluşturulmuş ve şok dalgasının malzeme içerisinde ilerlemesi ve bu süreç içerisinde meydana getirdiği değişiklikler sayısal olarak takip edilmiştir. Çarpma simülasyonları 0,3-4,0 km/s hız aralığında gerçekleştirilmiştir.

Simülasyon öncesi bor karbürün birim hücresi ve birim hücre içindeki atomların koordinatlarının doğru bir şekilde tespiti için kuantum mekaniği hesaplamaları literatürde oldukça sık kullanılan VASP paket programıyla yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürdeki değerler ile karşılaştırılmış ve literatürdeki deneysel ve sayısal sonuçlar ile tutarlı olduğu görülmüştür. Yine kuantum mekaniği hesaplamaları ile elde edilen elastik modülü de diğer araştırmacıların sonuçları ile örtüşmektedir.

Şok simülasyonları yapılırken sistemin şok dalgasının gözlenebilmesini ve

atomlar üzerinden yeterli istatistik tutulmasını sağlayacak boyutlarda olması için bor karbürün hekzagonal birim hücresi $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ yönlerinde birim hücrenin kendi kopyaları ile büyütülerek sistem fiziksel olarak yeterli boyuta getirilmiştir. $[0001]$ yönü için $6 \times 6 \times 100$ $(a \cdot b \cdot c)$, $[10\bar{1}0]$ yönü için $6 \times 6 \times 400$ boyutlarında birim hücre büyütülmüştür. Bu $[0001]$ yönü için $x = 32,29$ Å, $y = 29,25$ Å, $z = 1201,5$ Å, $[10\bar{1}0]$ yönü için $x = 29,23$ Å, $y = 45,87$ Å, $z = 2329,6$ Å boyutlarında yapılara denk gelmektedir. Simülasyonun yapıldığı büyük hücre çarpışma yönüne dik yönlerde periyodik sınır koşullarına tabi tutulmuştur. Simülasyonların gerçekleştirileceği 10 K başlangıç sıcaklığı ve 0 GPa basınç ortamı için büyütülen bor karbür kristali NPT ensemble şartları altında dengeye getirilmiş ardından NVE emsemble şartları altında simülasyonlar gerçekleştirilmiştir.

Simülasyon süreci boyunca belirli zaman aralıklarında sistemdeki atomların fiziksel özellikleri ve bu özelliklerden elde edilen termodinamik değişkenler kayıt altına alınarak simülasyon işleminin bitiminden sonra malzemenin şok etkisine karşı tepkisi analiz edilmiştir. Radyal dağılım fonksiyonu ve von Mises gerinim analizleri yapılarak malzemede oluşan ve kırılan bağların takibi ve atomik ölçekte meydana gelen deformasyonlar analiz edilmiştir. Bor karbür içinde ses hızı ve şok dalgalarının hızları tayin edilmiş ve literatürdeki değerlere yakın sonuçlar ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Simülasyonlardan elde edilen termodinamik veriler analiz edilerek bor karbür malzemesi için Hugoniot eğrisi çıkarılmıştır. Hugoniot eğrisindeki eğim değişimlerine bakılarak bor karbür için Hugoniot Elastik Sınırı (HEL) tayin edilmiştir. Çarpma deneylerinin yapıldığı iki yön için elde edilen sonuçlar benzer ve farklı özellikler göstermektedir. HEL noktasına $[0001]$ çarpma yönü için 0,55 km/s çarpma hızında ve 17 GPa basınçta ulaşılmıştır, $[10\bar{1}0]$ çarpma yönü için ise aynı değerlerin sırası ile 0,75 km/s ve 19 GPa olduğu bulunmuştur.

Çarpışmalar sonunda meydana gelen yapısal değişiklikler incelendiğinde, HEL noktasında malzeme sıkışmakta ve bu aşamadan sonra çarpmalara karşı tep-

kisi azalarak literatürde “sonradan yumuşama” (post-softening) olarak adlandırılan metallerde gözlenen darbelere karşı dövülebilir bir özellik sergilemektedir. Bu davranışının sebebinin bor karbürün ikozahedron arası bağlarından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Bu sıkışma HEL sonrasında bir üst sınıra kadar devam etmekte sonrasında malzeme amorflaşma sürecine girmektedir. HEL sonrasında meydana gelen diğer bir yapısal değişiklik bor karbürün atomik yapısında bulunan C-B-C zinciri yapısıdır. Bu zincirin çarpma hızlarına karşı tepkisi bağ açısının simülasyonlar esnasındaki değişimi takip edilerek yapılmıştır. HEL sonrası değerlerde zincirdeki bükülmenin limit bir değere ulaştığı daha sonrasında zincirdeki deformasyonun kayma gerinimine mukavemeti azalttığı gözlenmiştir. Bor karbürün HEL sonrasında sahip olduğu bağ çeşitliliği ve kristal yapısından dolayı yapısal bütünlüğünü korumakta olduğu gözlenmiştir. HEL noktasından sonra yapıda meydana gelen sıkışma ikozahedronlar arasındaki boşluktan dolayı birim hücre bazında olurken, daha yüksek çarpma hızlarında ikinci bir sıkışma dönemi ortaya çıkmaktadır. Bu sıkışma ise ikozahedronların kendilerinin sıkışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çarpma hızının artması ile daha sonra malzeme amorflaşmakta ve kristal yapısı tamamen bozulmaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren tez danışmanım Prof.Dr. Metin Özdemir'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I

ABSTRACT II

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET III

TEŞEKKÜR VII

İÇİNDEKİLER VIII

ÇİZELGELER DİZİNİ. XII

ŞEKİLLER DİZİNİ XIV

GİRİŞ 1

1. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 7

2. 2.1. Yapısal Çalışmalar 7

2.2. Şok Dalgası Çalışmaları 14

2.3. Simülasyon Çalışmaları 17

3. TEORİK ALTYAPI 19

3.1. Hesaplamalı Fizik 19

3.2. Bor Karbür Kristali 20

3.3. Çok Cisim Problemi 21

3.4. Kuantum Mekaniği 23

3.4.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı 23

3.4.2. Hartree Yaklaşımı 24

3.4.3. Hartree-Fock Yaklaşımı 26

3.4.4. Korelasyon Enerjisi 27

3.4.5. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi 27

3.4.5.1. Hohenberg-Kohn Teoremleri 27

3.4.5.2. Kohn-Sham Denklemleri 29
3.4.5.3. Değiş Tokuş-Korelasyon Enerjisi 31
3.4.5.4. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı 33
3.4.5.5. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı 34
3.5. Moleküler Mekanik 34
3.5.1. Atomik Potansiyeller 34
3.5.2. Reaktif Potansiyeli (ReaxFF) 35
3.5.2.1. Bağ Kuvveti (Bond Order) 37
3.5.2.2. Bağ Enerjisi 40
3.5.2.3. Eşlenmemiş Çift Enerjisi (Lone Pair Energy) . 41
3.5.2.4. Koordinasyon Fazlası (Over Coordination) Enerjisi 41
3.5.2.5. Düşük Koordinasyon (Undercoordination) Enerjisi 42
3.5.2.6. Bağ Açısı Enerjisi (Valence Angle Energy) . . 43
3.5.2.7. Burulma Açısı Enerjisi (Torsion Angle Energy) 44
3.5.2.8. Hidrojen Bağ Enerjisi (Hydrogen Bond Energy) 45
3.5.2.9. Van der Waals Enerjisi 45
3.5.2.10. Coulomb Enerjisi 47
3.6. Moleküler Dinamik 47
3.6.1. Etkileşimler ve Parçacık Hareketleri 49
3.6.2. Hızdan Bağımsız Verlet Algoritması 50
3.6.3. Hıza Bağımlı Verlet Algoritması 51
3.6.4. Moleküler Dinamikte Ensemble 52
3.6.5. Mikrokanonik ve Kanonik Ensemble 53
3.7. Katıların Mekanik Özellikleri 54

3.7.1. Gerinim 55
3.7.1.1. 1-Boyutta Gerinim 55
3.7.1.2. İki ve Üç Boyutta Gerinim. 56
3.7.2. Gerilim 57
3.7.3. Esneklik 60
3.7.4. Hooke Yasası 61
3.7.5. Gerilim-Gerinim Grafiği 63
3.8. Şok Dalgaları 65
3.8.1. Korunum Denklemleri 66
3.8.2. Kütlenin Korunumu 67
3.8.3. Momentumun Korunumu 68
3.8.4. Enerjinin Korunumu 70
3.8.5. Rankine–Hugoniot İlişkisi ve Hugoniot Eğrisi 71
3.8.6. Şok Dalgası Profili 74
3.8.7. Şok Hızı-Piston Hızı İlişkisi 76
3.8.8. Faz Dönüşümü 77
3.9. Çalışmada Kullanılan Paket Programlar 78
3.9.1. VASP 78
3.9.2. LAMMPS 79
3.9.3. Ovito 79
3.9.3.1. Radyal Dağılım Fonksiyonu 80
3.9.3.2. Atomik Kayma Gerinimi 80
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 83
4.1. Simülasyon Öncesi Çalışmaları 83
4.2. Şok Simülasyon Çalışmaları 87
4.3. [0001] Yönü İçin Bulgular 91

4.3.1. Hugoniot Eğrisi 96
4.3.2. C-B-C bağlarında Bükülme 104
4.3.3. İkozahedronların Dönmesi 109
4.3.4. Von Misses Yerel Kayma Gerinimi 112
4.4. $[10\bar{1}0]$ Çarpma Yönü İçin Bulgular 115
4.4.1. Hugoniot Eğrisi 117
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 127
KAYNAKLAR 130
ÖZGEÇMİŞ 142

ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo 3.1. Bor karbürün fiziksel özellikleri. 21

Tablo 4.1. Bor karbürün farklı stokiyometriler için enerji ve örgü parametreleri 84

Tablo 4.2. $B_{11}C_p$-CBC yapısı için YFT ile hesaplanan elastik sabitler. . . 87

Tablo 4.3. B_4C için $U_s = C_0 + sU_p$ parametreleri 102

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Bor karbürün temel rombohedral yapısı ve bileşenleri 9

Şekil 2.2. Bor karbürün temel rombohedral yapısı 15

Şekil 3.1. Bor karbür örgü yapısı 21

Şekil 3.2. Kohn-Sham denklemlerinin çözümü için akış şeması 32

Şekil 3.3. Lennard-Jones potansiyel 36

Şekil 3.4. σ ve π bağları için bağ kuvveti grafiği 39

Şekil 3.5. Bir boyutta gerinim. 55

Şekil 3.6. Germe miktarının boya göre grafiği 56

Şekil 3.7. İki boyutta gerinim. 57

Şekil 3.8. İki boyutta gerinim uzayı 58

Şekil 3.9. Hacim elemanı üzerindeki gerilim 59

Şekil 3.10. Gerilim-gerinim ilişkisi. 64

Şekil 3.11. Piston ve dalga cephesi. Dalga cephesinin önündeki ve arkasındaki bölgelerdeki basınç, yoğunluk ve enerji değerleri gösterilmiştir. 67

Şekil 3.12. Δt süresi içinde pistonun (ΔX) ve şok dalga cephesinin ($\Delta X'$) aldığı yollar. 67

Şekil 3.13. Hugoniot eğrisi ve HEL noktası. 73

Şekil 3.14. Şok Dalgası. 75

Şekil 3.15. Şok dalgasının bölünmesi. 76

Şekil 3.16. Faz dönüşümü 78

Şekil 4.1. Kesilim enerjisinin bir fonksiyonu olarak birim hücrenin toplam enerjisi. 85

Şekil 4.2. k-uzayı çözünürlüğünün bir fonksiyonu olarak birim hücrenin toplam enerjisi. 86
Şekil 4.3. Tez çalışmasında B4C için uygulanan çarpma yönleri. Çarpma z-yönünde yapılmıştır. 88
Şekil 4.4. Şok dalga profilinin başlangıç sıcaklığına bağlı değişimi. . . . 90
Şekil 4.5. Simülasyonun temsili modeli. 91
Şekil 4.6. 1,5 km/s çarpma hızı için şok dalgası cephesinin numune içinde ilerleyişi. 92
Şekil 4.7. [0001] yönü boyunca şok dalgasının değişik çarpma hızlarındaki biçimi. 97
Şekil 4.8. $P-V$ grafiği. 99
Şekil 4.9. Piston hızı - Şok Hızı ilişkisi. 101
Şekil 4.10. 2,0-4,0 km/s çarpma hızlarında meydana gelen basınç, kayma gerilimi ve bağ açısı grafikleri. 105
Şekil 4.11. 4,0 km/s çarpma hızı için $t \neq 0$ anında, şok geçişiyle meydana gelen bozulmaların RDF grafikleri. 108
Şekil 4.12. [0001] yönü için çarpma hızlarına göre C-B ve B-B bağları için radyal dağılım fonksiyonu 110
Şekil 4.13. 2,5 km/s çarpma hızı için numunenin birinci ve ikinci dalga cephelerinin kesiştiği bölgenin iki farklı açıdan görünümü. . . 111
Şekil 4.14. Çeşitli çarpma hızlarında birinci ve ikinci dalga cephelerinin birbirlerine göre dönme açıları 114
Şekil 4.15. [0001] yönü için değişik çarpma hızlarında lokal kayma gerilimi. 117
Şekil 4.16. $[10\bar{1}0]$ yönü boyunca şok dalgasının biçimi. 119
Şekil 4.17. $[10\bar{1}0]$ yönü için, 4,0 km/s çarpma hızında yapının RDF analizi. 122

Şekil 4.18. [$10\bar{1}0$] yönü için C-B ve B-B bağlarına ait radyal dağılım fonksiyonu. 123
Şekil 4.19. Şekil 4.10'in [$10\bar{1}0$] yönü için benzeri grafiği. 125
Şekil 4.20. [$10\bar{1}0$] yönü için renklendirilmiş lokal kayma gerilimi 126

1. GİRİŞ

Bilgisayar simülasyonları doğal sistemlerin başlangıç anından son durumuna kadar gelişen olayları matematiksel olarak modelleyip yeniden üretir. Temel bilimler, mühendislik, sosyal bilimler ve tıp alanındaki bir çok sürecin analiz edilmesinde oldukça kullanışlı bir araçtır. Bu doğal süreçlere ek olarak araştırmacılara sağladığı öngörüler sayesinde yeni teknolojilerin geliştirilmesine de olanak sağlamaktadır. Bilgisayar simülasyonları sistemlerin modellenmesinde kullanılan yaklaşımlara ve kullanılan algoritmalara göre bir çok çeşitlilik göstermektedir. Doğal süreçlerin veya tasavvur edilen sistemlerin birebir simülasyonunu yapmak mevcut bilgisayar teknolojileri göz önünde bulundurulduğunda imkansız görünmektedir. Bundan dolayı simülasyon modelleri birçok yaklaşım barındırır ve bu yaklaşımlara göre hesaplama yükü bakımından kolaylık veya zorluklar içerir.

Simülasyonlar mikrodan makroya pek çok ölçekte sistemler için kullanılmaktadır. Atom altı parçacıklar, molekülleri oluşturan atomların davranışları, organik ve inorganik moleküller, doku ve organlar, maddenin katı-gaz-sıvı haldeki davranışları, makinalar, binalar, coğrafi öğeler, atmosfer olayları, gök cisimlerinin hareketleri ve fiziksel durumları gibi pek çok olay bilgisayar simülasyonlarının kullanıldığı araştırma alanlarıdır. Tüm bunlar her ne kadar farklı disiplinlerin konusu olarak görünselerde çok disiplinli araştırma alanlarıdır ve sürekli etkileşerek gelişmektedirler.

Makro sistemlerin davranışlarını belirleyen sistemi oluşturan atom ve moleküllerin kollektif davranışlarıdır ve fizikte atom ve moleküllerin hareketlerini incelemek için bilgisayar simülasyonları kullanılmaktadır. Atomların hareketlerini modelleyen simülasyonlara moleküler dinamik simülasyonlar denir. Moleküler dinamik simülasyonlar sistemi oluşturan parçacıkları belirli bir zaman aralığında etkileşimlerini modelleyerek sistemin zaman içindeki devinimini Newton hareket den-

klemlerini sayısal yöntemler ile çözerek belirlerler. İkiden fazla parçacığın oluşturduğu sistemlere çok-parçacık sistemi denir. Çok-parçacık sistemlerinin analitik çözümleri olmadığı için çok-parçacık problemi olarak da adlandırılırlar. Çok-parçacık problemi de moleküler dinamik simülasyonlarının bir konusudur. Analitik çözümü olmadığı için Newton hareket denklemleri sayısal yöntemlerle çözülmektedir.

Moleküler mekanik ise moleküler sistemlerdeki atomlar arası etkileşimi klasik yöntemler ile ele alan kuramsal bir yaklaşımdır. Prensipte kuantum mekaniği sistemin tam çözümünü verse de parçacık sayısı ile artan hesaplama yükünden dolayı bu hesaplamanın bazı limitleri vardır. Moleküler mekanik bu limitlerin aşılmasında kolaylık sağlasada kendi içerisinde zorluklarda barındırır. Atomlar arasındaki etkileşimleri tanımlayan klasik fizik çerçevesindeki tüm kuramsal yaklaşımlar moleküler mekanik adı altında bir araya getirilebilir. Böyle bir başlığın oluşturulmasındaki ana sebep, deneysel ve kuramsal ispatlara dayanan kuantum mekaniği yerine empirik ifadeler ile etkileşimlerin modellenmesidir. Günümüz bilgisayar teknolojileri göz önünde bulundurulduğunda kuantum mekaniği ile 1000 mertebesinde parçacıklardan oluşan sistemlerin simülasyonları teknik açıdan mümkün görünmektedir. Atom altı parçacıkların ebatları düşünüldüğünde doğada meydana gelen olaylardaki parçacık sayısının kuantum mekaniği ile hesaplanabilen değerden kat ve kat fazla olduğu görülmektedir. Bu limitlerin aşılmasında ortaya atılan tüm klasik yaklaşımlar moleküler mekanik adı altında toplanabilir. Moleküler mekanik kuantum mekaniğinin istatiksel hesaplamalara dayalı temellerinden ziyade sistemi klasik perspektifte ele alan ve çeşitli potansiyellerden başlayarak hareket denklemleri üreten bir sistemdir.

Bu tez çalışmasının konusu olan bor karbür malzemesi sahip olduğu özelliklerden dolayı uzun yıllardan beri araştırmacıların ilgi odağı olmuştur. Lite-

ratürde bor karbür ile ilgili deneysel ve kuramsal bir çok çalışma mevcuttur ve günümüzde aktif bir şekilde incelenen bir malzemedir. Yüksek sertlik ve düşük yoğunluk özelliğinden dolayı balistik uygulamalarda kullanılma olasılığı yüksek olan bir malzemedir. Bor karbür sertlik bakımdan elmastan sonra üçüncü en sert malzeme olarak bilinmektedir fakat yüksek hızda ve basınçlı çarpmalarda statik mekanik özelliklerine oranla dinamik etki altında daha düşük dayanıklılık göstermektedir. Çarpma anındaki faz dönüşümleri, bağ açılarında oluşan değişiklikler ve bunların neticesinde oluşan mikro çatlak ve kusurların bu duruma sebep olduğu düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasında bor karbürün dinamik yük altındaki davranışı moleküler ölçekte moleküler dinamik yöntemlerle sayısal olarak incelenmiştir. Çarpma anındaki dinamik tepkiyi ve sonrasında meydana gelen değişimleri modellemek için atomlar arasındaki bağların dinamik durumlarını modelleyen etkileşim potansiyellerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaç doğrultusunda 2001 yılında Duin ve arkadaşlarının geliştirdiği reaktif potansiyeller kullanılmıştır (Van Duin ve ark., 2001; An ve Goddard III, 2015). Çalışmada rijid sanal pistona incelenen bor karbür numunesi belirli hızlarda ve seçilen kristal yönlerinde çarptırılmış ve daha sonra numunede meydana gelen yapısal ve termodinamik değişimler kaydedilerek incelenmiştir. Sayısal deneyler yapılmadan önce numunenin hazırlanması ayrı bir süreçtir ve çeşitli ensemble modelleri kullanılarak numune belirli bir sıcaklıkta dengeye getirilmiş uygun bir ensemble modeli kullanılarak çarpışma simülasyonları yapılmıştır. Simülasyon çalışmaları LAMMPS moleküler dinamik simülasyon programı ile yapılmıştır. Paket programlar ile ilgili bilgiler Teorik Alt Yapı bölümünde verilmiştir.

Literatürde bor karbürün dinamik yük altında davranışını inceleyen pek çok deneysel çalışma mevcuttur fakat simülasyon çalışmaları oldukça azdır. Simülasyon çalışmaları deneysel çalışmalarda ulaşılamayan uzay ve zaman aralıklarında

(Å ve femtosaniye mertebelerinde) gerçekleşen olayların analizine imkan verir. Bu amaçla şok etkisi altında bor karbürün atomik yapısındaki değişim onun mekanik özelliklerinin anlaşılmasında ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde kritik bir rol oynamaktadır. Bu tez çalışmasında bor karbürün şok etkisine karşı tepkisi moleküler dinamik yöntemlerle araştırılarak atomik ölçekte meydana gelen değişimler araştırılmıştır.

Bu tez çalışmasında temel olarak yapılanlar şöyledir:

- Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) kullanılarak bor karbürün (B_4C) yapısal optimizasyonu yapılarak örgü sabitleri bulunmuştur.
- Tespit edilen geometrinin doğruluğunu test etmek üzere bor karbürün elastik sabitleri hesaplanmış ve literatürdeki değerler ile karşılaştırılmış ve doyurucu bir uyum elde edilmiştir.
- Bu tezin en önemli parçası bor karbürün şok çarpma hızına tabi tutularak şok sıkışma altında malzemede oluşan değişikliklerin tespit edilmiş olmasıdır. Bor karbürün şok sıkışmaya tabi tutulduğu, reaxFF parametrelerinin kullanılarak moleküler dinamik yöntemlerle malzemede oluşan değişikliklerin takip edildiği sayısal çalışmalar literatürde oldukça azdır. Bu çalışma bu açıdan ilklerin arasındadır.
- Şok sıkışma çalışması malzeme rijid sanal bir pistona farklı hızlarda çarptırılarak yapılmıştır. Çarpma hızları 0,3-4,0 km/s aralığında seçilmiştir.
- Şok sıkışma deneylerinde daha önce deneysel olarak bulunan olgular elde edilerek doğrulanmıştır.
- Şok çarpma deneyleri iki farklı kristal yönünde yapılmış, iki yön için elde edilen bulguların benzer ve farklı özelliklerinin olduğu saptanmıştır. HEL noktasına $[0001]$ çarpma yönü için 0,55 km/s çarpma hızında ve 17 GPa basınçta

ulaşıldığı, $[10\bar{1}0]$ çarpma yönü için ise aynı değerlerin sırası ile 0,75 km/s ve 19 GPa olduğu bulunmuştur.

- Şok çarpma deneylerinde numune içinde çarpma hızına bağlı olarak üç farklı dalga cephesinin oluştuğu saptanmıştır. Üçüncü dalga cephesi $[0001]$ yönü için 2,0 km/s çarpma hızından sonra ortaya çıkarken $[10\bar{1}0]$ yönü için bu durum ancak 3,0 km/s çarpma hızlarından sonra gözlenmiştir.
- Şok çarpma deneylerinden elde edilen basınç ve yoğunluk değerlerinden faydalanarak Hugoniot eğrisi olarak bilinen basınç-yoğunluk (veya basınç spesifik yoğunluk) eğrisi elde edilmiş ve bu eğride iki yukarı doğru iki eğriliği birbirinden ayıran iki sivri (kusp) noktasının olduğu tespit edilmiştir. $[0001]$ çarpma yönü için çarpma sonunda bor karbürü oluşturan ikozahedronların kollektif olarak ilk yönelimlerine göre döndükleri (yaklaşık 5°) bulunmuştur, $[10\bar{1}0]$ çarpma yönü için ise böyle bir dönme saptanmamıştır. Ayrıca ikozahedronları birbirine bağlayan ve B_4C'nin özelliklerini kazanmasına sebep olduğu düşünülen C-B-C zincirlerinin çarpma hızına bağlı olarak önemli ölçüde büküldükleri gösterilmiştir. Bükülme $[0001]$ çarpma yönü için daha erken çarpma hızlarında ortaya çıkarken $[10\bar{1}0]$ yönü için daha yüksek çarpma hızlarında belirgin olarak gözlenmiştir.
- Bor karbür çarpma sonunda yapısal değişiklikler geçirmektedir: HEL noktasında malzeme sıkışmakta ve bu aşamadan sonra çarpma sonrası bir çarpmalara karşı mukavemetinde bir azalma meydana gelmiştir. Bu ilk sıkışma evresinde birim hücre sıkışmakta, yapısal bir değişiklik olmamasına karşılık ikozahedronlar arasındaki boşluk doldurularak sıkışma oluşmaktadır. Bundan sonra ikinci bir sıkışma evresi oluşmakta bu evrede ikozahedronların kendileri sıkışarak ikinci evre tamamlanmaktadır. İkinci sıkışma evresinde yapının çarpışmalara karşı mukavemetinde bir artış gözlenmiştir. Bu durum Hugo-

niot grafiğindeki eğim değişimlerinde gözlenmektedir. Bu evrede de aslında malzeme de yapısal büyük bir değişiklik meydana gelmez, sadece yerel bazı düzensizlikler gözlenmektedir, fakat bu evredeki yapının yüksek basınç fazı olarak bilinen termodinamik olarak farklı bir faz olduğu düşünülmektedir. Çarpma hızı biraz daha artınca bu fazdan çarpmalara karşı mukavemetini kaybettiği ve amorflaşma meydana gelmektedir. Bu anda aynı zamanda numune içindeki kesme gerilimi önemli ölçüde azalmaktadır.

- Çarpışma hızının (U_p), şok hızına (U_s) karşı değişimi incelenmiş. U_p-U_s grafiğini elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda gözlendiği gibi HEL sonrasında iki farklı lineer bölge oluşmuştur. Elastik dalga hızı bütün çarpma hızlarında hemen hemen aynı değere sahiptir ve $[10\bar{1}0]$ yönü için az farkla daha büyük olmakla beraber her iki çarpma yönü için de 15 km/s mertebesindedir. HEL sonrası oluşan ikinci dalga cephesinin hızı ise çarpma hızına bağlı olarak $U_s = sU_p + C_0$ şeklinde ifade edilebilen iki doğrusal bölge barındırmaktadır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Yapısal Çalışmalar

Bor karbür ilk olarak 19. yy'da metal borik maddelerin reaksiyonlarında son ürün olarak keşfedilmiştir (Lipp, 1966). 1883'de Jolly ve 1894'de Moisson tarafından sentezlenmiş ve bileşimi bu iki araştırmacı tarafından B_3C, B_6C olmak üzere iki farklı şekilde tanımlanmıştır (Thevenot, 1990)

1934 yılına kadar bor karbür kristal halde ve ticari bir ürün olarak elde edilememiştir. 1934 yılında Ridgway tarafından kristal formunda, düşük safsızlık içeren yapısı üretilmiş, ilk defa B_4C bileşiği tanımı yapılmıştır (Ridgway, 1934).

SiC (silisyum karbür) ile olan yapısal benzerliğinden ötürü sertlik değeri yüksek bir malzeme olarak düşünülsede bundan önce üretilen numuneler kristal yapıda olmadığı ve yüksek oranda safsızlık içerdiğinden ötürü bor karbürün mekanik özelliklerinin farkına varılamamıştır. Ridgway'in çalışmaları neticesinde bor karbürün aşındırıcı ve aşınmaya dayanıklı bir malzeme olarak kullanılabileceği ortaya çıkmış akabinde ticari olarak üretilen bir malzeme ve araştırma konusu haline gelmiştir. Ridgway'in bu çalışması bor karbürün sertlik, yoğunluk, elektrik direnci, asit ve bazlara karşı atıllığı, genleşme katsayısı gibi özelliklerini ortaya koyan ilk çalışmadır. 1940'larda *x*-ışını kırınım deneyleri ve nükleer manyetik rezonans deneyleri ile atomik yapısı net bir şekilde ortaya konmuştur (Lipp, 1966; Clark ve Hoard, 1943; Silver ve Bray, 1959).

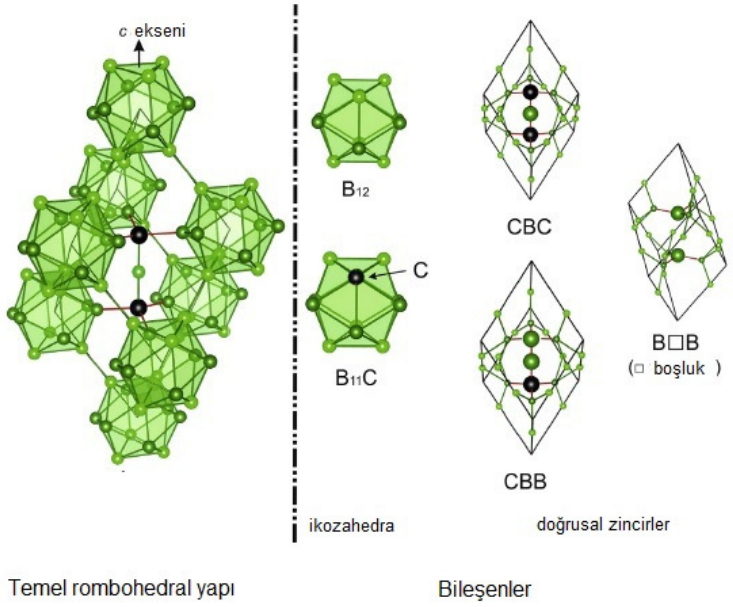
1941 yılında Zhdanov ve Sevastyanov tarafından *x*-ışını kırınım deneyi ile kristal yapısı açık bir şekilde elde edilmiştir (Lipp, 1966). 1943 yılında ise Clark ve Hoard tarafından Zhdanov ile eş zamanlı olarak kristal yapısı yayınlanmıştır (Clark ve Hoard, 1943). Clark'ın çalışmasında bor karbürdeki $\langle 111 \rangle$ yönündeki zincir yapısı, rombohedralin (rhombohedral) köşelerinde bulunan yirmiyüzlü yapıları, örgü parametreleri ve zincirin C-C-C formunda olduğu ileri sürülmüştür. Allen B_4C yapısı

dışında bor atomunca zengin bor karbür kristalinin, bor oranı ile mekanik özellikleri arasındaki ilişkiyi ve katı çözünme mekanizmasını incelemiştir, ayrıca C-B-C yapısını tespit etmiştir (Allen, 1953).

Longuet-Higgins ve arkadaşları 1955 yılında bor karbürün kararlı yapısını araştırmak için moleküler orbital yöntemini kullanmış, ikozahedron (yirmiyüzlü) yapının kuramsal analizini yapmış ve ikozahedron yapıdaki bağ yapısını incelemişlerdir (Longuet-Higgins ve Roberts, 1955). Daha sonraki yıllarda Decker ve arkadaşları bor kristalinin yapısının bor karbür kristaline çok benzediğini, sadece diyagonal yöndeki zincir yapısının bulunmadığını keşfetmişlerdir (McCarty ve ark., 1958; Decker ve Kasper, 1959)

Bor karbür rombohedral yapıda olup her bir köşesinde 12 bor atomundan oluşan ikozahedron ve $\langle 111 \rangle$ yönünde sıralanmış 3 karbon atomundan oluşan bir yapıya sahiptir (Lazzari ve ark., 1999; Vast ve ark., 2009). Yapı içerisindeki bor ve karbon atomlarının oranlarının değiştiğini gösteren bir çok çalışma mevcuttur. Bu yapısal farklılıkklar literatürde bir notasyon oluşturularak ifade edilmektedir. Rombohedral yapının köşelerinde bulunan ikozahedron 12 atomdan oluşur ve X_y ifadesi X atomundan y adet ikozahedron içinde bulunduğunu gösterir. İkozahedron içinde iki farklı (polar ve ekvatoral) atomik konum bulunur, bu durum 1955 yılında Longuent-Higgins çalışmasında belirtilmiştir. İkozahedrondaki altı atom polar diğer altı atomda ekvatoral konumda bulunur. Polar konumda bulunan atom diğer ikozahedronun polar konumu ile bağ yaparak yapının ikozahedron iskeletini meydana getirirler. Ekvatoral konumdaki atomlar birim hücrenin içerisindeki zincirin uçlarındaki atomlar ile bağ kurarlar. Bu iki farklı durum X^p veya X^e şeklinde gösterilir. Zincir yapısı ise XXX şeklinde ifade edilir (Şekil 2.1).

1959'da Silver ve arkadaşları nükleer manyetik rezonans yöntemi ile bor karbürün yapısını incelemiş, bor atomunun kristal simetrisi göz önünde bulun-



Şekil 2.1. Bor karbürün temel rombohedral yapısı ve bileşenleri.

durulduğunda birbirinin eşdeğeri olmayan 3 farklı konumda bulunduğunu tespit etmişlerdir. Bu farklı konumlar ikozahedron üzerindeki polar ve ekvatoral konumlar, ve rombohedral yapının köşegeni boyunca uzanan zincirin merkezi olup, son durum $B_{13}C_2$ yapısına tekabül etmektedir, yani C-B-C zincir yapısını ortaya koymaktadır (Silver ve Bray, 1959).

1966'da Alfred Lipp bor karbürün yapısal özelliklerini mevcut yayınlarla karşılaştırmalı olarak incelemiştir. Lipp bu çalışmasında bor karbürün nötron soğurma özelliği olduğunu ortaya koymuş, sertlik ve elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimini gözlemiştir (Lipp, 1966).

1971 yılında Ambarger bor karbür yapısının oluşumu üzerine yaptığı çalışmalarda %14 karbon içeren $B_{13}C_2$ yapısının termodinamik olarak kararlı olduğunu,

%20 karbon içeren yapıda $B_{13}C_2$ yapısı ve karbonun arayer kusuru olarak bulunduğunu, bu yapının daha az kararlı olduğunu, bu oranın üzerine çıkıldığında grafit yapıların oluştuğunu tespit etmiştir. Aynı yıl Hynes ^{11}B izotopu ile yapmış olduğu nükleer manyetik rezonans ölçümlerinde karbon zincirinin merkezindeki karbonun bor ile yer değiştirdiğini gözlemiştir (Amberger ve ark., 1971). 1975 yılında Yakel borca zengin bor karbür yapılarını *x*-ışınları ile incelemiş, rombohedral simetriye sahip olduklarını, örgü parametrelerinin %20 C oranına sahip yapılara göre daha büyük olduğunu ve yapının karbon zinciri yerine B_4 zinciri şeklinde yapıları bulundurduğunu ve bunun yapı içerisindeki karbon zincirinin dörtte birine eşit olduğunu belirtmiştir (Yakel, 1975).

1976 yılında Will Gourge *x*-ışını kırınım deneyleri ile bor karbür yapısını incelemiş C-B-C zincir yapısının varlığını, ikozahedron bor atomlarının bu zincir yapı ile bağ kurduğunu göstermiş ve yapı içerisindeki bağların geometrisini incelemiştir (Will ve Kossobutzki, 1976). Mevcut çalışmalardaki ikozahedron ve zincir yapılarının dışında karbon zinciri ve ekvator konumunda bulunan bor atomlarının oluşturduğu altıgen halka yapılarına dikkat çekmiş, bor karbürün yüksek sertlik ve kaynama noktası özelliğinin buradan kaynaklanabileceğini öne sürmüştür.

1979 yılında Bouchacourt ve Thevenot bor ve karbon karışımını elektron demetleri ile kaynaştırarak çeşitli karbon oranları içeren bor karbür bileşiğini elde etmişler, %8-%20 karbon oranları içeren yapıların homojen ve kararlı bir fazda bulunduğunu belirlemişlerdir. Aynı araştırmacıların yaptığı sertlik ve örgü parametreleri ölçümleri, %20 karbon içeren yapının en yüksek sertliğe sahip olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte kristal örgü parametrelerinin karbon oranı ile ters orantılı olduğunu bulmuşlardır (Bouchacourt ve Thevenot, 1979).

Bouchacourt'ın 1981 yılındaki çalışması bir önceki çalışmasının devamı niteliğinde olup, ölçümlenen numunelerin karbon oranı %0-%60 aralığına kadar

genişletilmiştir. %8 karbon içeren yapılarda α bor ve karbon içeren yapılar gözlenmiştir, bunun bor karbür kristalinin alt sınırı olduğunu ifade etmiştir. %20 karbon oranının üzerine çıkıldığında grafit yapılarının da olabileceğine değinilmiştir. %8-%20 aralığının bor karbür için homojen ve kararlı bir bölge olduğunu sonuçlarında belirtmektedir. Bouchacourt çalışmalarında bor ve karbonun bor karbür içerisindeki limitlerini belirtmiş, %9 karbon oranı borca zengin kabul edilirken, %14-%20 karbon içeren yapıların karbonca zengin olduğunu belirtmiştir (Bouchacourt ve Thevenot, 1981a). Bouchacourt'ın yine 1981 yılındaki diğer çalışmasında %8-%20 karbon oranlarındaki numunelerin yoğunluk, örgü parametreleri ve kızıl ötesi (IR) soğurma spektrumlarını incelemiştir (Bouchacourt ve Thevenot, 1981b). Bor karbür üzerine yapılan nükleer manyetik rezonans (NMR) çalışmaları da literatürde bulunmaktadır (Silver ve Bray, 1959; Hynes ve Alexander, 1971; Duncan, 1984; Harazono ve ark., 1996). Silver ve Hyness'in çalışmalarında zincirin merkezindeki karbon atomları ile bor atomlarının yer değiştirebileceği öngörülmüştür. Duncan ve Harazono ise çalışmalarında böyle bir yer değiştirmeyi işaret eden bir sonuç elde edemediklerini belirtmişlerdir. 1986 yılında yapılan *x*-ışını kırınım deneyleri sonucu $B_{11}C$ (Morosin ve ark., 1986), $B_{10}C_2$ (Allen, 1953) şeklinde yapıların varlığı rapor edilmiştir.

1988 yılında Tallant ve arkadaşları Raman spektrometresi çalışmaları sonucu %13 karbon oranına sahip örneklerde $B_{11}C$-CBC yapısı ve %13 karbon oranı altındaki numunelerde ise B_{12}-CBB yapılarının oluştuğu gözlemiştir (Tallant ve ark., 1988). 1990 yılında Thevenot'un makalesinde bor karbürün yapısal çeşitliliği ve fiziksel özellikleri mevcut yayınlarla birlikte geniş olarak ele almıştır (Thevenot, 1990). Aynı yıl Aselage %15-16 oranında karbon içeren numunelerde $B_{11}C$-CBC ve $B_{11}C$-CBB yapılarının bir arada bulunabileceğini öne sürmüştür (Aselage, Van Deusen, ve ark., 1990). 1991 yılında Herman Stein bor karbürün kızıl ötesi soğurma spektrumunu incelemiş, tüm homojen karbon oranları için spektrumda bir değişme

olmadığını rapor etmiştir. Stein elde ettiği sonuçlarda düşük karbon oranına sahip örneklerde CBC yapısının CBB yapısı ile yer değiştirdiğine dair bir çıkarımın yapılamayacağını vurgulamıştır (Stein ve ark., 1991).

1992 Aselage *x*-ışını kırınımı yöntemi ile %9-%20 karbon içeren numuneleri incelemiş, karbon konsantrasyonuna göre örgü parametrelerindeki değişimi belirlemiştir. Asalage karbon oranının örgü parametreleri ve hacim ile ters orantılı olduğunu rapor etmiştir (Aselage ve Tissot, 1992). 1992 Khulman bor karbürün kızıl ötesi soğurma spektrumunu incelemiş, elde ettiği sonuçlarda karbonca zengin kabul edilen bölgede %81 CBC ve %19 CBB yapılarının olduğunu, borca zengin olan örneklerde yapıda zincir içermeyen birim hücrelerin varlığını ileri sürmüştür, hatta %8 karbon oranına yakın değerlerde bu durumun %50 oranında olduğunu gözlemiştir (Kuhlmann ve ark., 1992).

1996 yılında Kwei ve Morosin tarafından nötron toz kırınımı (NPD, Nötron Powder Diffraction) yöntemi ile %10-13-16-20 karbon oranına sahip örnekler incelenmiş, numunelerdeki karbon zincirlerinin %25'inde boşluk kusur yapısına rastlandığı, C □ C ve CBB yapılarının varlığı rapor edilmiştir (Kwei ve Morosin, 1996). 1998 ve 2004 yıllarında $B_{11}C$-CBC yapısının varlığını rapor eden araştırmalar mevcuttur (Jiménez ve ark., 1998; Feng ve ark., 2004).

2010 yılında Werheit yaptığı kızılötesi spektrum analizlerinde de CBB/CBC oranının karbon konsantrasyonu ile değiştiğini öne sürmüştür (Werheit ve ark., 2010). Bor karbür %8-%20 karbon aralığına kadar geniş bir aralıkta bulunmaktadır. Bu çeşitlilik yapısal ve fiziksel özelliklerde değişimlere sebep olmaktadır..

Bor karbürün bu genişlikteki bileşim oranı, atomların konumları üzerinde bir belirsizliği de beraberinde getirmektedir ve literatürdeki çalışmalar bunu göstermektedir. Bor ve karbon atomlarının elektronik ve nükleer yapılarının benzerliği, kırınım deneyleri ile bu iki atomun tam olarak birbirinden ayırt edilememesine neden

olmaktadır (Domnich ve ark., 2011).

Bor karbürdeki bu çeşitliliği gösteren faz diyagramları literatürde etraflıca tartışılmıştır (Bouchacourt ve Thevenot, 1979; Ekbom ve Amundin, 1981; Beauvy, 1983). %18-%21,6 karbon aralığı karbonca zengin olarak kabul edilirken %21,6 karbon oranının üzerine çıkıldığında yapı içerisinde serbest halde grafit yapıları görülmüştür (Ploog, 1974; Cochran ve Stephenson, 1970). %25 karbon oranına sahip yapılar da rapor edilmiştir (Konovalikhin ve Ponomarev, 2009). Düşük karbon oranlarına sahip yapıların karbonun rombohedral bor kristali içerisindeki katı çözeltisi olarak düşünülmektedir (Domnich ve ark., 2011).

Literatürdeki ilk çalışmalar bor karbürün kristal simetrisi ve örgü parametreleri üzerinedir. Daha sonraki çalışmalarda bu yapının stokiyometrik oranlara göre değişim gösterdiği görülmüştür. Borca zengin durumlarda B_4, B_4C_2 şeklinde halka yapıları, C-C-C ve C-B-B, zincir yapılarının varlığı literatürdeki çalışmalarda mevcuttur (Thevenot, 1990).

Bor karbür üzerine yapılan çalışmaların sonuçları karşılaştırılmalı olarak incelendiğinde bor karbürdeki atomların tam konumları günümüze kadar kesin olarak tespit edilememiştir, bu durum yapı içerisindeki atomların oranlarına göre çeşitlilik göstermektedir. Bor karbürün B_{12}, $B_{11}C_2$, $B_{10}C_2$,B_9C_3 ikozahedronlari ve CCC, CBC, CCB, CBB, BCB, BBB zincir yapıları bunların yanısıra lineer olmayan boron yapıları gibi yapıların olabileceği öne sürülmüştür (Domnich ve ark., 2011).

Literatürde bor karbürün yapısal özellikleri hakkında deneysel olduğu kadar kuramsal çalışmalar da mevcuttur. Vast 2009 yılında ilk prensipler (ab-initio) yöntemi ile yapmış olduğu çalışmada bor karbürün $B_{11}C^p$-CBC formunda olduğunu göstermiştir. Bu yapının diğerlerine göre enerji açısından daha kararlı olduğunu öne sürmüştür. Vast sonuçlarının NMR çalışmalarıyla karşılaştırıldığında yapı içerisinde çoğunlukla $B_{11}C_4^p$-CBC ve nispeten çok az oranda $B_{10}C_2$ yapılarının bulunabilece-

ğini öne sürmektedir (Vast ve ark., 2009).

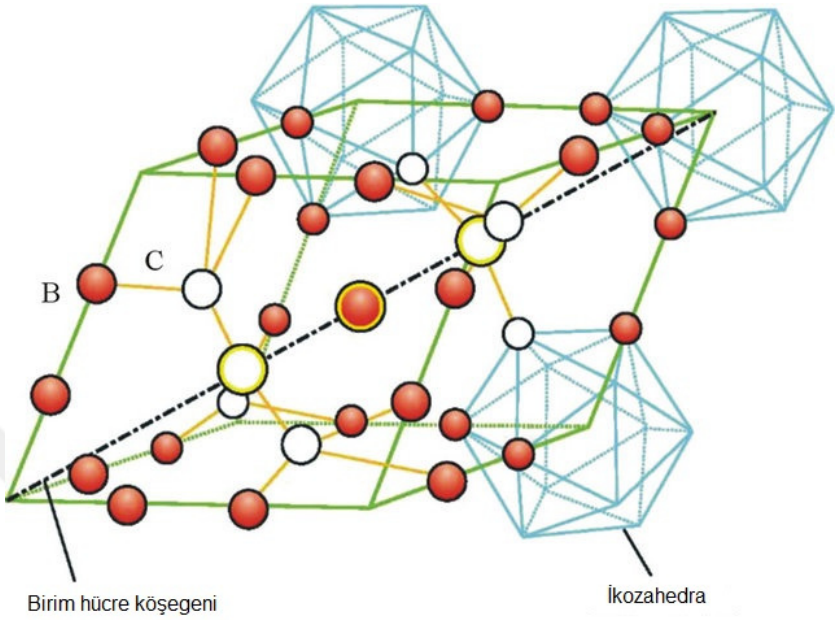
David Emin 1988 yılında yapmış olduğu çalışmasında stokiyometrik oranların fonksiyonu olarak serbest enerjileri hesaplamıştır. Emin, entropi ve enerji açısından bor ve karbon atomlarını yer değiştirmesinin olası olduğunu, karbon oranının düştüğünde CBB zincirinin CBC zincirlerinin yerini alması gerektiğini belirtmiştir (Emin, 1988). Bylander 1990'da ilk prensipler (ab-initio) yöntemlerle yaptıgı hesaplamalarda $B_{11}C$-CBC yapısının B_{12}-CCC yapısına göre daha düşük enerjiye sahip olduğu sonucuna varmıştır (Bylander ve ark., 1990).

Yukarıda verilen geniş literatür özetinde de görüldüğü gibi bor karbürün kristal yapısı üzerinde bir konsensüs oluşmuş değildir. Buna rağmen bazı yapıların diğerlerine göre daha kararlı olduğu ve enerji minimizasyonu açısından bazı yapıların daha tercih edilir olabileceği ortadadır. Anlaşıldığı üzere bor karbür içindeki karbon ve bor oranlarına, barındırdığı boşluklara, başka katkı malzemelerine ve üretim şartlarına bağlı olmak üzere çok çeşitli kristal yapılara sahip olabilmekte ve dış etkilerle bu yapısını de˘gi¸stirebilmektedir. Bu tez çalı¸smasında bor karbürün en kararlı olması beklenen $B_{11}C$-CBC yapıları incelenmi¸stir.

2.2. Şok Dalgası Çalışmaları

17. yy'da klasik mekaniğin gelişmesiyle şok dalgaları fiziğinin temelleri atılmış, 19. yy'da kuramsal alt yapısı oluşturularak yeni bir çalışma alanı haline gelmiştir. Elwin Bruno Christoffel, Pierre Henri Hugoniot, Pierre Duhem, Jacques Hadamard, Émile Jouguet bu alandaki kuramsal temelleri kuran araştırmacılardır. Aynı yüzyılda Maxwell elastiklik üzerine yaptığı çalışmalarla şok dalgalarının analizine katkı sağlamıştır.

Akışkan ortamdaki şok dalgaları üzerine çalışmalar 1800'lerin sonuna doğru hız kazansa da yoğun madde ortamında incelenmesi zaman ve boyut olarak çok dar bir aralıkta olduğundan 2. Dünya savaşı sonrasına kadar dönemin teknik yeter-



Şekil 2.2. Bor karbürün temel rombohedral yapısı.

sizliklerinden dolayı çok fazla gelişme sağlanamamıştır. Bu alanın balistik uygulamalarında sağladığı avantajlardan dolayı 2. Dünya savaşı sırasında ve sonrasında popüler hale gelmiştir. Savaş döneminde yapılan araştırmalar daha sonraki yıllarda literatüre girmiştir (Morris, 1991).

Yoğun madde ortamında şok dalgaları üzerine yapılan ilk çalışma Donald C. Pack tarafından 1948'de yapılmıştır (Pack ve ark., 1948). 1950-1960 yılları arasında Los Alamos Ulusal Laboratuvarında yeni yöntemler geliştirilmiş ve pek çok malzemenin dinamik yük altındaki davranışı incelenmiştir (Goranson ve ark., 1955; Minshall, 1955; Bancroft ve ark., 1956; Walsh ve ark., 1957; Rice ve ark., 1958). Batıdaki bu çalışmalara paralel olarak o zamanki Sovyetler Birliğinde aynı dönemlerde yoğun çalışmalar yapılmış fakat savaş ortamının bir sonucu olarak bu

çalışmalar ancak daha sonra literatüre geçmiştir (Tsukerman ve ark., 1991; Khariton ve ark., 1996; Altshuler ve ark., 1958; Altshuler, 1965; Altshuler ve ark., 1999). Malzemelerin şok altındaki davranışlarının araştırılması günümüze kadar yoğun bir şekilde çalışılan bir alan olmuştur.

Bor karbürün şok altındaki davranışlarını inceleyen deneysel pek çok çalışma literatürde mevcuttur. İlk çalışma Wilkins tarafından 1968 yılında yapılmıştır. Wilkins bor karbür için Hugoniot elastik limit değerini 15 GPa civarında olduğunu rapor etmiştir. Gust ve Royce 1971 yılında yaptıkları çalışmada Wilkins sonuçlarına yakın değerler elde etmişlerdir (Gust ve Royce, 1971). McQueen 1970 yılında farklı oranlarda gözenek içeren ve içermeyen bor karbür örnekleri üzerinde şok etkisini incelemiştir (McQueen ve ark., 1970). 1980 yılında Marsh Mcqueen'nin önceki sonuçları genişleterek 1980 yılında bor karbür dahil olmak üzere pekçok malzemenin Hugoniot verilerini yayınlamıştır (Marsh, 1980). 1994-2015 yılları arasında Grady'nin bor karbür üzerinde kapsamlı çalışmaları mevcuttur ((Grady, 1994; Grady, 2015). 2003 yılında Chen bor karbür üzerindeki çalışmalarında 850 m/s ve üzeri hızlarda numunede parçalanmalar meydana geldiğini aynı zamanda local olarak amorf band yapılarını oluştuğunu gözlemiştir (Chen ve ark., 2003). 2004 yılında Vogler yaptığı şok sıkıştırma deneylerinde şok hızı, Hugoniot eğrisi değerlerini yayınlamıştır. Vogler çalışmasında bor karbürün HEL sonrası faz değişimine uğradığına dair bulgular elde etmiştir (Vogler ve ark., 2004). 2006 yılında Zhang çalışmalarında Voglerin sonuçlarına yakın değerler elde etmiştir (Zhang ve ark., 2006). 2008 yılında Holmquist farklı kalınlıklardaki bor karbür numuneleri üzerinde çarpışma deneyleri gerçekleştirmiştir. Holmquist kalınlığın bor karbürün çarpmalara karşı tepkisinde farklılıklara yol açtığını çalışmasında ifade etmiştir (Holmquist ve Johnson, 2006). 2016 yılın Zhao lazer ışınlarıyla bor karbür üzerinde şok etkisi oluşturarak yapısal değişiklikleri incelemiştir. Zhao (2016) çalışmasında Chen'nin

(2003) bulduğuna benzer amorf band yapıları gözlemiştir (Zhao ve ark., 2016). Chen (2003) ve Zhao (2016) aynı zamanda bu amorf bölgeler boyunca kristal düzlemlerde burulmaların meydana geldiğini çalışmalarında ifade etmişlerdir. 2020 yılında De Vries bor karbür için şok simülasyonu yaparak bor karbüre ait termodinamik değerleri sayısal olarak ortaya koymuştur. De Vries bor karbürün amorflaşmasına şok etkisinden dolayı oluşan ani sıcaklığın sebep olduğunu çalışmasında ifade etmiştir (DeVries ve ark., 2020). Literatürde bor karbürün mekanik davranışını inceleyen deneysel ve sayısal pek çok çalı¸sma mevcuttur.

2.3. Simülasyon Çalışmaları

Fiziksel süreçlerin bilgisayar ortamında modellenmesi 1930-1940'lı yıllarda özellikle nükleer enerji ve silahların yoğun olarak çalışıldığı bir dönemde, nötronların madde ile etkileşiminin stokastik olarak modellenmesi ile başlar. 2. Dünya savaşında bilgisayar teknolojisinin ilerlemesiyle moleküler dinamik alanında gelişmeler ortaya çıkmıştır. 1950'lerde Berni Alder ve Tom Wainright moleküler dinamiğin öncüleri olan araştırmacılardır. 2. Dünya savaşı döneminde nükleer silahlar üzerine yapılan çalışmalar araştırmacıları malzemelerin yüksek basınç ve sıcaklık altındaki davranışlarını incelemeye sevk etmiştir. Bu amaç doğrultusunda Nick Metropolis ve Edward Teller Monte-Carlo yöntemini geliştirmişlerdir. Şok dalgasını modelleyen ilk simülasyon George Vineyard tarafından 1960 yılında yapılmıştır (Gibson ve ark, 1960). Tsai ve Beckett 1966 yılında düzlemsel elastik sıkışma dalgalarını bir boyutlu olarak modellemişlerdir (Tsai ve Beckett, 1966). Lennard-Jones potansiyeli kullanılarak 3-boyutlu bir şok dalgası simülasyonu ilk kez 1972'de Paskin ve Dienes tarafından yapılmıştır (Paskin ve Dienes, 1972). Yıllar içerisinde pek çok şok simülasyon çalışmaları literatürde yer almıştır.

3. TEORİK ALTYAPI

3.1. Hesaplamalı Fizik

1930'ların başında kuantum mekaniğinin formülasyonunun tamamlanmasından sonra kuantum mekaniği ile çok parçacıklı sistemlerin nasıl çözüleceği önemli bir sorun olmuş ve hala öyledir. Kuantum mekaniği ve klasik mekanikte analitik olarak çözülebilen sadece iki cisim problemi vardır. Etkileşen sistemler için üç ve daha fazla cisimden oluşan sistemler için analitik çözüm yoktur. Kuantum mekaniğinde tam olarak çözülebilen sistem, bir elektron ve bir protondan oluşan hidrojen atomudur.

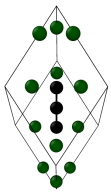
Analitik olarak takip edilmesi güç veya imkansız olan problemlerin çözümünde bilgisayarların kullanılmasını ikinci dünya savaşı yıllarına dayandırmak yanlış olmaz. Bilgisayarların etkin olarak kullanıldığı uygulamalardan biri 1940'lardan sonra Manhattan Projesi olarak bilinen atom bombasının yapımındadır. Bu projede nötron saçılma açılarının hesaplanması için Monte Carlo yöntemi kullanıldığı bilinmektedir. 1950'lerin ortalarından sonra katıhal diyot ve transistörün keşfinden sonra bilgisayarların hesaplama kapasitesi artmış, buna bağlı olarak bilimsel çalışmalarda kullanım yoğunluğu da artmıştır. Bu yıllarda yapılan önemli simülasyonlardan biri Fermi, Ulam ve Pasta tarafından etkileşen bir boyutlu, uçları sabit 32 parçacıktan oluşan ve yay kuvvetleri ile etkileşen bir sistem için ergodik teorinin ne kadar sağlandığının test edilmesidir (Fermi ve ark., 1955). Simülasyon Los Alamos Ulusal Laboratuvarında (LANL) bulunan o zamanın en gelişmiş bilgisayarı MANIAC'ta 1955 yılında yapılmıştır. Yine 1950'lerde Monte Carlo yöntemi ve dengede bulunan termodinamik sistemlerinin özelliklerini araştırmak üzere Metropolis algoritması geliştirilmiştir (Metropolis ve Ulam, 1949; Metropolis, Rosenbluth, ve ark., 1953). 1960'lardan sonra detaylarını aşağıda bulacağınız gibi çok parçacıklı kuantum mekaniksel sistemlerin özel-

liklerini araştırmak üzere Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ortaya atılmış ve günümüze kadar çok başarılı şekilde birçok farklı sisteme uygulanmıştır (Hohenberg ve Kohn, 1964; Kohn ve Sham, 1965). Bu yöntem 1998 yılında Kimya dalında nobel ödülüne layık görülmüştür ve nobel ödülü alan ilk yazılım olarak tarihe geçmiştir (https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/summary/).

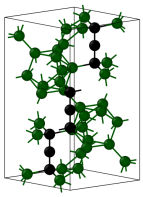
3.2. Bor Karbür Kristali

Bor karbür sahip olduğu sertlik, yoğunluk (Thevenot, 1990), yüksek erime noktası (Suri ve ark., 2010), nötron soğurma kapasitesi (Lipp, 1966) gibi özelliklerinden dolayı, nükleer santrallerde nötron kalkanı olarak ve balistik uygulamalarda örneğin zırh olarak kullanılabilen bir malzemedir. Sahip olduğu sertlik metal işleme, aşındırma, su jetli kesme (Schwetz ve ark., 1995) gibi alanlarda kullanılmasını sağlar. Roket yakıt katkı malzemesi olarak kullanılması üzerine literatürde çalışmalar vardır (Natan ve Netzer, 1996). Sahip olduğu bu özelliklerden dolayı malzeme üzerine literatürde pek çok çalışma mevcuttur.

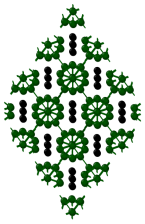
Bor karbürün malzeme olarak en dikkat çekici özelliği sahip olduğu simetridir. Bor karbür kristal yapısı rombohedral simetriye sahiptir, rombohedralin cisim köşegeni boyunca uzanan 3 atomlu zincir yapısı ve her rombohedralin her köşesinde 3 ve 1'li örgü noktaları bulunmaktadır. Rombohedralin uzayda tekrarlanmasıyla, 12 atomlu, yirmiyüzlü yapılar elde edilmektir. Bu yirmi yüzlü yapılar birbirlerine polar uçlarından bağlıdır, yirmi yüzlünün ekvatoral uçları ise rombohedralin cisim köşegeni boyunca uzanan 3 atomlu zincirli yapının uçlarına bağlıdır. Toplamda birim hücre 15 atom içermektedir. Bu rombohedral hücrenin uzayda belirli yönlerde ötelenmesiyle 45 atomlu hekzagonal hücre elde edilir (Şekil 3.1). Bor karbürün bazı fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.



(a) Rombohedral hücre.



(b) Hekzagonal hücre.



(c) 3x3x3 Süper hücre.

Şekil 3.1. bor karbür örgü yapısı (yeşil: Bor atomu, siyah: Karbon atomu)

Çizelge 3.1. Bor karbürün fiziksel özellikleri.

Özellikler	Minimum	Maksimum	Birim
Atomik Hacim	0,0043	0,0045	m^3/kmol
Yoğunluk	2,52	2,55	g/cm^3
Kaynama Noktası	2645	2780	K
Öz ısı	840	1288	J/kg·K
Termal İletkenlik	17	42	W/mK
Direnç	1×10^5	1×10^8	ohm·m

3.3. Çok Cisim Problemi

Çok cisim problemi, birbirleriyle etkileşen çok sayıda parçacıktan oluşan mikroskobik sistemlere verilen genel isimdir. Bir katıda birbirleri ile etkileşen atom çekirdekleri ve elektronların varlığı onun birçok cisim problemi olduğunu gösterir. Atomların ve elektronların elektrostatik kuvvetlerle etkileşimleri yanında kuantum mekaniksel olgular da dikkate alındığında bir katının oluşması anlaşılabilir hale gelir. Örneğin iki atomun etkileşimi Coulomb kuvveti ile açıklanırken, atomların birbirlerine daha fazla yaklaşmalarını engelleyen itici kuvvetlerin oluşmasını Pauli'nin dışarlama ilkesi ile açıklayabiliriz. Bu etkileşimler sonucunda atomların konumları kristalin toplam enerjisini var olan koşullar altında (basınç, sıcaklık, dış alan vs.) minimum yapacak bir dizilime ulaşırlar, bu şekilde kristal yapıları oluşur. Atom ve

elektronların konumları kristalin elektronik, optik ve mekanik özelliklerini belirler. Bundan dolayı malzemeyi meydana getiren bu parçacıkların enerjilerinin ve kuantum durumlarının bilinmesi katıhal fiziğinde önemli bir yer teşkil etmektedir. Burada bahsedilen çok cisimli sistemin durumunu incelememiz için Schrödinger denklemini çözmemiz gerekir:

$$H\Psi(r_1, r_2, \ldots R_1, R_2, \ldots) = E\Psi(r_1, r_2, \ldots R_1, R_2, \ldots) \tag{3.1}$$

Denklem (3.1)'de Ψ sistemin dalga fonksiyonunu, r_i elektronların konumlarını, R_j çekirdeklerin konumlarını, H sistemin hamiltonyenini simgeler. M tane çekirdek ve N tane elektrondan oluşan sistemin hamiltonyeni

$$\begin{aligned} H &= -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2 {\nabla_i}^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{I=1}^{M} \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \\ &\quad - \sum_{I=1}^{M} \frac{\hbar^2 {\nabla_I}^2}{2m_I} + \frac{1}{2}\sum_{I=1}^{M}\sum_{J=1}^{M} \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{Z_I Z_J 2e^2}{|R_I - R_J|} \end{aligned} \tag{3.2}$$

şeklinde yazılabilir. Burada birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim elektron-iyon etkileşimlerini, üçüncü terim elektron-elektron etkileşimlerini, dördüncü terim iyonların kinetik enerjisini ve sonuncu terim iyon-iyon etkileşimlerini temsi etmektedir. Bir katının 1 cm^3'lük hacmi içinde yaklaşık olarak 10^{22-23} tane atom bulunur. Bu kadar çok sayıda parçacık için Denklem (3.2)'nin çözülmesi en gelişmiş bilgisayarlar kullanılsa bile imkânsızdır. Bu nedenle bu tip denklemlerin çözülmesi ancak bazı yaklaşık metotlar çerçevesinde gelişmiş bilgisayarların hesaplama güçleri kullanılarak yapılabilir. Her ne kadar kuantum mekaniği hesaplamalarında bir takım yaklaşımlar yapılsa dahi makro bir sistemi kuantum mekaniği

ile modellemenin ihtiyacı olan işlem gücü henüz mevcut değildir. Bu sebepten ötürü atomların birbirleriyle etkileşimleri klasik denklemlerle ifade edilmeye çalışılmıştır. Bu sayede milyonlarca atomdan oluşan bir sistemin simülasyonunu yapmak mümkün olmaktadır fakat bu kolaylık beraberinde malzemenin optik ve elektronik özellikler belirlenmesinden vazgeçmeyi beraberinde getirir çünkü bu özellikler elektron-elektron, elektron-çekirdek etkileşimlerinin bir sonucudur. Atomlar arası etkileşimlerin klasik olarak ele alınmasına Moleküler Mekanik denir. Moleküler mekaniğin kuramsal altyapısına tezin bu bölümünde kapsamlı bir ¸sekilde yer verilmi¸stir.

3.4. Kuantum Mekanigi

3.4.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Max Born ve J. Robert Oppenheimer, çekirdek ve elektron arasındaki kütle farkından yola çıkarak 1927 yılında bir yaklaşımda bulundular (Born ve Oppenheimer, 1927). Bu yaklaşıma göre çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesine kıyasla çok büyük olduğundan, çekirdekler elektronlara göre daha yavaş hareket etmektedirler. Elektronların referans sisteminden bakıldığında çekirdekler duruyormuş gibi görünür çünkü çekirdeklerin diziliminde meydana gelen bir değişimde, elektronlar eş zamanlı olarak yeni dizilimin oluşturduğu potansiyele göre durumlarını değiştirecektir. Bu değişim eş zamanlı olduğundan, çekirdeklerin durağan oldukları yaklaşımı yapılabilir. Bu yaklaşım sonucunda denklem (3.1)'de birer değişken olan atomların konum vektörleri artık denklemde bir parametre olarak kalır. Bu ayrıma dikkat edilerek sistemin dalga fonksiyonu yeniden yazılırsa

$$\Psi(r_1, r_2, \ldots R_1, R_2, \ldots) = \psi(r_1, r_2, \ldots; R_1, R_2, \ldots)\chi(R_1, R_2, \ldots) \tag{3.3}$$

elde edilir. Burada ψ elektronların, χ ise iyonların dalga fonksiyonlarını temsil eder. Denklem (3.3)'de elektronların konumları çekirdeklerin konumlarına parametrik

olarak bağlıdır. Bu yaklaşımın sonucunda sistemin hamiltonyeni şu şekilde yazılabilir:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} + V_N \tag{3.4}$$

V_N sabit çekirdek diziliminin oluşturduğu potansiyel enerjisini, V_{ee} elektronlar arası Coulomb etkileşim potansiyel enerjisini, V_{eN} elektron-iyon etkileşim potansiyel enerjisini ve T_e elektronların kinetik enerjilerini temsil etmektedir. Çekirdekler durağan kabul edildiğinden V_N artık sabit bir terim olup hamiltonyende atomların kinetik enerjisini temsil eden terim bulunmamaktadır. Başlangıçtaki problem bu durumda sadece elektronların çok cisim problemine dönüşür ve her farklı çekirdek dizilimi için farklı bir hamiltonyen elde edilir fakat bu problemin bile çözülmesi hâla çok zordur.

3.4.2. Hartree Yaklaşımı

1928 yılında D.R. Hartree çok elektronlu problemleri çözmek için bir yaklaşımda bulundu (Hartree, 1928). Hartree, sistemin dalga fonksiyonunu sistemdeki her bir elektronun dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazmıştır. Ayrıca her bir elektron, geriye kalan tüm elektronların oluşturduğu ortalama bir potansiyel içinde hareket eder. Sistemin dalga fonksiyonu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak

$$\Psi(r_1, r_2, \ldots, r_n) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\ldots\phi_n(r_n) \tag{3.5}$$

şeklinde yazılır. Her bir elektronun dalga fonksiyonu $\phi_i(r_i)$ ile temsil edilir. Sistemin taban durum enerjisi E_0, herhangi bir Ψ dalga fonksiyonuna karşılık gelen enerjiden küçük olacağı için

$$\frac{<\Psi|H|\Psi>}{<\Psi|\Psi>} \geq E_0 \tag{3.6}$$

eşitsizliği yazılabilir. Denklem (3.5)'in varyasyonu alınarak Hartree denklemi elde edilir. Atomik birimler ($\hbar = m_e = e = 4\pi\varepsilon_0 = 1$) kullanılırsa Hartree denklemi

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \sum_{j \neq i} \int \phi_j^*(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \phi_j(r_j) dr_j \right] \phi_i(r_i) = \varepsilon \phi_i(r_i) \tag{3.7}$$

olur. Denklem (3.7)'de köşeli parantez içindeki birinci terim bir elektronun kinetik enerjisini, ikinci terim bir elektronun bütün iyonlar ile etkileşim potansiyel enerjisini ve son terim bir elektronun geriye kalan bütün elektronların oluşturduğu yük bulutu ile etkileşimi sonucu sahip olduğu potansiyel enerjiyi temsil etmektedir.

Hartree yaklaşımında her bir elektron diğerlerinden bağımsız olarak ele alınır ama potansiyel hesaplanırken geriye kalan tüm elektronların dalga fonksiyonları üzerinden integral alınır. Bu şekilde Hartree yaklaşımı, karmaşık çok parçacık problemini bir ortalama alan yaklaşımına dönüştürür. Böylelikle çok parçacıklı sistemimiz artık tek parçacıklı bir sistemdir ve sistemin toplam enerjisi tüm parçacıkların enerjilerinin toplamı şeklinde ifade edilebilir.

Hartree denklemi öz-uyumlu olarak yineleme (iteratif) yöntemlerle çözülebilir. Bunun için önce bütün parçacıklar için keyfi bir dalga fonksiyonları kümesi oluşturulur. Bu dalga fonksiyonları kullanılarak, Hartree denkleminden her parçacık için yeni bir dalga fonksiyonu bulunur. Oluşan yeni dalga fonksiyonları kümesi ile yeni bir döngü başlatılır. Çözümü elde etmek için bu işleme, iki ardışık döngüde elde edilen enerjiler karşılaştırılır, aradaki fark daha önce belirlenmiş bir hata payından küçük olana kadar işleme devam edilir.

3.4.3. Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree yaklaşımı çok parçacıklı elektron sistemini çözmede başarılı olsada Hartree'nin göz önünde bulundurmadığı durumlar vardır. Elektronlar fermiyondur ve sistemin dalga fonksiyonu antisimetrik olmak zorundadır, yani dalga fonksiyonun herhangi iki değişkeni yer değiştiğinde dalga fonksiyonu işaret değiştirmelidir:

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \ldots, r_j, \ldots, r_k, \ldots, r_n) = -\Psi(r_1, r_2, r_3, \ldots, r_k, \ldots, r_j, \ldots, r_n) \tag{3.8}$$

Sistemin dalga fonksiyonun antisimetrik olma özelliğini Hartree yaklaşımına eklememiz için, sistemin dalga fonksiyonunu, dalga fonksiyonlarının birbirleri ile çarpımı yerine Slater determinantını kullanarak yazmamız gerekir. Slater determinantı ile elde edilen dalga fonksiyonu antisimetrik olma özelliğini sağlar.

$$\Psi(r_1, r_2, \ldots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \ldots & \phi_n(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \ldots & \phi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(r_n) & \phi_2(r_n) & \ldots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix} \tag{3.9}$$

Sistemin yeni dalga fonksiyonu denklem (3.2)'de yerine yazılıp varyasyonu alınırsa Hartree-Fock denklemi elde edilir:

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} r + \sum_j \int \phi_j^*(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \phi_j(r_j) dr_j \right] \phi_i(r_i)$$

$$- \sum_j \left[\int \phi_j^*(r_j) \frac{1}{r_i - r_j} \phi_i(r_j) dr_j \right] \phi_j(r_i) = \varepsilon \phi_i(r_i) \qquad (3.10)$$

Hartree-Fock denkleminde, Hartree denkleminden farklı olarak bulunan ikinci köşeli parantez içindeki terim değiş-tokuş potansiyeli olarak adlandırılır.

3.4.4. Korelasyon Enerjisi

Hartree-Fock yaklaşımı ile hesaplanan enerji ile sistemin gerçek enerjisi arasındaki fark Korelasyon Enerjisi olarak adlandırılır. Korelasyon enerjisini hesaplamada kullanılan pek çok yöntem vardır. Bunlardan bazıları Moller-Plesset (MP) pertürbasyon teorisi, etkileşim konfigürasyonu, Kuantum Monte Carlo Yöntemidir (QMC). Bu yöntemlerle küçük sistemler için bile hesap yapılması oldukça zordur. Diğer yandan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) diğer yöntemlere göre oldukça kullanışlıdır ve günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

3.4.5. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

3.4.5.1. Hohenberg-Kohn Teoremleri

DFT'nin temelleri Hohenberg-Kohn Teoremleri ile atılmıştır ve yıllar içerisinde birçok yeni kavram teoriye eklenmiştir (Hohenberg ve Kohn, 1964). Hohenberg-Kohn Teoremlerinden birincisi Hartree-Fock yaklaşımındaki sistemin dalga fonksiyonu yerine sistemin elektron yoğunluğunun kullanılması ile ilgilidir. Sistemin elektron yoğunluğu,

$$n(r) = \langle \Psi(r_1, r_2, \ldots, r_n) | \Psi(r_1, r_2, \ldots, r_n) \rangle \tag{3.11}$$

şeklinde yazılabilir. Schrödinger denklemi de artık elektron yoğunluğuna bağlı hale gelmiştir. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'nin ismi buradan gelmektedir. İkinci teorem ise varyasyon analizine dayanmaktadır.

Hohenberg-Kohn Teoremi aşağıda verilen iki teoriden oluşmaktadır ((Hohenberg ve Kohn, 1964; Kohn ve Sham, 1965)).

Teorem 3.1 Bir $V_{ext}(\mathbf{r})$ dış potansiyeli altında etkileşen parçacıklardan oluşan herhangi bir sistem için, $V_{ext}(\mathbf{r})$ potansiyeli, bir sabit haricinde, tam olarak sistemin taban durum elektron yoğunluğu $n_0(\mathbf{r})$ tarafından belirlenir.

Bu ifade bize sistemin gerçek taban durum yoğunluğu bilindiğinde sistemin bütün özelliklerinin elde edilebileceğini söylemektedir. Fakat taban durum yoğunluğunun nasıl bulunabileceğini ifade etmez. Varyasyon prensibine dayalı ikinci teorem bu konu hakkında bize bilgi verir.

Teorem 3.2 Herhangi bir $V_{ext}(\mathbf{r})$ potansiyeli için geçerli olmak üzere, E[n] enerjisi için $n(\mathbf{r})$ yoğunluğu cinsinden evrensel bir fonksiyonel tanımlanabilir. Sistemin gerçek taban durum enerjisi bu fonksiyonelin global minimumudur ve bu fonksiyoneli minimize eden yoğunluk, sistemin gerçek taban durum yoğunluğu $n_0(\mathbf{r})$'dir. Bu fonksiyonel

$$E_{HK} = T_e[n] + E_{ee}[n] + \int V_{ext}(r) n(r) dr \tag{3.12}$$

şeklinde yazılabilir. E_{HK} sistemin toplam enerji fonksiyoneli, T_e elektronların kinetik enerjisi, E_{ee} elektron-elektron etkileşiminden kaynaklanan enerji, son terim

ise elektron-çekirdek etkileşiminden kaynaklanan enerjidir. Çekirdek-çekirdek etkileşimi yoğunluğun bir fonksiyonu olmadığından bu fonksiyonelde yer almaz, ilk Hohenberg-Kohn teoremi dejenere taban durumlarını içermez ve ancak 0 K sıcaklıkta yapılan çalışmalara izin verir.

3.4.5.2. Kohn-Sham Denklemleri

Hohenberg-Kohn Teoremleri, elektron yoğunluğunu kullanarak sistemin özelliklerinin belirlenebileceğini göstermişlerdir fakat yoğunluğun nasıl belirleneceği hakkında bir bilgi vermezler (**kohn1965self**). Kohn ve Sham yaklaşımı, birbirleriyle etkileşen gerçek sistemi, birbirleriyle etkileşmeyen yardımcı bir sistem yardımı ile hesaplamayı önerir. Kohn-Sham kabulüne göre, gerçek sistemin taban durum yoğunluğu etkileşmeyen yardımcı bir sistemin taban durum yoğunluğu ile ifade edilebilir. Bu ispatlanmamış bir kabuldür.

Denklem (3.12)'de verilen Hohenberg-Kohn denkleminde aşağıdaki fonksiyonel tanımını yapalım:

$$F[n(r)] = T_e[n] + E_{ee}[n]$$

(3.12) Denklemi Lagrange çarpanı elektron sayısı (N) ile sınırlandırılarak yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak yeniden yazılıp varyasyonu alındığında

$$\delta[T_e[n] + E_{ee}[n] + \int V_{ext}(r)n(r)dr - \mu(\int n(r)dr - N) = 0 \qquad (3.13)$$

elde edilir. Burada μ belirsiz Lagrange çarpanıdır. Elektron yoğunluğuna göre

varyasyon alınırsa belirsiz Lagrange çarpanı için

$$\mu = \frac{\delta F[n(r)]}{\delta n(r)} + V_{ext}(r) \tag{3.14}$$

ifadesi bulunur. Kohn-Sham formalizminde $F[n(r)]$ fonksiyoneli üç parçaya ayrılır:

$$F[n(r)] = T_e[n(r)] + \frac{1}{2}\int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[n(r)] \tag{3.15}$$

T_e etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim klasik elektrostatik enerjiyi, $E_{xc}[n(r)]$ değiş tokuş-korelasyon enerjisini temsil eder. Bu son terim gerçek sistem ile yardımcı sistem arasındaki kinetik enerji farkını ve klasik olmayan elektron-elektron etkileşimini içerir. $V_{ext}(r)$ ise her iki sistem için aynı kalır.

Denklem (3.15), (3.14)'te kullanılırsa

$$\mu = \frac{\delta T_e[n(r)]}{\delta n(r)} + V_{ks}(r) \tag{3.16}$$

elde edilir. Buradaki $V_{ks}(r)$ Kohn-Sham potansiyelidir ve

$$V_{ks}(r) = \frac{\delta T_e[n(r)]}{\delta n(r)} + V_{ks}(r) = \int dr \frac{n(r)}{|r-r'|} + V_{xc}(r) + V_{ext}(r) \tag{3.17}$$

şeklinde tanımlı olduğu açıktır. Değiş tokuş-korelasyon enerjisi

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \tag{3.18}$$

ile verilir. Denklem (3.17), $V_{ks}(r)$ potansiyeli altında bulunan etkileşmeyen bir sistem için elde edilen denklem ile aynıdır ve bundan dolayı $V_{ks}(r)$ kullanılarak yardımcı etkileşmeyen sistem için bir hamiltonyen denklemi yazılabilir. Hamiltonyen yeniden

yazılırsa

$$H = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ks}(r) \tag{3.19}$$

elde edilir. Hamiltonyenin dalga fonksiyonlarına göre varyasyonu alınırsa Kohm-Sham denklemini elde ederiz:

$$\left\{ -\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{ks}(r_i) \right\} \phi_i(r_i) = \varepsilon_i \phi_i(r_i) \tag{3.20}$$

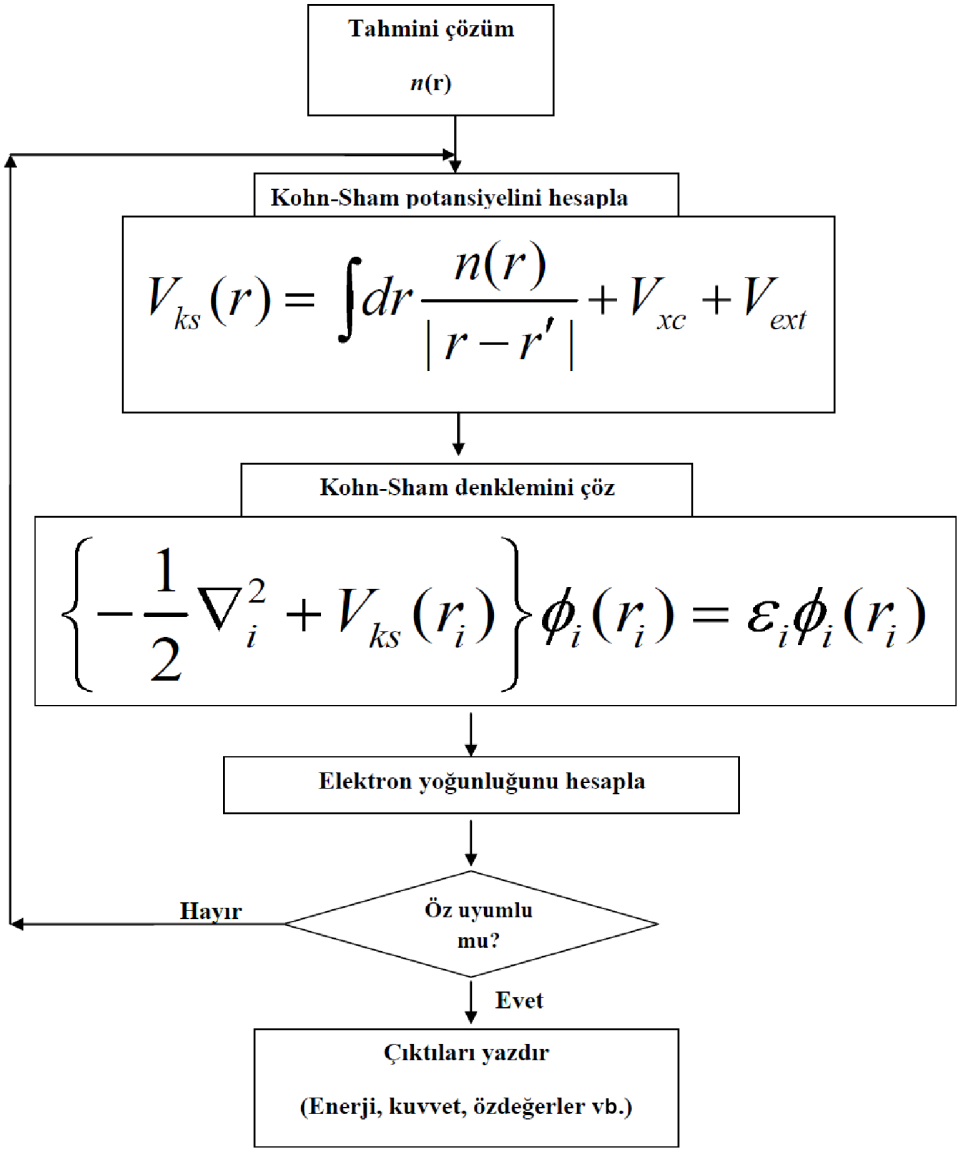
Denklem (3.20)'deki $\phi(r)$, Kohn-Sham dalga fonksiyonları veya orbitalleri olarak adlandırılır. $V_{xc}(r)$ fonksiyoneli biliniyor ise Kohn-Sham denklemi öz uyumlu olarak çözülebilir. Her bir elektronun enerjisi toplanarak sistemin toplam enerjisi hesaplanır, toplam enerji, sistemin dengedeki atomik yapısı, elektronik band yapısı, durum yoğunluğu ve fonon dağılım eğrileri gibi özelliklerini hesaplamamızı sağlar. Yardımcı etkileşmeyen parçacık sisteminin yoğunluğu ise,

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i(r)|^2 \tag{3.21}$$

şeklinde ifade edilir.

3.4.5.3. Değiş Tokuş-Korelasyon Enerjisi

Kohn-Sham denkleminin çözülebilmesi için $V_{xc}(r)$'nin bilinmesi gerekir. Değiş tokuş-korelasyon enerjisini belirlemek için bazı yaklaşımlarda bulunulmuştur, bunlardan ikisi yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımıdır (GGA). Bu tez çalışmamızda LDA yaklaşımı kullanılacaktır.



Şekil 3.2. Kohn-Sham denklemlerinin öz uyumlu çözümü için akış şeması

3.4.5.4. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Bu yaklaşımda iki varsayım yapılmıştır, birincisi parçacık başına yerel değiş tokuş-korelasyon enerjisi yerel yoğunluğa bağlıdır. ikincisi ise, enerji aynı yoğunluğa sahip homojen elektron gazının parçacık başına düşen değiş tokuş-korelasyon enerjisine eşittir. Toplam değiş tokuş-korelasyon enerjisi E_{xc} uzaydaki her bir noktanın enerjilerinin toplamına eşittir ve her bir noktanın katkısı o noktanın yoğunluğuna bağlıdır.

$$E_{xc}[n(r)] = \int drn(r)\varepsilon_{xc}(n(r)) \tag{3.22}$$

Denklem 3.22'deki $\varepsilon_{xc}(n(r))$ terimi, $n(r)$ yoğunluğuna sahip düzgün elektron gazının parçacık başına değiş tokuş-korelasyon enerjisidir. $\varepsilon_{xc}(n(r))$ terimi iki kısımdan oluşur, değiş tokuş (ε_X) ve korelasyon (ε_C),

$$\varepsilon_{xc}(n(r)) = \varepsilon_X(n(r)) + \varepsilon_C(n(r)) \tag{3.23}$$

ε_X, düzgün elektron gazındaki elektronun değiş tokuş enerjisini ifade eder. Bu terimin elektron yoğunluğuna bağımlılığının

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4}\sqrt{\frac{3n(r)}{\pi}} \tag{3.24}$$

şeklinde olduğu gösterilebilir.

Korelasyon terimi de (ε_C) homojen elektron gazının Kuantum Monte Carlo (QMC) simülasyonu ile belirlenir. LDA yaklaşımı yoğunluğu yavaşça değişen sistemler için iyi bir yaklaşımdır. Kristallerin bağ uzunluğunu, fonon spektrumunu, titreşim enerjilerinin doğru bir şekilde hesaplanmasını sağlar.

3.4.5.5. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı

LDA uzaydaki bir noktanın yoğunluğunu kullanır ve gerçek sistemlerde yoğunluk noktadan noktaya değişir. LDA yaklaşımına bu değişim oranı bilgisi eklenirse daha iyi bir yaklaşımda bulunulmuş olur ve bu işlem denklem (3.22)'ye gradyan terimi eklenerek yapılır. Bu yaklaşıma da Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) denir.

$$E_{XC}^{GGA} = \int \varepsilon_{XC}(n, \nabla_n, \nabla_n^2) dr \tag{3.25}$$

Kohn-Sham denklemlerinin sayısal çözümü için akı¸s ¸seması ¸Sekil 3.2'de gösterilmi¸stir.

3.5.Moleküler Mekanik

Moleküler mekanik; atomlar arası etkileşimlerin klasik fizik çerçevesinde empirik olarak ifade edilmesidir. Sistemdeki atomlar noktasal bir parçacık gibi kabul edilir. Sistemin enerjisi atomların uzaydaki konumlarının bir fonksiyonudur. Etkileşimleri ifade eden denklemler sistemin serbestlik derecesine göre çeşitlilik gösterir. Moleküler Dinamik (MD) yöntemiyle incelenen bir sistemin zaman içinde geçirdiği evrimi gözlemek için sistemi oluşturan parçacıklar arasındaki etkileşimlerin doğru bir tasviri gerekir.

3.5.1. Atomik Potansiyeller

Atomlar arası etkileşimleri modellemek amacı ile tarihsel süreç içerisinde pek çok atomik potansiyel empirik olarak türetilmiştir. Atomlar arası etkileşimlerin tam olarak ifade edilebilmesi kuantum mekaniği ile mümkündür. Bundan dolayı tüm atomik potansiyeller bazı yaklaşımlar içerir, literatürde atomik potansiyel yerine empirik potansiyel ifadesine rastlamak mümkündür. Atomik potansiyelin sistemdeki

etkileşimleri tam bir şekilde modellemesi beklenir.

Atomik potansiyeller atomlar arası kovalent bağları taklit ederler. Atomun komşuluğunda bulunan atomlarla olan bağ etkileşimleri aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$V_{toplam} = \sum_{i}^{N} V_1(r_i) + \sum_{i,j}^{N} V_2(r_i, r_j) + \sum_{i,j,k}^{N} V_3(r_i, r_j, r_k) + \cdots \tag{3.26}$$

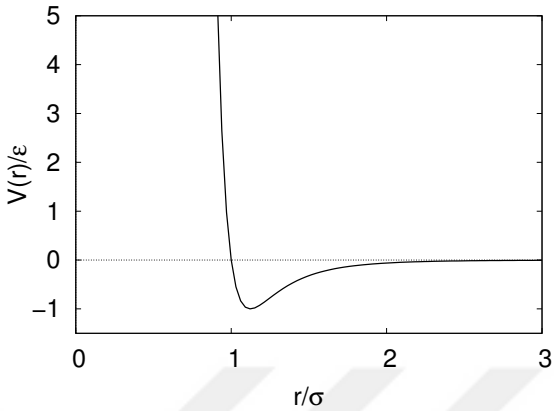
Burada birinci terim atomun bulunduğu konumdan dolayı sahip olduğu enerjiyi, ikinci terim parçacık çiftlerinin etkileşim enerjisini, üçüncü terim üçlü parçacık sistemlerinin enerjisini temsil eder. Sistemdeki etkileşimlerin çeşitliliğine göre denklem 3.26'daki terimler çeşitlilik gösterir. Bunun dışında Coulomb ve van der Waals etkileşimleri de göz önüne alınmalıdır. Literatürde pek çok atomik potansiyel bulunmaktadır. İlk atomik potansiyel John Lennard-Jones tarafından ortaya atılan ve kendi adı ile anılan lennard-jones potansiyelidir, sadece sistemdeki ikili etkileşimleri göz önünde bulundurur ve aşağıda tanımlandığı şekilde ifade edilebilir (Jones, 1924; Lennard-Jones, 1924; Lennard-Jones, 1931).

$$V_{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right] \tag{3.27}$$

Burada ε potansiyel kuyusunun derinliğini, σ parçacıklar arası etkileşim potansiyelinin sıfır olduğu noktayı, r parçacıklar arası mesafeyi temsil etmektedir. Lennard-Jones potansiyelinin genel biçimi Şekil 3.3'de gösterilmiştir.

3.5.2. Reaktif Potansiyeli (ReaxFF)

Reaktif Potansiyel 2001 yılında Adri C. T. Van Duin tarafından büyük ölçekli (10^6 mertebesinde parçacık içeren sistemler) reaktif kimyasal sistemlerin



Şekil 3.3. Lennard-Jones potansiyelinin genel biçimi.

simülasyonunu daha pratik hale getirmek için geliştirilmiştir (Van Duin ve ark., 2001). Reaktif potansiyel bağ uzunluğu, bağ kuvveti ve bağ enerjisi arasındaki ilişkileri kullanır. Bu sayede bağ kırılmaları da simülasyona dahil edilebilmiştir. Sistemdeki diğer bağlarda (3'lü ve 4'lü bağlar) aynı bağ kuvvetine göre tanımlandığı için bu bağlarda ikili yapılardaki gibi kırılır. Reaktif potansiyel atomlar arasındaki bağsız etkileşimleri tanımlamak için Coulomb ve Van der Waals etkileşimlerini içerir. Potansiyelde tanımlanan etkileşimlerin her biri ayrı ayrı değerlendirilir ve toplanarak sistemin toplam enerjisi elde edilir. Enerjinin gradyanının negatifi o etkileşime karşılık gelen kuvveti ifade eder. Sistemin toplam enerjisi aşağıda verilen terimlerin toplamından oluşur (Nielson ve ark., 2005).

$$\begin{aligned} E_{system} =& E_{bond} + E_{lp} + E_{over} + E_{under} + E_{bondangle} + E_{tor} \\ &+ E_{H-bond} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb} \end{aligned} \tag{3.28}$$

Aşağıdaki kısımlarda reaxFF yönteminde kullanılan enerji terimlerinin bir özet tanımı orijinal metinde geçen gösterime sadık kalınarak burada tekrarlanmıştır. Detaylar için (Nielson ve ark., 2005) makalesine ve bu makalede verilen ek bilgilere (supporting information) bakılmalıdır.

3.5.2.1. Bağ Kuvveti (Bond Order)

Bağ kuvveti (sayısı), iki atom arasındaki bağın şiddeti ile orantılı olup reaxFF yönteminde atomlar arası uzaklıkların r_{ij} bir fonksiyonu olarak ifade edilebileceği varsayılır. Bağ kuvveti ilk olarak Tersoff tarafından atomlar arası ikili etkileşimler de tanımlanmıştır (Tersoff, 1988). Bağ kuvveti ifadesi σ, π ve $\pi\pi$ bağları arasındaki fark göz önüne alınarak yazılmıştır. Reaktif potansiyellerde bağ kuvveti aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$$\begin{aligned} BO'_{ij} &= BO^{\sigma}_{ij} + BO^{\pi}_{ij} + BO^{\pi\pi}_{ij} \\ &= \exp\left[p_{bo1}\cdot\left(\frac{r_{ij}}{r^{\sigma}_{0}}\right)^{p_{bo2}}\right] + \exp\left[p_{bo3}\cdot\left(\frac{r_{ij}}{r^{\pi}_{0}}\right)^{p_{bo4}}\right] + \exp\left[p_{bo5}\cdot\left(\frac{r_{ij}}{r^{\pi\pi}_{0}}\right)^{p_{bo6}}\right] \end{aligned} \tag{3.29}$$

Burada r_0 ilgili bağ biçimine karşılık gelen parçacıklar arasındaki denge uzaklığını temsil eder. r_{ij}, i ve j parçacıkları arasındaki uzaklıktır. $p_{boi}, (i = 1,2,...,6)$ parametreleri uyum parametreleridir. Kuantum mekaniksel yöntemlerden bulunan etkileşim enerjisinin klasik olarak yazılan etkileşim enerjisine uydurulmasında uyum parametreleri olarak kullanılır. ReaxFF yönteminde göz önüne alınan etkileşimlere ve etkileşimlerin biçimine bağlı olarak ellinin üzerinde uyum parametresi kullanılır. Denk-

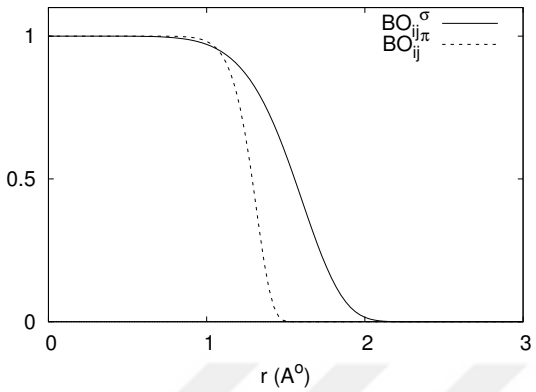
lem 3.29'da tanımlanan bağ kuvvetleri düzeltilmemiş bağ kuvvetleri olarak bilinir. Daha sonra bu terimler belirli bir düzeltme katsayısı ile çarpılacaktır. Bağ kuvveti terimi genel olarak etkileşimlerin erimini kontrol eder ve etkileşim enerjisinin parçacıklar arası mesafenin fonksiyonu olarak düzgün şekilde sıfıra gitmesini sağlar. Bor karbür sisteminde karbon ve bor atomlarının etkileşim enerjileri yazılırken kullanılan bağ kuvvetleri σ ve π bağları için Şekil 3.4'da gösterilmiştir (An ve Goddard III, 2015).

Gerçek yapılardaki etkileşimleri modellemek için sadece çift etkileşimlerini göz önünde bulundurmak yeterli değildir. Atomların diğer etkileşimlerinin de hesaba katılması gerekir. Örneğin organik moleküllerde bulunan H-O bağı ile su molekülünde bulunan H-O bağlarının kuvveti ve uzunluğu aynı değildir. Su molekülündeki H atomları arasında bir bağ yoktur fakat zayıf kovalent etkileşimler mevcuttur. Bu sebeplerden dolayı reaktif potansiyel yönteminde bağ kuvveti üzerinde bir düzeltme yapılır.

Düzeltilmemiş $BO^{'}$ bağ kuvvetine bağlı olmak üzere, denklem 3.28'den çıkarılan düzeltilmemiş bir yüksek koordinasyon (overcoordination) parametresi $\Delta^{'}$ aşağıda verildiği gibi atomlar için tanımlanabilir. Bu parametre atomun toplam bağ kuvveti ile atomun bağ yapan elektronlarının sayısının (Val) farkı olarak tanımlıdır.

$$\Delta_i^{'} = -Val_i + \sum_{j=1}^{neighbours(i)} BO_{ij}^{'} \tag{3.30}$$

ReaxFF'de burada yapılan düzeltilmemiş yüksek koordinasyon tanımı daha sonra yukarıda tanımlanan 3.29 denklemindeki bağ kuvvetini düzeltmek için kullanılır. Bu düzeltmeler aşağıda tanımlanan 3.32 denklemlerinde yapılır. Eşleşmemiş



Şekil 3.4. σ ve π bağları için bağ kuvveti grafiği. Burada bor karbürün C-B bağlarına karşılık gelen parametreler kullanılmıştır:
$p_{bo1} = -0,2034, r_0^{\sigma} = 1,31075$ A^{o},
$p_{bo2} = 7,1462, p_{bo3} = -0,2034, r_0^{\pi} = 1,31075$ A^{o}, $p_{bo4} = 7,1462$ (An ve Goddard, 2015)

elektron çiftlerine sahip atomlar için düzeltmeyi daha yumuşak yapmak için ikinci bir yüksek koordinasyon tanımı ($\Delta^{'boc}$) aşağıda 3.31 denkleminde yapılmış ve bu tanım 3.32(e-f) denklemlerinde kullanılmıştır. Bu tanım azot ve oksijen gibi en dış yörüngelerini doldurduktan sonra eşleşmemiş elektron çiftlerine sahip atomların bu çiftleri kırmasına ve tam bir bağ kuvveti düzeltmesine gerek olmaksızın başka bağlarda bulunmasına izin verir.

$$\Delta_i^{'boc} = -Val_i^{boc} + \sum_{j=1}^{neighbours(i)} BO_{ij}^{'} \tag{3.31}$$

Düzeltilmiş bağ kuvvetleri aşağıda verildiği gibi tanımlanır:

$$\begin{aligned}
BO_{ij}^{\sigma} &= BO_{ij}^{'\sigma} \cdot f_1(\Delta_i^{'},\Delta_j^{'}) \cdot f_4(\Delta_i^{'},BO_{ij}^{'}) f_5(\Delta_j^{'},BO_{ij}^{'}) \\
BO_{ij}^{\pi} &= BO_{ij}^{'\pi} \cdot f_1(\Delta_i^{'},\Delta_j^{'}) \cdot f_1(\Delta_i^{'},\Delta_j^{'}) \cdot f_4(\Delta_i^{'},BO_{ij}^{'}) f_5(\Delta_j^{'},BO_{ij}^{'}) \\
BO_{ij}^{\pi\pi} &= BO_{ij}^{'\pi\pi} \cdot f_1(\Delta_i^{'},\Delta_j^{'}) \cdot f_1(\Delta_i^{'},\Delta_j^{'}) \cdot f_4(\Delta_i^{'},BO_{ij}^{'}) f_5(\Delta_j^{'},BO_{ij}^{'}) \\
BO_{ij}^{\pi} &= BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi}
\end{aligned} \tag{3.32}$$

3.32 Denkleminde geçen ilgili f fonksiyonlarının tanımları ise aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned}
f_1(\Delta_i,\Delta_j) &= \frac{1}{2}\left(\frac{Val_i + f_2(\Delta_i^{'},\Delta_j^{'})}{Val_i + f_2(\Delta_i^{'},\Delta_j^{'}) + f_3(\Delta_i^{'},\Delta_j^{'})} \right. \\
&\quad \left. + \frac{Val_j + f_2(\Delta_i^{'},\Delta_j^{'})}{Val_i + f_2(\Delta_i^{'},\Delta_j^{'}) + f_3(\Delta_i^{'},\Delta_j^{'})}\right) \\
f_2(\Delta_i^{'},\Delta_j^{'}) &= \exp(-\lambda_1\Delta_i^{'}) + \exp(-\lambda_1\Delta_j^{'}) \\
f_3(\Delta_i^{'},\Delta_j^{'}) &= \frac{-1}{\lambda_2}\ln\left\{\tfrac{1}{2}\left[\exp(-\lambda_2.\Delta_i^{'}) + \exp(-\lambda_2\Delta_j^{'})\right]\right\} \\
f_4(\Delta_i^{'},BO_{ij}^{'}) &= \frac{1}{1+\exp(-\lambda_3(\lambda_4\cdot BO_{ij}^{'}.BO_{ij}^{'} - \Delta_i^{'boc}) + \lambda_5)} \\
f_5(\Delta_j^{'},BO_{ij}^{'}) &= \frac{1}{1+\exp(-\lambda_3(\lambda_4\cdot BO_{ij}^{'}.BO_{ij}^{'} - \Delta_j^{'boc}) + \lambda_5)}
\end{aligned} \tag{3.33}$$

3.33 Denklemlerinde geçen λ_i parametreleride uyum parametreleridir.

3.5.2.2. Bağ Enerjisi

Bağ enerjisi klasik moleküler dinamik yöntemlerde kütle-yay sistemi şeklinde düşünülür ve enerji bağın optimum uzaklık sınırları içerisinde hesaplanır,

komşu atomlar arası bağların bağa olan etkisi ihmal edilir. Reaktif potansiyel bu konuda daha titizdir ve bağın enerjisi hesaplanırken komşu atomlar arasındaki bağın katkısı da potansiyele eklenir. Yüksek bağ kuvveti, düşük enerji ve güçlü bağ kuvveti oluşan bağ ile ilişkilendirilir. Aşağıdaki denklem bağ enerjisini tanımlar ve bağ kırılırsa enerjinin ve kuvvetin düzgün bir şekilde sıfıra gitmesini sağlar.

D_e^{σ}, σ bağ ayrışma enerjisini, D_e^{π}, π bağ ayrışma enerjisini ve $D_e^{\pi\pi}$ ise çift π bağ ayrışma enerjisini ifade eder.

$$E_{bond} = -D_e^{\sigma} \cdot BO_{ij}^{\sigma} \cdot \exp\left\{p_{be1}(1-(BO_{ij}^{\sigma})^{p_{be2}})\right\} - D_e^{\pi} \cdot BO_{ij}^{\pi} - D_e^{\pi\pi} \cdot BO_{ij}^{\pi\pi} \quad (3.34)$$

3.5.2.3. Eşlenmemiş Çift Enerjisi (Lone Pair Energy)

Diğer moleküler dinamik yöntemlerde bulunmayan bir enerji terimidir. Bu enerji bir atomda bulunan bağ kurmamış elektronların enerjiye katkısını ifade eder. Dengedeki sistemler için eşlenmemiş elektron enerjisinin toplam enerjiye önemli bir katkısı yoktur fakat kusurlu atomları tanımlamak için önemlidir. Eşlenmemiş elektron enerjisi aşağıdaki denklem ile ifade edilir. Burada $\Delta_i^{lp} = n_{opt}^{lp} - n_i^{lp}$ terimi *i.* atomun çiftlenmemiş elektron sayısıdır ve p_{lp2} eşlenmemiş çift (lone-pair) parametresini ifade eder.

$$E_{lp} = \frac{p_{lp2} \cdot \Delta_i^{lp}}{1 + \exp(-75 \cdot \Delta_i^{lp})} \quad (3.35)$$

3.5.2.4. Koordinasyon Fazlası (Over Coordination) Enerjisi

ReaxFF, simülasyon esnasında atom değerlik elektron sayısının üzerinde bağ yapma gibi bir durum ortaya çıktığında bunun önüne geçmek için bir ceza terimi

olan yüksek koordinasyon terimini içerir. Bağ yapmamış elektron çiftlerine sahip atomlar için düzeltme terimini de içerir (3.36b).

$$E_{over} = \Delta_i^{lpcoor} \cdot \frac{\sum_{j=1}^{Nkom} p_{ovun1} \cdot D_e^{\sigma} \cdot BO_{ij}}{(\Delta_i^{lpcoor} + Val_i) \cdot (1 + \exp(p_{ovun2} \cdot \Delta_i^{lpcoor}))} \tag{3.36a}$$

$$\Delta_i^{lpcoor} = \Delta_i - \Delta_i^{lp} \cdot f_6(i, p_{ovun3}, p_{ovun4}) \tag{3.36b}$$

Burada geçen f_6 fonksiyonu denklem 3.38'da tanımlanmıştır.

3.5.2.5. Düşük Koordinasyon (Undercoordination) Enerjisi

Değerlik elektron sayısından daha az bağ yapan atomlar için, π-rezonans bağının enerjiye katkısı da göz önünde bulundurulmalıdır. Valans elektron sayısından az bağ yapan iki atom için π-rezonans karakterdeki bağlar önemlidir.

$$E_{under} = -p_{ovun5} \cdot f_6(i, p_{ocun7}, p_{ovun8}) \cdot \frac{1 - \exp(p_{ovun6} \cdot \Delta_i^{lpcoor})}{1 + \exp(-p_{ovun2} \cdot \Delta_i^{lpcoor})} \tag{3.37}$$

$$f_6(i, p_1, p_2) = \left(1 + p_1 \cdot \exp\left(p_2 \cdot \left[\sum_j^{neighbours(i)} \left(\Delta_j - \Delta_j^{lp}\right) \cdot \left(BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi}\right)\right]\right)\right)^{-1} \tag{3.38}$$

3.5.2.6. Bağ Açısı Enerjisi (Valence Angle Energy)

Üçlü bağ yapılarında denge açısı civarında titreşen atomların enerjilerini ifade eder. Aşağıdaki denklemde ifade edilmiştir. Klasik yöntemlere benzer bir şekilde açıya bağlı enerji, denge açısından uzaklaşır ise artar. Denge açısı Θ_0, π bağlarının toplamına bağlıdır. Böylece denge açısı sp^3, sp^2 ve sp hibritleşme durumlarına göre belirlenir. Bağ merkezindeki atomun rezonans bağ durumları da göz önünde bulundurulmuştur (Eşitlik 3.39e). f_7 terimi ile açıyı oluşturan bağların kırılması halinde enerjinin düzgün bir şekilde sıfıra gitmesini sağlar. Θ_{ijk}, i-j-k atomları arasındaki açıyı temsil eder. Θ_0 denge açısıdır.

$$E_{val} = f_7(BO_{ij}) \cdot f_7(BO_{jk}) \cdot f_8(\Delta_j) \cdot \left\{ p_{val1} - p_{val1} \cdot \exp\left(-p_{val2}(\Theta_0(BO) - \Theta_{ijk})^2\right) \right\} \tag{3.39a}$$

$$f_7(BO, p_1, p_2) = 1 - \exp(-p_1 \cdot BO^{p_2}) \tag{3.39b}$$

$$f_8(\Delta, BO, p_1, p_2) = p_1 - (p_1 - 1) f_9(\Delta, p_2, p_3) \tag{3.39c}$$

$$SBO = \sum_{n=1}^{neighbours(j)} (BO_{jn}^{\pi}, BO_{jn}^{\pi\pi}) + \left[1 - \prod_{n=1}^{neighbours(j)} \exp(-BO_{jn}^{8})\right] \cdot (-\Delta_j^{angle} - p_{val8} \cdot n_{lp.j}) \tag{3.39d}$$

$$\Delta_j^{angle} = -Val_j^{angle} + \sum_{n=1}^{Nkom(j)BO_{jn}} \tag{3.39e}$$

$$
\begin{aligned}
SBO2 = 0 \qquad & if \qquad SBO \leq 0 \\
SBO2 = SBO^{p_{val9}} & if \qquad 0 < SBO < 1 \\
SBO2 = 2 - (2 - SBO^{p_{val9}}) & if \qquad 1 < SBO < 2 \\
SBO2 = 2 & if \qquad SBO > 1 \\
\Theta(BO) = \pi - \Theta_0 \cdot & \left\{ 1 - \exp\left[- p_{val10} \cdot (2 - SBO2) \right] \right\}
\end{aligned}
$$

3.5.2.7. Burulma Açısı Enerjisi (Torsion Angle Energy)

Moleküldeki burulmadan kaynaklanan enerjiyi ifade eder, bağ açısı enerjisinde olduğu gibi bağlar kırıldığı zaman enerji düzgün bir şekilde sıfıra gitmesi için f_{10} fonksiyonu kullanılmıştır.

$$
\begin{aligned}
E_{tors} = & \frac{1}{2} \cdot f_{10}(BO_{ij}, BO_{kj}, BO_{kl}) \cdot \sin(\theta_{ijk}) \cdot \sin(\theta_{jkl}) \cdot \\
& \cdot \left[\frac{1}{2} V_1 \cdot (1 + \cos(\omega_{ijkl})) + \frac{1}{2} V_2 \cdot \exp\left(p_{tor1} \cdot (BO_{jk}^{\pi} - 1 + f_{11}(\Delta_j, \Delta_k))^2 \right) \cdot \right. \\
& \left. \cdot (1 - \cos 2(\omega_{ijkl})) \cdot (\frac{1}{2} v_3 (1 + \cos 3\omega_{ijkl})) \right]
\end{aligned}
\tag{3.40}
$$

3.40 Denkleminde geçen f_{10} ve f_{11} denklemleri 3.41 ve 3.42 denklemlerinde tanımlanmıştır.

$$f_{10}(BO_{ij},BO_{jk},BO_{kl}) = [1-\exp(-p_{tor2}\cdot BO_{ij})]\cdot\left[1-\exp(-p_{tor2}\cdot BO_{jk})\right]\cdot [1-\exp(-p_{tor2}\cdot BO_{kl})] \tag{3.41}$$

$$f_{11}(\Delta_j,\Delta_k) = \frac{2+\exp\left[-p_{tor3}\cdot(\Delta_j^{angle}+\Delta_k^{angle})\right]}{1+\exp\left[-p_{tor3}\cdot(\Delta_j^{angle}+\Delta_k^{angle})\right]+\exp\left[p_{tor4}\cdot(\Delta_j^{angle}+\Delta_k^{angle})\right]} \tag{3.42}$$

3.5.2.8. Hidrojen Bağ Enerjisi (Hydrogen Bond Energy)

Sistemde bulunan hidrojen bağlarının enerjisini ifade eder ve aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$E_{Hbond} = p_{hb1}\left[1-\exp(p_{hb2}.BO_{XH})\right]\cdot\exp\left[p_{hb3}\left(\frac{r_{hb}^0}{r_{HZ}}+\frac{r_{HZ}}{r_{hb}^0}-2\right)\right] \tag{3.43}$$

3.5.2.9. Van der Waals Enerjisi

Klasik yöntemlerde Van der Waals etkileşimlerinde kullanılan Morse potansiyelinin düzeltilmiş halidir. Klasik potansiyellerde Van der Waals etkileşimi sadece bağ kurmayan atom çiftleri için göz önünde bulundurulur iken reaktif potansiyelde bağlı ve bağsız atom çiftleri için Van der Walls etkileşimi hesaplanır. Bağlı çiftlerin Van der Waals etkileşimleri göz önünde bulundurulmaz ise bağ oluşumu ve kırılması esnasında potansiyel enerji yüzeylerinde süreksizlikler oluşur. Kısa mesafede bulunan bağlı çiftler arasında oluşacak yüksek dışarlama kuvvetini önle-

mek içinde kalkan (shield) terimi eklenmiştir. Tap fonksiyonu atomlar arası mesafe bağsız etkileşimlerin menzili dışına çıktığında enerjinin düzgün bir şekilde sıfıra gitmesini sağlar.

$$\begin{aligned} E_{vdWaals} = & Tap \cdot D_{ij} \cdot \left\{ \exp\left[\alpha_{ij} \cdot \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}}\right)\right] \right. \\ & \left. - 2 \cdot \exp\left[\frac{1}{2} \cdot \alpha_{ij} \cdot \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}}\right)\right] \right\} \end{aligned} \tag{3.44}$$

$$f_{13} = \left[r_{ij}^{p_{vdW1}} + \left(\frac{1}{\gamma_w}\right)^{p_{vdW1}} \right]^{\frac{1}{p_{vdW1}}}$$

Tap fonksiyonu aşağıdaki şekilde tanımlıdır. Yüklü parçacıklar bağsız etkileşimlerin kesme menziline girip çıktığında enerjideki süreksizlikleri engelleyerek düzgün şekilde sıfıra gitmesini sağlar (Vos Burchart, 1995). Bu polinomdaki terimler bağsız etkileşimlerin birinci, ikinci ve üçüncü türevleri sürekli olacak ve etkileşimlerin kesme sınırında (R_{cut}) sıfıra gidecek şekilde seçilmiştir (Denklem 3.46).

$$Tap = Tap_7 \cdot r_{ij}^7 + Tap_6 \cdot r_{ij}^6 + \cdots + Tap_2 \cdot r_{ij}^2 + Tap_1 \cdot r_{ij} + Tap_0 \tag{3.45}$$

$$\begin{aligned} Tap_7 &= \quad 20/R_{cut}^7, & Tap_3 &= 0 \\ Tap_6 &= -70/R_{cut}^6, & Tap_2 &= 0 \\ Tap_5 &= \quad 20/R_{cut}^5, & Tap_1 &= 0 \\ Tap_4 &= \quad 20/R_{cut}^4, & Tap_0 &= 1 \end{aligned} \tag{3.46}$$

3.5.2.10. Coulomb Enerjisi

Van der Waals enerjisine benzer şekilde tüm atom çiftleri için hesaplanır, kalkan ve Tap fonksiyonu bu etkileşimde de vardır. Tüm Coulomb etkileşimleri belirli bir mesafe içinde meydana gelir, reaktif potansiyeller uzun erimli elektrostatik etkileşimleri içermez.

$$E_{Coulomb} = TAP \cdot C \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{\left[r_{ij}^3 + \frac{1}{\gamma_{ij}^3}\right]^{\frac{1}{3}}} \tag{3.47}$$

3.6. Moleküler Dinamik

Moleküler dinamik (MD) simülasyonları belirli bir yapıçdan ve mikroskobik etkileşimlerden yola çıkarak, verilen şartlar altında sistemin son durumda ulaşacağı yapıyı ve sistemin makroskopik özellikleri hakkında bilgi edinmeyi amaçlar. Bu haliyle laboratuvarda yapılan gerçek deneylerin bir taklidi olarak düşünülebilir fakat deneylerin yerine geçmesi beklenmez. Moleküler dinamik yöntemleri sistemi oluşturan parçacıklar arasındaki etkileşimleri kullanarak klasik Newton hareket denklemlerinin adım adım çözülmesine dayanır. Parçacıklar arasındaki etkileşimleri doğru

olarak tahmin etmek, bunlar için gerçekçi potansiyeller elde etmek işin en önemli kısımlarından biridir ve bu konuda geliştirilmiş birçok yöntem vardır. Bu tez çalışmasında kullanılan ve ReaxFF olarak bilinen reaktif potansiyellerden aşağıda detaylı bahsedilecektir. Moleküler dinamik yöntemleri ile gerçekte olmayan malzemelerin simülasyonları da yapılabilir ve bunların kararlılığı araştırılabilir. Sistemin hassasiyeti eldeki bilgisayar olanaklarına bağlı olarak arttırılabilir. Bir mol suda bulunan atom sayısı düşünüldüğünde (avogadro sayısı = $6.02x10^{23}$) düşünüldüğünde, MD yöntemleri ile laboratuvarlarda kullanılan gerçek boyutlarda malzemelerin simülasyonunun yapılamayacağı açıktır. Genel olarak simülasyonu yapılan sistemler bir kaç molekülden bir kaç milyon atoma kadar değişmektedir. Bu amaç ile yazılan yazılımlar çoğunlukla paralelleştirilen bilgisayar kodları kullanarak mümkün olan en kısa sürede işin tamamlanmasını amaçlamaktadır. Ayrıca periyodik sistemler için periyodik sınır şartları kullanılarak sonlu yapıların sınır/yüzey etkileri en aza indirgenmiş olur.

Bilgisayar simülasyonları mikroskopik zaman ve uzunluk ölçekleri ile makro dünya arasında bir köprü görevi görür. Makro dünyadaki deneysel sonuçlar ile simülasyon sonuçlarının karşılaştırılabilir olması için gerçek makro dünyanın iyi bir modelinin olması gerekir. İyi bir model aslında parçacıklar arasındaki etkileşimleri en iyi modelleyendir. MD yöntemleri bir teorinin test edilmesi için de kullanılabilir. Ayrıca normal şartlar altında yapılamayacak deneyler MD simülasyonları ile yapılabilir. Örneğin çok yüksek veya düşük sıcaklıklar altında bulunan veya aşırı yüksek basınç altında bulunan sistemler MD yöntemleri ile incelenebilir ve sistemin özellikleri hakkında tahminler yapılabilir. Monte Carlo (MC) yöntemleri de çok sık kullanılan yöntemlerdendir. MD ve MC yöntemlerini beraber kullanan hibrid yöntemlerde bulunmaktadır.

3.6.1. Etkileşimler ve Parçacık Hareketleri

Çok parçacıklı bir sistemde bir parçacığın diğer parçacıklarla olan etkileşim potansiyel enerjisi $U(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2}, \ldots, \mathbf{r_N}) = U(\mathbf{r_i}), i = 1, 2, \ldots, N$ olsun. N burada sistemdeki parçacık sayısıdır ve $\mathbf{r}_i$ koordinatları parçacıkları temsil etmek için gereken $3N$ bileşene sahiptir. Bu durumda α ncı parçacığa etki eden kuvvet denklem 3.48'ile ifade edilebilir.

$$\mathbf{F}_\alpha = -\nabla_\alpha U(\mathbf{r_i}) \tag{3.48}$$

Moleküler dinamik simülasyonlarında atomlar birer klasik parçacık gibi alındığından her biri için Newton yasalarını kullanarak bir hareket denklemi yazılabilir. Böylece α nci parçacık için hareket denklemi denklem 3.49'ile ifade edilebilir.

$$\frac{d^2\mathbf{r}_\alpha(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_\alpha \tag{3.49}$$

Bu denklemlerin çözümü sayısal olarak adım adım zaman içinde ileriye doğru gidilerek yapılır. Başlangıçtaki konum ve hızlar bilindiğinden, Δt süresi sonundaki konum ve hızlar başlangıç değerlerinden faydalanılarak yeniden hesaplanır. Böylece sistemi oluşturan atom ve moleküllerin yeni konum ve hızları bulunur. Bu şekilde sistemin zaman içinde nasıl bir evrim geçirdiği ve yeteri kadar süre integrasyon yapıldığında sistemin dengeye ulaşması ve denge anındaki yapısı bulunabilir. Bu çalışmalar sistemdeki atom ve molekül sayısına ve parçacıklar arasındaki etkileşim potansiyellerine bağlı olmak üzere bir kaç dakikadan bir kaç haftaya kadar, bazen daha da fazla sürebilir. Integrasyon için değişik sayısal yöntemler olmasına rağmen MD simülasyonlarında en çok kullanılan Verlet algoritmasıdır (Verlet, 1967). Bu algoritmanın iki biçimi aşağıda verilmiştir.

3.6.2. Hızdan Bağımsız Verlet Algoritması

Verlet (1967) tarafından geliştirilen algoritma, parçacığın konumunun zamana göre aşağıdaki gibi iki farklı şekilde Taylor serisine açılması ile elde edilir:

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} + \frac{1}{6}(\Delta t)^3 \frac{d^3\mathbf{r}}{dt^3} + O(\Delta t)^4 \tag{3.50}$$

$$\mathbf{r}(t-\Delta t) = \mathbf{r}(t) - \Delta t \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} - \frac{1}{6}(\Delta t)^3 \frac{d^3\mathbf{r}}{dt^3} + O(\Delta t)^4 \tag{3.51}$$

Yukarıdaki iki denklem taraf tarafa toplanırsa denklem 3.52 elde edilir.

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t-\Delta t) + (\Delta t)^2 \mathbf{a}(t) + O(\Delta t)^4 \tag{3.52}$$

Burada $\mathbf{a} = d^2\mathbf{r}/dt^2$ terimi ivme olup, m parçacığın kütlesi olmak üzere potansiyel fonksiyonundan ivme elde edilebilir

$$\mathbf{a}(t) = \frac{1}{m}\mathbf{F}(t) = -\frac{1}{m}\nabla U(\mathbf{r}(t)) \tag{3.53}$$

Görüldüğü gibi Verlet algoritması üçüncü mertebeden hassas yaklaşık bir yöntemdir. $t+\Delta t$ anındaki konumun bilinmesi için $t-\Delta t$ ve t anındaki konumlarının yanı sıra t anındaki parçacığın ivmesininde bilinmesi gerekir. Üç boyutlu bir problemde bunların her bir değeri için üç bileşen olduğundan bir tek parçacığın bir sonraki zaman adımındaki konumunun bilinmesi için dokuz değerin biliniyor olması gerekir. Burada dikkat edilirse parçacığın hızı işlemlere girmemektedir. Bu nedenle denklem (3.52)'da verilen algoritma hızdan bağımsız Verlet algoritması olarak bilinir.

3.6.3. Hıza Bağımlı Verlet Algoritması

Bazı durumlarda parçacığın sadece konumu değil, hızınında bilinmesi gerekebilir. Örneğin kinetik enerji hesaplamaları için hızlar gerekecektir. Daha az hassas olmakla beraber $t+\Delta t$ anındaki konum ve hız, t anındaki değerlerinin Taylor serisi açılımlarından elde edilebilir. $\mathbf{v}(t) = d\mathbf{r}/dt$ ve $\mathbf{a}(t) = d^2\mathbf{r}/dt^2$ sırası ile hız ve ivme olmak üzere aşağıdaki denklemler elde edilebilir:

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t\mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}(\Delta t)^2\mathbf{a}(t) \tag{3.54}$$

$$\mathbf{v}(t+\Delta t/2) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}(\Delta t)\mathbf{a}(t) \tag{3.55}$$

$$\mathbf{a}(t+\Delta t) = -\frac{1}{m}\nabla U(\mathbf{r}(t+\Delta t)) \tag{3.56}$$

$$\mathbf{v}(t+\Delta t) = \mathbf{v}(t+\Delta t/2) + \frac{1}{2}(\Delta t)\mathbf{a}(t+\Delta t) \tag{3.57}$$

Yukarıdaki denklemler sırası ile kullanıldığında $t+\Delta t$ anındaki konum ve hız bulunabilir. t anındaki konum ve hız bilindiğinden prensipte bu konuma karşılık gelen kuvvet (ivme) hesaplanabilir ve denklem (3.54)'den $t+\Delta t$ anındaki konum bulunabilir. Denklem (3.55) daha sonra kullanılmak üzere hızın bir ara değerini $t+\Delta t/2$ anında bulur. $t+\Delta t$ anındaki konum bilindiğinden, bu andaki konuma karşılık gelen kuvvet (ivme) de hesaplanabilir, denklem (3.56) bunu ifade etmektedir. Son olarak denklem (3.57)'den parçacığın $t+\Delta t$ anındaki hızı bulunur.

3.6.4. Moleküler Dinamikte Ensemble

Ensemble kavramı istatistik mekanikte farklı mikroskobik durumlara sahip ancak aynı makroskopik veya termodinamik duruma sahip tüm olası sistemlerin bir koleksiyonu olarak tanımlanır. Ensemble kavramı deneyin sonuçlarının bir ortalamasını almak bu sayede hata oranını aza indirmek için ortaya atılan bir kavram olup üzerinde deney yapılan sistemin eşdeğer örneklerine verilen ifadedir. Bir sistemde incelenmek istenilen herhangi bir fiziksel özelliğin (sıcaklık, basınç, yoğunluk v.b) ortalaması aynı makroskobik yapının mikro kopyaları üzerinden alınarak hesaplanırsa buna ensemble ortalaması denir ve $\langle A \rangle_{\text{ensemble}}$ şeklinde gösterilir. Bu değer denklem 3.58'de olduğu gibi tanımlanır.

$$\langle A \rangle_{\text{ensemble}} = \int\int dpdrA(p,r)\rho(p,r) \tag{3.58}$$

Burada A momentum (p) ve konumun (r) bir fonksiyonu olan ortalaması hesaplanmak istenen fiziksel değeri temsil eder. $\rho(p,r)$ ise ensemblenin olasılık yoğunluğunu temsil etmektedir.

$$\rho(p,r) = \frac{1}{Q}\exp\left(\frac{-H(p,r)}{k_B T}\right) \tag{3.59}$$

$$Q = \int\int dpdr\exp\left(\frac{-H(p,r)}{k_B T}\right) \tag{3.60}$$

Yukarıdaki denklemlerde H sistemin hamiltonyenini, k_B Boltzmann sabitini ve T mutlak sıcaklığı temsil eder. Q eş bölüşüm fonksiyonu olarak bilinir. Sistemin tüm olası durumlarını hesaplayıp denklem 3.58'deki integrali hesaplamak oldukça zor bir süreçtir. Bunun yerine moleküler dinamikte sistemin zaman içindeki durumları en-

semble olarak ele alınır ve zaman ortalaması üzerinden A özelliğinin ortalama değeri tayin edilir. Bu A'nın zaman ortalaması şeklinde ifade edilir. A'nın ensemble ortalaması ile karışmaması için A'nın zaman ortalamasını $\langle A \rangle_t$ şeklinde ifade edelim.

$$\langle A \rangle_t = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^{N} A(p,r) \tag{3.61}$$

Denklem 3.61, A'nın zaman içindeki ortalama değerini ifade etmektedir. N simülasyon boyunca alınan zaman aralığı sayısını, t simülasyon zamanını, $A(p,r)$ ise A'nın anlık değerini ifade etmektedir.

Deneysel gözlemler ensembleler üzerinden alınan bir ortalama olurken moleküler dinamikte bunun zaman ortalamasıyla yapılmasının kaynağı istatistiksel mekaniğin temel aksiyomlarından olan ergodiklik hipotezidir. Ergodiklik hipotezi, yeterince uzun bir zaman üzerinden alınan zaman ortalaması ile ensemble ortalamasının eşit olduğunu ifade eder.

$$\langle A \rangle_{\text{emsemble}} = \lim_{t \to \infty} \langle A \rangle_t \tag{3.62}$$

3.6.5. Mikrokanonik ve Kanonik Ensemble

Mikrokanonik ensemble toplam enerjisi açık bir şekilde ifade edilen bir sistemin olası durumlarını ifade eder. Sistem dış ortamdan tamamen yalıtılmış olup herhangi bir parçacık ve enerji değiş tokuşuna izin verilmemektedir. Sistemin enerjisi zaman içerisinde değişmez. Böyle ensemblelerde üç temel makroskopik değişken vardır. Bunlar parçacık sayısı N, toplam enerji E, ve hacim V'dir. Bu sebepten ötürü mikrokanonik ensemble NVE ensemble olarakta adlandırılır. Burada N, V ve E sabit tutulan sistem parametreleridir. Kanonik ensemble, ısı banyosuyla sıcaklığı sabit tutulan bir sistemin olası durumlarını temsil etmektedir. Sistem ısı banyosu ile enerji

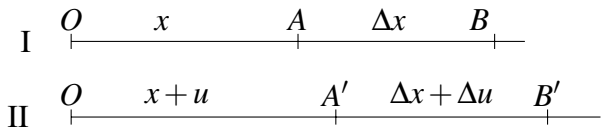
transferi yapabilir, dolayısıyla enerji sabit değildir. Bu ensemblede parçacık sayısı (N) ve hacim (V) sabittir. Bundan dolayı NVT ensemble olarak da adlandırılır. Bu iki ensembleye ek olarak izothermal-izobarik ensemble olarak adlandırılan bir ensemble literatürde mevcuttur. Bu ensemblede basınç (P) ve sıcaklık sabit tutulmaktadır. Bu sayede belirli basınç ve sıcaklık altında oluşan reaksiyonların gözlendiği simülasyonlarda kullanılır.

3.7. Katıların Mekanik Özellikleri

Atomlar uzayda düzenli veya düzensiz bir şekilde bir araya gelerek maddeyi meydana getirir. Maddenin üzerinde zorlayıcı bir kuvvet veya sıcaklık yok ise nesnenin şekli tamamen atomlar arasındaki etkileşime bağlıdır. Atomlar arasındaki etkileşimin mertebesi maddenin fiziksel halini de belirler. Normal koşullar altında katı halde bulunan bir maddenin sıvı halde bulunan bir maddeye göre atomları arasındaki etkileşimleri daha kuvvetlidir diyebiliriz. Benzer olarak sabit basınç altında erime ve kaynama noktası yüksek olan maddeler için, atomlar arasındaki etkileşim erime ve kaynama noktaları düşük olan maddeye göre daha güçlüdür diyebiliriz.

Maddenin maruz kaldığı basınç onun fiziksel halini belirleyen bir unsurdur. Nesne her ne kadar dışardan durağan ve sabit bir hacme sahip gibi görünsede, atomik ölçekte baktığımızda atomların belirli sınırlar içerisinde hareket ettiklerini ve atomların arasında nesnenin boyutlarına göre muazzam boşluklar bulunduğunu görürüz. Maddenin sıcaklığını değiştirmek veya bir basınca maruz bırakmak, onun atomik ölçekteki bu özelliklerini değiştirir. Biz bu değişimleri makro dünyada hal değişimi veya şekil değişikliği olarak gözlemleriz. Sıcaklık ve şekildeki bu değişimleri oluşturmak her nesne için aynı zorlukta değildir. Kimi maddeler için bu değişimler kolay bir şekilde meydana gelirken kimi maddeler için bu daha zor olabilir.

Tezin bu kısmında bahsedilen konular hazırlanırken J.F. Nye'nin "Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices" adlı kitabından



Şekil 3.5. Bir boyutta gerinim.

faydalanılmıştır (Nye, 1985).

3.7.1. Gerinim

Yukarıda bahsettiğimiz hacim ve şekil değişikliğine gerinim denir. Maddelerin dış veya iç etkilere göstermiş oldukları gerinim maddenin cinsine göre değişim göstermektedir. Gerinim maddenin şeklindeki ve hacmindeki deformasyonun bir ölçüsüdür. Birimsiz bir büyüklüktür.

3.7.1.1. 1-Boyutta Gerinim

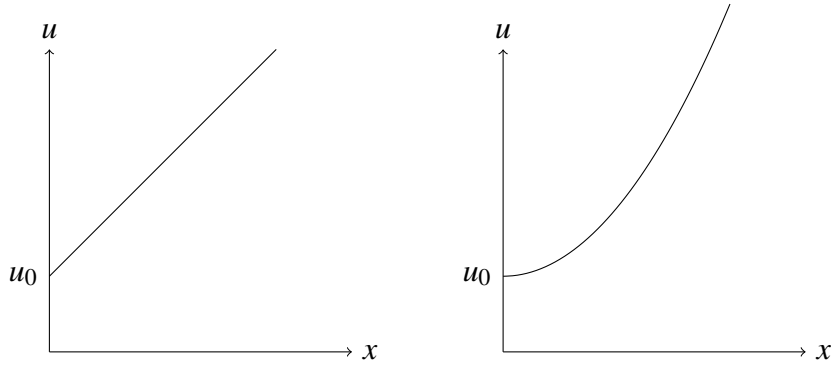
Şekil 3.5'deki gibi esnek bir sicim düşünelim. Sicim gerildiğinde A ve B noktaları arasındaki mesafede bir miktar artacaktır. Bu artış miktarına Δu diyelim. Bu bölgedeki gerinim

$$\frac{\text{Uzunluktaki değişim}}{\text{Orijinal uzunluk}} = \frac{\Delta u}{\Delta x} \tag{3.63}$$

olarak ifade edilir. A noktasındaki gerinim ise Denklem 3.63'ün limit ifadesi olarak

$$\varepsilon = \lim_{\Delta x \to \infty} \frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{du}{dx} \tag{3.64}$$

şeklinde tanımlanır ve görüldüğü gibi boyutsuz bir büyüklüktür. Şekil 3.6'da gösterildiği üzere gerinim doğrusal veya doğrusal olmayan bir davranış sergileyebilir.



Şekil 3.6. Germe miktarının boya göre grafiği

3.7.1.2. İki ve Üç Boyutta Gerinim.

İki boyutta gerinimi tanımlayabilmek için, iki boyutlu bir uzay düşünelim (Şekil 3.7). Bu uzayın baz vektörlerini x_1 ve x_2 şeklinde ifade edelim. Bu ortam üzerinde iki nokta seçilir ve bu iki noktayı birleştiren vektör Δx_i olarak tanımlanırsa, bir önceki bölümde bahsedildiği şekilde gerinim tanımlanabilir. Fakat burada deformasyon (Δu) artık iki boyutlu bir vektördür ve gerinim tensörü şeklinde ifade edilir. Δu_i, x_i boyutundaki yer değiştirmeyi ifade eder. i boyutundaki değişimin j boyutundaki uzunluğa oranı ε_{ij} şeklinde ifade edilir, böylece bir gerinim tensörü tanımlanmış olur (denklem 3.65). Diyagonal olmayan terimler Δx_i vektörünün düzlem normali etrafında ne kadar döndüğünün ölçüsüdür (Şekil 3.8).

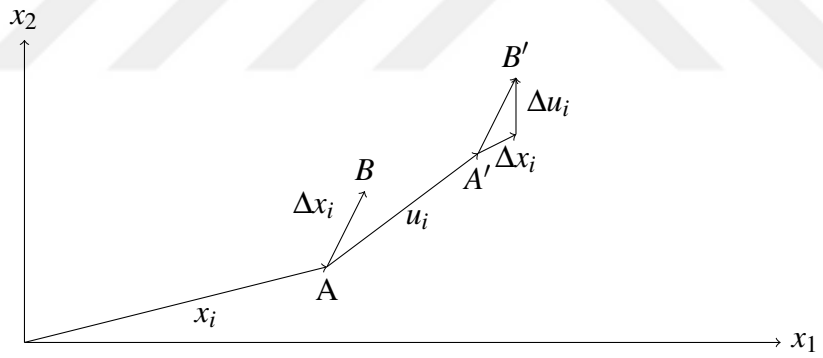
Üç boyutta gerinim tanımlarken yukarıda anlatılanlara ek bir boyut daha ilave edilir. Gerinim tensörü 3×3 bir matris olarak tanımlanır (Denklem 3.65). ε_{ij} iki boyuttaki gibi yüzeydeki birim kesitin j doğrultusuna doğru k'ya dik bir eksen etrafında dönmesini ifade eder (Şekil 3.8). Bu durum burulma şeklinde ifade edilir.

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}, \quad \varepsilon_{ij} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} \end{vmatrix}, \quad \varepsilon_{ij} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{vmatrix} \tag{3.65}$$

Gerinim tensörü rankı iki olan bir tensör olarak tanımlanır. Skaler bir büyüklüğün rankı 0'dır, vektör rankı 1 olan bir büyüklüktür, 3×3 bir matris olan gerinim tensörünün rankı 2'dir. Gerinim tensörü tanımı gereği simetrik bir tensördür:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} \tag{3.66}$$

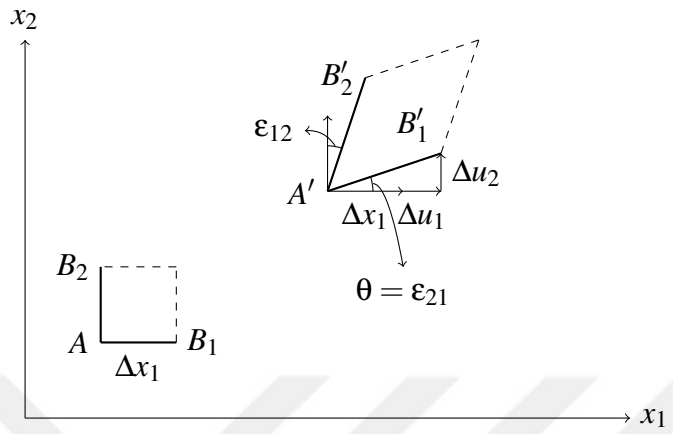
Bu nedenle matrisi oluşturan dokuz elemandan en fazla altı tanesi bağımsız olabilir.



Şekil 3.7. İki boyutta gerinim.

3.7.2. Gerilim

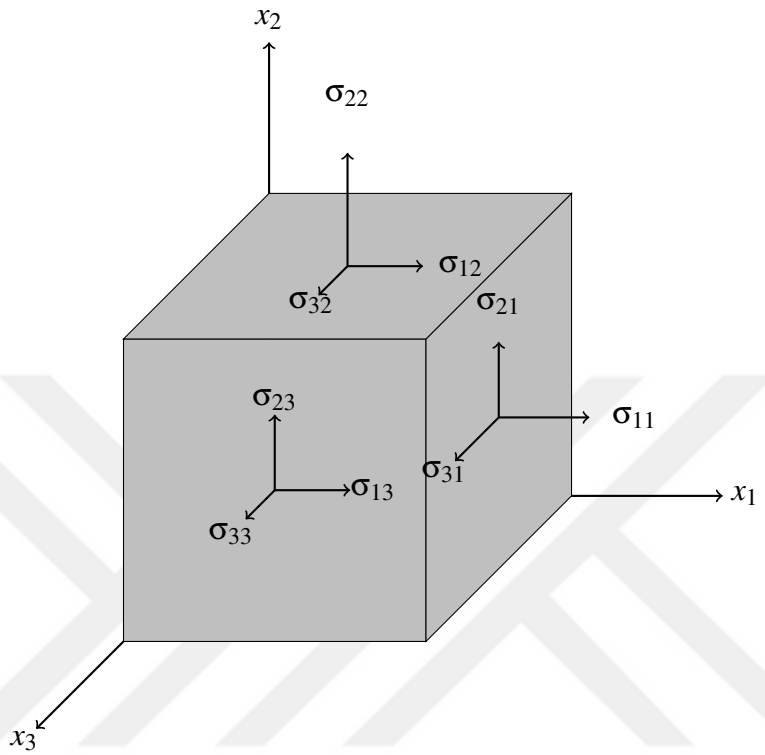
Maddeyi oluşturan atomlar ortam şartları altında üzerlerindeki kuvveti minimize edecek şekilde dizilirler. Dengedeki bir cisim üzerinde oluşan kuvvetlerin toplamı sıfır olmalıdır çünkü cismin her noktası mekanik dengededir. Maddenin üzerine



Şekil 3.8. İki boyutta gerinim uzayı

uygulanan bir kuvvet nedeniyle veya maruz kaldığı sıcaklıktan dolayı genleşmesiyle madde deformasyona uğrarsa, madde içindeki atom veya moleküllerin düzeni bozulur ve maddeyi tekrar denge haline döndürecek kuvvetler oluşmasına sebep olur. Burada olduğu gibi deformasyona uğrayan bir cisimde oluşan kuvvetler gerilim olarak adlandırılır ve bu durumu tanımlamak için kullanılan bir büyüklüktür.

Sıkıştırılmış veya gerilmiş halde bulunan bir cisim düşünelim. Cisme uygulanan bu kuvvet cismi oluşturan atomlar tarafından birbirlerine etki ettirilerek cisme nüfuz eder. Bu durumdaki bir cisim için üzerinde bir gerilim vardır veya yük altındadır denir. Cismin hacim elemanı üzerinden bu gerilimin yönü ve şiddeti gerinim tensörüne benzer bir notasyon ile tanımlanır (Şekil 3.9, σ_{ij}). Gerilim de 3×3 boyutlu bir matris ile temsil edilebilir ve rankı 2'dir. Gerilim büyüklük olarak kuvvetin alana oranı olarak tanımlanır fakat basınç ile karıştırılmaması gerekir. Gerilim maddenin atomları arasındaki dengesizliği, kuvveti ifade eder. Basınç ise birim yüzeye etki eden kuvvettir. Basınç gerilimin sebeplerinden biridir. Gerilim dış kuvvetler altında oluşur fakat dış kuvvet olmadan da iç yapısındaki düzensizlikler de gerilime sebep



Şekil 3.9. Her yönde gerili bir cismin hacim elemanı üzerindeki gerilim bileşenleri.

olabilir (sıcaklık, kristal kusurları, safsızlık gibi).

Gerilimin diyagonal elemanları olan σ_{11}, σ_{22} ve σ_{33} seçilen hacim elemanın birim yüzeyine ilgili yönlerde dik olarak etkiyen kuvvetler olarak düşünülebilir. Bu nedenle bunlara normal veya çekme/basma kuvvetleri denir. Gerilim tensörünün diyagonal olmayan diğer bileşenleri ise kayma (veya kesme) gerilim elemanları olarak bilinir. Örneğin Şekil 3.9'da gerilimin σ_{13} bileşeni seçilen hacim elemanını x_2 ekseni etrafında saat dönüş yönünde döndürme eğilimindedir. Buna karşılık gerilimin σ_{31} bileşeni aynı hacim elemanını x_2 ekseni etrafında saat dönüş yönünün tersine döndürme eğilimindedir. Eğer hacim elemanı dengede ise gerilimin bu iki bileşeninin

eşit olması gerekir. Benzer şekilde denge şartları altında $\sigma_{23} = \sigma_{32}$ ve $\sigma_{12} = \sigma_{21}$ eşitlikleri sağlanmalıdır. Burada görüldüğü gibi gerilim tensörü simetrik bir tensördür

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \tag{3.67}$$

ve bu nedenle en fazla altı adet bağımsız bileşeni olabilir.

3.7.3. Esneklik

Esneklik, maddenin deformasyondan sonra orijinal haline gelmesinin bir ölçüsüdür. Atomlar arasındaki kuvvetler her ne kadar birçok etkene bağlı olsalarda, temelde itici ve çekici kuvvetlerin varlığından söz edilebilir, yine elektromanyetik kuvvetin özelliğinden dolayı ters kare yasasına uyarlar. Böylelikle atomlar denge konumlarından uzaklaştırdığımızda itici ve çekici kuvvetlerin etkisiyle denge konumlarına dönmeye meyillidirler. Bu durum makro dünyada cisimlere esneklik dediğimiz özelliği kazandırır. Yine maddenin esneklik özelliği atomlar arasındaki etkileşimlerin büyüklüğüne ve menziline göre değişir. Günlük hayatta esneklikleri farklı pekçok malzeme gözlemlenir. Bir yayı veya plastik bir malzemeyi sıkıştırıp çektiğimizde eski halini aldığını gözlemleriz. Bazı maddeler kolay bir şekilde sıkıştırılıp gerilirken bazı maddeler için bu neredeyse imkansızdır. Temel olarak tüm maddeler yukarıda anlatılan durumdan dolayı bir esnekliğe sahiptir fakat bunun zorluk derecesi farklıdır. Maddelerin esnekliği temel olarak onun iç yapısına bağlı olsada şekillerinden dolayı da esneklik gösterebilirler (metalden yapılmış bir yay). Burada bahsedilen olgu maddenin şeklinden bağımsız yığık hali içindir.

Bir cam parçası zorlandığında hemen dağıldığı ve yapısal bütünlüğünün kaybolduğu çok gözlenen bir olaydır. Benzer bir şekilde bazı alaşımlarda gerilip çekildiklerinde esneme yapmadan veya oldukça küçük bir deformasyondan sonra parçalanabilir. Polimerden yapılmış sicimin de bir miktar esnemeden sonra kop-

tuğu gözlenir. Bir madde esneklik sınırlarından daha fazla deformasyona maruz bırakıldığında atomlar arası etkileşimin menzilinden ötürü esneklik özelliklerini kaybettikleri gözlenir. Bu durum için madde plastik deformasyona uğramıştır denir.

3.7.4. Hooke Yasası

Hooke yasası bir yayı germek veya sıkıştırmak için gerekli olan kuvveti ifade eder. Bu kuvvet denge konumundan uzaklık ile doğru orantılıdır (denklem 3.68). k maddenin esneklik katsayısı ve x malzemedeki gerinimi göstermek üzere Hooke yasası

$$F = -k \cdot x \tag{3.68}$$

şeklinde ifade edilir. Bir izole bandı boyuna gerdiğimizde eninin daraldığını gözlemleriz. Kuvvet bir yönde uygulandığında, diğer yönlerde de deformasyon oluşur. Deformasyon uygulanan kuvvetin yönüne bağlı olmayabilir veya maddenin esneklik özelliği izotropik olmayabilir. Böyle durumlarda denklem 3.68 yeterli olmaz. Hooke yasası tensör şeklinde ifade edilirse bir maddenin esnekliği daha doğru bir şekilde ifade edilmiş olur (Denklem3.69).

$$F = \begin{vmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \kappa_{11} & \kappa_{12} & \kappa_{13} \\ \kappa_{21} & \kappa_{22} & \kappa_{23} \\ \kappa_{31} & \kappa_{32} & \kappa_{33} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{vmatrix} \tag{3.69}$$

Hooke yasası daha geniş bir ifade ile Denklem 3.70'de gösterildiği gibi gerilim ve gerinim cinsinden ifade edilebilir. Burada σ ve ε'un 3.66 ve 3.67 denklemlerinde verilen simetri özellikleri kullanılmıştır. σ ve ε'u birbirine bağlayan matris elastik

tensörü c olarak bilinir ve aslında 81 elemanı vardır ve 9×9 bir matris ile temsil edilir. Fakat simetri özelliklerinden dolayı bağımsız eleman sayısı en fazla 36 olabilir. Kristallerin simetri özelliğinden dolayı gerilim ve gerinim tensörleri simetrik veya asimetrik olabilir. Böylece denklem 3.69'da temsil edilen Hooke yasası gerilim, gerinim ve elastik tensörü cinsinden yeniden ifade edilebilir. Denklemin daha kolay ifadesi için gerilim tensörü için $\sigma'_1 = \sigma_{11}$, $\sigma'_2 = \sigma_{22}$, $\sigma'_3 = \sigma_{33}$, $\sigma'_4 = \sigma_{12}$, $\sigma'_5 = \sigma_{13}$ ve $\sigma'_1 = \sigma_{23}$ tanımları ve benzer bir tanımlama da gerinim tensörü için yapılırsa sonuç aşağıda verildiği gibi ifade edilebilir.

$$\sigma'_i = c_{ij}\varepsilon'_i, \ (i = 1,2,...6) \tag{3.70}$$

Elastik tensörü ise

$$\begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{31} & c_{32} & c_{33} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{vmatrix} \tag{3.71}$$

şeklidedir.

İzotropik malzemelerde elastiklik tensöründeki simetriden dolayı malzemenin elastisitesi iki farklı skaler şeklinde ifade edilebilir. Bunlar hacim (yığık) modülü (K) ve kayma modülü (G) olarak ifade edilir. Yığık modülü malzemenin statik ve her yönde sıkıştırmaya karşı gösterdiği tepkinin bir ölçüsüdür (Denklem 3.72). Kayma modülü ise malzemenin kayma gerilimine karşı tepkisinin bir ölçüsüdür (Denklem 3.73). Denklem 3.73'de σ ve ε sırasıyla kayma gerilimi ve kayma gerinimini ifade

etmektedir.

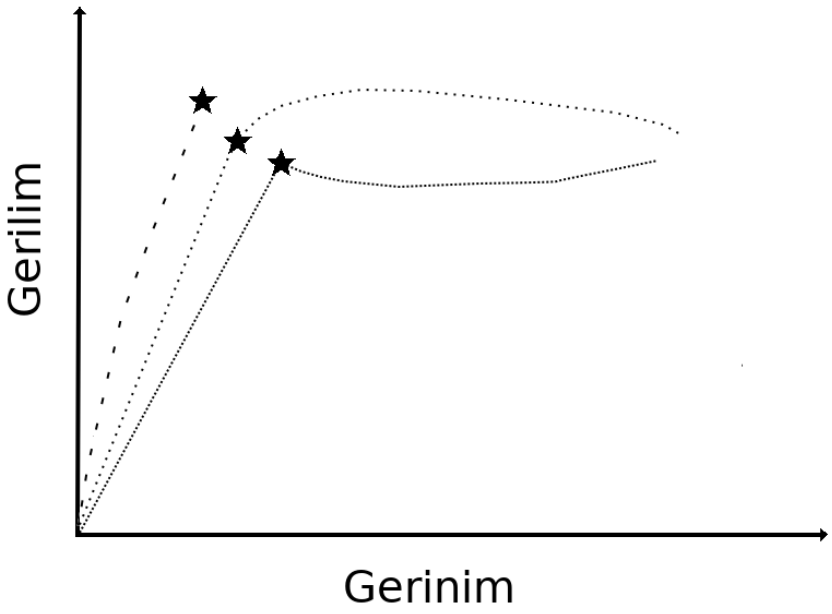
$$K = -V\frac{dP}{dV} \tag{3.72}$$

$$G = \frac{\sigma_{ij}}{\varepsilon_{ij}} \tag{3.73}$$

3.7.5. Gerilim-Gerinim Grafiği

Malzemelerin gerilim ve gerinim arasındaki ilişkiyi net bir şekilde ortaya koymak ve incelemek için malzemenin gerilim-gerinim grafiği önemlidir. Grafik aynı zamanda malzemenin elastik özellikleri hakkında da bilgi verir.

Şekil 3.10'da üç farklı malzeme tipi için gerilim-gerinim ilişkisi verilmiştir. Yıldız sembolü malzemenin elastik sınır noktasını temsil etmektedir. Bu noktaya kadar malzeme üzerindeki deformasyon elastiktir, malzeme üzerindeki etki kaldırıldığında malzeme doğal formuna geri dönecektir. Bu sınır aşıldığında malzemede plastik deformasyon meydana gelir ve malzemede kalıcı değişiklikler meydana gelir. Kesikli çizgiyle temsil edilen grafik kırılgan malzemelerin gerilim-gerinim ilişkisini göstermektedir. Elastik sınırı aşıldığında malzeme kırılarak artık gerinime karşı bir gerilim göstermez. Kırılgan malzemelere örnek vermek gerekirse günlük hayatta en çok karşılaştığımız cam gösterilebilir, cam dışında seramik malzemeler ve doğru oranlarda hazırlanmamış alaşımlarda kırılgan özellik gösterebilir. Noktalı çizgiyle temsil edilen grafikler dövülebilir malzemelerin gerilim-gerinim ilişkisini göstermektedir. Elastik sınıra ulaşılana kadar gerilim-gerinim ilişkisi lineerdir. Bu gölgedeki grafiğin eğimi aynı zamanda hacim modülü veya gerinimin oluşturulduğu yöndeki elastik modülüne denk gelmektedir. Elastik



Şekil 3.10. Gerilim-gerinim ilişkisi.

sınırından sonra malzeme gerinime karşı farklı tepkiler gösterebilir. Bu grafikte gerinim sonrası sertleşme ve yumuşama gösteren malzemelerin grafiği verilmiştir. Noktalı çizgilerle gösterilen grafikte elastik sınır sonrası üstte kalan grafik gerinim sonrası sertleşmeyi (post-hardening) temsil etmektedir. Bu bölgede malzemenin gerinime karşı gösterdiği tepki azalan bir artış göstermektedir. Buradan şu sonuca ulaşılabilir malzeme elastik sınır sonrasında gerinime mukavemet gösteriyor. Elastik sınır sonrası altta kalan grafik ise gerinim sonrası yumuşama (post-softening) meydana gelen malzemenin gerilim-gerinim grafiğini temsil etmektedir. Bu özelliğe sahip malzemelerde elastik sınır sonrası gerinime karşı gösterilen tepki azalmıştır bundan dolayı yumuşama terimi ile ifade edilmiştir. Metallerin ve alaşımların çoğu dövülebilir malzeme sınıfına girmektedir. Her malzemenin gerinim-gerilim grafikleri yukarıda bahsedilen sınıflandırmalara göre kendine has özelliktedir. Malzemelerin mekanik dayanımlarının sınıflandırılmasında gerilim-gerinim grafiğinin önemli bir yeri vardır.

3.8. Şok Dalgaları

Şok dalgaları yayıldığı ortamın termodinamik özelliklerinde ani değişimlere sebep olan mekanik dalgalardır. Ortamda yarattığı büyük ölçekli değişimler, ortam özelliklerinin (basınç, yoğunluk, sıcaklık v.b) oldukça yüksek olduğu olayların analizinde önemli bir yere sahiptir. Bu bağlamda atomlar arası etkileşimden, depremler, volkanlar, atmosferik olaylar, malzeme bilimi ve astrofiziğe kadar pek çok olayın aydınlatılmasında araştırmacıların dikkate alması gereken bir olgudur. Şok dalgalarının mikro ölçekten makro ölçeğe bu kadar geniş bir alanda meydana gelmesi onu fizik, kimya, malzeme bilimi, askeri teknolojiler gibi pek çok alanın konusu haline getirmiştir.

Şok dalgasını tasvir eden bir örnek vermek gerekirse, içi gaz dolu silindirik bir tüp ve piston sistemi düşünülebilir. Piston sızdırmayacak şekilde tüp içerisinde ileri

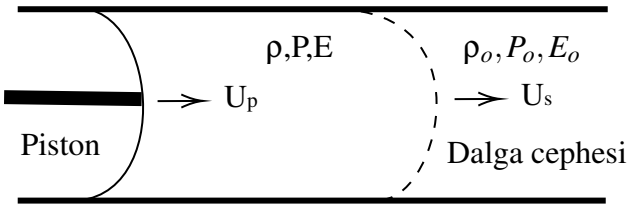
yönde hareket ettirildiğinde gaz içerisinde bir basınç dalgası meydana gelir, bu basınç dalgasının hızı pistonun hareket hızından yüksek olduğunda gaz içerisinde pistondan uzaklaşarak hareket edecektir. Dalga gaz içerisinde ilerlerken geçtiği ortamın termodinamik özelliklerini değiştirerek ilerleyecektir. Bu değişimler geçici olabileceği gibi kalıcı da olabilir. Katı iki cismin yüksek hızlarda birbirlerine çarpması, malzeme üzerinde belirli bir noktanın laser etkisiyle ani olarak ısıtılması, hava araçlarının hareketi esnasında ortaya çıkan etkiler, yıldırım ve meteor çarpması gibi doğa olayları şok dalgalarının oluştuğu olaylara örnek gösterilebilir. Şok etkisi genellikle madde ani ve hızlı bir etkiye maruz kaldığında ortaya çıkan bir durumdur. Etkinin süresi maddenin etkiye tepki süresi ile karşılaştırıldığında oldukça kısadır. Bu sebeple ortamda kalıcı değişimlere sebep olur. Bu yönüyle mekanik dalgalardan ayrılırlar.

Şok etkisi ortamın akışkan veya katı olmasına göre farklılıklar gösterir. Akışkanlar katılara göre daha fazla sıkıştırılabilir olduğundan sıkışma altındaki tepkileri hemen hemen birbirlerine benzerlik gösterirken katıların tepkisi kendisine has olabilmektedir. Malzemenin dayanımı, plastik deformasyonu faz dönüşümleri gibi etkiler akışkanlarda meydana gelmez. Katıların basınç altındaki deformasyonu akışkanlardakinden farklıdır. Katılarda oluşan şok dalgalarının karakteristiği ve etkileri birbirinden farklı olduğu için akışkanlardan farklı olarak şok fenomeninin katılarda incelenmesi bu amaca hizmet eden deneysel ve numerik analizler gerektirir.

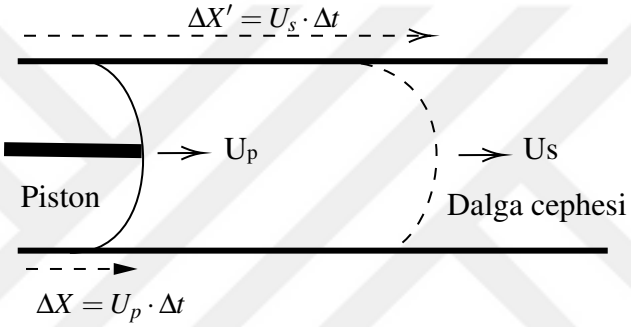
Tezin bu kısmında bahsedilen konular hazırlanırken J.R. Asay'in "High-Pressure Shock Compression of Solids Shock Wave and High Pressure Phenomena" adlı kitabından faydalanılmıştır (Asay ve Shahinpoor, 1993).

3.8.1. Korunum Denklemleri

Fizikteki temel olan korunum yasaları şok dalgaları için geçerlidir. Şok dalgası ortamda yayılırken ortamdaki parçacıkların kütlesi, momentumu ve enerjisi ko-



Şekil 3.11. Piston ve dalga cephesi. Dalga cephesinin önündeki ve arkasındaki bölgelerdeki basınç, yoğunluk ve enerji değerleri gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Δt süresi içinde pistonun (ΔX) ve şok dalga cephesinin ($\Delta X'$) aldığı yollar.

runumludur. Bu korunum yasalarından yola çıkarak şok öncesi ve sonrasındaki termodinamik değişkenler hakkında bilgi sahibi olunur.

3.8.2. Kütlenin Korunumu

Şekil 3.12'de gaz tüpü içerisinde yayılan şok dalgası ve piston temsili olarak gösterilmiştir. Piston ve şok dalgasının Δt zaman aralığında yer değiştirmelerini şu şekilde tanımlayabiliriz.

$$\Delta X = U_p \cdot \Delta t \tag{3.74}$$

$$\Delta X' = U_s \cdot \Delta t \tag{3.75}$$

ΔX ve $\Delta X'$ sırasıyla piston ve şok dalgasının Δt sürede yer değiştirmelerini temsil etmektedir. Şok etkisi başlamadan önce bu bölgede olan madde miktarı $\rho_o \cdot A \cdot \Delta X'$ şeklinde ifade edilebilir. Şok dalgasıyla piston arasında kalan bölgedeki madde miktarı $\rho \cdot A \cdot (\Delta X' - \Delta X)$ şeklinde ifade edilir. (A pistonun yüzey alanı, ρ_o gazın normal şartlar altındaki yoğunluğu, ρ pistonun önünde biriken gazın yoğunluğunu temsil etmektedir). Şok öncesi ve sonrası kütle eşit olduğundan, denklem 3.74 ve 3.75 de göz önüne alındığında ortamdaki yoğunluk değişimi, U_p ve U_s arasında bir ilişki kurulabilir (U_p= Piston Hızı, U_s= Şok dalga cephesinin hızı).

$$\begin{aligned} \rho_o \cdot A \cdot \Delta X' &= \rho \cdot A \cdot (\Delta X' - \Delta X) \\ \rho_o \cdot \Delta X' &= \rho \cdot (\Delta X' - \Delta X) \\ \rho_o \cdot U_s \cdot \Delta t &= \rho \cdot (U_s - U_p) \cdot \Delta t \\ \rho_o \cdot U_s &= \rho (U_s - U_p) \end{aligned} \tag{3.76}$$

3.8.3. Momentumun Korunumu

Pistonun hareketiyle birlikte başlangıçta duran parçacıklar hız kazanmaktadır. Bu durum parçacıkların momentumlarının değiştirdiğinden momentumun korunumu üzerinden bir önceki kısımda olduğu gibi ortamın basınç, yoğunluk, U_p ve U_s değerleri arasında bir ilişki kurulabilir.

Piston parçacıklar üzerine bir kuvvet uyguladığından sistem üzerinde bir itme dolayısıyla momentum değişimi meydana gelecektir. İtme ve momentum arasındaki ilişki bilindiği üzere

$$F \cdot \Delta t = \Delta p \tag{3.77}$$

şeklindedir. Sistem üzerindeki net kuvveti şok cephesinin ayırdığı bölgelerin basınç farkı üzerinden tanımlayabiliriz.

$$P = \frac{F}{A} \tag{3.78}$$

$$F = P \cdot A \tag{3.79}$$

Denklem 3.79'da tanımlandığı gibi şok cephesinin önündeki bölgenin basıncı P_o şeklinde ifade edilirse, $(P - P_o) \cdot A$ farkı parçacıklar üzerindeki net kuvveti verir, böylece bu değer kullanılarak momentum değişimi tanımlanabilir.

Bir önceki kısımda olduğu gibi sıkışan bölgenin kütle miktarını şok dalga cephesi hızı ve başlangıç yoğunluğu üzerinden tanımlayabiliriz. Sıkışan bölgenin kütlesi $m = \rho_o \cdot U_s \cdot \Delta t$ şeklinde ifade edilebilir. Sıkışan bölgede parçacıkların hızları piston hızına eşit olduğundan momentum değişimi denklem 3.80 ile ifade edilir.

$$\vec{F} \cdot \Delta t = m\vec{v_1} \tag{3.80}$$

$$(P - P_o) \cdot A\Delta t = \rho_o \cdot U_s \cdot A \cdot \Delta t \cdot U_p$$

$$P - P_o = \rho_o \cdot U_s \cdot U_p \tag{3.81}$$

Denklem 3.81'de görüldüğü üzere oluşan basınç ve şok hızı arasında bir ilişki vardır. Bu durum her malzemenin çarpmaya karşı olan tepkisinin farklı olacağının bir kanıtıdır. Elastik sabitleri ve yoğunluğu çarpmanın oluşturduğu basınç değerini değiştirmektedir. Denklem 3.81 sayesinde şok hızı ve piston hızı bilinen bir çarpışma için malzemenin maruz kaldığı basınç tespit edilebilir veya basınç ve yoğunluk değerlerinden şok hızı tespit edilebilir. Genellikle deneysel çalışmalarda oluşan basınç

tespit edilerek şok hızı tespit edilsede, numerik çalışmalarda her iki değer bulunabilir.

3.8.4. Enerjinin Korunumu

Enerjinin korunumunu üzerinden sistemin termodinamik değişkenlerine ulaşılabilir. Gazı sıkıştıran piston oluşturduğu basınç ile bir iş yapmıştır. Pistonun aldığı yolu $\Delta X = U_p \cdot \Delta t$ şeklinde ifade ettikten sonra pistonun yaptığı iş $P \cdot A \cdot U_p \cdot \Delta t$ şeklinde ifade edilebilir. Şok etkisiyle hızlanarak kinetik enerji kazanan kütle miktarı

$$m = \rho \cdot U_s \cdot A \cdot \Delta t \quad \text{(Şok etkisinden dolayı hız kazanan kütle)} \tag{3.82}$$

şeklinde yazılabilir. Yapılan iş ortamdaki parçacıkların kazandığı kinetik enerji (Denklem 3.83) ve atomlar arası etkileşimin sonucu olan potansiyel enerjideki değişime karşılık gelir. İç enerjinin kütle başına düşen şoktan önce ve sonrasındaki miktarı sırası ile E_0 ve E olmak üzere, birim kütle başına düşen iç enerjideki toplam değişim $(E - E_o)\rho_o \cdot A \cdot U_s \cdot \Delta t$ olacaktır. Buradan sistemdeki enerjinin korunumunu ifade edecek eşitliği türetebiliriz (Denklem 3.84). İvmelenen kütlenin kinetik enerjisi

$$E_{kinetik} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot U_p^2$$

$$E_{kinetik} = \frac{1}{2} \cdot \rho_o \cdot U_s \cdot A \cdot \Delta t \cdot U_p^2 \tag{3.83}$$

olacaktır. Buradan enerjinin korunumu yazılırsa

$$P \cdot A \cdot U_p \cdot \Delta t = \frac{1}{2} \cdot \rho_o \cdot U_s \cdot A \cdot \Delta t \cdot U_p^2 + (E - E_o)\rho_o \cdot A \cdot U_s \cdot \Delta t$$

$$P \cdot U_p = \frac{1}{2} \cdot \rho_o \cdot U_s \cdot U_p^2 + (E - E_o)\rho_o U_s \tag{3.84}$$

elde edilir.

3.8.5. Rankine–Hugoniot İlişkisi ve Hugoniot Eğrisi

Bölüm 3.8.1'de konu edildiği gibi şok dalgalarının analizinde bazı değişkenler ve bunları içeren korunum denklemleri önemli yer tutmaktadır. Bölüm 3.8.1'deki kütlenin korunumu, momentumun korunumu ve enerjinin korunumu denklemlerinden literatürde Rankine–Hugoniot İlişkisi, Rankine–Hugoniot durumu veya Rankine–Hugoniot sıçrama durumu şeklinde bahsedilir.

$$\rho_o \cdot U_s = \rho(U_s - U_p) \tag{3.85}$$

$$P - P_o = \rho_o \cdot U_s \cdot U_p \tag{3.86}$$

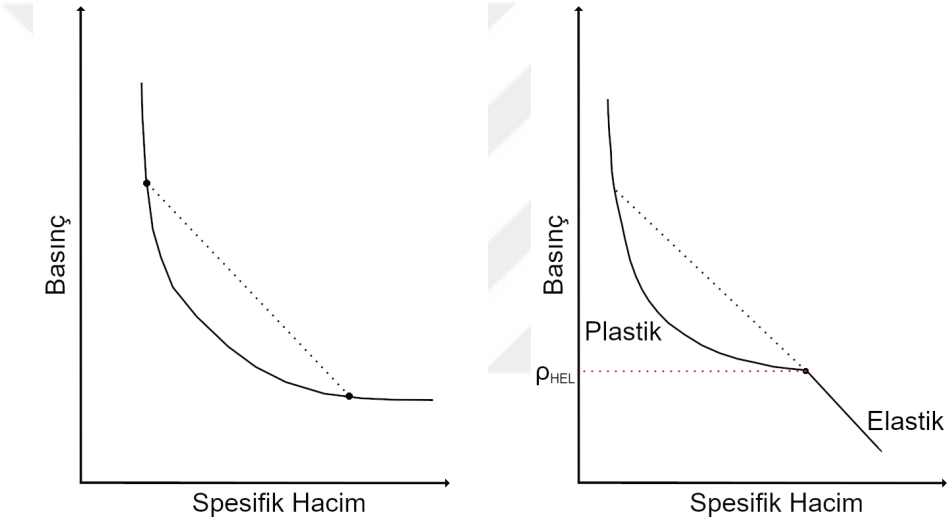
$$P \cdot U_p = \frac{1}{2} \cdot \rho_o \cdot U_s \cdot U_p^2 + (E - E_o)\rho_o U_s \tag{3.87}$$

Rankine-Hugoniot ilişkisi şok altındaki ortamın termodinamik değişkenlerine ulaşmada araştırmacıların elindeki önemli bir kuramsal araçtır. Bu üç denklemden şok hızı (U_s) ve piston hızına (U_p) ait değişkenler elenirse ve $V_o = 1/\rho_o$ ve $V = 1/\rho$ şeklinde yeniden tanımlanırsa Rankine–Hugoniot denklemine ulaşılır. Şekil 3.13a'da Hugoniot eğrisinin bir tasviri verilmiştir. Hugoniot eğrisine bakarak şok etkisine maruz kalan bir sistemin başlangıç ve son durumu hakkında bir bağlantı çıkarılabilir.

Şekil 3.13a'da çizgiyle birleştirilen iki nokta sistemin farklı durumlarını temsil etmektedir. Bu iki noktayı birleştiren doğruya Rayleigh çizgisi denir ve eğimi $(U_s/V_o)^2$ eşittir. Şekil 3.13a'daki gibi her zaman yukarı doğru içbükey bir Hugoniot eğrisine sahip bir malzeme için şok hızı şok basıncının artan bir fonksiyonudur. Gerinim ve sıcaklıktaki ani değişimler çok hızlıdır ve iç sürtünme ve ısı iletimi gibi şok etkisini dağıtan/soğuran etkiler de dahil olur. Bu noktada şok etkisi statik sıkıştırmadan farklı olarak lineerlikten sapar. Şok etkisini dağıtan/soğuran etkiler sonucu basınç vektörü şok yönünün dışında bileşenlere de sahip olur. Bundan dolayıdır ki Hugoniot eğrisindeki Rayleigh çizgisi içbükeyin her zaman üstünde olur. Şekil 3.13a'da iki durum bir Rayleigh çizgisiyle birleştirilebilir fakat bu her zaman böyle değildir. Malzemenin şok etkisi altında geçirdiği elastik-plastik dönüşümler veya faz dönüşümleri Hugoniot eğrisinde bir süreksizlik oluşturur. Bu dönüşümler olduğundan Hugoniot eğrisindeki bir durumu başlangıç durumuyla tek bir Rayleigh çizgisiyle birleştirilemez. Bir malzemenin Hugoniot eğrisine bakılarak malzemenin şok altındaki dönüşümleri ve bunların sınır değerleri tespit edilebilir.

Malzemelerin doğal elastik özelliklerini korudukları bir basınç değeri vardır. Bu değer aşıldığında malzemenin sıkışmaya olan tepkisi değişir ve Hugoniot eğrisinde bir süreksizlik olarak ortaya çıkar. Bu süreksizliğin ilk oluştuğu noktaya Hugoniot elastik limit noktası denir. Şekil 3.13b'de tasvir edildiği gibi bu noktadan öncesinde malzemenin şok altındaki $P-V$ bağıntısı lineerdir. Bu nokta malzemenin elastiklik sınırı olarak da düşünülebilir fakat şok altındaki dayanım sınırı statik sıkıştırma dakinden farklı olabilir. Bu noktadan sonra malzeme elastik özelliğini kaybedebilir veya faz dönüşümü geçirerek elastisitesi değişebilir.

$$E - E_o = \frac{1}{2}(V_o - V)(P + P_o) \tag{3.88}$$



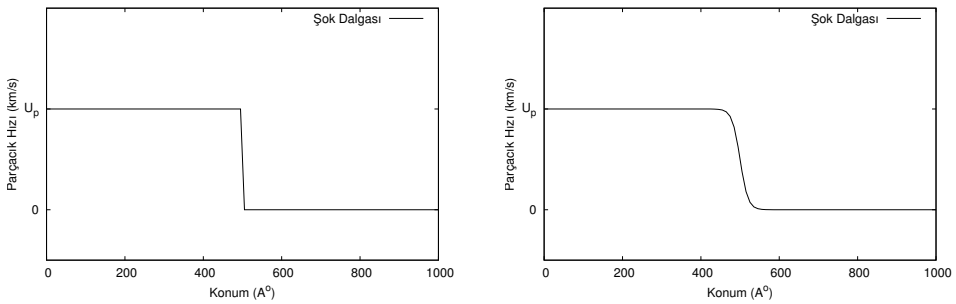
(a) Hugoniot eğrisi. (b) Hugoniot eğrisi ve HEL noktası.

Şekil 3.13. Hugoniot eğrisi ve HEL noktası.

3.8.6. Şok Dalgası Profili

Kısım 3.8'de gaz tüpü ve piston sistemi üzerinden şok dalgalarının oluşumu ve davranışı anlatılmıştır. Oluşan şok dalgaları madde içerisinde ilerlerken ilerlediği ortamın karakteristik özelliklerine bağlı olarak farklı biçim ve hızlara sahip olabilir. Şok öncesinde ortamdaki parçacıkların hızı ısıl hareketler göz ardı edildiğinde sıfır olarak kabul edilir. Çarpışma etkisi ortamdaki parçacıklara bir hız kazandırır ve malzemenin elastik özelliği sayesinde bu etki atomdan atoma ilerleyerek bir dalga hareketi oluşturur. Oluşan bu dalganın bir tasviri Şekil 3.14a'da verilmiştir. Dalganın yüksekliği çarpma anında parçacıkların kazandığı hıza eşittir. Bu değer numerik çalışmalarda iç sürtünmelerin ihmal edilmesi ve malzeme ortamdan yalıtıldığı için pistonun çarpma hızına eşittir. Şekil 3.14'de dalga cephesi dik bir biçimde verilmiştir fakat gerçekte atomlar arasındaki etkileşimin çeşitliliğine bağlı olarak parçacık hızlarında böyle ani değişimler gözlenmez. Şok dalgasının daha gerçekçi bir tasvirinden bahsetmek gerekirse düzlemsel bir şok cephesi deneysel veya numerik çalışmalarda gözlenen bir durum değildir. Şekil 3.14b'de olduğu gibi dalga cephesi kavisli olabilir, şok cephesi üzerinden veya ardında salınımlar oluşabilir, şok dalgasının bir genişliği olabilir.

Şok dalgası ortamda yayılırken dalga biçimi Şekil 3.14'deki benzerdir. Şok etkisi ortamda yayılırken limit bir değere kadar ortamda bir değişikliğe sebep olmaz ve tek bir dalga cephesi gözlenir. Şok dalgasının hızı eğer ortam elastik özelliklerini koruyorsa ses hızı civarında olur. Bu değer anizotropik malzemeler için dalganın ilerleme yönündeki elastiklik modülünün ortamın maddesel yoğunluğuna oranının karekökü şeklinde ifade edilir. Eğer malzeme izotropik ise hacim modülünün yoğunluğa oranının karekököne eşittir. Denklem 3.89'da verildiği gibi c sesin izotropik malzeme içindeki ilerleme hızı, c_{ij} anizotropik malzeme içinde ses hızının tensor



(a) (b)

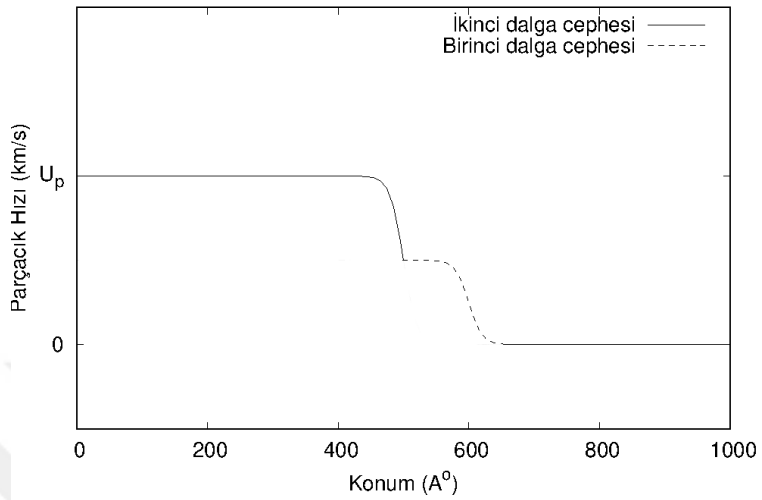
Şekil 3.14. Şok Dalgası.

bileşenini, K izotropik malzemenin hacim modülünü, C_{ij} anizotropik malzemenin elastiklik modülünün ij bileşenini, ρ malzemenin yoğunluğunu temsil etmektedir.

$$c = \sqrt{\frac{K}{\rho}}$$

$$c_{ij} = \sqrt{\frac{C_{ij}}{\rho}} \tag{3.89}$$

Şok etkisi limit bir değere kadar ortamın elastik özelliklerinde ve yoğunluğunda kalıcı bir değişim meydana getirmez. Bu limit değer aşıldığında ise ortamda yapısal değişimler meydana gelir ve bunun sonucu olarak ortamın madde yoğunluğu ve elastik özellikleri değişir. Bu değişimlerin sonucu olarak denklem 3.89'dan anlaşılabileceği gibi ortamdaki ses hızı değişir dolayısıyla dalga cephesinin ardında değişen ortamda yayılan dalganın hızı değişir. Bu durum şok dalgası üzerinde birden fazla dalga cephesinin oluşmasına sebep olur. Dalga cephesindeki bölünme ortamdaki yapısal değişimlerin bir belirtisidir. Dalga profilindeki değişim incelenerek yapıda



Şekil 3.15. Şok dalgasının bölünmesi.

meydana gelen değişimler ve sınır noktalar tespit edilmeye çalışılır. Dalga cephesindeki bölünmenin bir tasviri şekil 3.15'de verilmiştir. Şok cephesindeki bu bölünme Hugoniot eğrisinde de kendini gösterir. Şekil 3.16'daki çıkıntı şok dalgasındaki bölünmeye karşılık gelen durumu ifade etmektedir. Aynı zamanda dalga cephesindeki bölünme bir faz dönüşümünün de göstergesidir.

3.8.7. Şok Hızı-Piston Hızı İlişkisi

Kısım 3.8'da ki korunum denklemlerinden yola çıkarak şok hızı ve parçacık hızı arasında bir ilişki türetilebilir. Bu ilişki deneysel çalışmalara şok hızı veya diğer termodinamik değişkenlerden herhangi birine teknik olarak ulaşmanın zor olduğu noktalarda araştırmacılara kolaylık ve netlik sağlamaktadır. Denklem 3.90'da şok ve parçacık hızları spesifik hacim ve basıncın bir fonksiyonu olarak verilmiştir.

$$U_s = V_o \sqrt{\frac{P - P_o}{V_o - V}}$$

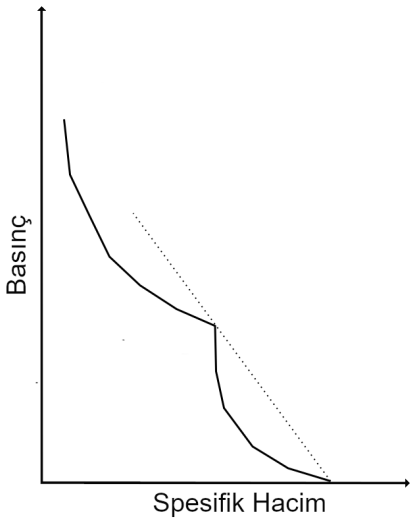
$$U_p = \sqrt{\frac{P - P_o}{V_o - V}} \tag{3.90}$$

Şok hızı ve piston hızı arasında denklem 3.91'de verildiği gibi aralarında lineer bir ilişki mevcuttur. c_o malzemenin normal koşullar altındaki ses hızını, s parametresi de malzemeye ait bir özellik olup pozitif bir değerdir. Pek çok malzemede bu ilişki lineer olurken lineer özellik göstermeyen malzemelerde literatürde mevcuttur. $U_s - U_p$ denklemindeki lineerliğin değişimi yine malzemede meydana gelen bir faz dönüşümünü işaret etmektedir. Bu sebeple araştırmacılar Hugoniot eğrisi ile birlikte bunun eşdeğeri olan $U_s - U_p$ grafiğini birlikte analiz etmektedirler.

$$U_s = s \cdot U_p + c_o \tag{3.91}$$

3.8.8. Faz Dönüşümü

Her madde belirli koşullar altında kendine özel bulunduğu fiziksel bir hal (katı,sıvı,gaz v.b) vardır. Örnek vermek gerekirse normal şartlar altında su sıvı halde bulunurken, metallerin çoğu normal şartlar altında katı halde bulunurlar. Maddenin fiziksel halini belirleyen basınç ve sıcaklık değerleri değiştikçe maddenin fiziksel hali de değişir. Bazı kristaller ise belirli basınç ve sıcaklık altında fiziksel halini değiştirmeden atomların uzaydaki dizilimleri değişerek literatürde faz dönüşümü olarak adlandırılan dönüşümler geçirirler. Bu durum yapının termodinamik özelliklerini de değiştirerek Hugoniot eğrisinde kendini belli eder. Bu dönüşümün Hugoniot eğrisine etkisi şekil 3.16'da tasvir edilmiştir. Malzemenin yapısal ve elastik özellik-



Şekil 3.16. Faz dönüşümü

leri değiştiği için $P-V$ ilişkisi de değişmektedir. Bu durum Hugoniot eğrisinde içbükeyliğin değişimi olarak gözlenebilir.

Şok etkisi altında meydana gelen sıkışma ve genleşmelerden dolayı atomlar denge konumlarından uzaklaşarak ilk denge konumlarından farklı yeni denge konumlarına oturabilir bu durum kristal simetrisinde değişimlere sebep olur. Bu yeni duruma geçişte atomlar arası bağlarda değişimler ve yeni komşuluklar oluştuğu için malzemenin elastik özellikleri değişebilir. Faz dönüşümü gerçekleştiğinde malzemenin elektrik-elektronik, optik ve mekanik özelliklerinde değişimler gözlenebilir. Bu doktora tez çalı¸smasında mekanik özelliklerindeki de˘gi¸sim üzerinde durulmu¸stur.

3.9. Çalışmada Kullanılan Paket Programlar

3.9.1. VASP

VASP(Vienna Ab initio Simulation Package), Viyana üniversitesi tarafından hazırlanmış lisanslı açık kaynak kodlu bir yazılım paketidir (Kresse ve Hafner, 1993;

Kresse ve Hafner, 1994; Kresse ve Furthmüller, 1996a; Kresse ve Furthmüller, 1996b). İlk prensipler(ab-initio) yöntemine dayalı kuantum mekaniği hesaplamalı yapmak için tasarlanmıştır. Shrödinger denklemini yoğunluk fonksiyonel teorisini temel alarak, Kohn-Sham denklemlerini veya Hartree-Fock yaklaşımı içinde çözümünü yapmakta kullanılan yaygın bir yazılımdır.

3.9.2. LAMMPS

LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator, (Plimpton, 1995), büyük ölçekte moleküler dinamik simülasyonlarını gerçekleştirme için geliştirilmiş açık kaynak kodlu ücretsiz bir yazılımdır. LAMMPS içerisinde literatürde yaygın olarak yer bulan birçok atomik potansiyelleri ve bunlara ait parametreleri bulunduran bir yazılımdır. Simülasyonların gerçekleştirilmesi ve modellenmesi için kendi içinde bir komut sistemi bulundurmaktadır. Simülasyonların çok işlemcili bilgisayar ağları üzerinde çalışmasına olanak sağlayan paralel programlama yöntemiyle geliştirilen bir yazılımdır.

3.9.3. Ovito

Ovito molekül ve parçacıklardan oluşan sistemlerin bilimsel verilerini görselleştirme ve analizinde kullanılan paket programdır (Stukowski, 2009). Hesaplamalı malzeme bilimi, fizik ve kimya alanlarında kullanılmaktadır. 2021 yılında altı binden fazla bilimsel yayında kullanılmıştır. Ovito'nun windows, linux ve macOS işletim sistemleri için versiyonları mevcuttur. Bünyesinde pek çok analiz modülü bulundurmakla birlikte kullanıcılara python diliyle modül geliştirme imkanı vermektedir. Bu tez çalışmasında verilerin analizinde Ovito paket programı kullanılmıştır. Bu analiz yöntemleri ve kuramsal altyapı bu kısımda verilmiştir.

3.9.3.1. Radyal Dağılım Fonksiyonu

Radyal dağılım fonksiyonu (RDF) molekül ve atomlardan oluşan sistemlerin simülasyonunda oluşan bağların çeşitliliğini ve zaman içerisindeki değişimini takip etmede kullanılan bir analiz yöntemidir. RDF sistemde bulunan bir atomun konumunu merkez olarak kabul eden ve bunun etrafında r kadar uzaklıkta bir atomun bulunma olasılığının bir ölçüsüdür. Olasılık değeri genel olarak $g(r)$ şeklinde temsil edilir. RDF fonksiyonu denklem 3.92'de verilmiştir (dn_r, dr kalınlığındaki kabuk içerisinde kalan atom sayısı, ρ malzemenin yoğunluğunu temsil etmektedir).

$$g(r) = \frac{dn_r}{4\pi r^2 dr\rho} \tag{3.92}$$

3.9.3.2. Atomik Kayma Gerinimi

Atomik kayma gerinimi (atomic strain) atomik ölçekte meydana gelen deformasyonun bir ölçüsüdür. Deformasyon sistemin başlangıç (referans) ve anlık olmak üzere sistemin iki farklı zamandaki konfigürasyonu temel alınarak hesaplanmaktadır. Bölgesel deformasyon atomların referans anındaki konumlarına göre hesaplanır. Deformasyonun hesaplanma süreci bir liste halinde verilmek istenirse.

- Referans konumuna göre parçacıkların yer değiştirme vektörlerinin ($\vec{x_i}$) hesaplanması.
- Bir önceki adımda hesaplanan yer değiştirme vektörlerinden atomik deformasyon gradyan tensörü oluşturulur. Bu tensor şu şekilde ifade edilir ($\vec{X}$ referans konum vektörünü temsil etmektedir.)

$$F = \begin{bmatrix} \frac{\partial \vec{x_1}}{\partial X_1} & \frac{\partial \vec{x_1}}{\partial X_2} & \frac{\partial \vec{x_1}}{\partial X_3} \\ \frac{\partial \vec{x_2}}{\partial X_1} & \frac{\partial \vec{x_2}}{\partial X_2} & \frac{\partial \vec{x_2}}{\partial X_3} \\ \frac{\partial \vec{x_3}}{\partial X_1} & \frac{\partial \vec{x_3}}{\partial X_2} & \frac{\partial \vec{x_3}}{\partial X_3} \end{bmatrix} \tag{3.93}$$

- F tensörü ile atomik Green-Lagrangian gerinim tensörü hesaplanır. $E = \frac{1}{2}(F^T F - I)$
- Green-Lagrangian gerinim tensöründen von Misses lokal kayma sabiti (atomik gerinim) ve hacimsel gerinim hesaplanır.

$$\text{Atomik Gerinim} = (E_{xy} + E_{xz} + E_{yz}) +$$

$$\frac{1}{6}((E_{xx} - E_{yy})^2 + (E_{xx} - E_{zz})^2 + (E_{yy} - E_{zz}^2) \tag{3.94}$$

$$\text{Hacim Gerinimi} = \frac{(E_{xx} + E_{yy} + E_{zz})}{3} \tag{3.95}$$

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Simülasyon Öncesi Çalışmaları

Simülasyonlara başlamadan önce bor karbürün birim hücresinin dogru bir şekilde tespit edilmesi amacıyla YFT yöntemi kullanılarak bor karbürün birim hücresi, örgü parametre değerleri, serbest enerjileri ve elastik sabitleri hesaplamıştır ve literatürdeki değerler ile karşılaştırılmıştır.

YFT yöntemi kullanılarak bor karbürün yapısal özellikleri belirlenmiştir. Karbon ve bor atomlarının elektronik ve çekirdek yapıları birbirlerine çok benzemesinden dolayı yapı içerisinde nerede olduğu tam olarak tespit edilememektedir. Bor atomun oran olarak fazla olduğu fakat karbon atomunun ikozahedronda bulunabileceği yada zincirdeki karbonların bor atomu ile yer değiştirebileceği olası görülmektedir. Bunun için YFT hesaplamaları ile 3 farklı yapı için hesaplamalar yapılarak sonuçlar minimum enerji prensibi içerisinde değerlendirilip bor karbürün sahip olabileceği kararlı yapı tespit edilmeye çalışılmıştır. Literatürde karbon zincirindeki merkez karbon atomunun ikozahedronlardaki bor atomları ile yer değiştirmiş halinin daha küçük bir enerjiye sahip olduğunu bundan ötürü böyle bir yapının daha kararlı olduğu öngörülmektedir. İkozahedronda atomlar iki farklı duruma sahiptirler bunlar polar ve ekvator atomlarıdır (2. Bölümde detaylı olarak anlatılmıştır). Bu durum üç farklı B_{12}-CCC, $B_{11}C_p$-CBC (polar), $B_{11}C_e$-CBC (ekvator) formül ile gösterilmiştir.

YFT hesaplamaları yapılmadan önce hesaplanacak sistem için yeterli hassasiyeteki kesilim enerjisi ve kullanılacak olan k-noktası uzayı tayin edilir. Bu işlem için enerjinin kesilim enerjisi ve k-uzayının çözünürlüğüne bağlı olarak değişimi gözlenir. Enerjinin yakınsadığı noktalar hesaplamalar için kullanılır. Yakınsama testlerinin sonuçları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'da verilmiştir. Bu değerler YFT çalışmaları boyunca yapılan hesaplamalarda kullanılmıştır. Bor karbür için YFT hesaplamalarında kesilim enerjisi 1300 eV, k- uzayı çözünürlüğü $6 \times 6 \times 6$ olarak

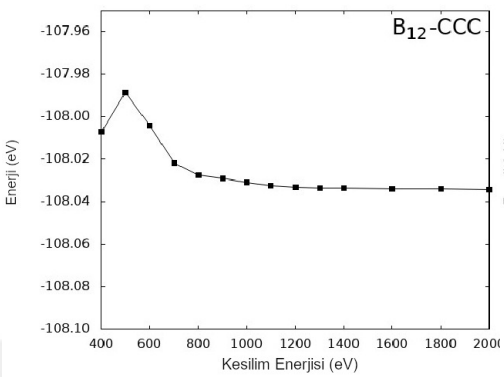
Çizelge 4.1. Bor karbürün farklı stokiyometriler için enerji ve örgü parametreleri
[a] Ref. (Taylor ve ark., 2012)

Stokiyometri	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Enerji (eV)
$B_{12}C_3$	5,18 / 5,19[a]	5,18 / 5,19[a]	5,18 / 5,19[a]	-108,539
$B_{11}C_e$-CBC	5,17 / 5,18[a]	5,20 / 5,22[a]	5,20 / 5,22[a]	-109,105
$B_{11}C_p$-CBC	5,05 / 5,07[a]	5,20 / 5,22[a]	5,20 / 5.22[a]	-109,634

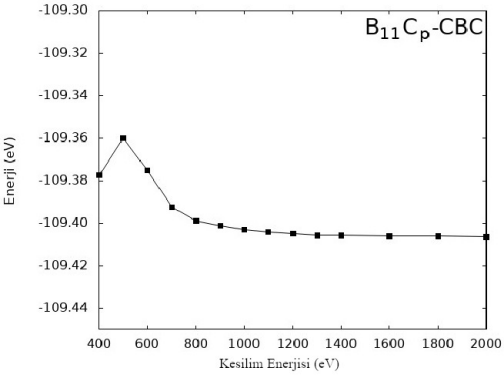
tespit edilmiştir. Örgü parametrelerini hesaplamak için geometri optimizasyonu yapılmıştır. Geometri optimizasyonu sırasında elektronik adım hassasiyeti 10^{-6} eV, atomlar üzerindeki kuvvet hassasiyeti 10^{-6} eV/Å olarak seçilmiştir. Bu sayede minimum enerji ve kuvvet altındaki en doğru geometrisine ulaşılmaya çalışılmıştır. Bor karbür geometri optimizasyonu sonucu elde edilen örgü parametreleri ve serbest enerjileri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Üç farklı bor karbür stokiyometrisi incelenmiş, yapılan hesaplamalar sonucunda $B_{11}C_p$-CBC yapısı enerji bakımından daha kararlı bulunmuştur. Bu stokiyometrilere ait sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu sonuç doğrultusunda $B_{11}C_p$-CBC yapısı simülasyonlarda kullanılmak üzere tercih edilmiştir.

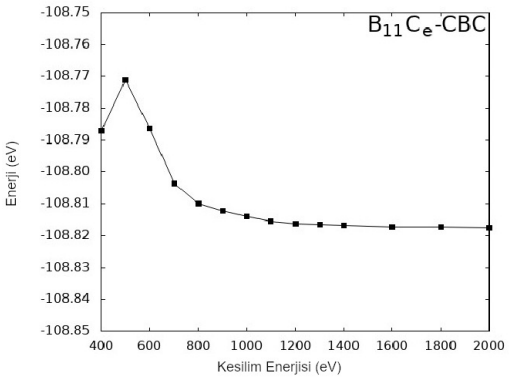
Bor karbürün elastik özelliklerinin hesabı, literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırılarak yapımızın doğru optimize edilip edilmediğinin tespit edilmesi için yapılmıştır. VASP programı kullanılarak 1300 eV'lik kesilim enerjisi ve $6 \times 6 \times 6$ k-uzayı çözünürlüğü değerleriyle elastik sabitler hesaplanmıştır. Sonuçlar ve literatürdeki değerler Çizelge4.2'de verilmiştir. Bu çizelgede B4C için yedi adet elastik sabiti gösterilmesi yanlış anlaşılmalara sebep olabilir. Taylor'un (2012) belirttiği gibi aslında sadece $B_{12}CCC$ ve $B_{12}CBC$ yapıları mükemmel bir simetriye sahiptir ve bu yapılarda sadece altı adet birbirinden bağımsız elastik sabiti vardır. Bu çalışmada göz önüne alınan $B_{11}C_pCBC$ yapısında ise örgü sabitlerinde asimetrik değerler oluşturmakta ve bu nedenle elastik sabitlerinde beklenen simetrik yapı elde



(a) $B_{12}C_3$ kesilim enerjisi

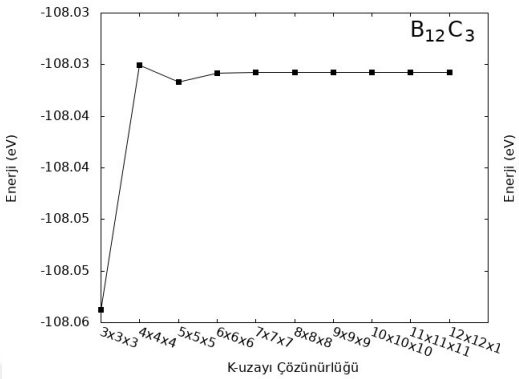


(b) $B_{11}C$-CBC kesilim enerjisi

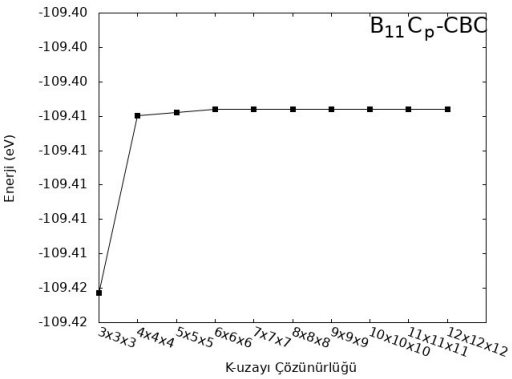


(c) $B_{11}C$-CBC kesilim enerjisi

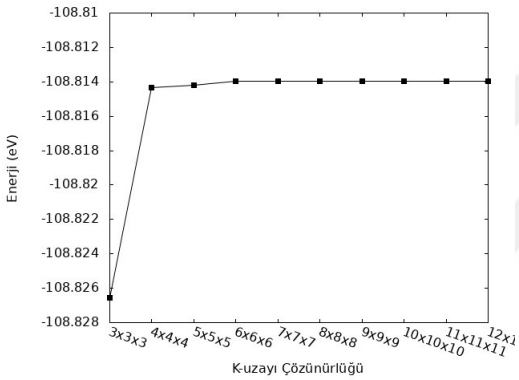
Şekil 4.1. Kesilim enerjisinin bir fonksiyonu olarak birim hücrenin toplam enerjisi.



(a) $B_{12}C_3$ *k*-uzayı çözünürlüğü



(b) $B_{11}C_p$-CBC *k*-uzayı çözünürlüğü



(c) $B_{11}C_e$-CBC *k*-uzayı çözünürlüğü

Şekil 4.2. *k*-uzayı çözünürlüğünün bir fonksiyonu olarak birim hücrenin toplam enerjisi.

Çizelge 4.2. $B_{11}C_p$-CBC yapısı için YFT ile hesaplanan elastik sabitler.

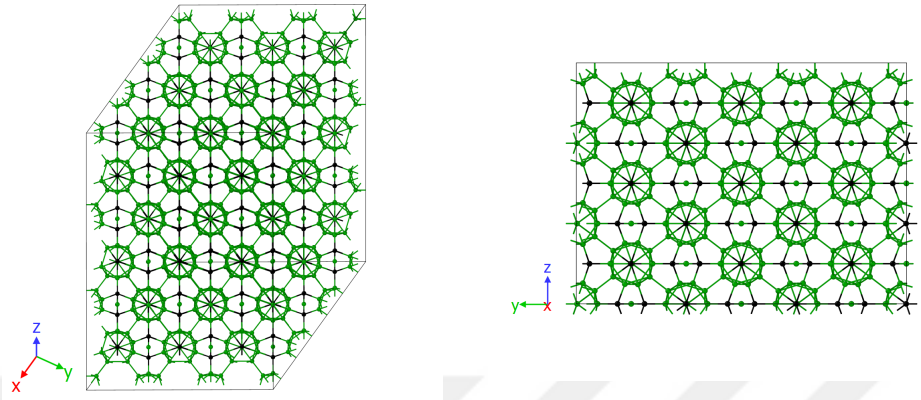
Elastik Sabitler (GPa)	Sonuçlar	(Taylor ve ark., 2012)	(McClellan ve ark., 2001)	(Lee ve ark., 1992)
C11	567,747	534,2	542,8	561,8
C12	117,013	120,2	130,6	123,6
C22	556,180			
C13	68,595	58,1	63,5	69,6
C33	528,205	525,7	534,5	517,7
C44	165,322	168,4	164,8	
C14	16,030	38,0		17,8

edilmemektedir. Çizelge 4.2'de aslında eşit olmaları beklenen C_{11} ve C_{22} değerleri arasında görülen küçük fark belirtilen bu asimetriden kaynaklanmaktadır. Taylor (2012) çalışmasında bu küçük farkları göz ardı ettiğini belirtmiştir.

4.2. Şok Simülasyon Çalışmaları

Bu tez çalışmasında bor karbürün mekanik dayanımı şok dalgaları simülasyonları ile incelenmiştir. Bu amaçla atomlar arası etkileşim reaxFF potansiyeli ile modellenmiş ve şok simülasyonları yapılmıştır. Kullanılan reaxFF parametreleri literatürden alınmıştır (An ve Goddard III, 2015). Parametre seti optimize edilirken iki ikozahedronun etkileşimleri $B_{10}C_2H_{12}$, α-B_{12}, γ-B_{28},T-B_{50} yapılarının durum denklemleri, $B_{11}C_p$-CBC, $B_{11}C_e$-CBC ve $B_{12}C_3$ stokiyometrilerinin durum denklemleri, bor ve B_4C fazlarının ısıl oluşum entalpisi ve $(01\bar{1}\bar{1})/\langle\bar{1}101\rangle$ boyunca burulma altındaki özellikleri hedef alınmıştır.

Şok simülasyonları yapılarak bor karbürün $[0001]$ ve $[10\bar{1}0]$ kristal yönleri boyunca dinamik dayanımı incelenmiştir. Şok simülasyonları yapılırken sistemin şok dalgasının gözlenebilmesine ve atomlar üzerinden yeterli istatik tutulmasını sağlayacak boyutlarda olması gereklidir. Bunun için bor karbürün hegzagonal birim hücresi $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ yönlerinde birim hücrenin kendi kopyaları ile büyütülerek sistem fiziksel olarak yeterli boyuta getirilmiştir. $[0001]$ yönü için $6 \times 6 \times 100$ $(a \times b \times c)$, $[10\bar{1}0]$



(a) (b)

Şekil 4.3. Tez çalışmasında B4C için uygulanan çarpma yönleri. Çarpma z-yönünde yapılmıştır.

yönü için $6 \times 6 \times 400$ ebatlarında birim hücre büyütülmüştür. Bu $[10\bar{1}0]$ yönü için $x = 32,29$ Å, $y = 29,25$ Å, $z = 1201,5$ Å, $[10\bar{1}0]$ yönü için $x = 29,23$ Å, $y = 45,87$ Å, $z = 2329,6$ Å boyutlarında yapılara denk gelmektedir. Simülasyonun yapıldığı büyük hücre çarpışma yönüne dik yönlerde periyodik sınır koşullarına tabi tutulmuştur.

Hesaplamalarda kullanılan kristal örgülerin geometrisi Şekil 4.3'de verilmiştir. $[0001]$ yönü için $\vec{a}$ vektörü x ekseni ile çakışıktır. $\vec{b}$ vektörü ise xy düzlemi üzerinde olup $\vec{c}$ vektörü z ekseni ile $1,8^{o}$ açı yapmaktadır (Şekil 4.3a). $[10\bar{1}0]$ yönü için $\vec{a}$ vektörü x-ekseni yönünde, $\vec{b}$ vektörü zy düzlemi üzerinde fakat $\vec{c}$ vektörü z ekseni ile çakışıktır. Bor karbürün birim hücresi hegzagonal ve triklinik olmak üzere iki şekilde temsil edilebilir. Bu çalışmada hegzagonal simetri kullanılmıştır fakat malzemenin mekanik özelliklerinin yöne bağımlılığını inceleyebilmek için simetri ve atomların baz vektörleri korunarak kristal örgü döndürülmüştür.

Momentum aynası kullanılarak model yapı çarpışma hızlarında sanal duvara

doğru atomlara sabit hız verilerek fırlatılmıştır. Simülasyon esnasında çarpma yönünden yapı belirli genişlikte soyut dilimler şeklinde gruplandırılmıştır. Bu gruplar içerisinde kalan atomlar üzerinden istatistik tutularak parçacıkların hızları, sıcaklık ve basınç değerleri hesaplanmıştır. Simülasyonun temel bir modeli Şekil 4.5'de gösterilmiştir.

Radyal dağılım fonksiyonu (RDF) ve von Misses yerel gerilim sabitleri yapısal değişiklikleri gözlemek üzere hesaplanmıştır. Ovito program paketi (Stukowski, 2009) bu amaçla kullanılmıştır. Termodinamik değerler ve parçacık özellikleri yukarıda bahsedilen soyut dilimler üzerinden ortalamalar alınarak hesaplanmıştır. Basınç değeri

$$P = \frac{1}{3V} \sum_{\text{atomlar}} \text{Tr}(\sigma) \tag{4.1}$$

denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Burada σ verilen bir atom üzerindeki virial gerilimi temsil etmektedir, V ise ilgili dilimin hacmidir. Benzer şekilde numune içinde z çarpma yönündeki basınç (P_{zz}) ve kayma gerilimi (τ) aşağıda verildiği şekilde hesaplanmıştır:

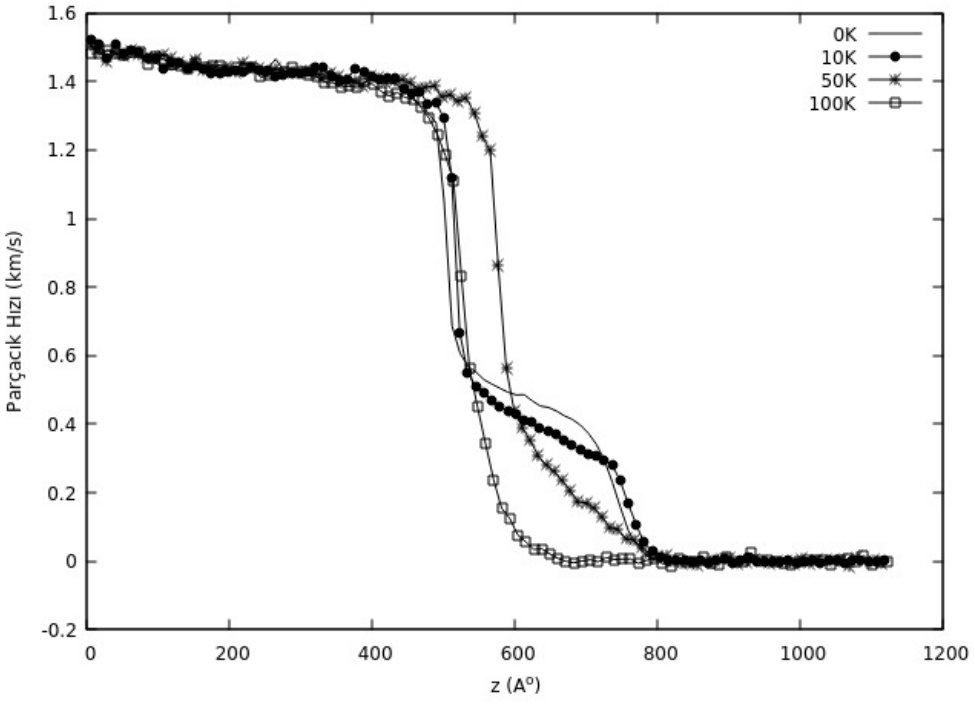
$$P_{zz} = \frac{1}{V} \sum_{\text{atomlar}} (\sigma_{zz}) \tag{4.2}$$

$$\tau = \frac{1}{2} \left[P_{zz} - \frac{1}{2} (P_{xx} + P_{yy}) \right] \tag{4.3}$$

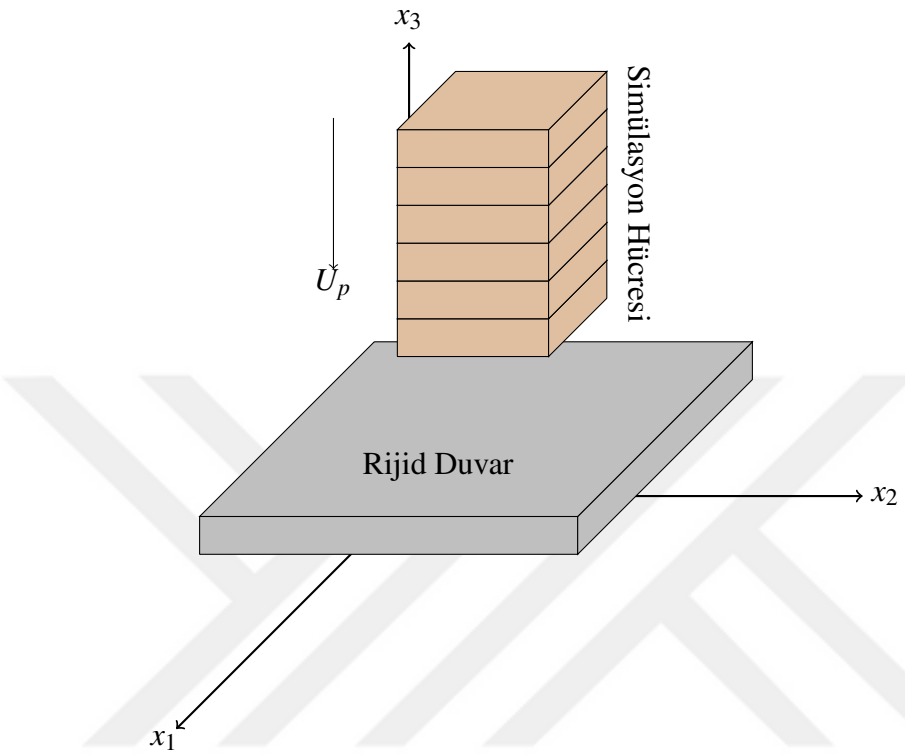
Simülasyonlara başlanılmadan önce sistem NPT ensemble koşulları altında 300 K sıcaklık ve 0 GPa basınç ortamı sağlanacak şekilde dengeye getirilmiştir. Daha sonra istenilen sıcaklığa düşürülerek simülasyonlara başlanmıştır. Ardından simülasyonlar momentum aynası tekniği kullanılarak NVE ensemble koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Simülasyonun ideal başlangıç sıcaklığı belirlemek için 0, 10, 50, 100 ve 300 K sıcaklıklarında test simülasyonları yapılmıştır (Şekil 4.4).

Yapılan test simülasyonlarında atomların termal hızlarından dolayı elastik-plastik ayrımının 10 K başlangıç sıcaklığında daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Bundan dolayı simülasyonlar 10 K başlangıç sıcaklığında yapılmıştır.

Bor karbürün dinamik dayanımı 0,3 km/s'den 4,0 km/s aralığında kalan çarpma hızları için incelenmiştir. Şok dalgasının biçiminin incelenmesinden elastik-plastik dönüşümü gözlenmiştir. Bor karbürün ani basınç ve sıcaklık değişimlerine karşı yapısal değişimi ayrıca incelenmiştir. Yapısal bozulmaların başladığı çarpma hızları tayin edilmiş, Hugoniot eğrisi elde edilmiş, HEL noktası Hugoniot eğrisinde tespit edilip, deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.4. Şok dalga profilinin başlangıç sıcaklığına bağlı değişimi.

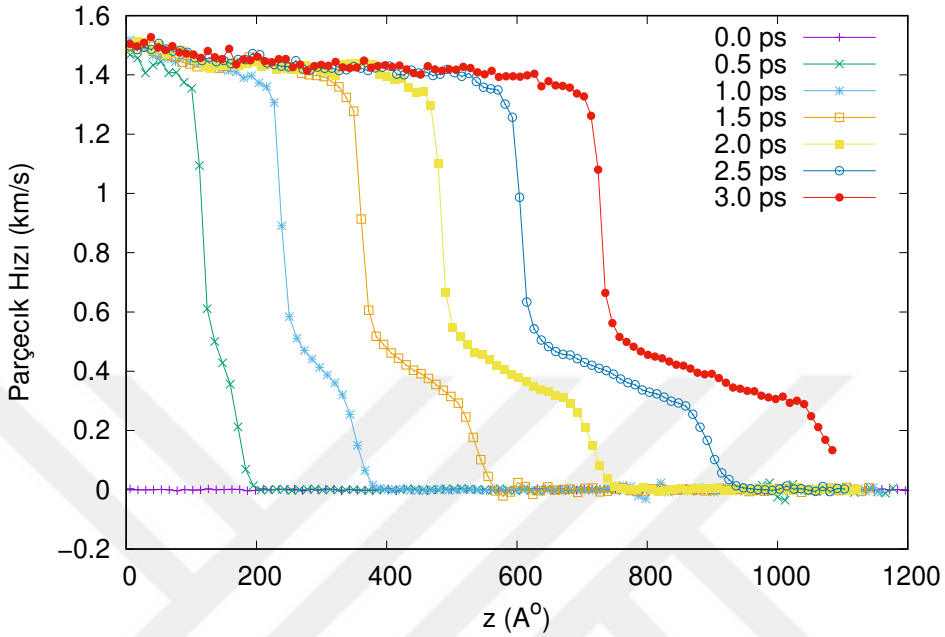


Şekil 4.5. Simülasyonun temsili modeli. Numune eşit aralıklı sanal bölümlere ayrılarak termodinamik değişkenler bu bölümler üzerinden hesaplanmıştır.

4.3. [0001] Yönü İçin Bulgular

Yukarıda konu edildiği gibi oluşturulan süper hücre ile 0,5 km/s - 4,0 km/s çarpma hızlarında simülasyonlar yapılmıştır. Şok dalgasının simülasyon boyunca malzeme içerisinde ilerleyişinin tam bir görüntüsü 1,5 km/s çarpma hızı için gösterilmiştir (Şekil 4.6).

Çalışmamıza simülasyonu yapılmış örneğin içinde hızla hareket eden şok dalgası cephesinin incelenmesiyle başlanmıştır. Model yapıdaki atomlara $-z$ yönünde bir U_p başlangıç hızı verilir. Yapı sanal ve rigid olan pistona çarpar ve sonuç olarak pistona



Şekil 4.6. 1,5 km/s çarpma hızı için şok dalgası cephesinin numune içinde ilerleyişi.

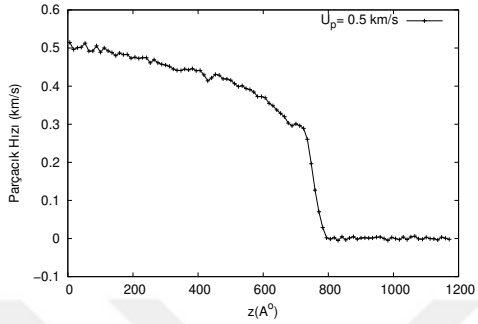
ulaşan parçacıkların hızı tersine çevrilir, bu çarpışma yapının içine doğru hareket eden bir şok dalgası oluşturur. Bir cephenin hızı, farklı zamanlarda konumu belirlenerek ölçülür. Şok cephelerinin görünümü, çeşitli çarpma hızlarında Şekil 4.7'de gösterilmektedir.

Çarpma hızı arttıkça dalga cephesinin biçimindeki değişime dikkat edilirse, 0,3 ve 0,5 km/s çarpma hızlarında sadece ilk cephe dediğimiz elastik dalga cephesi gözlenir. 0,6 km/s çarpma hızında, dalga cephesinde ilk bölünme gözlenmiştir, ancak ilk şok cephesinin arkasında B_4C'nin atomik düzeninde büyük bir değişiklik gözlenmemiştir. Şok profilindeki üçüncü cephe, aşağıda ele alınacağı gibi daha yüksek çarpma hızlarında ortaya çıkmaktadır.

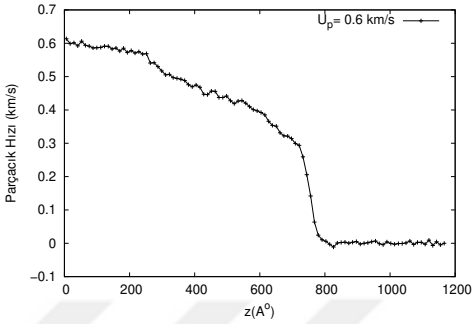
Elastik dalga cephesinin yüksekliği (yaklaşık 0,55 km/s) tüm çarpma hızlarında aynı kaldığı gözlenmektedir. Aynı değer, literatürdeki deneysel çalışmalarda gözlenmiştir (Vogler ve ark., 2004; Zhang ve ark., 2006). 0,6 km/s'lik çarpma hızından sonra, şok dalgası iki cepheye ayrılır (Şekil 4.7b). 2,0 km/s'lik çarpma hızında (ve daha sonra), Şekil 4.7'de görülebileceği gibi, şok dalgasında üçüncü cephe ortaya çıkmaktadır. Vogler (2004), deneysel çalışmasında böyle bir üçüncü cephenin oluştuğuna dair bulgular elde etsede, metodolojik sınırlamalardan ötürü üçüncü dalga cephesinin varlığı tam olarak ortaya konulamamıştır (Vogler ve ark., 2004).

Moleküler dinamik yöntemler, çok dar bir zaman ve uzay bölgesinde malzemenin termodinamik değişkenlerini inceleme fırsatı vermektedir. Üçüncü dalga cephesinin 2,0 km/s çarpma hızlarının üzerinde oluştuğu ve amorflaşmanın bu cephenin arkasından geldiği gözlenmiştir. İkinci cephenin bulunduğu bölgede bor karbür kristal düzenini korur (ayrıca bkz. Şekil 6), ancak C-B-C karbon zincirlerinde bükülmeler, ikozahedron yapılarda bozulmalar ve aynı ikozahedronun kutup atomlarını birleştiren vektörlerde kolektif dönmeler gözlenmiştir. Üçüncü ve ikinci cephelerin arasında kalan bölgenin genişliğinin çarpma hızı arttıkça daraldığı gözlenmiştir. Simülasy-

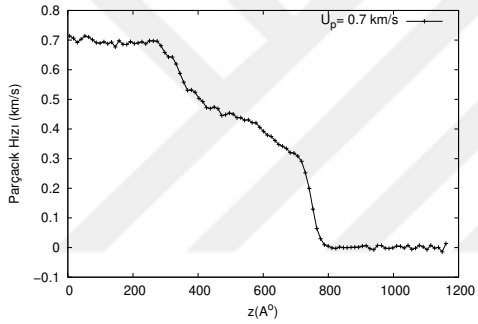
onlarda kullandığımız maksimum çarpma hızı 4,0 km/s'dir ve bu hızda yeni gelişen üçüncü cepheye ek olarak iki cepheli yapı hala mevcuttur. Hız profilindeki bu üçüncü cepheyi numunenin amorf bölgesindeki şok cephesinin hareketine bağlıyoruz. Bu hız cephesinin basamak yüksekliği, çarpma hızının artmasıyla artar. Üçüncü bölgenin hemen arkasında kristal düzen ortadan kalkmıştır. Yapı amorf fazındadır. Yapıda meydana gelen olası değişiklikler aşağıda daha ayrıntılı olarak açıklanacaktır.



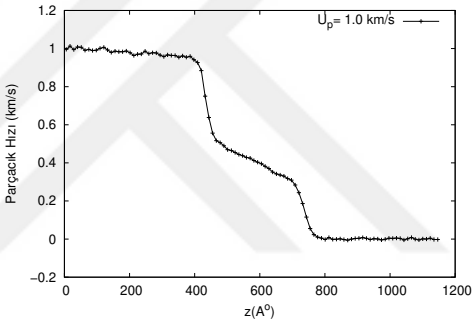
(a) 0,5 km/s



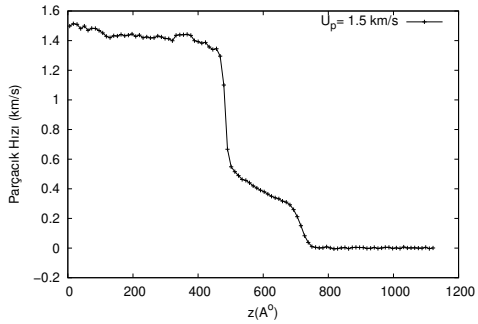
(b) 0,6 km/s



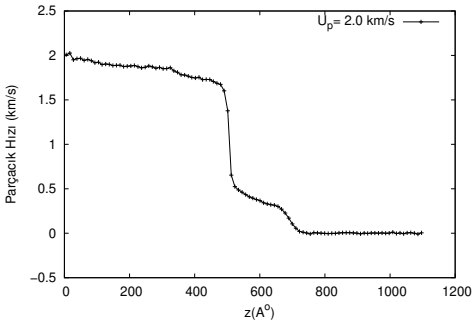
(c) 0,7 km/s



(d) 1,0 km/s



(e) 1,5 km/s

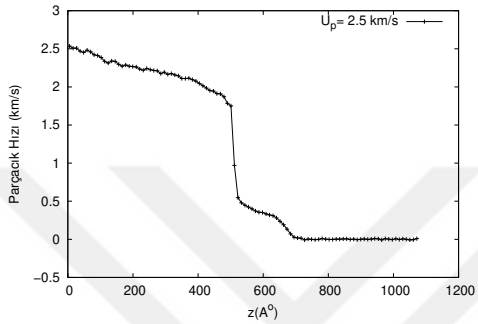


(f) 2,0 km/s

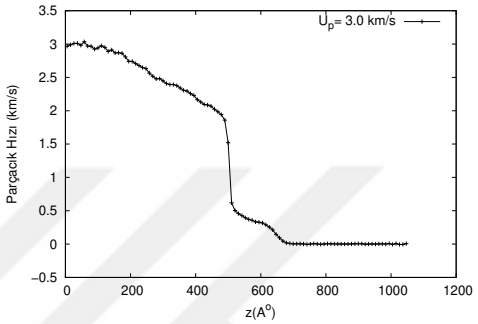
4.3.1. Hugoniot Eğrisi

[0001] yönü için Hugoniot eğrisi Şekil 4.8a'da gösterilmektedir ve sonuçlar literatürden elde edilen diğer deneysel ve simülasyon çalışmaları ile birlikte verilmiştir (Grady, 1994; Gust ve Royce, 1971; Vogler ve ark., 2004; Zhang ve ark., 2006; DeVries ve ark., 2020). Grafikte [0001] yönü için iki farklı eğri çizilmiştir. Kayma gerilimine karşı malzemenin mukavemet gösterdiği bölgeler üzerinden hesaplanan değerler mor daire sembolüyle temsil edilmiştir. Yeşil çember sembolü ile temsil edilen veriler ise kayma gerilimine karşı malzemenin direnç göstermediği bölgelere aittir. Böyle bir ayrımın yapılmasının nedeni malzemenin bu iki bölgesinde yapısal ve mekaniksel farklılıklar göstermesidir. Kayma gerilimine mukavemetin olduğu bölgeler ikinci şok cephesiyle üçüncü şok cephesinin arasındaki bölgelere karşılık gelir, kayma gerilimine karşı mukavemetin olmadığı bölge ise üçüncü şok cephesinin arkasına düşen bölgeye karşılık gelir. Sonuçlar, Şekil 4.8a'daki sıkışma oranına göre 0,3, 0,5, 0,6, 0,7, 1,0, 1,5, 1,7, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5 ve 4,0 km/s olmak üzere 12 farklı çarpma hızında hesaplandı. Basıncın, 1,5 km/s'lik çarpma hızından sonra neredeyse doğrusal olduğu gözlenmiştir. C-B-C zincirindeki bükülme ve ikozahedronun dönüşü dahil olmak üzere bazı yerel düzensizlikler meydana gelse de, malzemenin önemli bir yapısal değişiklik olmadan sıkışmaya devam ettiğinin bir göstergesidir. 0,3-1,5 km/s arasındaki basınç değişimi Şekil 4.8a'da ek olarak gösterilmiştir.

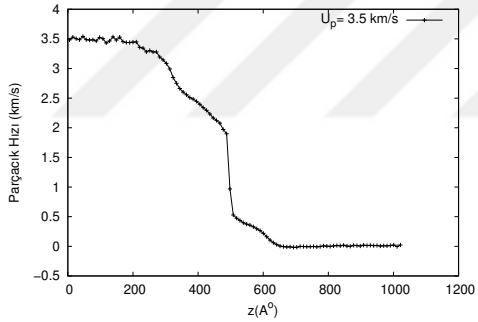
Hugoniot eğrisi incelendiğinde, HEL noktasının yaklaşık olarak 0,55 km/s'lik bir çarpma hızında (0,5 km/s ile 0,6 km/s çarpma hızları arasında) ve [0001] için 17 GPa'lık bir basınçta oluştuğu görülebilir (Şekil 4.8a). Şekil 4.8a ve Şekil 4.8b'deki ekler, HEL noktalarının daha belirgin görünmesi için eklenmiştir. Bu çalışmada elde edilen basınç değerleri literatürde bulunan deneysel çalışmaların sonuçlarına yakındır (Grady, 1994; Grady, 2015; Gust ve Royce, 1971; Vogler ve ark., 2004;



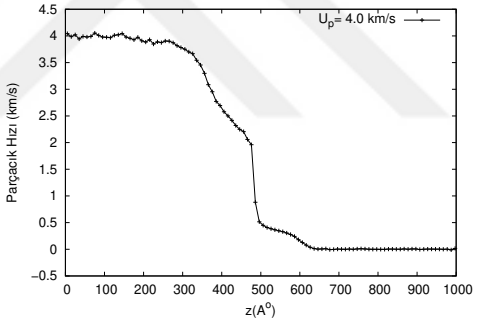
(g) 2,5 km/s



(h) 3,0 km/s

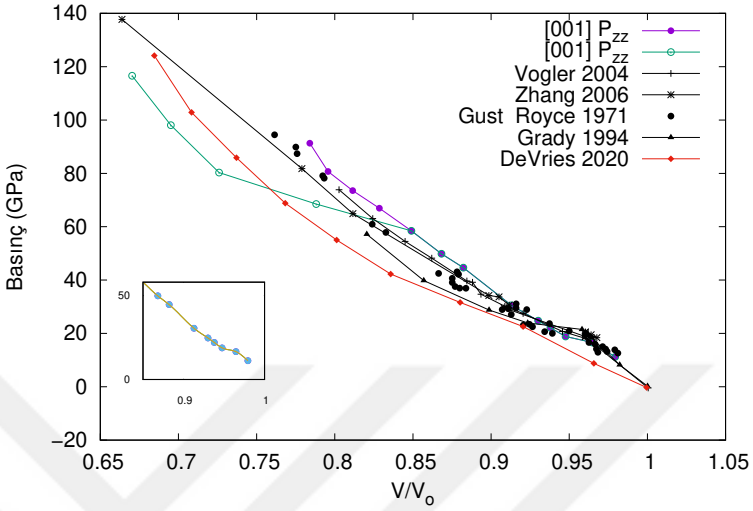


(i) 3,5 km/s

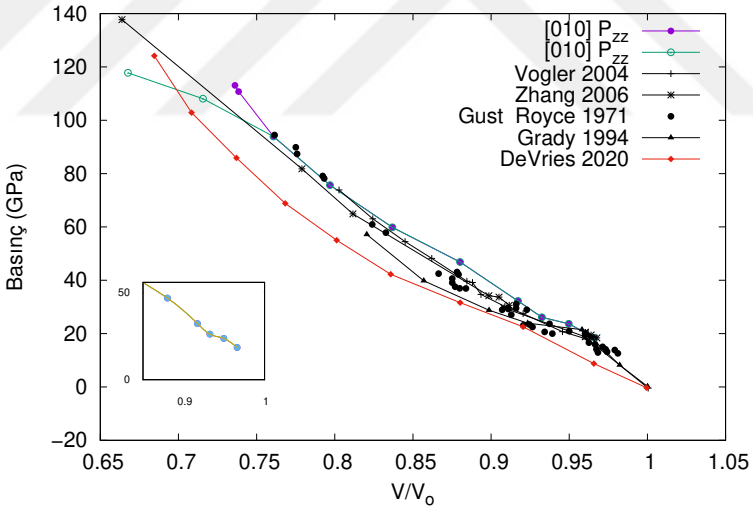


(j) 4,0 km/s

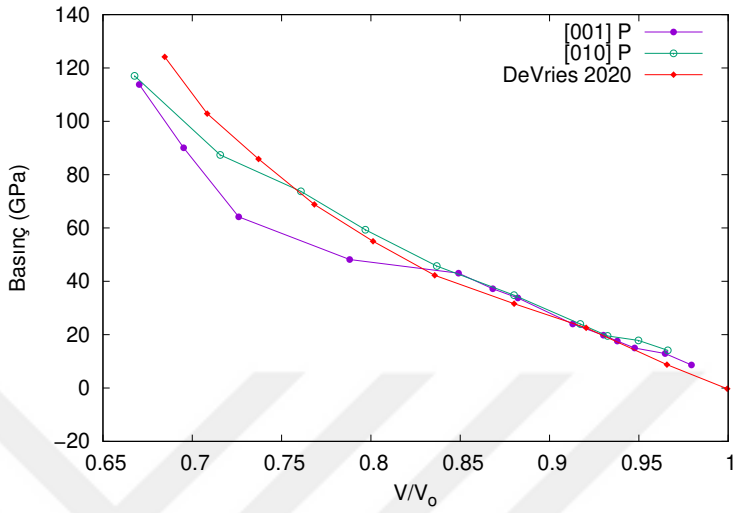
Şekil 4.7. [0001] yönü boyunca şok dalgasının değişik çarpma hızlarındaki biçimi. Dalga cepheleri numunenin orta noktası civarında olduğu zamanlarda gösterilmiştir.



(a) [0001] yönü için P_{zz}-V grafiği.



(b) $[10\bar{1}0]$ yönü için P_{zz}-V grafiği.



(c) DeVries ve ark. (2020) karşılaştırılmalı olarak $P-V$ grafiği.

Şekil 4.8. $P-V$ grafiği.

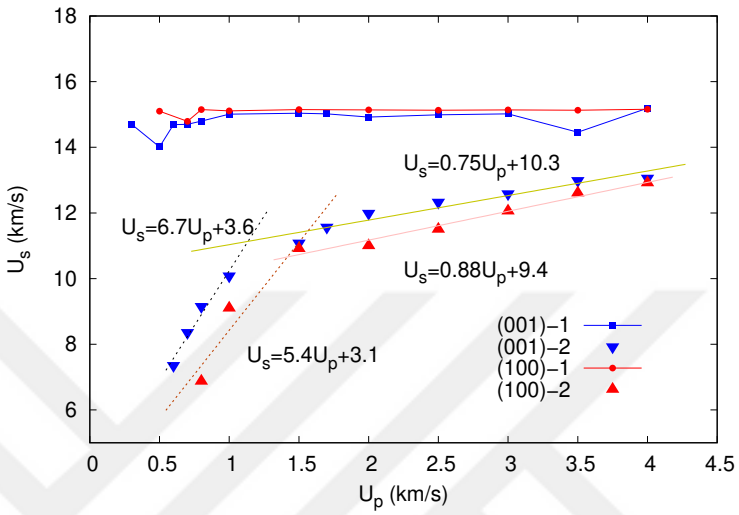
Zhang ve ark., 2006; DeVries ve ark., 2020). Çalışmamız tek kristal yapıda olup kusursuz kristal yapıdadır, teorik yoğunluğu 2,56 g/cm^3'dür. Buna karşı deneysel çalışmalarda kullanılan numuneler poli-kristal yapıda olup yoğunlukları 2,50 gr/cm^3 civarında değişiklik göstermektedir. Şekil 4.8a ve Şekil 4.8b'deki basınç değerleri basıncın çarpma yönündeki bileşeni olup denklem 4.2 kullanılarak hesaplanmıştır, skaler basınç değeri ise denklem 4.1 kullanılarak hesaplanmış ve her iki yön için Şekil 4.8c'de verilmiştir. DeVries ve ark. (2020) sonuçlarıyla karşılaştırıldığında bor karbürün şok sıkışmasına karşı tepkisinin yöne bağımlılığı açık bir şekilde görülmektedir. Devries ve ark. (2020) çalışmasında yapının çarpma yönü boyunca uzunluğu sınırlı olduğundan 2,0 ve sonrası ortaya çıkan üçüncü cephenin varlığını gözleyemedikleri düşünülmektedir. Ayrıca DeVries ve ark. (2020) çalışmasındaki çarpma yönü ile bu çalışmadaki yönler farklıdır.

Hugoniot ilişkisine bakıldığında Şekil 4.8a'daki grafiğin eğimi HEL noktasından sonra azalır. Bu, bor karbürün şok sıkışmasına karşı metallerde olduğu gibi dövülebilir bir tepki oluşturduğunu gösterir. B_4C düşük yoğunluklu bir malzeme olduğu için, HEL'den sonra basınçta kayda değer bir artış olmadan muhtemelen önemli ölçüde sıkıştırma yeteneğine sahiptir. Deneysel çalışmalarda da benzer sonuçlar gözlenmiştir (Grady, 1994; Grady, 2015; Vogler ve ark., 2004; Zhang ve ark., 2006).

30 GPa'dan sonra *P-V* eğiminde küçük bir artışın olduğu gözlenmiştir. 58 GPa basınca kadar (44-58 GPa) eğimin neredeyse sabit kaldığı Şekil 4.8a'da görülmektedir. Bu basınç değerine kadar, yapı kayma gerilimine mukavemet göstermektedir, üçüncü cephe henüz görülmemiştir, bu nedenle içi dolu daireler ve açık daireler ile temsil edilen basınç değerleri 58 GPa kadar aynıdır. Bu basınç ve üzerindeki değerlerde $P-V$ eğiminde azalma, üçüncü dalga cephesinin arkasında kalan bölgelerde amorflaşma meydana gelmektedir. $P-V$ eğrisindeki bu üç farklı bölge, literatürde geniş bir şekilde ele alınmıştır (Domnich ve ark., 2011; Vogler ve ark., 2004; Zhang ve ark., 2006; Grady, 2015). Bu bölgeler normal faz (0-17 GPa), ikinci faz (25-35 GPa'dan 45-55 GPa'ya) ve üçüncü faz (45-55 GPa'nın ötesinde) olarak sınıflandırılır. Bu sayısal çalışmada elde edilen sonuçlar, az önce bahsedilen literatürdeki bölgelerdeki sonuçlara tam olarak karşılık gelmektedir.

Şekil 4.9'da şok hızının parçacık hızına karşı grafiği verilmiştir. $[0001]$ yönü için elastik dalga cephesinin hızı içi dolu mavi daireler ile temsil edilmiştir. Elastik dalga hızı sabit bir değer olup tüm çarpma hızlarında 15 km/s civarındadır. Bu değer aynı zamanda bor karbürün ses hızına karşılık gelmektedir. $[10\bar{1}0]$ yönü elastik hızı için elastik dalga cephesinin hızıda içi dolu kırmızı daireler ile temsil edilmiştir. Bu yön için elastik dalga cephesinin hızı tüm çarpma hızlarında 15 km/s civarındadır. Bu değerler literatürdeki deneysel çalışmalar ile uyumludur (Vogler ve ark., 2004;

Zhang ve ark., 2006; Grady, 1994; Grady, 2015).



Şekil 4.9. Piston hızı - Şok Hızı ilişkisi.

$U_s - U_p$ ilişkisi genel olarak $U_s = C_0 + sU_p$ şeklinde lineer bir denklem şeklinde ifade edilir fakat her malzeme lineer özellik göstermeyebilir. C_0 ve s sırası ile ses hızını ve lineer katsayı değerlerini temsil etmektedir. Bor karbür için bu ilişki Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9 incelendiğinde HEL noktasından sonra $U_s - U_p$ arasındaki lineer ilişkinin iki farklı eğime sahip iki bölgeye ayrıldığı görülmektedir. $U_s - U_p$ eğrisi lineer bir denkleme uydurulduğunda düşük çarpma hızları için $U_s = 6,7U_p + 3,6$, yüksek çarpma hızları için $U_s = 0,77U_p + 10,2$ değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar Mashimo'nun (Mashimo, 1994) çalışmasında yapılan sınıflandırma göz önüne alındığında bor karbür elasto-izotropik malzeme sınıfına girmektedir. HEL sonrası karakteristik değişimi 1,0-2,0 km/s çarpma hızları aralığında olmaktadır. Şekil 4.9 grafiğinde elde edilen doğrular $U_p = 1,13$ km/s noktasında kesişmektedir. Bu nokta Şekil 4.8 grafiği incelendiğinde $P - V$ eğiminde

Çizelge 4.3. B_4C için $U_s = C_0 + sU_p$ parametreleri .

[a] Ref. (Vogler ve ark., 2004),[b] Ref. (Zhang ve ark., 2006),[c]Bu çalışma.

Bölge	C_0 (km/s)	s	Bölge	C_0 (km/s)	s
I	6,61[a]	3,05 [a]	II	8,91[a]	1,22[a]
I	3,70 [b]	5,40 [b]	II	9,61[b]	0,73[b]
$I_{[0001]}$	3,60 [c]	6,70 [c]	$II_{[0001]}$	10,3[c]	0,75[c]
$I_{[10\bar{1}0]}$	3,10 [c]	5,40 [c]	$II_{[10\bar{1}0]}$	9,40[c]	0,88[c]

değişimin meydana geldiği noktaya karşılık gelmektedir. $U_s - U_p$ ilişkisindeki bu ikiliğin (dualite) bor karbürün elastik özelliklerindeki değişimin sonucu olarak oluştuğu düşünülebilir. Önceki çalışmalar ve bu çalışmada elde edilen bulgular bor karbürün amorflaşma öncesinde bir takım dönüşümler geçirdiğini ortaya koymaktadır. Bor karbürün hacim ve mukavemetinde meydana gelen bu değişimler göz önünde bulundurulduğunda bor karbürün HEL sonrası yüksek basınç fazında bulunduğunu ortaya koymaktadır. Bu çalışmada elde edilen $U_s = C_0 + sU_p$ doğrularına ait parametreler deneysel çalışmalardaki değerler ile birlikte Çizelge 4.3'de verilmiştir. Ayrıca, HEL noktası yaklaşık 0,55 km/s gibi erken bir çarpma hızında gelişmesine rağmen, amorflaşma B_4C'de $[0001]$ çarpma yönü için 2,0 km/s'lik çarpma hızında başlar (Bkz. Şekil 4.8).

$U_s - U_p$ ilişkisine ait parametreler Çizelge 4.3'de deneysel sonuçlarda elde edilenler ile birlikte verilmiştir. Vogler ve ark. (2004) deneysel sonuçlardan elde edilen verilerin HEL sonrası faz dönüşümü ile ilişkilendirilebileceğini öne sürmüşlerdir (Vogler ve ark., 2004). Deneysel çalışmalarda da $U_s - U_p$ ilişkisindeki ikilik gözlenmiş olup iki lineer bölgenin kesişimi 1,25 km/s olarak bulunmuştur (Vogler ve ark., 2004; Zhang ve ark., 2006). Zhang (2006) çalışmasında bu kesişim noktasını yeni bir faz dönüşümünün başlangıcı olarak yorumlamıştır.

Üçüncü bir dalga cephesinin ortaya çıkması ve HEL sonrası $P - V$ eğimindeki değişim sonucu, Hugoniot eğrisi HEL noktasından sonra iki bölgeye ayrılabilir. Bu

amaçla Hugoniot eğrisi bu iki farklı bölge gözetilerek Şekil 4.8a'da mor daire ve yeşil çember sembolleri olmak üzere iki farklı sembol ile temsil edilmiştir. Bor karbürün HEL sonrası elastik özelliklerinde iki farklı dönüşümün gerçekleştiğini düşünmekteyiz. İlk dönüşüm HEL noktasının hemen sonrasında metallerde gözlenene benzer bir şekilde dövülebilir bir özellik gösterirken, ikinci dönüşüm 30-50 GPa basınç aralığında (ki bu 1,0-1,7 km/s hız aralığına karşılık gelmektedir) oluşmaktadır. İlk dönüşümde bor karbür dövülebilir malzemelerde olduğu gibi bir dönüşüm göstersede sonrasında elastisitesini tekrar kazanıp başka bir faza geçiş yapmaktadır. Bu ikinci faz literatürde yüksek basınç fazı olarak geçmektedir(Vogler ve ark., 2004; Zhang ve ark., 2006). Bu dönüşümde göze çarpan ilk değişim ses hızı ve $U_s - U_p$ ilişkisindeki s katsayısı değişimidir. Böyle bir değişiklik, iki faz arasındaki elastik farklılıkların nedeni olarak gösterilebilir. Yüksek basınç fazında bor karbür yapısal bütünlüğünü korurken, ikozahedronlardaki dönmeler ve C-B-C zincirindeki bükülmeler gibi lokal düzensizlik gözlenmiştir.

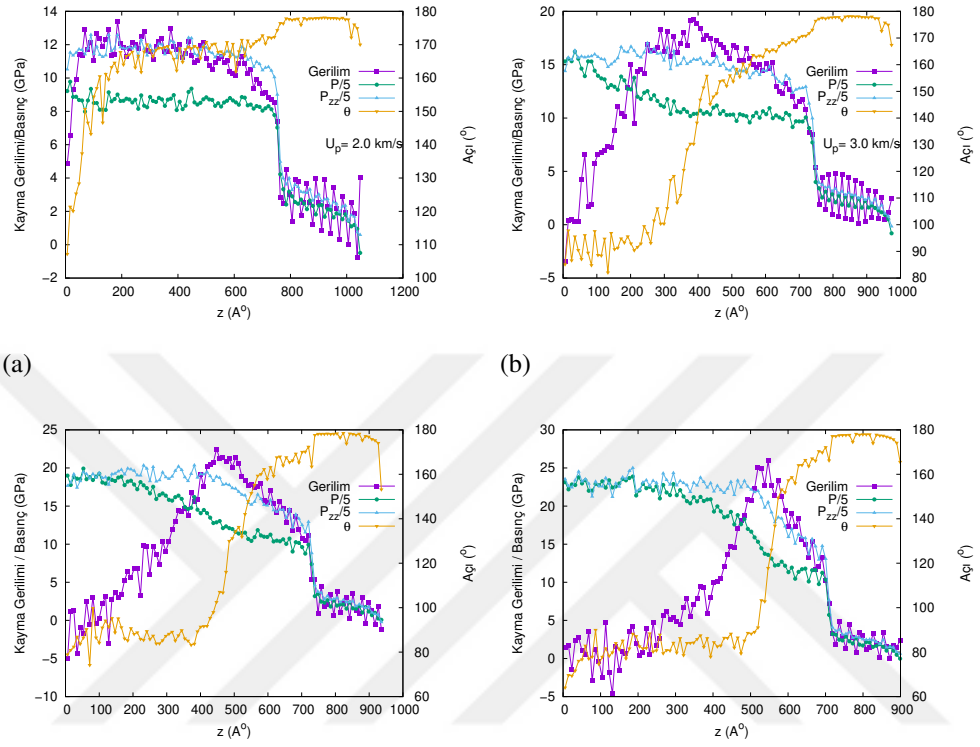
$U_s - U_p$ ilişkisindeki ikilik bor karbürün sahip olduğu kendine has kristal simetrisi ve atomlar arası bağlardan kaynaklanıyor olabilir. Literatürde bağların rijitliği üzerine farklı görüşler olsada, ikozahedron içi bağların ikozahedron arası bağlara göre daha rijit olduğu bilinmektedir (Shirai ve Katayama-Yoshida, 2000; Vast ve ark., 2009). Bunun sonucu olarak ikozahedronlar birim hücreye göre daha az sıkıştırılabilir. Bu sıkıştırılabilirlik farkı $U_s - U_p$ ilişkisindeki ikiliği (dualitenin) sebebi olarak düşünülebilir. Öncelikle ikozahedronlar arası bağlar HEL noktasının hemen üzerinde sıkıştırmaya karşı mukavemet gösterirken. 1,5 km/s ve üzeri hızlarda daha az sıkıştırılabilir olan ikozahedronlar yüksek basınç altında yapısal bütünlüğünü korumaktadır. Yinede ikozahedronlarin bir eşik değere kadar dayanımları vardır. Bu eşik değer Şekil 4.8a ve Şekil 4.9 verileri ve RDF analizi sonucu 2,0 km/s (58 GPa) olarak tayin edilmiştir. Bu eşik değer ve üzerindeki çarpma hızlarında C-B-C zin-

cirinin önemli ölçüde bükülmesiyle yapısal bütünlük ortadan kalkıp amorflaşmanın meydana geldiği gözlenmiştir.

4.3.2. C-B-C bağlarında Bükülme

Basınç ve kayma gerilimindeki değişimler, C-B-C zincirindeki bükülme ile birlikte analiz edildiğinde aralarında bir ilişki olduğu görülmüştür. Şekil 4.10'da basınç ve buna karşılık gelen kayma gerilimi 2,0-4,0 km/s çarpma hızları için verilmiştir. Şekil 4.10'da sunulan veriler Şekil 4.7'de gösterilen şok profillerindeki zamanlarda, sistemin bulunduğu fiziksel durum üzerinden türetilmiştir. 2,0 km/s çarpma hızında kayma geriliminin çarpma yüzeyine yakın bölgelerde düştüğü gözlenmektedir (Şekil 4.10a). 2,0 km/s üzeri hızlarda kayma geriliminin düştüğü değer sabit kalırken, elastik dalga cephesinin geçtiği bölgelerde yapısal bozulma gözlenmemiştir. Simülasyondaki herbir C-B-C zincirindeki B-C bağ açısı hesaplanıp ortalamaları hesaplandığında, 2,0 km/s çarpma hızında bu açı değişiminin 180°'den 120° düştüğü gözlenmiştir (Şekil 4.10a). 2,0 km/s üzeri hızlarda yeni (üçüncü) bir dalga cephesinin oluştuğu ve bu üçüncü cepheden sonra kayma geriliminde düşüşün belirgin bir şekilde ortaya çıktığı gözlenmektedir. C-B-C zincirindeki bükülme ile beraber bor karbürün kayma gerilimine mukavemeti de kaybolmaktadır. Zincirdeki bükülmenin amorflaşmayı başlattığı düşünülmektedir.

Zincirdeki bükülme ile beraber kayma gerilimi ve basınç değerleri birlikte ele alındığı zaman, 3,0 km/s çarpma hızında bor karbürün kayma gerilimine olan mukavemetinde ciddi düşüşler meydana gelmektedir. C-B bağları arasındaki açı 90° civarına kadar düşmektedir. Örnekte ele alınan bölgede (amorf bölge) zincirdeki bükülme belirgin bir büyüklüğe ulaşmıştır. 3,0 km/s çarpma hızındaki şok profili incelendiğinde, oluşan yeni dalga cephesinin arkasında kalan bölgede bor karbürün kayma gerilimine mukavemetinin büyük ölçüde düştüğü gözlenmektedir (Şekil



(a) (b)

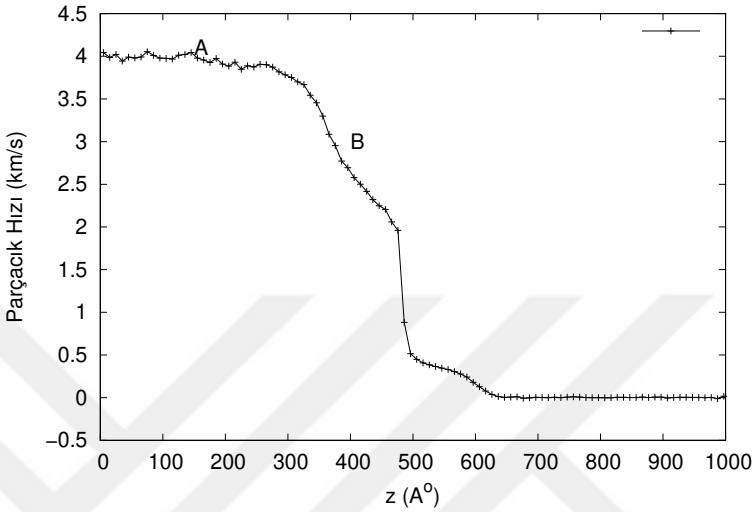
(c) (d)

Şekil 4.10. 2,0-4,0 km/s çarpma hızlarında meydana gelen basınç, kayma gerilimi ve bağ açısı grafikleri. Basınç, kayma gerilimi ve bağ açısı değerleri arasındaki ilişkinin net görülebilmesi için basınç değerleri 0,2 değeriyle yeniden ölçeklendirilmiştir. C-B bağları arasındaki açının 80°-90°'ye kadar düştüğü gözlenmiştir. C-B-C zincirindeki bükülme ile beraber kayma gerilimine karşı gösterilen mukavemetin düştüğü açık bir şekilde görülmektedir. (a) 2,0 km/s, (b) 3,0 km/s, (c) 3,5 km/s, (d) 4,0 km/s

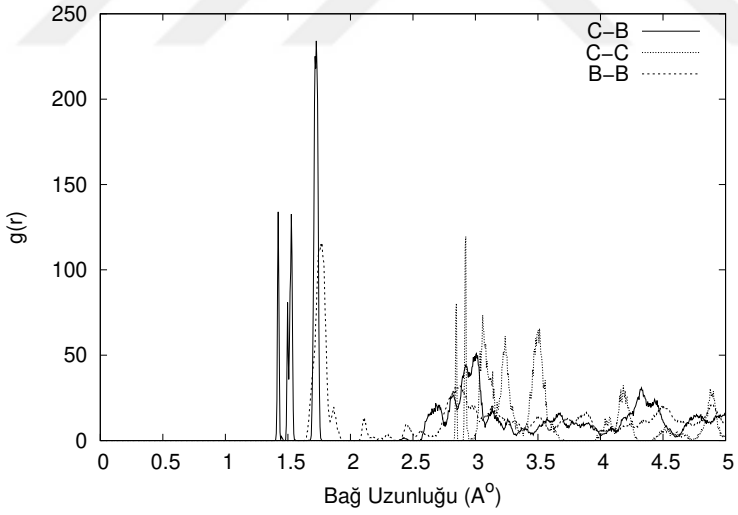
4.10b). Zincirdeki bükülmeyi, kayma gerilimindeki düşüş takip etmektedir. 3,5 ve 4,0 km/s çarpma hızlarında zincirdeki bükülme daha belirgin hale gelmektedir (Şekil 4.10c ve d). Zincirdeki bükülmenin kayma gerilimine mukavemetini ortadan kaldırmasıyla bor karbür yapısal bütünlüğünü koruyamayıp amorflaşma meydana gelmiştir. Bor karbürün yapısal bütünlüğünün C-B-C zincirinin bükülmesiyle ortadan kalktığını ifade eden deneysel çalışmalarda literatürde mevcuttur (Taylor, 2015; Aryal ve ark., 2011; Yan ve ark., 2009). Şekil 4.10, C-B-C zincirinde meydana gelen bükülmenin, amorflaşmaya yol açtığını ortaya koymaktadır.

Radyal dağılım fonksiyonu (RDF) ile atomlar arası bağlarda meydana gelen bozulmalar incelenmiştir. Şok dalgasında oluşan üç cephenin de yapıda meydana getirdiği değişiklik üçüncü cephenin kolay bir şekilde ayırt edilebildiği ve istatistik tutabilmek için yeteri kadar geniş bir bölgeye yayıldığı çarpma hızı 4,0 km/s olduğu Şekil 4.7'de görülmektedir. Bu sebepten ötürü 4,0 km/s çarpma hızında RDF analizi ayrıntılı olarak burada konu edilmiştir. Şekil 4.11a'da gösterilen şok profili üzerinde üç dalga cephesi görülmektedir. A bölgesi, 2,0 km/s'lik çarpma hızlarından sonra gelişen numunenin amorf durumuna karşılık gelir. B ile gösterilen bölge üçüncü cephe ile ikinci cephe arasında kalan bölgeyi temsil etmektedir. Birinci cephenin önünde kalan bölge ise şok etkisinin henüz ulaşmadığı bölgedir. Bu bölgede yapısal bir bozulma olmadığı için bu bölgenin RDF grafiği diğer bölgelerdeki bozulmaların anlaşılması için referans olarak kullanılacaktır.

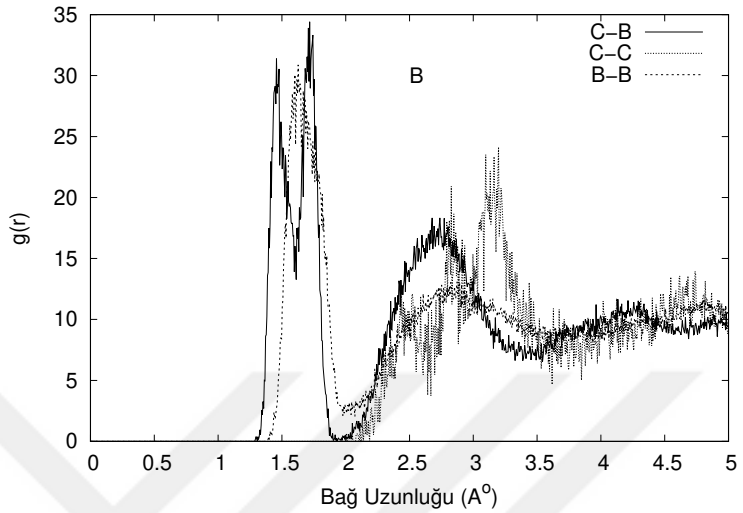
Şekil 4.11b'de görülen maksimumlar (pikler) bağ türüne göre üç gruba ayrılır. RDF grafiğindeki pikler C-B, B-B ve C-C bağlarını temsil etmektedir. 1,4-1,5 Å bağ uzunluğuna karşılık gelen pikler bor karbür kristalindeki C-B-C zincirinde bulunan C-B bağlarını temsil etmektedir. Bir diğer C-B bağına ait pik ise ikozahedrondaki karbon atomunun ikozahedrondaki diğer bor atomları ile yaptığı bağları temsil etmektedir. Bu bağın uzunluğu 1,7 Å civarındadır. Yine Şekil 4.11b'de 2,5 Å ve üzeri


A
B
Parçacık Hızı (km/s)
z (A^o)
4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
−0.5
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000

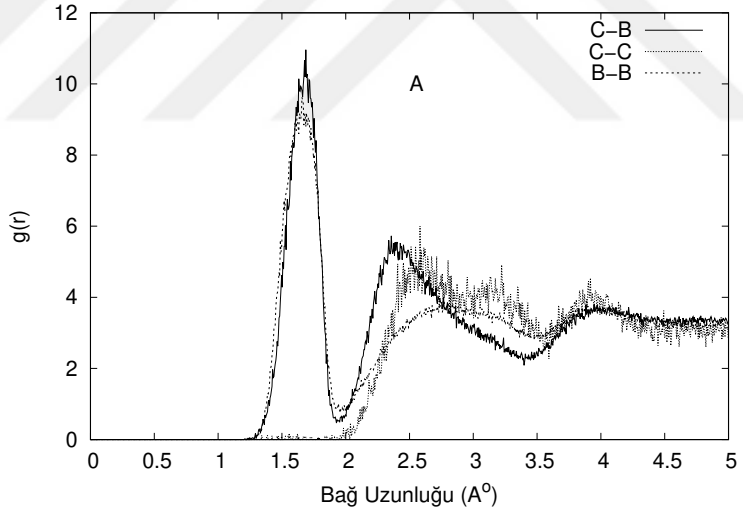
(a)


C–B
C–C
B–B
g(r)
Bağ Uzunluğu (A^o)
250
200
150
100
50
0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5

(b)



(c)



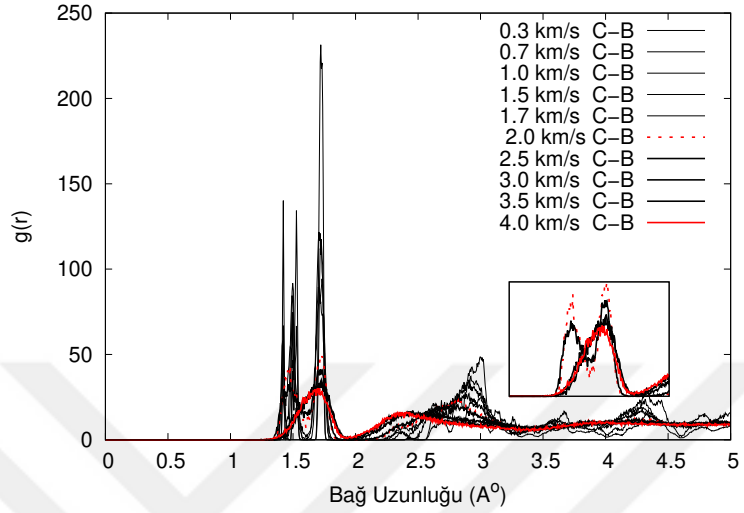
(d)

Şekil 4.11. 4,0 km/s çarpma hızı için $t \neq 0$ anında, şok geçişiyle meydana gelen bozulmaların RDF grafikleri. (a) 4,0 km/s çarpma hızı için numune içinde oluşan dalga cepheleri. (b) $t = 0$ anında (henüz şok dalgası oluşmadan önce) bor karbürün RDF grafiği, (c) B harfi ile temsil edilen bölgenin RDF grafiği, (d) A harfi ile temsil edilen bölgenin RDF grafiği.

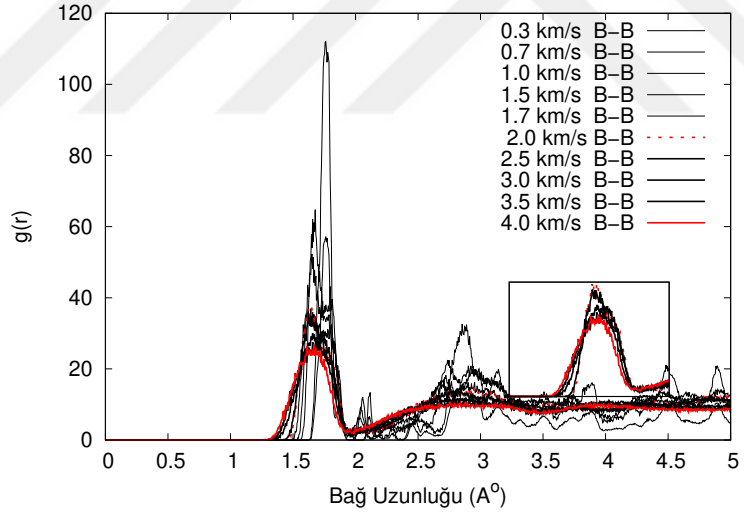
yerel pikler zincirdeki atomlar ile ikozahedrondaki atomlar arasındaki bağları temsil etmekte olup atomun uzak komşuluklarını ifade etmektedir. B Harfiyle temsil edilen bölgede ise (Şekil 4.11c) görüldüğü gibi B-B bağına ait pikin yumuşadığı dolayısıyla ikozahedronların yapısında bozulmalar meydana geldiği söylenebilir fakat ikozahedronlar varlığını sürdürmektedir. Yine birinci dalga cephesi öncesi ayrık bir şekilde oluşan C-B piklerinin ikinci dalga cephesinden sonra birbirine yaklaştığı Şekil 4.11c'de görülmektedir. Bu durum C-B-C zincirindeki ve ikozahedrondaki C atomun çevresindeki bozulmalara işaret etmektedir. Yukarıda bahsedildiği gibi C-B-C zincirdeki bükülme RDF'da kendini göstermektedir. Bahsedilen bu bozulmalara karşı bor karbür kristal düzenini korumaktadır. A harfiyle temsil edilen bölgenin RDF analizine baktığımızda (Şekil 4.11d) bağ piklerinin tamamının yok olduğu dolayısıyla bu bölgede kristal bir düzenden bahsedilemeyeceği açıkça görülmektedir. Bunlara ek olarak tüm çarpma hızlarında plastik bölge üzerinden hesaplanan RDF grafikleri Şekil 4.12 verilmiştir. RDF piklerindeki bozulmaların 2,0 km/s çarpma hızı ve sonrasında başladığı açıkça görülmektedir.

4.3.3. İkozahedronların Dönmesi

B_4C'nin şok etkisi hakkında son bir bilgi olarak, HEL noktasından sonra ikozahedron birimleri bozulmadan kalmasına rağmen, orjinal bozulmamış yapıya göre bir tür örgü vektöründe dönmelerin olduğu gözlenmiştir. Şok dalgası ikinci cephesinin geçtiği bölgelerde C-B polar atomlarını birleştiren eksene göre burkulduğunu göstermek için yapının iki farklı açıdan görünüşlerini sunuyoruz (Şekil 4.13). Şekil 4.13'de sol taraftaki resimde yapıya ikozahedrondaki polar C-B atomlarını birleştiren eksen doğrultusundaki görüntüsü verilmiştir. Her ne kadar görünüş itibariyle ikinci dalga cephesinden sonra yapısal bir bozulma meydana geldiği düşünülsede bu durum cephe boyunca meydana gelen bir burulmadan kaynaklanmaktadır. Şekil 4.13'de

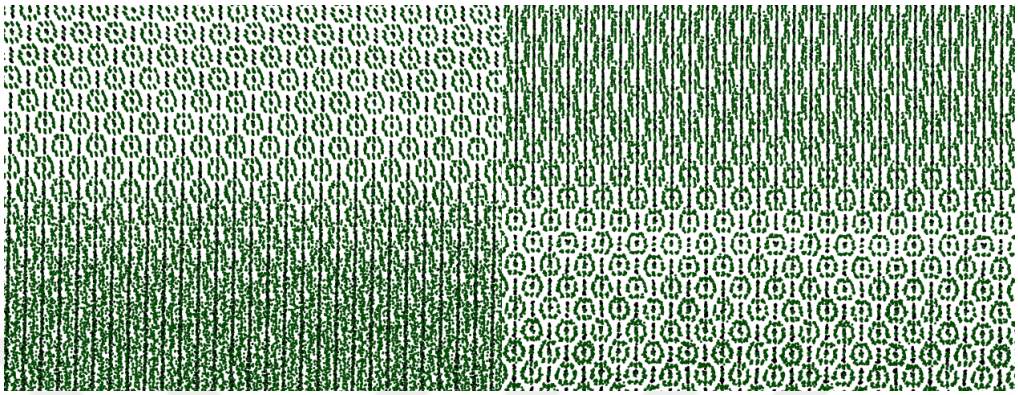


(a)



(b)

Şekil 4.12. [0001] yönü için çarpma hızlarına göre C-B (a) ve B-B (b) bağları için radyal dağılım fonksiyonu. B-B ve C-B bağları için bozulma 2,0 km/s çarpma hızından sonra başlamıştır.



(a) (b)

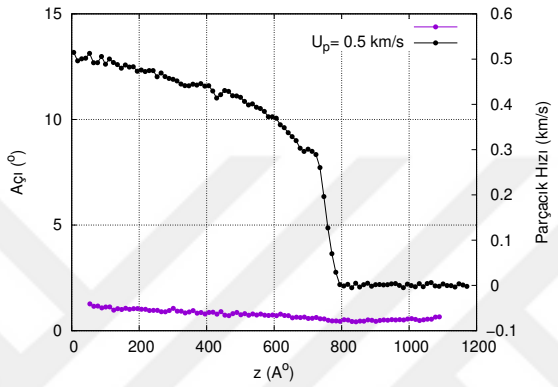
Şekil 4.13. 2,5 km/s çarpma hızı için numunenin belirli bir bölgesinin (birinci ve ikinci dalga cephelerinin kesiştiği bölge) iki farklı açıdan görünümü, şekillerde yapının dalga cephesine göre iki bölgeye ayrıldığı görülmektedir. (a)'da üst kısımda birinci (elastik) dalga cephesi bulunmaktadır ve numunenin yapısında bir bozukluk oluşmaz. (a)'da alt bölge elastik dalganın arkasında kalan bölge olup ikozahedron düzen bozulmuş gibi görünsede aslında (b)'de gösterildiği gibi örneğe farklı bir açıdan bakıldığında dalga cephesinin arkasında kalan bölgede ikozahedron düzenin korunduğu görülmektedir. Bu durum ikozahedron düzlemlerinin dalga cephesinin her iki tarafında farklı açılarda durduğunun bir göstergesidir. Aşağıda ayrıntılı olarak anlatılacağı üzere dalga cephesine göre ikozahedron düzlemde kırılma meydana gelmektedir.

sağdaki resimde bu durum görülmektedir. Dalga cephesinin hemen arkasında ikozahedronlar yapısal bütünlüğünü korumaktadır. Orjinal yapıya göre meydana gelen bu burulmayı nicel olarak ifade edebilmek için başlangıçtaki iki ikozahedronun polar C-B atomlarını birleştiren vektörü referans alıp simülasyon esnasında bu vektördeki dönme açısı takip edilmiştir. Bölge üzerinden bir ortalama alınarak sonuçlar Şekil 4.14'da verilmiştir. 0,5 km/s çarpma hızı için çok küçük açısal değişimler gözlensede bunların termal titreşimlerden kaynaklı olduğu düşünülebilir. Bu çarpma hızında ikinci dalga cephesi gözlenmemiştir. 2,5 km/s ve üzeri çarpma hızlarında 5° civarı bir burulma söz konusudur. Yine şok dalgasını takip eden bir değişim buradada gerçekleşmiştir, bu nedenle Şekil 4.14'de parçacık hızı da gösterilmiştir. Üçüncü dalga cephesi öncesinde burulma 5° üzerinde olup amorflaşma meydana gelmiştir. 5°'lik bir burulma bor karbür için eşik bir değer olarak verilebilir. Bu gözlemlerin bir sonucu olarak, ikozahedronların dönüşlerinin kayma mukavemetinde kayıplara yol açtığı ve eşik bir değerden (5°) sonra yapısal bir çöküşün meydana geldiği söylenebilir.

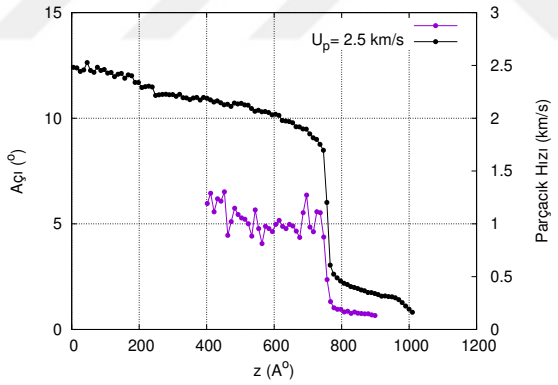
[0001] yönü için yapılan inceleme sonucu bor karbürün, HEL noktasından sonra kristal düzensizlikler meydana gelsede 2,0 km/s çarpma hızına kadar yapısal bütünlüğünü koruduğu görülmektedir. Bu ve üzeri çarpma hızlarında amorflaşma meydana gelmiştir. Amorflaşmanın bükülen C-B-C zinciri ve ikozahedron düzlemde meydana gelen burulmaların belli bir eşik değerinden sonra başladığı tespit edilmiştir.

4.3.4. Von Misses Yerel Kayma Gerinimi

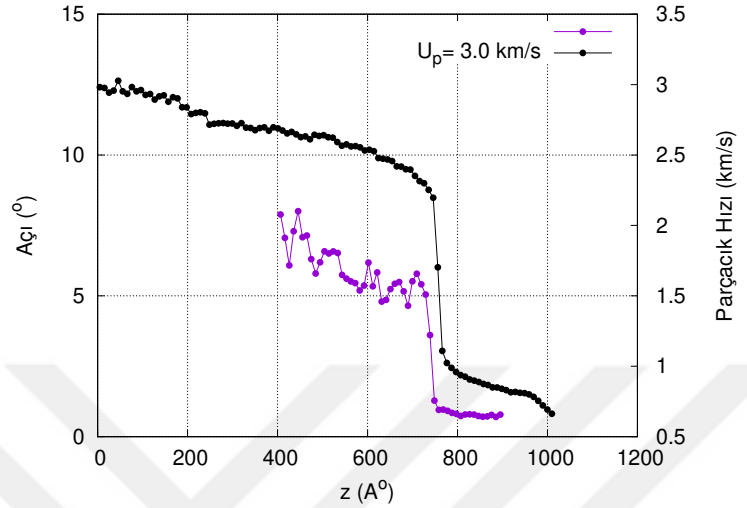
Değişik çarpma hızlarında ve ona eşlik eden basınçlarda bor karbürde meydana gelen yapısal değişiklikleri başka bir açıdan da incelemek mümkündür. Bu amaçla Kısım 3.9.3.2'de açıklandığı gibi Denklem 3.93'de verilen matris hesaplanarak OVITO paket programı kullanılarak von Misses kayma gerinimi Şekil 4.15'de


U_p= 0.5 km/s
Açı (^{o})
Parçacık Hızı (km/s)
z (A^o)
0
5
10
15
0
200
400
600
800
1000
1200
–0.1
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6

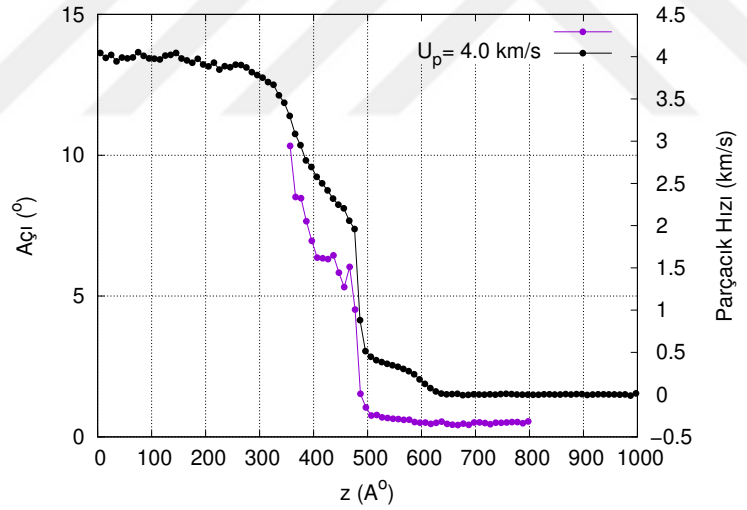
(a)


U_p= 2.5 km/s
Açı (^{o})
Parçacık Hızı (km/s)
z (A^o)
0
5
10
15
0
200
400
600
800
1000
1200
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3

(b)



(c)



(d)

Şekil 4.14. Çeşitli çarpma hızlarında birinci ve ikinci dalga cepheleri içinde kalan bölgelerde bir ikozahedrondaki C-B atom doğrultusunun dönmesi. Dönme kollektif olup bütün ikozahedronlar aynı yönde dönmektedir (bkz Şekil 4.13a). Dolayısı ile iki bölge birbirinden belirli bir kırılma ile ayrılmaktadır. Çarpma hızları şekillerin üzerinde verilmiştir.

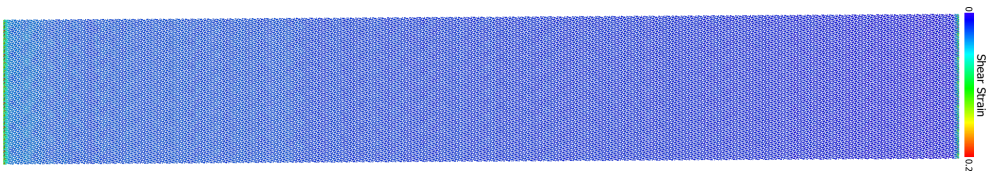
gösterilmiştir. Renklendirmenin anlamı şekil alt yazısında açıklanmıştır. Şekilde görüldüğü gibi çarpma hızı arttıkça yerel bozulmalarda artmaktadır.

4.4. $[10\bar{1}0]$ Çarpma Yönü İçin Bulgular

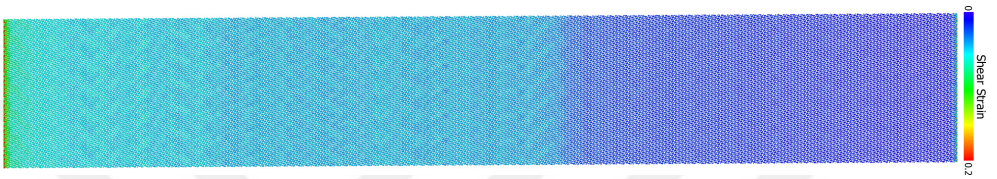
Bu çalışmamızda bor karbürün $[10\bar{1}0]$ yönü için dinamik yük karşısındaki tepkisi de incelenmiştir. Simülasyonu yapılan sistemin geometrisi ve mevcut durumdaki çarpma yönü, Şekil 4.3b'de gösterilmektedir, birim hücrenin $\vec{a}$ örgü vektörü x ekseni boyunca, $\vec{b}$ örgü vektörü xy düzlemi üzerinde belirli bir yönde ve $\vec{c}$ vektörü z ekseni boyunca yönelmiştir. $[0001]$ ve $[10\bar{1}0]$ yönleri için elde edilen sonuçlar arasında önemli farklılıklar ve benzerlikler gözlenmiştir.

Çeşitli çarpma hızları için şok dalgası cephesinin değişimi, Şekil 4.16'da gösterilmektedir ve bu yön için de üç farklı dalga cephesi ortaya çıkmaktadır. Dalga cephesindeki ilk yarılma, $[10\bar{1}0]$ yönü için HEL noktası olan yaklaşık 19 GPa'lık bir basınçta yaklaşık 0,75 km/s'lik bir çarpma hızında meydana gelmiştir (ayrıca bkz. 4.8b). Çarpma hızı arttıkça, birinci ve ikinci dalga cephelerindeki ayrımlar Şekil 4.16'da gösterildiği gibi daha görünür hale gelmektedir. B_4C, $[10\bar{1}0]$ yönünde şok altında bozulmaya karşı daha yüksek bir dirence sahiptir.

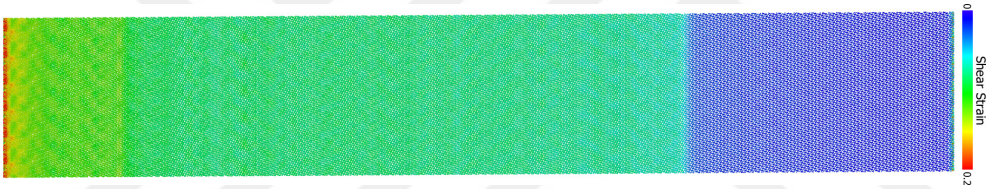
$P-V$ grafiğini incelediğimizde (Şekil 4.8b) HEL noktasından sonra, malzeme HEL sonrası $P-V$ eğiminde bir azalma meydana gelmektedir. Bu HEL sonrası malzemenin mukavemetindeki düşmenin belirtisidir fakat daha sonra 1,5 km/s çarpma hızına doğru $P-V$ eğimi artarak elastisitesinde bir düzelme meydana gelmiştir. $[0001]$ yönünün aksine, basınç değişimi 1,5 km/s çarpma hızından sonra lineer değildir. Bunun yerine malzeme yeniden sıkışma durumuna girer. Bu davranışı, B_4C'nin $[0001]$ yönüne göre $[10\bar{1}0]$ yönünde daha sıkıştırılabilir olduğunun bir göstergesi olarak yorumlanabilir. Mevcut yöndeki basınç değerleri, $[0001]$ yönünde olduğu gibi iki bölge üzerinden hesaplanmıştır. Basınç değerleri kayma mukavemetinin olduğu (içi dolu mor daireler) ve kayma mukavemetinin olmadığı bölgeler üz-



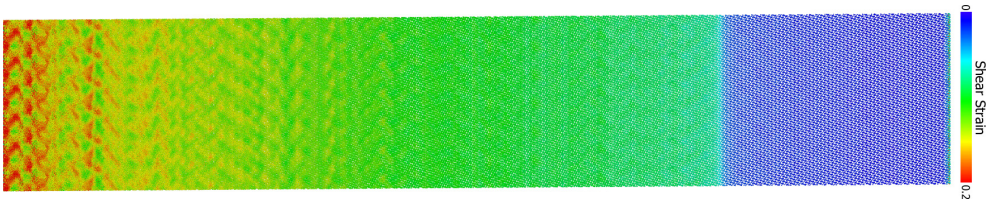
(a) 0,5 km/s



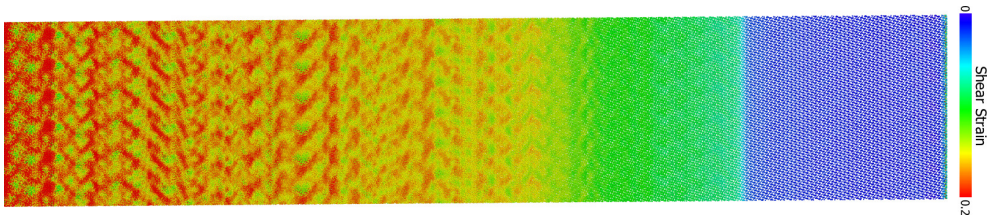
(b) 1,0 km/s



(c) 2,0 km/s



(d) 3,0 km/s



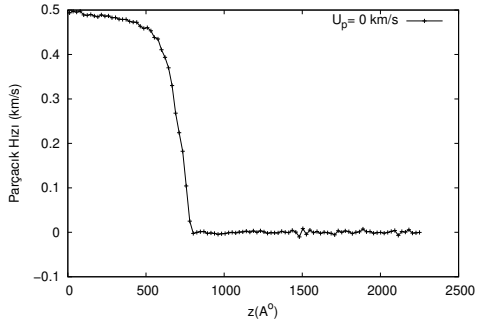
(e) 4,0 km/s

Şekil 4.15. [0001] yönü için değişik çarpma hızlarında lokal kayma gerilimi. Atomlar von Misses lokal kayma sabitlerine göre renklendirilmiştir. Mavi renk bölgesi şok dalgasının henüz ulaşmadığı bölgedir. Yeşil renk bölgesi elastik veya birinci şok cephesinin bulunduğu bölgedir. Renk yoğunluğu kırmızıya doğru kaydıkça numunede meydana gelen bozulma artmaktadır.

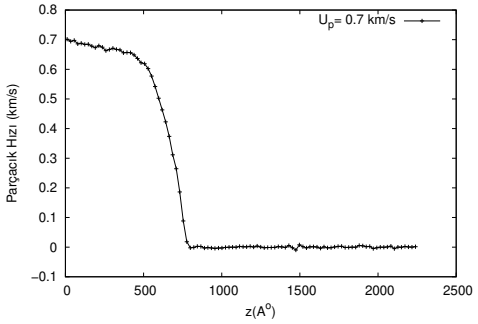
erinden hesaplanmıştır (içi boş yeşil daireler). 3,0 km/s'lik bir çarpma hızında ve ötesinde, amorflaşmanın meydana geldiği üçüncü dalga cephesi görülmeye başlar. 4,0 km/s'lik bir çarpma hızında, her iki yöndeki basınçlar (P_{zz}) eşit hale gelir çünkü numune her iki durumda da tamamen amorf bir durumdadır.

4.4.1. Hugoniot Eğrisi

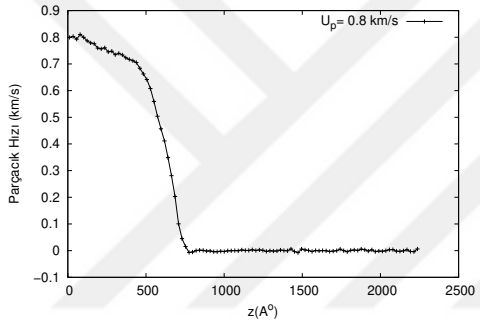
Bu yön için Hugoniot eğrisi Şekil 4.8b'de verilmiştir. $U_s - U_p$ ilişkisi Şekil 4.9'da gösterilmektedir, içi dolu daireler (kırmızı) birinci bölgedeki şok dalgası hızını (elastik dalga) ve dolu üçgenler (kırmızı) ikinci bölgedeki şok dalgası hızını temsil etmektedir. Şok hızı değerleri ve karşılık gelen basınçlar [0001] yönü ile karşılaştırıldığında, şok hızı ve basınç değerlerinde küçük farklılıklar vardır. $U_s - U_p$ grafiğindeki ikilik (dualite) $[10\bar{1}0]$ yönünde de ortaya çıkmıştır. Bu iki doğrusal eğrinin kesişimi, $[10\bar{1}0]$ çarpma yönü için yaklaşık 1,4 km/s'dir. Hugoniot eğrileri, çarpma yönleri arasındaki benzerliklerin yanı sıra farklılıklar da gösterir.



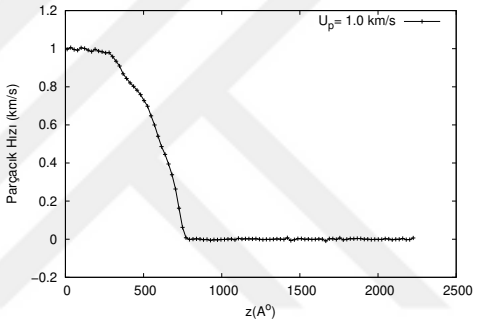
(a) 0,5 km/s



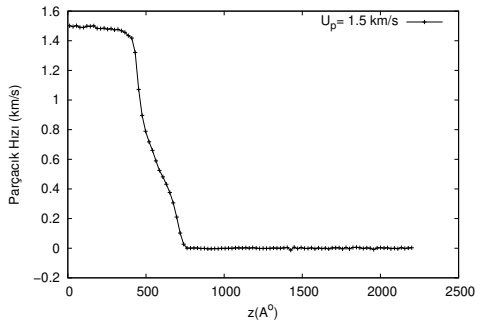
(b) 0,6 km/s



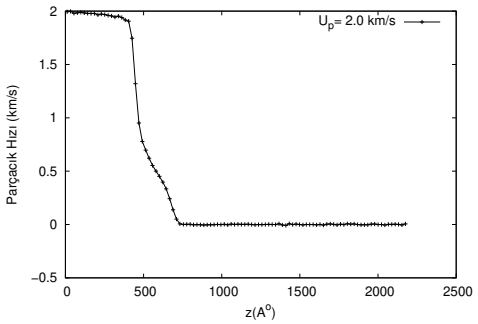
(c) 0,7 km/s



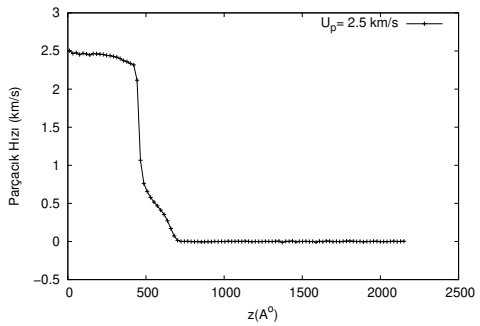
(d) 1,0 km/s



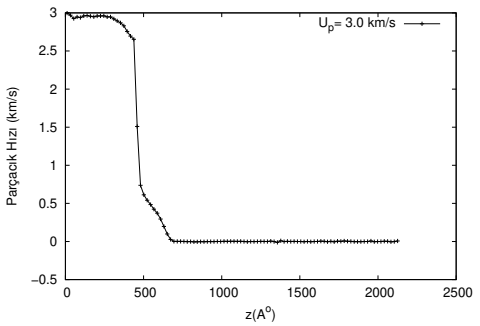
(e) 1,5 km/s



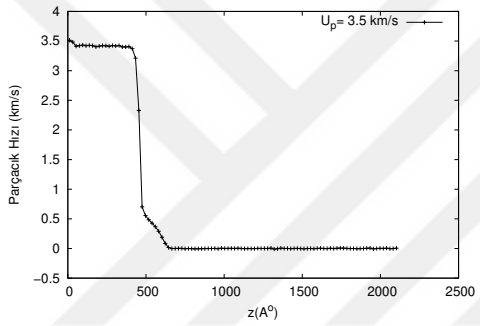
(f) 2,0 km/s



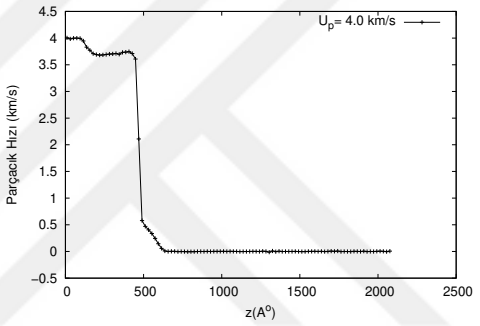
(g) 2,5 km/s



(h) 3,0 km/s



(i) 3,5 km/s



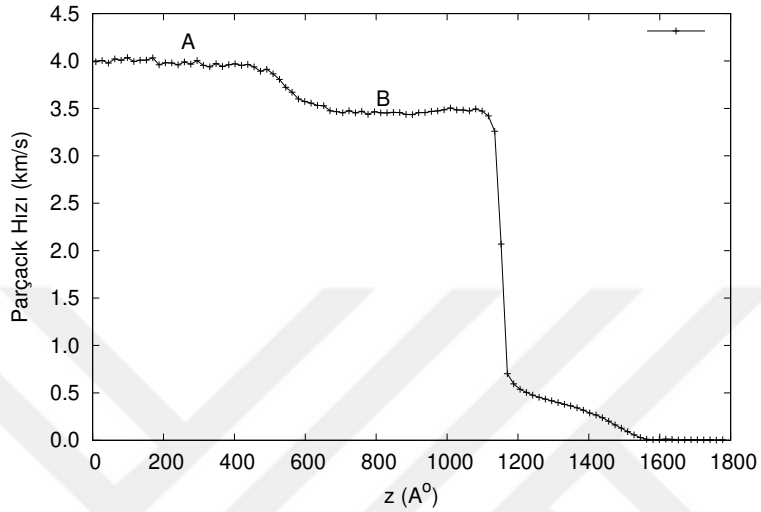
(j) 4,0 km/s

Şekil 4.16. $[10\bar{1}0]$ yönü boyunca şok dalgasının biçimi.

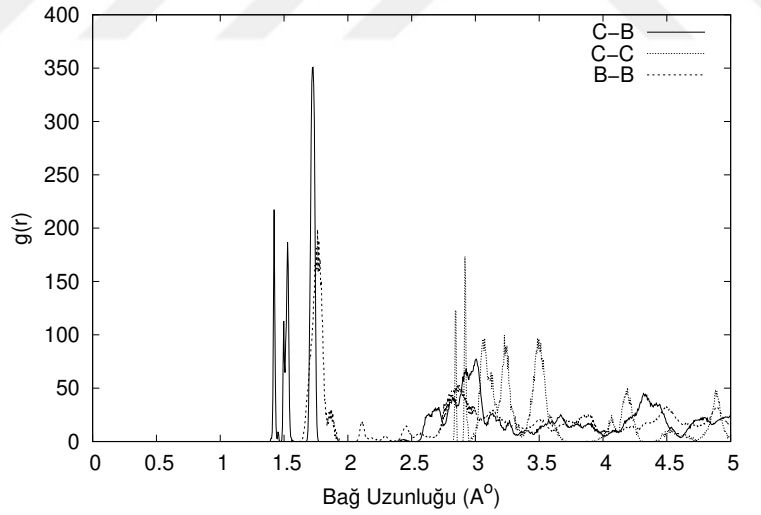
Şekil 4.16 yakından incelendiğinde, mevcut durum için numunenin amorflaşmasının [0001] yönüne göre daha yüksek çarpma hızlarında ortaya çıktığı görülmektedir. Amorflaşmayı başlatan, şok dalgası profilindeki yeni cephe (üçüncü cephe) yalnızca 3,0 km/s çarpma hızından sonra gözlenmiştir. C-B-C zincirlerindeki bükülme, Şekil 4.15'de gösterildiği gibi yüksek çarpma hızlarında meydana gelmiştir. Şekil 4.17'de, şok etkisiyle oluşan üç bölgenin RDF grafiği verilmiştir. Simülasyonun başlangıç anındaki RDF grafiği Şekil 4.17b'da verilmiştir, [0001] yönünde bahsedildiği gibi buradaki maksimumlar (pikler) yapı içerisindeki bağ çeşitliliğini

temsil etmektedir. Şekil 4.17b referans alınarak dalga cephelerinin ardında kalan bölgelerin analizi yapılmıştır. İkinci dalga cephesinin ardında kalan bölgenin RDF grafiği (Şekil 4.17c) incelendiğinde yapı içindeki bağlarda bozulmaların oluştuğu fakat maksimumların hala birbirinden ayırt edilebilir olduğu Şekil 4.17c'de görülmektedir. Bu durum bozulmalara karşın yapısal düzenin korunduğunun bir göstergesidir. Üçüncü dalga cephesinin ardında kalan, A harfi ile temsil edilen bölgenin RDF grafiği Şekil 4.17d'de verilmiştir. Başlangıç durumuna göre maksimumların birbirlerinden ayırt edilemez olduğu görülmektedir. RDF analizine göre üçüncü dalga cephesinin ardında kalan bölgede kristal düzenden bahsetmek mümkün değildir.

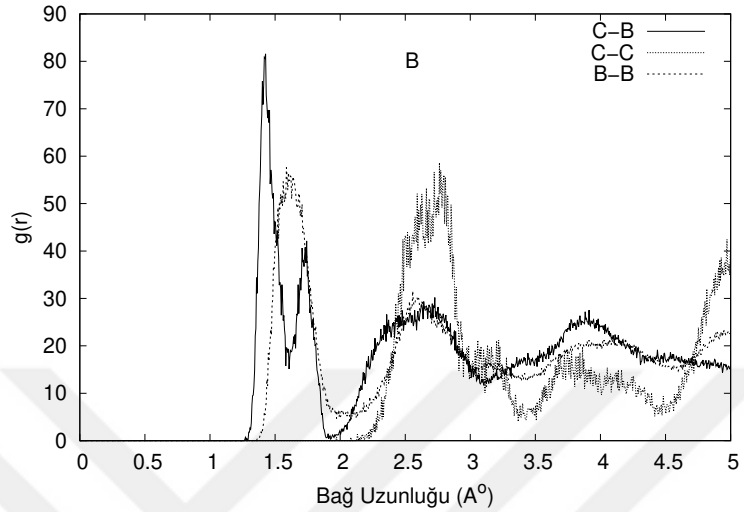
Kayma gerilimi, basınç ve C-B-C bağ açısı değerleri Şekil 4.19'de gösterilmiştir. Bu değerlerin birbirlerine göre değişiminin tam olarak anlaşılabilmesi için hepsi aynı grafikte verilmiştir. $[0001]$ yönünde olduğu gibi kayma gerilimi ve C-B-C bağ açısı arasındaki ilişki bu yön içinde gözlenmiştir. Diğer çarpma yönü ile karşılaştırıldığında zincirdeki bükülme ve amorflaşma daha yüksek hızlarda meydana gelmektedir. B_4C'deki bozulma yine C-B-C zincirindeki bükülme sonucu meydana geldiği bu yön içinde tespit edilmiştir. B_4C $[10\bar{1}0]$ yönündeki çarpmalara daha yüksek dayanıklılık göstermiştir. C-B-C zinciri bu yöndeki çarpmada daha az baskıya maruz kaldığından bor karbürün bu yönde dayanımının yüksek olmasının nedeni olarak düşünülebilir. HEL noktası 19 GPa basınçta oluşmuştur. Bor karbürün her iki yön için HEL'in hemen sonrası davranışı aynıdır. Bölgesel kayma gerilimi bu yön için de hesaplanmıştır. Ciddi anlamda kayma gerilimindeki düşüş, 2,0 km/s çarpma hızı ve sonrasında meydana gelmiştir (Şekil 4.20). Bunlara ek olarak $[0001]$ yönünde meydana gelen ikozahedron düzlemindeki burulma bu yönde oluşmamıştır.


A
B
Parçacık Hızı (km/s)
z (A°)
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800

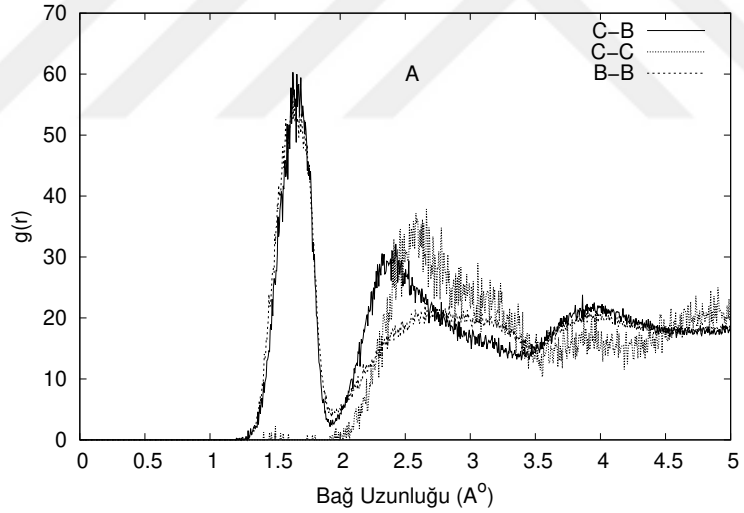
(a)


C–B
C–C
B–B
g(r)
Bağ Uzunluğu (A°)
400
350
300
250
200
150
100
50
0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5

(b)

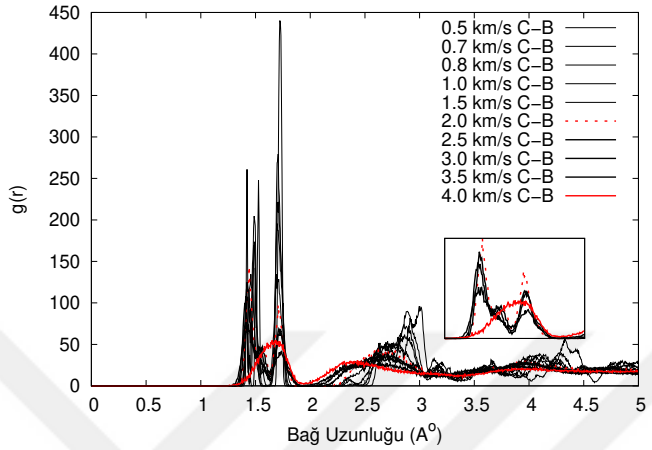


(c)

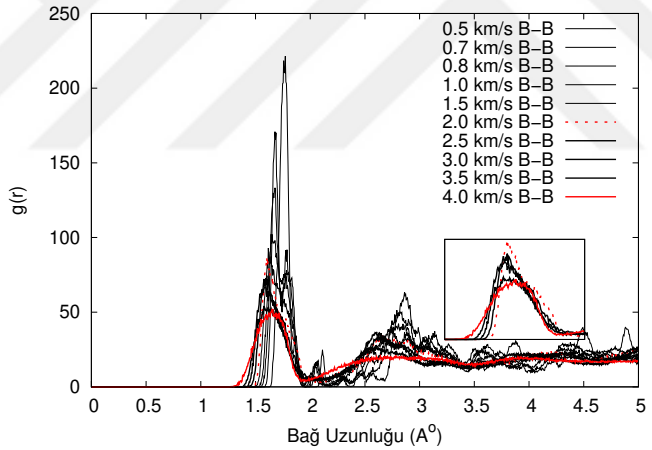


(d)

Şekil 4.17. $[10\bar{1}0]$ yönü için, 4,0 km/s çarpma hızında yapının RDF analizi. (a) 4,0 km/s çarpma hızı için şok profili, (b) Bor karbürün simülasyon başlangıç durumunun RDF grafiği, (c) B bölgesine ait RDF grafiği, (d) A bölgesine ait RDF grafiği.

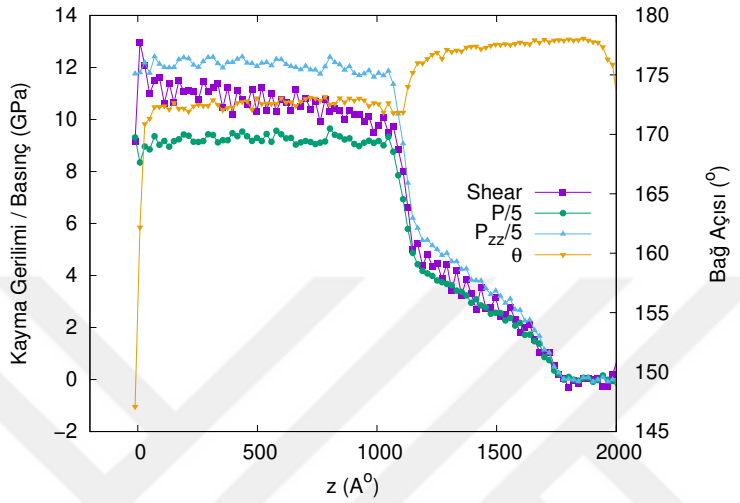


(a)

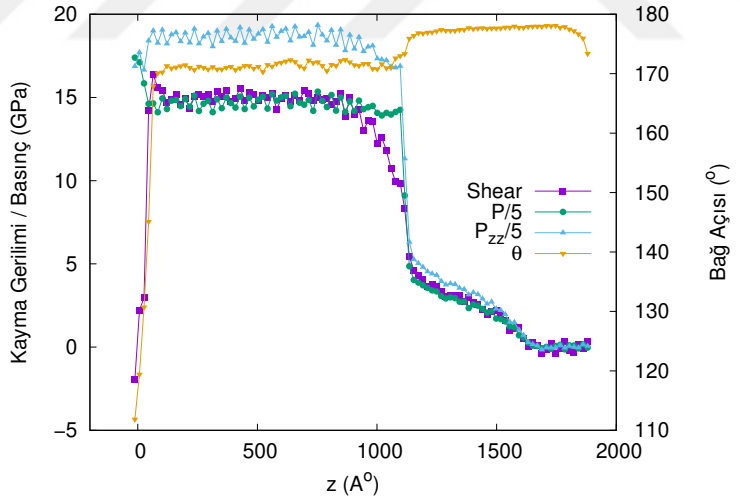


(b)

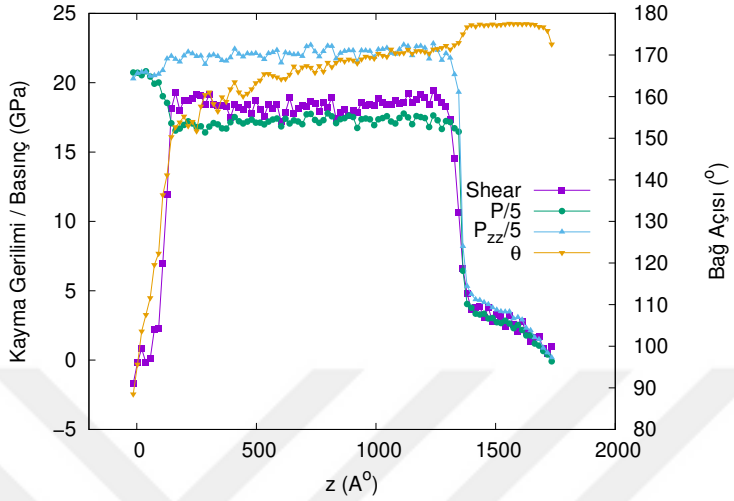
Şekil 4.18. $[10\bar{1}0]$ yönü için C-B (a) ve B-B (b) bağlarına ait radyal dağılım fonksiyonu (RDF) grafiği.


Kayma Gerilimi / Basınç (GPa)
Bağ Açısı (°)
z (A°)
Shear
P/5
Pzz/5
θ
14
12
10
8
6
4
2
0
−2
180
175
170
165
160
155
150
145
0
500
1000
1500
2000

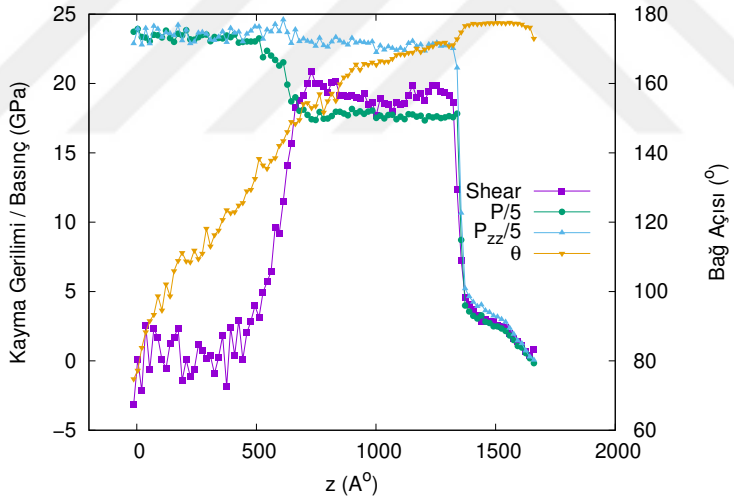
(a)


Kayma Gerilimi / Basınç (GPa)
Bağ Açısı (°)
z (A°)
Shear
P/5
Pzz/5
θ
20
15
10
5
0
−5
180
170
160
150
140
130
120
110
0
500
1000
1500
2000

(b)



(c)

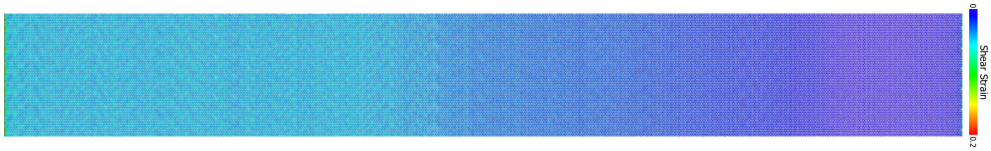


(d)

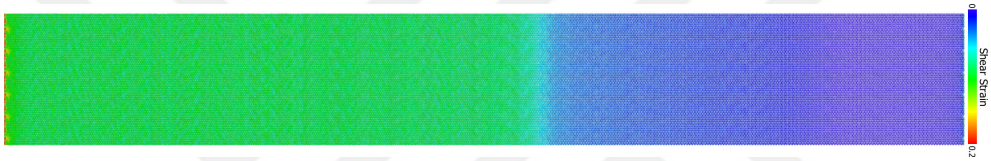
Şekil 4.19. Şekil 4.10'da olduğu gibi $[10\bar{1}0]$ yönü içinde kayma gerilimi, basınç ve C-B-C bağ açıları grafikleri karşılıklı olarak burada verilmiştir. C-B-C zincirindeki bükülme 3,5 km/s çarpma hızından yüksek hızlarda ortaya çıkmaktadır. Basınç değerleri 0,2 faktörüyle ölçeklendirilmiştir. Bu sayede grafikteki değerlerin değişiminin birlikte daha kolay değerlendirilmesi sağlanmıştır. Grafikteki çarpma hızları sırasıyla, (a) 2,0 km/s, (b) 3,0 km/s, (c) 3,5km/s and (d) 4,0 km/s'dir.



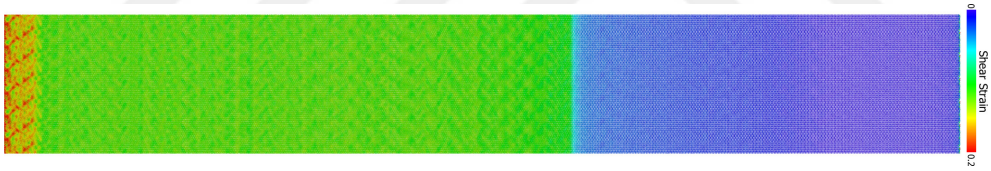
(a) 0,5 km/s



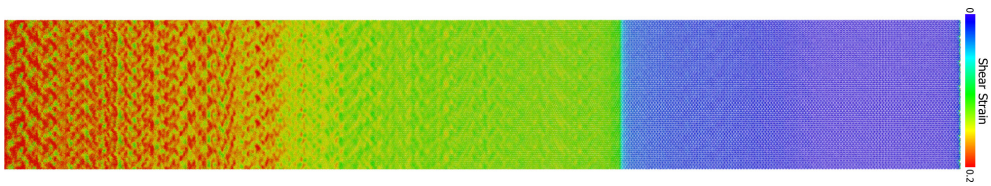
(b) 1,0 km/s



(c) 2,0 km/s



(d) 3,0 km/s



(e) 4,0 km/s

Şekil 4.20. $[10\bar{1}0]$ yönü için lokal kayma gerilimi. Atomlar von Misses lokal kayma sabitlerine göre renklendirilmiştir. Mavi renk bölgesi şok dalgasının henüz ulaşmadığı bölgedir. Yeşil renk bölgesi elastik veya birinci şok cephesinin bulunduğu bölgedir. Renk yoğunluğu kırmızıya doğru kaydıkça numunede meydana gelen bozulma artmaktadır. Şekil 4.15 ile karşılaştırınız.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında bor karbürün dinamik yük altındaki mekanik tepkisi moleküler dinamik yöntemler kullanılara şok simulasyonları ile araştırılmıştır. Atomlar arası etkileşim ReaxFF potansiyeli ile tanımlanmıştır. Simulasyonlar açık kaynak kodlu moleküler dinamik programı LAMMPS kullanılarak yapılmıştır. Şok etkisi iki farklı kristal yönünde uygulanmış ve bu iki yön ($[0001]$ ve $[10\bar{1}0]$) için bor karbürde meydana gelen değişimler ayrıntılı olarak incelenmiştir . Bu yönler tayin edilirken bor karbürün kristal yapısında bulunna C-B-C zincirinin doğrultusu göz önünde bulundurulmuştur. Bu sayede C-B-C zincirinin bor karbürün dayanımına olan etkiside incelenmiştir.

Simulasyonlarda şok dalgası üretmek için momentum aynası tekniği kullanılmıştır. Şok dalgasaında üç farklı cephe gözlenmiştir. Şok dalga cephesindeki ilk bölünme $[0001]$ yönü için 0,55 km/s çarpma hızında meydana gelirken, $[10\bar{1}0]$ yönü için dalga cephesindeki ilk bölünme 0,75 km/s çarpma hızında meydana gelmiştir. Üçüncü dalga cephesinin oluşumu ise $[0001]$ yönü için 2,0 km/s, $[10\bar{1}0]$ yönü için 3,0 km/s olarak gözlenmiştir. Deneysel çalışmalarda ortaya çıkan $U_s - U_p$ ilişkisinde iki farklı bölgede ortaya çıkan lineer davranış sayısal bu çalışmada da gözlenmiştir. $U_s - U_p$'deki iki lineer bölgeden oluşan ikili yapı, ikozahedralin kendisi ile ikozahedraller ve C-B-C zincirlerinden oluşan birim hücrenin yapısal farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Birim hücre ikozahedrallere göre daha çok sıkıştırılabilir durumdadır, bu durum HEL sonrası şok hızını değiştirmektedir. Birim hücrenin belirli bir değere kadar sıkışmasından sonra ikozahedrallerin kendileri de bir miktar sıkışmaktadır. Bu özelliklerden dolayı B_4C yüksek basınç altında limit bir değere kadar yapısal bütünlüğünü korumaktadır.

Bu çalışmada ses hızı ve şok hızı değerleri hesaplanmıştır, bulunan değerler deneysel çalışmalar ile tutarlıdır. Hugoniot eğrisi termodinamik değişkenler kul-

lanılarak oluşturulmuştur. HEL noktası ve yüksek basınç fazının bulunduğu basınç aralığı tespit edilmiştir. Bu çalışmamızda HEL noktası [0001] yönü için 17 GPa, $[10\bar{1}0]$ yönü için 19 GPa olarak tayin edilmiştir. HEL değerinden hemen sonrasında kristal yapıda önemli ölçüde bozulmalar gözlenmemiştir fakat C-B-C zincirinde bükülme, ikozahedral düzlemde burulma gözlenmiştir. Fakat $[10\bar{1}0]$ çarpma yönü için ikozahedral düzlemde burulma gözlenmemiştir. C-B-C zincirinde [0001] yönü için 2,0 km/s çarpma hızı, $[10\bar{1}0]$ yönü için 3,0 km/s çarpma hızı sonrası C-B-C zincirlerinde büyük ölçüde bükülme meydana gelmiştir. C-B-C yönündeki bükülme [0001] yönünde çok daha belirgindir. Her iki yön içinde kayma (kesme) gerinimindeki düşme C-B-C zincirindeki bükülmeye eşlik etmektedir. Bundan dolayı C-B-C zincirindeki bükülmenin amorflaşmaya yol açtığı düşünülmektedir. [0001] yönü için amorflaşma 2,0 km/s çarpma hızından sonra başlamaktadır. Bu çarpma hızı malzeme içinde 58 GPa değerine eşit bir basınç etkisi meydana getirmektedir. $[10\bar{1}0]$ yönü içinse amorflaşma diğer yöne göre daha yüksek hızlarda 3,0 km/s çarpma hızında meydana gelmektedir.

Bor karbür, HEL sonrası yüksek basınç altında sıkışarak belirli bir limit değere kadar amorflaşmaya direnç göstermektedir. Bunun sebebi ikozahedraller arası boşluktur. Bu sayede bor karbür yüksek basınç altında stabilitesini limit bir değere kadar koruyabilmektedir. Diğer yandan $[10\bar{1}0]$ yönü için bor karbür 93 GPa basınca kadar dayanım göstermektedir. Bor karbür HEL sonrası bu limit değerlere kadar yapısal bir dönüşüm geçirmeden yüksek basınç fazında kalmaktadır. Deneysel çalışmalarda da bu durum gözlenmektedir. Şok etkisine karşı direncin yöne bağımlılığı bor karbürün anisotropik doğasından kaynaklanmaktadır. Hugoniot eğrisinde eğimi farklı olan üç bölge oluşmaktadır. Aynı durum deneysel çalışmalarda da gözlenmiştir. Bor karbür HEL sonrası durumu yüksek basınç fazı olarak düşünülebilir. Bor karbür şok etkisi altındaki davranışına göre iki farklı şekilde sınıflandırılabilir.

HEL noktasının hemen sonrasında metallerde gözlenen elasto-plastik bir dönüşüm gerçekleştirirken, yüksek basınç altında diğer seramik malzemlerde olduğu gibi elasto-isotropic bir dönüşüm gerçekleştirerek amorflaşmıştır. Bu sonuç bor karbürün kendine has kristal örgüsü ve sahip olduğu bağ çeşitliliği düşünüldüğünde olasıdır. Bu çalışmamızda deneysel sonuçlarda gözlenen bölgesel çatlaklar gözlenmemiştir. Bu durumun deneysel çalışmalardaki numunelerin sahip olduğu düzensizliklerden kaynaklanması olasıdır. Simulasyonlar kusursuz ideal yapı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu çalışmada kullanılan numune boyutu, çatlak oluşumunun gözlendiği deneysel numunelerden çok daha küçük boyutlara sahiptir.

Bu tez çalışmasının sonuçları bor karbürün mekanik dayanımının diğer seramiklerden farklı olduğunu göstermiştir, düşük çarpma hızlarında sahip olduğu düşük yoğunluk ve kovalent bağ çeşitliliği sayesinde darbeyi soğurarak limit bir basınç değerine kadar yapısal bütünlüğünü korumaktadır, bu durum bazı çalışmalarda metallerde görülen dövülebilirlik olarak yorumlansada metallerden farklı olarak bor karbürün kristal yapısının bir sonucudur. Bor karbürün amorflaşması C-B-C zinciriyle ilişkilidir, zincirin yük altındaki dayanımı bor karbürün de dayanımını etkilemektedir. Katkılama yöntemiyle zincirdeki atomların içeriği değiştirilerek bor karbürün mekanik dayanımında iyileştirilmeler yapılabileceği gibi bu yönde yapılacak sistematik çalışmalar zincirlerin bor karbürün yapısal özelliklerini korumasındaki rolünü de daha anlaşılır hale getirecektir.

Bor karbür kristal yapısı gereği yapısal analizinin yapılması zor malzemelerden biridir. Şok etkisi altında oluşan yapısal değişiklikleri bu nedenle takip etmek oldukça zordur. Yapısal analiz tekniklerinin başarılı bir şekilde bor karbür ve benzeri malzemelere uygulanmasını kolaylıkla sağlayan yazılımlara ihtiyaç vardır.

KAYNAKLAR

Allen, R.D. 1953. "The Solid Solution Series, Boron-Boron Carbide". *Journal of the American Chemical Society* 75(14):3582–3583.

Amberger, E., Druminski, M., ve Ploog, K. 1971. "Das BC-system im kinetischen bildungsbereich: Pyrolytische bildung kohlenstoffreicher BC-Phasen". *Journal of the Less Common Metals* 23(1):43–52.

An, Q. ve Goddard III, W.A. 2015. "Atomistic origin of brittle failure of boron carbide from large-scale reactive dynamics simulations: Suggestions toward improved ductility". *Physical Review Letters* 115(10):105501.

Aryal, S., Rulis, P., ve Ching, W.Y. 2011. "Mechanism for amorphization of boron carbide B 4 C under uniaxial compression". *Physical Review B* 84(18):184112.

Asay, J.R. ve Shahinpoor, M. 1993. *High-Pressure Shock Compression of Solids (Shock Wave and High Pressure Phenomena)*. Springer New York.

Aselage, T.L. ve Tissot, R.G. 1992. "Lattice constants of boron carbides". *Journal of the American Ceramic Society* 75(8):2207–2212.

Aselage, T.L., Van Deusen, S.B., ve Morosin, B. 1990. "Solution growth, structure and composition of boron carbide crystals". *Journal of the Less Common Metals* 166(1):29–44.

Bancroft, D., Peterson, E.L., ve Minshall, S. 1956. "Polymorphism of iron at high pressure". *Journal of Applied Physics* 27(3):291–298.

Beauvy, M. 1983. "Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phases". *Journal of the Less Common Metals* 90(2):169–175.

Born, M. ve Oppenheimer, R. 1927. "Zur quantentheorie der molekeln". *Annalen der Physik* 389(20):457–484.

Bouchacourt, M. ve Thevenot, F. 1979. "The melting of boron carbide and the homogeneity range of the boron carbide phase". *Journal of the Less Common Metals* 67(2):327–331.

— 1981a. "Analytical investigations in the Bî¸ C system". *Journal of the less common metals* 82:219–226.

— 1981b. "The properties and structure of the boron carbide phase". *Journal of the Less Common Metals* 82:227–235.

Bylander, D.M., Kleinman, L., ve Lee, S. 1990. "Self-consistent calculations of the energy bands and bonding properties of B 12 C 3". *Physical Review B* 42(2):1394.

Chen, M., McCauley, J. W., ve Hemker, K.J. 2003. "Shock-induced localized amorphization in boron carbide". *Science* 299(5612):1563–1566.

Clark, H.K. ve Hoard, J.L. 1943. "The crystal structure of boron carbide". *Journal of the American Chemical Society* 65(11):2115–2119.

Cochran, A.A. ve Stephenson, J.B. 1970. "Boron and boron carbide coatings by vapor deposition". *Metallurgical Transactions* 1(10):2875–2880.

Decker, B.F. ve Kasper, J.S. 1959. "The crystal structure of a simple rhombohedral form of boron". *Acta Crystallographica* 12(7):503–506.

DeVries, M., Subhash, G., ve Awasthi, A. 2020. "Shocked ceramics melt: An atomistic analysis of thermodynamic behavior of boron carbide". *Physical Review B* 101:144107.

Domnich, V., Reynaud, S., Haber, R.A., ve Chhowalla, M. 2011. "Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress". *Journal of the American Ceramic Society* 94(11):3605–3628.

Duncan, T.M. 1984. "The distribution of carbon in boron carbide: a carbon-13 nuclear magnetic resonance study". *Journal of the American Chemical Society* 106(8):2270–2275.

Ekbom, L.B. ve Amundin, C.O. 1981. "Microstructural Evaluations of Sintered Boron Carbides with Different Compositions". *Science of Ceramics* 11.

Emin, D. 1988. "Structure and single-phase regime of boron carbides". *Physical Review B* 38(9):6041.

Feng, Y., Seidler, G.T., Cross, J.O., Macrander, A.T., ve Rehr, J.J. 2004. "Role of inversion symmetry and multipole effects in nonresonant x-ray Raman scattering from icosahedral B 4 C". *Physical Review B* 69(12): 125402.

Fermi, E., Pasta, P., Ulam, S., ve Tsingou, M. 1955. "Studies of the nonlinear problems". *Scientific Report*.

Goranson, R.W., Bancroft, D., Burton, B.L., Blechar, T., Houston, E.E., Gittings, E.F., ve Landeen, S.A. 1955. "Dynamic determination of the compressibility of metals". *Journal of Applied Physics* 26(12): 1472–1479.

Grady, D.E. 1994. "Shock-wave strength properties of boron carbide and silicon carbide". *Journal De Physique IV* 4:C8–385.

Grady, D.E. 2015. "Hugoniot equation of state and dynamic strength of boron carbide". *Journal of Applied Physics* 117(16):165904.

Gust, W.H. ve Royce, E.B. 1971. "Dynamic yield strengths of B4C, BeO, and Al2O3 ceramics". *Journal of Applied Physics* 42(1):276–295.

Harazono, T., Hiroyama, Y., ve Watanabe, T. 1996. "Solid state NMR of 11B and 13C in Boron Carbide, B12C3 and 11B Enriched B12C3". *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 69(9):2419–2423.

Hartree, D.R. 1928. "The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion". *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Vol. 24. 1. Cambridge University Press:111–132.

Hohenberg, P. ve Kohn, W. 1964. "Inhomogeneous electron gas". *Physical Review* 136(3B)B864.

Holmquist, T.J. ve Johnson, G.R. 2006. "Characterization and evaluation of boron carbide for plate-impact conditions". *Journal of applied physics* 100((9)):093525.

Hynes, T.V. ve Alexander, M.N. 1971. "Nuclear magnetic resonance study of β-Rhombohedral boron and boron carbide". *The Journal of Chemical Physics* 54(12):5296–5310.

Jiménez, I., Sutherland, D.G.J., Van Buuren, T., Carlisle, J. A., Terminello, L.J., ve Himpsel, F.J. 1998. "Photoemission and x-ray-absorption study of boron carbide and its surface thermal stability". *Physical Review B* 57(20):13167.

Jones, J.E. 1924. "On the determination of molecular fields. I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature". *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 106(738):441–462.

Kohn, W. ve Sham, L.J. 1965. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects". *Physical Review* 140(4A)A1133.

Konovalikhin, S.V. ve Ponomarev, V.I. 2009. "Carbon in boron carbide: The crystal structure of B 11.4 C 3.6". *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 54(2):197–203.

Kresse, G. ve Furthmüller, J. 1996a. "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set". *Computational materials science* 6(1):15–50.

— 1996b. "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set". *Physical review B* 54(16):11169.

Kresse, G. ve Hafner, J. 1993. "Ab initio molecular dynamics for liquid metals". *Physical Review B* 47(1):558.

— 1994. "Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium". *Physical Review B* 49(20):14251.

Kuhlmann, U, Werheit, H, ve Schwetz, KA. 1992. "Distribution of carbon atoms on the boron carbide structure elements". *Journal of alloys and compounds* 189(2):249–258.

Kwei, G.H. ve Morosin, B. 1996. "Structures of the boron-rich boron carbides from neutron powder diffraction: Implications for the nature of the

inter-icosahedral chains". *The Journal of Physical Chemistry* 100(19): 8031–8039.

Lazzari, R., Vast, N., Besson, J.M., Baroni, S., ve Dal Corso, A. 1999. "Atomic structure and vibrational properties of icosahedral B 4 C boron carbide". *Physical Review Letters* 83(16):3230.

Lee, S., Bylander, D.M., ve Kleinman, L. 1992. "Elastic moduli of B 12 and its compounds". *Physical Review B* 45(7):3245.

Lennard-Jones, J.E. 1924. "On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of gas". *Proc. Roy. Soc. A* 106:463–477.

— 1931. "Cohesion". *Proceedings of the Physical Society (1926-1948)* 43(5):461.

Lipp, A. 1966. "Boron Carbide: Production, Properties, and Applications". *Trans. of Technische Rundschau und Allgemeine Industrie-und Handelszeitung* 28(33):3–47.

Longuet-Higgins, H.C. ve Roberts, M. de V. 1955. "The electronic structure of an icosahedron of boron atoms". *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 230(1180): 110–119.

Marsh, S.P. 1980. *LASL Shock Hugoniot Data*. Vol. 5. University of California Press.

Mashimo, T. 1994. "Shock compression of ceramic materials: Yielding property". *Conference Proceedings*. Vol. 309. AIP:757.

McCarty, L.V., Kasper, J.S., Horn, F.H., Decker, B.F., ve Newkirk, A.E. 1958. "A new crystalline modification of boron". *Journal of the American Chemical Society* 80(10):2592–2592.

McClellan, K.J., Chu, F., Roper, J.M., ve Shindo, I. 2001. "Room temperature single crystal elastic constants of boron carbide". *Journal of Materials Science* 36(14):3403–3407.

McQueen, R. G., Marsh, S. P., Taylor, J. W., Fritz, J. N., ve Carter, W. J. 1970. "The equation of state of solids from shock wave studies". *High velocity impact phenomena* 293:293–417.

Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H., ve Teller, E. 1953. "Equation of state calculations by fast computing machines". *The Journal of Chemical Physics* 21(6):1087–1092.

Metropolis, N. ve Ulam, S. 1949. "The monte carlo method". *Journal of the American Statistical Association* 44(247):335–341.

Minshall, S. 1955. "Properties of elastic and plastic waves determined by pin contactors and crystals". *Journal of Applied Physics* 26(4):463–469.

Morosin, B., Mullendore, A.W., Emin, D., ve Slack, G.A. 1986. "Rhombohedral crystal structure of compounds containing boron-rich icosahedra". *AIP Conference Proceedings*. Vol. 140. 1. American Institute of Physics:70–86.

Morris, C.E. 1991. "Shock-wave equation-of-state studies at Los Alamos". *Shock Waves* 1(3):213–222.

Natan, B. ve Netzer, D.W. 1996. "Boron carbide combustion in solid-fuel ramjets using bypass air. Part I: Experimental investigation". *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 21(6):289–294.

Nielson, K.D., Van Duin, A.C.T., Oxgaard, J., Deng, Wei-Qiao, ve Goddard, W.A. 2005. "Development of the ReaxFF reactive force field for describing transition metal catalyzed reactions, with application to the initial stages of the catalytic formation of carbon nanotubes". *The Journal of Physical Chemistry A* 109(3):493–499.

Nye, J. F. 1985. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford University Press.

Pack, D.C., Evans, W.M., ve James, H.J. 1948. "The propagation of shock waves in steel and lead". *Proceedings of the Physical Society (1926-1948)* 60(1):1.

Paskin, A. ve Dienes, G.J. 1972. "Molecular Dynamic Simulations of Shock Waves in a Three-Dimensional Solid". *Journal of Applied Physics* 43(4):1605–1610.

Plimpton, S. 1995. "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics". *Journal of Computational Physics* 117(1):1–19.

Ploog, K. 1974. "Gasphasenabscheidung von binären Bor-Kohlenstoff-Phasen bei Substrattemperaturen von 900 bis 1800Â° C I. Tetragonales und orthorhombisches Borcarbid". *Journal of the Less Common Metals* 35(1):115–130.

Rice, M.H., McQueen, R. G., ve Walsh, J.M. 1958. "Compression of solids by strong shock waves". *Solid State Physics* 6:1–63.

Ridgway, R.R. 1934. "Boron carbide: A new crystalline abrasive and wear-resisting product". *Transactions of the Electrochemical Society* 66(1): 117.

Schwetz, K.A., Sigl, L.S., Greim, J., ve Knoch, H. 1995. "Wear of boron carbide ceramics by abrasive waterjets". *Wear* (181-183): 148–155.

Shirai, K. ve Katayama-Yoshida, H. 2000. "Effects of the geometries of boron-rich crystals on the lattice dynamics". *Journal of Solid State Chemistry* 154(1): 20–25.

Silver, A.H. ve Bray, P.J. 1959. "Nuclear magnetic resonance study of boron carbide". *The Journal of Chemical Physics* 31(1): 247–253.

Stein, H., Aselage, T., ve Emin, D. 1991. "Infrared absorption in boron carbides: Dependence on isotopes and carbon concentration". *AIP Conference Proceedings*. Vol. 231. 1. American Institute of Physics: 322–325.

Stukowski, A. 2009. "Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO–the Open Visualization Tool". *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 18(1): 015012.

Suri, AK, Subramanian, C, Sonber, JK, ve Murthy, TSR Ch. 2010. "Synthesis and consolidation of boron carbide: a review". *International Materials Reviews* 55(1): 4–40.

Tallant, D.R., Aselage, T.L., Campbell, A.N., ve Emin, D. 1988. "Boron carbides: Evidence for molecular level disorder". *Journal of Non-Crystalline Solids* 106(1-3): 370–373.

Taylor, DeCarlos E. 2015. “Shock compression of boron carbide: a quantum mechanical analysis”. *Journal of the American Ceramic Society* 98(10):3308–3318.

Taylor, DeCarlos E., McCauley, J.W., ve Wright, T.W. 2012. “The effects of stoichiometry on the mechanical properties of icosahedral boron carbide under loading”. *Journal of Physics: Condensed Matter* 24(50): 505402.

Tersoff, J. 1988. “New empirical approach for the structure and energy of covalent systems”. *Physical Review B* 37(12):6991.

Thevenot, F. 1990. “Boron carbideâa comprehensive review”. *Journal of the European Ceramic society* 6(4):205–225.

Tsai, D. H. ve Beckett, C. 1966. “Shock wave propagation in cubic lattices”. *Journal of Geophysical Research* 71:2601–2608.

Van Duin, A.C.T., Dasgupta, S., Lorant, F., ve Goddard, W.A. 2001. “ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons”. *The Journal of Physical Chemistry A* 105(41):9396–9409.

Vast, N., Sjakste, J., ve Betranhandy, E. 2009. “Boron carbides from first principles”. *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 176. (1). IOP Publishing:012002.

Verlet, L. 1967. “Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules”. *Physical Review* 159(1): 98.

Vogler, T.J., Reinhart, W.D., ve Chhabildas, L.C. 2004. “Dynamic behavior of boron carbide”. *Journal of applied physics* 95((8)):4173–4183.

Walsh, J.M., Rice, M.H., McQueen, R.G., ve Yarger, F.L. 1957. "Shock-wave compressions of twenty-seven metals. Equations of state of metals". *Physical Review* 108(2):196.

Werheit, H., Kuhlmann, U., Rotter, H.W., ve Shalamberidze, S.O. 2010. "Isotopic effects on the phonon modes in boron carbide". *Journal of Physics: Condensed Matter* 22(39):395401.

Will, G. ve Kossobutzki, K.H. 1976. "An X-ray structure analysis of boron carbide, B13C2". *Journal of the Less Common Metals* 44:87–97.

Yakel, H.L. 1975. "The crystal structure of a boron-rich boron carbide". *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 31(7):1797–1806.

Yan, X.Q., Tang, Z., Zhang, L., Guo, J.J., Jin, C.Q., Zhang, Y., Goto, T., McCauley, J.W., ve Chen, M.W. 2009. "Depressurization amorphization of single-crystal boron carbide". *Physical Review Letters* 102(7): 075505.

Zhang, Y., Mashimo, T., Uemura, Y., Uchino, M., Kodama, M., Shibata, K., Fukuoka, K., Kikuchi, M., Kobayashi, T., ve Sekine, T. 2006. "Shock compression behaviors of boron carbide (B 4 C)". *Journal of Applied Physics* 100(11):113536.

Zhao, S., Kad, B., Remington, B.A., LaSalvia, J.C., Wehrenberg, C.E., Behler, K.D., ve Meyers, M.A. 2016. "Directional amorphization of boron carbide subjected to laser shock compression". *Proceedings of the National Academy of Sciences* 113(43):12088–12093.

ÖZGEÇMİŞ

Hüseyin Cengiz Çekil Adana'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana'da tamamladıktan sonra. 2011 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden mezun oldu. Lisansüstü eğitimine Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ünde devam etmiştir. 2013 yılında Çukurova Üniversitesi'nde doktora eğitimine başlamıştır.