T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN TAKVİYELİ POLİMER YAPILARIN MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMİYLE MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

MUHAMMET ERDÖL
DOKTORA TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN TAKVİYELİ POLİMER YAPILARIN MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMİYLE MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

MUHAMMET ERDÖL
DOKTORA TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. AHMET SİNAN ÖKTEM
II. DANIŞMANI
PROF. DR. ALP ER ŞEVKİ KONUKMAN

GEBZE
2021

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

INVESTIGATION OF MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF GRAPHENE REINFORCED POLYMER STRUCTURES BY MOLECULAR DYNAMICS METHOD

MUHAMMET ERDÖL

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY

DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

DOÇ. DR. AHMET SİNAN ÖKTEM

II. THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. ALP ER ŞEVKİ KONUKMAN

GEBZE

2021

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 04/11/2021 tarih ve 2021/53 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 18/11/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Muhammet ERDÖL'ün tez çalışması Makine Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Ahmet Sinan ÖKTEM

ÜYE : Prof. Dr. İlyas KANDEMİR

ÜYE : Doç. Dr. Mesut KIRCA

ÜYE : Prof. Dr. Hasan KURTARAN

ÜYE : Dr. Recep ÖNLER

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi ……. Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
……./……./...…. tarih ve …..…/…..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu doktora tez çalışmasında, günümüzde birçok mühendislik uygulamasında kullanılan epoksinin mekanik ve termâl özelliklerinin grafen takviyesi ile birlikte değişimi moleküler dinamik yöntemiyle incelenmiştir. Simülasyonlarda epoksinin modellenmesinde sıklıkla kullanılan epoksi reçine olarak diglisidil eter bisfenol-A (DGEBA), sertleştirici olarak ise dietil toluen diamin (DETDA) kullanılmıştır. Epoksi içerisindeki çapraz bağlanma reaksiyonlarının gerçekleşmesi için yeni bir sezgisel yöntem olan REACTER protokolü kullanılmıştır. Simülasyonlarla birlikte ilk olarak epoksinin elastisite modülü, kayma modülü, hacimsel genleşme modülü ve camsı geçiş sıcaklığı değerleri hesaplanmıştır. Tüm simülasyon hücreleri aynı sayıda molekül içeren üç farklı model olarak oluşturulmuş, analiz sonuçlarının ortalama ve standart sapma hesaplamaları ile değerler hesaplanmıştır. Elastik özelliklerin hesaplanmasında "Constant strain minimization" metodu kullanılmış olup, camsı geçiş sıcaklığının hesaplanmasında ise "Two segments fit method" kullanılmıştır. Bu değerler farklı büyüklüklerde altı adet hücre boyutu için tekrarlanarak, kullanılan hücre boyutunun hesaplamalara etkisi incelenmiştir. Aynı zamanda üç farklı çapraz bağ oranı elde edilerek, hesaplamalar yapılmış ve çapraz bağ oranının etkisi ortaya koyulmuştur. Son olarak DREIDING, UNIVERSAL ve COMPASS kuvvet alanı fonksiyonları ayrı ayrı kullanılarak, kuvvet alanı fonksiyonlarının elde edilen sonuçlara etkisi ayrıca değerlendirilmiştir. Sade epoksi üzerinde yapılan bu hesaplamalar sonrasında epoksi içerisine kusursuz grafen eklenmiş ve farklı ağırlık oranlarında grafenin epoksi içerisine eklenmesi sonucu oluşan nano kompozit yapının elastisite modülü değeri hesaplanmıştır. Son olarak tek boşluk, çift boşluk ve Stone-Wales kusur tiplerine sahip grafenler epoksi yapısı içerisine eklenerek analizler tekrarlanmış ve grafenin kusurlu hale gelmesiyle birlikte elastisite modülü değerinin değişimi incelenmiştir. Tüm simülasyonlar sonrasında sade epoksinin ve grafen takviyeli epoksinin özellikleri literatürde benzer yapılar için elde edilmiş deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Epoksi, Grafen, Moleküler Dinamik, Mekanik Özellikler, Termal Özellikler, Camsı Geçiş Sıcaklığı.

SUMMARY

In this Ph. D. dissertation, variation of mechanical and thermal properties of epoxy with graphene reinforcement was investigated using molecular dynamics method. Epoxy resin diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and hardener diethyl toluene diamine (DETDA) were used in modeling the epoxy. REACTER protocol which is a new method was used for the cross-linking reactions of epoxy. Firstly, elasticity modulus, shear modulus, bulk modulus, and glass transition temperature values were calculated for epoxy. All simulation cells were created as three independent samples to examine different variations which contain the same number of molecules and elastic properties were determined by standard deviation results. "Constant strain minimization" method was used to calculate the elastic properties, "Two segments fit method" was used to calculate glass transition temperature. Calculations were repeated for different cell sizes and the effect of the cell size was examined. At the same time, simulations were run by obtaining three different crosslinking ratios and the effect of crosslinking ratio was revealed. Finally, the effect of force fields was also evaluated by using DREIDING, UNIVERSAL, and COMPASS force fields. Then, pristine graphene was added to the epoxy in different weight ratios and the elasticity modulus of the created nanocomposite structure was calculated. Finally, graphene with single vacancy, double vacancy, and Stone-Wales defect types was added to the epoxy structure and variation in the elastic modulus value was investigated for the defective. After all simulation results were compared with the experimental results obtained for similar structures in the literature.

Keywords: Epoxy, Graphene, Molecular Dynamics, Mechanical Properties, Thermal Properties, Glass Transition Temperature.

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmam boyunca öneri ve fikirlerle bana yol gösterip önemli katkılarda bulunan tez danışmanlarım Doç. Dr. Ahmet Sinan ÖKTEM ve Prof. Dr. Alp Er KONUKMAN hocalarıma, tez çalışmasının ilerleme süresinde bana değerli katkılar sunan Doç. Dr. Mesut KIRCA ve Prof. Dr. İlyas KANDEMİR hocalarıma, doktora süresince desteğini ve sevgisini bir an olsun eksik etmeyen eşim Ayşenur Şeyma ERDÖL'e, motivasyon kaynağım olan kızım Gökçe Meyra ERDÖL'e, eğitim hayatımın ilk gününden son gününe kadar beni yalnız bırakmayan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen babam Hasan ERDÖL, annem Hediye ERDÖL ve kardeşlerim Nazmiye KARACA, Habibe ŞEN ve İrem ŞAHİN'e bu çalışma nezdinde teşekkürü borç bilirim. Asla unutulmamalıdır ki; "Başarıya giden her yol, doğru yol arkadaşlarıyla birlikte aşılır."

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Literatür Araştırması	3
1.2. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	6
2. MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON YÖNTEMİ	8
2.1. Moleküler Dinamik Simülasyon Adımları	11
2.2. Hareket Denklemleri ve İntegrasyon Yöntemi	12
2.2.1. Verlet Algoritması	13
2.2.2. Hızlandırılmış Verlet Algoritması	13
2.3. İstatistiksel Topluluklar	15
2.3.1. Mikro-Kanonik Topluluk (NVE)	16
2.3.2. Kanonik Topluluk (NVT)	16
2.3.3. İzobarik-İzotermal Topluluk (NPT)	16
2.4. Termostat ve Barostatlar	17
2.5. Periyodik Sınır Koşulları	18
2.6. Kuvvet Alanları	19
3. MOLEKÜLER YAPILARIN MODELLENMESİ	24
3.1. Epoksi ve Moleküler Modellenmesi	24
3.2. Grafen ve Moleküler Modellenmesi	31
4. ÇAPRAZ BAĞ REAKSİYONLARI	37
4.1. REACTER Protokolü	37
4.2. REACTER Protokolü İşlem Adımları	39
5. MEKANİK ANALİZLER	45

5.1. Mekanik Analiz Öncesi İşlemler 45
5.2. Mekanik Analiz Yöntemi 49
5.3. Sade Epoksinin Mekanik Analizi 53
5.3.1. Simülasyon Hücre Boyutunun Mekanik Özelliklere Etkisi 53
5.3.2. Çapraz Bağlanma Oranının Mekanik Özelliklere Etkisi 57
5.3.3. Kullanılan Kuvvet Alanının Mekanik Özelliklere Etkisi 61
5.4. Grafen Takviyeli Epoksinin Mekanik Analizi 66
5.4.1. Kusursuz Grafen Takviyesinin Epoksinin Elastisite Modülüne Etkisi 66
5.4.2. Kusurlu Grafen Takviyesinin Epoksinin Elastisite Modülüne Etkisi 71
6. TERMAL ANALİZ (CAMSI GEÇİŞ SICAKLIĞI) 75
7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER 79

KAYNAKLAR 83
ÖZGEÇMİŞ 90
EKLER 91

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
b	:	Doğrusal Bağ
E	:	Enerji
E_{dg}	:	Diyagonal Terimlerin Potansiyel Enerjisi
E_{el}	:	Elektrostatik Enerji
E_{non-dg}	:	Diyagonal Olmayan Terimlerin Potansiyel Enerjisi
E_T	:	Potansiyel Enerji
E_{vdW}	:	Van der Waals Bağı Enerjisi
N	:	Toplam Atom Sayısı
P	:	Basınç
T	:	Sıcaklık
Tg	:	Camsı Geçiş Sıcaklığı
V	:	Hacim
b	:	Doğrusal Bağ
θ	:	Bağ Açısı
φ	:	Burulma Açısı
χ	:	Düzlem Dışı Açı
AMBER	:	Assisted Model Building with Energy Refinement
COMPASS	:	Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies
CVFF	:	Consistent Valence Force Field
ÇBK	:	Çift Boşluk Kusurlu
DETA	:	Diethylenetriamine
DETDA	:	Diethyltoluenediamine
DGEBA	:	Bisphenol A diglycidyl ether
DGEBF	:	Bisphenol F diglycidyl ether
DREIDING	:	A Generic Force Field for Molecular Simulations
DSC	:	Diferansiyel Tarama Kolorimetresi
DTA	:	Diferansiyel Termâl Analiz
GO	:	Geometri Optimizasyonu

KM	:	Kuantum Mekaniği
KNT	:	Karbon Nano Tüp
LAMMPS	:	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
LJ	:	Lennard-Jones
MD	:	Moleküler Dinamik
MM	:	Molecular Mekanik
MS	:	Materials Studio
NPT	:	İzotermal-izobarik
NVE	:	Mikrokanonikal
NVT	:	Kanonikal
PMMA	:	Polymethyl methacrylate
PSK	:	Periyodik Sınır Koşulları
REACTER	:	A Heuristic Method for Reactive Molecular Dynamics
SWK	:	Stone-Wales Kusurlu
TBK	:	Tek Boşluk Kusurlu
TETA	:	Triethylenetetramine
TMA	:	Termâl Mekanik Analiz
UNIVERSAL	:	Universal Force Field

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
1.1:	Çeşitli nano yapılar ve geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri.	2
2.1:	Simülasyon yöntemlerinin Zaman-Boyut grafiği.	8
2.2:	Moleküler simülasyon yöntemleri.	9
2.3:	Hızlandırılmış Verlet algoritması işlem adımları gösterimi..	14
2.4:	İstatistiksel toplulukların şematik gösterimi.	16
2.5:	Periyodik sınır koşullarının şekilsel ifadesi.	19
2.6:	Molekül içi ve moleküller arası bağların şekilsel gösterimi.	22
3.1:	a) DGEBA epoksi reçinesinin moleküler yapısı, b) DETDA sertleştiricisinin moleküler yapısı.	26
3.2:	DGEBA ve DETDA monomerlerinin GO sonrası molekül yapıları.	26
3.3:	16 DGEBA ve 8 DETDA atomu içeren simülasyon hücresi.	28
3.4:	32 DGEBA ve 16 DETDA atomu içeren simülasyon hücresi.	28
3.5:	64 DGEBA ve 32 DETDA atomu içeren simülasyon hücresi.	29
3.6:	128 DGEBA ve 64 DETDA atomu içeren simülasyon hücresi.	29
3.7:	256 DGEBA ve 128 DETDA atomu içeren simülasyon hücresi.	30
3.8:	512 DGEBA ve 256 DETDA atomu içeren simülasyon hücresi	30
3.9:	Grafenin farklı formları a) Grafen, b) Fulleren, c) Nanotüp, d) Grafit.	32
3.10:	a) %1, b) %2, c) %4, d) %8 ağırlık oranında grafen yapıları.	33
3.11:	Grafen kusur tipleri ve geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri.	34
3.12:	a)Kusursuz, b) SWK, c) TBK, d) ÇBK grafenlerin moleküler yapıları	35
3.13:	%2 grafen takviyeli epoksi simülasyon hücresi.	36
4.1:	Çapraz bağlanma reaksiyon mekanizması.	40
4.2:	Gerçekleşebilecek reaksiyonların öncesi ve sonrası molekül yapıları.	41
4.3:	REACTER protokolü sonucu elde edilmiş bir polimer zinciri örneği.	43
4.4:	REACTER protokolü akış diyagramı.	44
5.1:	Geometri optimizasyonu işlemi süresince simülasyon hücresinin enerji değişimi.	46
5.2:	Mekanik analiz öncesi uygulanan işlem adımları.	48
5.3:	Constant strain minimization yöntemi işlem adımları.	50
5.4:	Simülasyon hücresi boyutu ile elastisite modülünün değişimi grafiği.	56

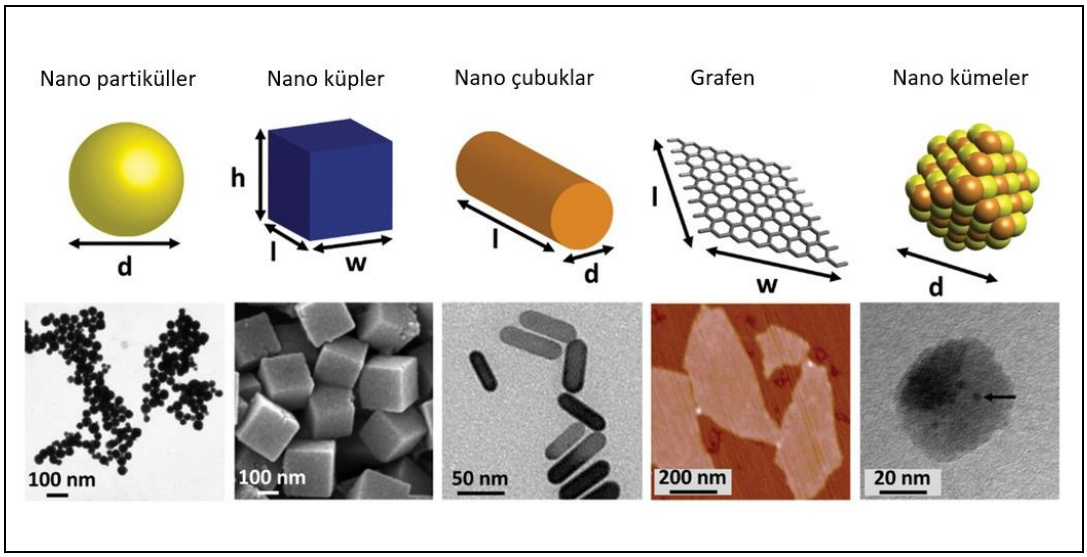
5.5: Simülasyon hücresi boyutu ile kayma modülünün değişimi grafiği. 57
5.6: Çapraz bağlanma oranına göre elastisite modülünün değişimi. 60
5.7: Çapraz bağlanma oranına göre kayma modülünün değişimi. 60
5.8: Çapraz bağlanma oranına göre hacimsel genleşme modülünün değişimi. 61
5.9: Farklı kuvvet alanlarına göre elastisite modülünün değişimi. 64
5.10: Farklı kuvvet alanlarına göre kayma modülünün değişimi. 64
5.11: Farklı kuvvet alanlarına göre hacimsel genleşme modülünün değişimi. 65
5.12: Farklı kuvvet alanlarına göre yoğunluğun değişimi. 65
5.13: %1 kusursuz grafen takviyeli epoksi simülasyon hücresi. 67
5.14: %2 kusursuz grafen takviyeli epoksi simülasyon hücresi. 67
5.15: %4 kusursuz grafen takviyeli epoksi simülasyon hücresi. 68
5.16: %8 kusursuz grafen takviyeli epoksi simülasyon hücresi. 68
5.17: Grafen ağırlık oranına göre elastisite modülünün değişimi grafiği. 70
5.18: Tek boşluk kusurlu grafen takviyeli epoksi simülasyon hücresi. 71
5.19: Çift boşluk kusurlu grafen takviyeli epoksi simülasyon hücresi. 72
5.20: Stone-Wales kusurlu grafen takviyeli epoksi simülasyon hücresi. 72
5.21: %2 ağırlık oranında kusurlu grafen takviyesi ile epoksinin elastisite modülünün değişimi. 74
6.1: Membran Konsantre Yönetimi için Kullanılan Bazı Prosesler ve Maliyetleri. 77

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
3.1:	GO için girilen veriler.	27
5.1:	Mekanik analiz için gerekli program girdileri.	52
5.2:	Farklı hücre boyutları için simülasyon sonuçları ve literatürle karşılaştırılması.	54
5.3:	Farklı çapraz bağlanma oranları için simülasyon sonuçları ve literatürle karşılaştırılması.	58
5.4:	Farklı kuvvet alanları için elde edilen simülasyon sonuçları ve literatürle karşılaştırılması.	62
5.5:	Kusursuz grafen takviyeli epoksinin simülasyon sonuçları ve literatürle karşılaştırılması.	69
5.6:	Kusurlu grafen takviyeli epoksinin simülasyon sonuçları ve literatürle karşılaştırılması.	73
6.1:	Sade epoksinin hesaplanan camsı geçiş sıcaklığı değerleri ve literatürle karşılaştırılması.	77

1. GİRİŞ

Epoksi reçineler üstün mekanik özellikleri, mükemmel boyutsal kararlılıkları, yapışma, kaplama ve iyi korozyon direnci gibi özellikleri sayesinde günümüzde havacılık, otomotiv, gemi yapımı, elektrikli cihazlar vb. gibi geniş çapta uygulama alanına sahiptir. Bu malzemeler epoksit gruplar içeren epoksi reçinesi ile içerisinde amin gruplar barındıran sertleştirici diye tabir edilen ürünlerin belli bir sitokiyometrik oranda bir araya getirilmesiyle elde edilir. Üretilen malzemelerin özellikleri genel olarak içerisinde bulunan reçine ve sertleştiricinin çeşidine, karışım oranına ve nihai ürünün polimerleşme miktarına bağlıdır. Epoksinin kapsamlı ve farklı alanlardaki uygulamaları sebebiyle yapının mekanik ve termâl davranışlarının nano dolgu malzemeleriyle iyileştirilmesine yönelik çalışmalar araştırmacılar tarafından giderek daha fazla ilgi görmektedir. Günümüzde üretimi gittikçe yaygınlaşan yeni nesil nano malzemeler, gelişmiş yapısal, elektriksel ve optik özellikleri sayesinde havacılık sanayi, savunma sanayi, elektronik, otomobil endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu yeni nesil malzemelerin üretiminin uygun hale gelmesi ve nano teknoloji çalışmalarının da ilerlemesi ile birlikte, konvansiyonel malzemelerle bu malzemelerin birleştirilerek malzeme özelliklerinin iyileştirilmesi geçerliliğini koruyan çalışma alanlarından biridir. Bu kapsamda değerlendirme yapıldığında kompozit malzemelerde ve mühendislik uygulamalarında yaygın kullanım alanına sahip olan epoksi, nano dolgu malzeme takviyesi için uygun bir seçenek olarak ön plana çıkmaktadır. Karbon nano tüp (KNT) ve grafen gibi birçok karbon temelli nano dolgu malzemesinin, termoset polimer türü olan epoksi içerisine takviye edilebilmesiyle birlikte oluşan malzemelerin mekanik ve termâl özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar giderek artan bir şekilde devam etmektedir. Nano dolgu malzemesi olarak kullanılan yapılara ait örnek şekilsel gösterimler ve geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 1.1'de gösterilmektedir [Cheeseman et al., 2020]. Benzer yapıların özelliklerinin belirlenmesi ve üretimi amacıyla farklı epoksi yapıları ve farklı nano dolgu malzemeleri için deneysel ve teorik çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmalarda epoksi için uygun nano katkı malzemesi olarak grafen ve KNT ön plana çıkmaktadır.



Şekil 1.1: Çeşitli nano yapılar ve geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri.

Grafen, polimerlerde katkı maddesi olarak kullanılabilen karbon atomlarının bal peteği kafes yapısında sp2 hibridizasyonu şeklinde oluşturulmuş iki boyutlu bir malzemedir ve ilk olarak 2004 yılında üretilmiştir [Novoselov et al., 2004]. Grafen, az katman sayısı ve yüksek yüzey alanı, üstün mekanik özellikler, düşük termâl genleşme katsayısı gibi birçok olağanüstü özelliği sayesinde ilgi odağı olmuş ve birçok çalışmada ve uygulamada tercih edilmeye başlanmıştır. Bu sebeple de epoksi içerisine grafen takviyesi ile oluşturulan nano malzemelerin mekanik, termâl ve elektriksel özellikleri araştırmacıların ilgilendiği sıcak konulardan birisi haline gelmiştir. Yapılan çalışmalarda araştırmacılar epoksi içerisine az miktarda grafen ekleyerek sert ve hafif malzemeler üretmeyi başarmışlardır. Bu malzemeler epoksinin mukavemetini artırırken, aynı zamanda yüksek sıcaklıklara dayanım, elektrik iletkenliği, gaz bariyeri ve alev geciktirici özelliklerini de artırmaktadır.

Nano parçacıklarla güçlendirilmiş epoksinin özelliklerinin deneysel yöntemlerle belirlenmesi maliyetli, zaman alıcı ve zor olduğundan, bu malzemelerin özelliklerinin belirlenmesinde araştırmacılar tarafından Moleküler Dinamik (MD) gibi sayısal hesaplama yöntemleri kullanılmaktadır. MD yöntem; yapıların atomik seviyede modellenmesi ve tanımlanan potansiyel enerji fonksiyonları sonucu oluşan kuvvetlerin etkisinde atomların hareketlerinin zamana bağlı olarak incelenmesidir. Bu simülasyonlarla birlikte Newton'un ikinci yasasına göre hareket denklemleri oluşturularak, farklı koşullar altında malzemenin özellikleri tayin edilebilmektedir.

Bu doktora tez çalışması kapsamında grafen takviyesinin çapraz bağlı epoksinin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Bununla birlikte epoksinin moleküler simülasyon modelinde kullanılan hücre boyutunun, kuvvet alanının ve elde edilen çapraz bağlanma oranının malzemenin hesaplanan özelliklerine etkisi de ortaya koyulmuştur. Bu çalışmanın özgün değerinden bahsedecek olursak, DGEBA ve DETDA monomerlerinden elde edilen epoksinin içerisine, 3 farklı kusur tipine sahip grafen eklenerek, epoksinin elastisite modülündeki değişimler moleküler dinamik yöntem kullanılarak ortaya koyulmuştur. Ayrıca yeni bir sezgisel yöntem olan birçok avantaja sahip olan REACTER protokolü, çalışmada kullanılan molekül yapılarının çapraz bağlanma reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi için kullanılmıştır. Daha sonra elde edilen tüm simülasyon sonuçları literatürde mevcut olan deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır ve elde edilen nitel ve nicel sonuçlar tez çalışması kapsamında paylaşılmıştır.

1.1. Literatür Araştırması

Günümüzde nano teknoloji çalışmalarının ilerlemesiyle birlikte, nano malzemeler üstün mekanik, termâl, elektriksel ve optik özellikleri sayesinde askeri çalışmalarda, uzay ve havacılık sektöründe, otomobil ve gemicilik sanayi gibi birçok sektörde uygulama alanı bulabilmektedir. Nano malzemelerin bu üstün özelliklerinden yararlanabilmenin olası yolu, bu malzemelerin farklı malzemeler içerisine yerleştirilerek yeni nano kompozit malzemeler elde edilmesiyle mümkün olabilmektedir. Bu yapıların malzeme içerisine dahil edilmesi kadar malzeme içerisinde homojen bir şekilde dağılması da önemli bir unsurdur. Bu konuda Stankovich ve arkadaşları öncü bir çalışma gerçekleştirmiş ve polimer-grafen karışımı elde edilebilecek genel bir yaklaşım ortaya koymuşlardır [Stankovich et al., 2006].

Termoset polimer malzeme çeşidi olan epoksi reçineler, günümüzde oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Yaygın olarak kullanılan bu malzemelerin içerisine karbon bazlı veya farklı türdeki nano dolgu malzemelerinin eklenmesiyle elde edilen nano kompozit malzemeler de ileri düzey teknolojinin yer aldığı farklı sektörlerde kullanım alanı bulmaktadır [Gu et al., 2016]. Karbon bazlı nano malzemelerden olan KNT ve grafenin epoksi için uygun bir takviye malzemesi olduğuna dair çalışmalar araştırmacılar tarafından ortaya koyulmuştur [Chen et al.,

2018; Singh et al., 2019]. Nano dolgu malzemesi olarak kullanılabilen ve iki boyutlu bal peteği kafes yapısında bulunan grafen, olağanüstü özelikleri sayesinde kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır [Castro Neto et al., 2009; Geim, 2009; Geim and Novoselov, 2007; Javvaji et al., 2016; Stoller et al., 2008; Xiao Huang et al., 2012]. Grafenin nano dolgu malzemesi olarak kullanıldığı nano kompozit malzemelerle ilgili olarak deneysel çalışmalar da bir taraftan devam etmektedir [King et al., 2015; Li et al., 2021; Rahimian-Koloor et al., 2018; Tack and Ford, 2008; Tang et al., 2013; Wan et al., 2013; Wang et al., 2020]. Bu malzemelerin üretiminin zor, maliyetli ve zaman alıcı olması sebebiyle yeni nesil nano kompozit malzemelerin özelliklerinin belirlemesinde MD simülasyon yöntemi de oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Malzemelerin moleküler seviyede modellenerek, belirlenen ortam şartlarında atom hareketlerinin simüle edildiği MD yöntemi ilk olarak Alder and Wainwright tarafından uygulanmıştır [Alder and Wainwright, 1959]. Sonrasında Rahman bu çalışmaları bir adım daha ileri taşıyarak Lennard-Jones potansiyellerini kullanarak argon sıvısını MD yöntemiyle simüle etmiştir [Rahman, 1964]. Bilgisayar teknolojisindeki gelişmelere paralel olarak bu yöntemin kullanılması daha kolay hale gelmiş ve konuyla ilgili çalışmalar daha geniş bir alana yayılmıştır. MD yöntemi kullanılarak çapraz bağlı polimer malzemelerin simülasyonu için öncü çalışmalardan birisi Barton ve ark. tarafından gerçekleştirilmiştir [Barton et al., 1994]. Bununla birlikte Hamerton ve ark. da polimerlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili ilk çalışmaları gerçekleştirmişlerdir [Hamerton et al., 1996]. Polimer yapıların moleküler simülasyonunda monomer halindeki moleküllerin çapraz bağ reaksiyonları gerçekleştirerek polimerize olması da üzerinde çalışılan ayrı bir konudur. Doherty ve ark. bu konuyla ilgili olarak bir dizi simülasyon adımı uygulayarak polimerizasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir [Doherty et al., 1998]. Bu çalışmada belirli sayıda monomer ve polimer paketlenmiş ve reaktif atom çiftleri belirlenen mesafelere geldiğinde bağ reaksiyonlarının gerçekleşmesine izin verilmiştir. Bu işlem, istenen çapraz bağlanma oranı elde edilene kadar tekrarlanmıştır. Wu ve ark. epoksi reçinesi DGEBA kullanarak, çapraz bağlanma reaksiyonlarını yinelemeli bir MD/MM prosedürü uygulayarak gerçekleştirmişlerdir [Wu and Xu, 2006]. Ayrıca bu çapraz bağlı polimer yapısı içerisinde suyun difüzyonunu incelemişlerdir [Wu and Xu, 2007]. Varshney ve ark. MD kullanarak çok aşamalı bir dengeleme prosedürü uygulayıp yüksek çapraz bağlanma oranında polimer yapısı elde etmişlerdir

[Varshney et al., 2008]. Bu çalışmada Consistent Valence Force Field (CVFF) kuvvet alanı kullanılmış ve epoksinin yoğunluğu, camsı geçiş sıcaklığı ve termâl genleşme katsayısı deneysel verilere yakın olarak tahmin edilmiştir.

Son zamanlarda, Gissinger ve ark. mesafe tabanlı ve sezgisel çok yönlü bir polimerizasyon algoritması geliştirmiştir [Gissinger et al., 2020]. Bu algoritma Sandia Ulusal Laboratuvarlarında geliştirilen ve açık kaynaklı yazılım olan Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) MD simülasyon paketi ile kullanılabilmektedir [Plimpton, 1995]. Kullanımı kolay ve birçok hesaplama avantajına sahip bu yöntemle sistemdeki reaksiyonlar yinelemeli yaklaşımlara gerek kalmadan gerçekleşebilmekte ve gerçekleşen reaksiyonların sayısı anlık olarak belirlenebilmektedir. Çapraz bağlı polimerlerin elastisite modülü, kayma modülü, hacimsel elastisite modülü, camsı geçiş sıcaklığı ve termâl genleşme gibi mekanik ve termâl özelliklerinin belirlenmesi araştırmacılar tarafından çalışılmaya devam etmektedir. Kumar ve arkadaşları çapraz bağlı epoksinin termâl iletkenliğinin sıcaklığa bağlı olarak değişimini incelemiştir [Kumar et al., 2014] . Li ve Strachan, epoksiyi DGEBF epoksi reçinesi ve DETDA sertleştiricisi ile modelleyerek, DREIDING kuvvet alanını kullanıp MD yöntemi ile epoksinin yoğunluğunu, camsı geçiş sıcaklığını, termâl genleşme katsayısını ve elastik sabitlerini hesaplamışlardır [Li and Strachan, 2010]. Sun ve arkadaşları DREIDING ve PCFF kuvvet alanları için ayrı ayrı hesaplamalar yaparak, elde ettikleri camsı geçiş sıcaklığı değeri sonuçlarını karşılaştırmıştır [Sun et al., 2018]. Kallivokas ve ark. farklı çapraz bağlanma oranlarına sahip DGEBF/DETDA epoksi yapısının elastik özelliklerini ve camsı geçiş sıcaklığını hesaplayarak karşılaştırmıştır [Kallivokas et al., 2019]. Fan ve ark. DGEBA ve Jeffamine D230 içeren bir epoksi oluşturarak, DREIDING ve AMBER kuvvet alanları ile mekanik ve termâl özellikleri tahmin etmiştir [Fan et al., 2020]. Schichtel ve Chattopadhyay ise yakınlığa dayalı sezgisel bir protokol kullanarak yöntemin avantajlarını ortaya koyan çalışmalar gerçekleştirmiştir [Schichtel and Chattopadhyay, 2020].

Karbon bazlı nano dolgu malzemelerinin epoksiye takviyesi ile elde edilen nano kompozit malzemelerin MD yöntem kullanılarak mekanik ve termâl özelliklerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar devam etmektedir. Grafen ve KNT'lerin kusursuz ve kusurlu yapıları ile fonksiyonel gruplarla işlevselleştirilmiş yapıları epoksi matrisi içerisine eklenerek oluşturulan malzemelerin özelliklerinin

tayin edilmesi için çalışmalar yürütülmektedir. Rahman ve ark. DGEBF ve TETA monomerlerini kullanarak, grafen ile güçlendirilmiş epoksi yapısını modellemiş ve %1 ila % 3 ağırlık oranında grafen takviyesi ile birlikte yapının özelliklerinin önemli ölçüde arttığını göstermişlerdir [Rahman and Haque, 2013]. Shiu ve Tsai, farklı yapılardaki grafen takviyesinin elastisite modülü, camsı geçiş sıcaklığı ve termâl genleşme üzerindeki etkilerini MD yöntem kullanarak araştırmıştır [Shiu and Tsai, 2014]. Li ve ark. hidroksil grupları ile işlevselleştirilmiş grafeni çapraz bağlı PMMA'ya takviye etmiş ve MD kullanarak camsı geçiş sıcaklığını incelemiştir [Li et al., 2018]. Sun ve ark. grafen levhaların hidroksil ve karboksil gruplarla işlevselleştirilmesinin kütle fraksiyonu olarak % 2'den yüksek ve % 4'ten düşük olduğunda grafen/epoksi kompozitlerin özelliklerini geliştirmek için etkili olduğunu rapor etmiştir [Sun et al., 2018]. Park ve ark. DGEBF ve TETA monomerlerinden oluşan epoksiye fonksiyonelleştirilmiş grafen takviye ederek mekanik özellikleri incelemiştir [Park and Yun, 2018]. Wang ve ark. grafenin uzunluğunun grafen/epoksi nanokompozit yapısının elastisite modülü ve termâl iletkenliği üzerindeki etkisini incelemiştir [Wang et al., 2019]. Rissanau ve ark. ise farklı polimer matrislerinde, çeşitli boyut ve şekillerde kusursuz ve fonksiyonelleştirilmiş grafenin Brownian hareketini incelemiştir [Rissanou et al., 2019]. Bu çalışma kapsamında da öncelikli olarak epoksinin moleküler modellenmesinde kullanılan kuvvet alanı ve simülasyon hücresi boyutunun değişiminin etkisi ortaya koyulmuş ve ayrıca yeni bir sezgisel protokolle oluşturulan çapraz bağlı epoksinin çapraz bağlanma oranının değişiminin mekanik ve termâl özelliklerine etkisi ortaya koyulmuştur. Son olarak da epoksi matrisi içerisine farklı ağırlık oranlarında kusursuz ve kusurlu grafen takviyesi ile birlikte epoksinin mekanik özelliklerinde gerçekleşen değişim incelenmiştir.

1.2. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

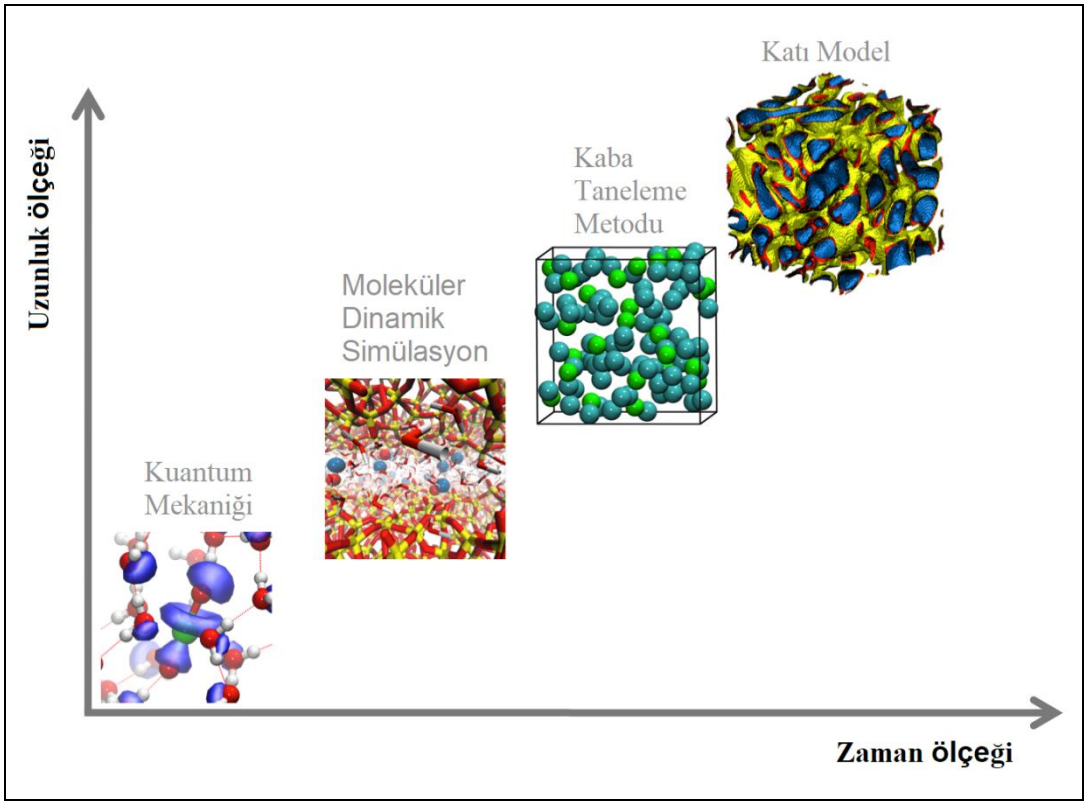
Bu tez çalışmasının amacı, günümüzde birçok alanda kullanılan termoset polimer türü olan epoksinin mekanik ve termâl özelliklerinin, içerisine farklı ağırlık oranlarında kusursuz ve kusurlu grafen takviyesi ile birlikte nasıl değişim gösterdiğinin MD yöntem kullanılarak ortaya koyulmasıdır. Çalışma kapsamında epoksinin çapraz bağlanma reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi için de yakınlığa dayalı yeni bir sezgisel yöntem olan REACTER protokolü kullanılmıştır. Bu protokol sürecinde tüm bağlı, bağlı olmayan terimler (yüksek dereceli kovalent bağ

terimleri) ve kısmi yükler dinamik olarak güncellenmekte olup, bu sayede açıya dayalı kovalent terimlerin ihmal edilmesinden kaynaklanan yanlış moleküler bağlar engellenebilmektedir. Ayrıca bu çalışma kapsamında MD simülasyonlarda kullanılan olan hücre boyutunun etkisi 6 farklı büyüklükte hücre boyutu karşılaştırılarak, kuvvet alanının etkisi 3 farklı kuvvet alanı karşılaştırılarak ve çapraz bağlanma oranının etkisi de 3 farklı çapraz bağlanma oranı karşılaştırılarak ortaya koyulmuştur. Son olarak, tüm simülasyon sonuçları literatürde mevcut deneysel sonuçlarla karşılaştırılmış ve bu tez çalışmasında elde edilen nitel ve nicel sonuçlar sunulmuştur.

Tez çalışmasının 2. bölümünde hesaplamalarda kullanılan MD yönteminin teorisi hakkında genel bilgiler verilmektedir. Ayrıca bu yöntemin uygulanmasında kullanılan programlar ve gerekli olan girdilerden bahsedilmektedir. Tez çalışmasının 3. bölümünde MD yöntem ile özelliklerinin tayin edilmek istendiği epoksinin ve takviyesi malzemesi olarak kullanılan grafenin modellenmesi hakkında bilgiler paylaşılmaktadır. Tez çalışmasının 4. bölümünde ise çapraz bağlanma reaksiyonları için kullanılan yöntem ve işlem adımlarından bahsedilmektedir. Tez çalışmasının 5. bölümünde mekanik analizler için gerekli işlem adımları ve kullanılan hesaplama yöntemleri anlatılmaktadır. Simülasyonlar sonucunda elde edilen değerler ve bu değerlerin literatürdeki farklı simülasyon çalışmaları ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması tablo ve grafiklerle paylaşılmaktadır. Tez çalışmasının 6. bölümünde termal analiz için gerekli işlem adımları ve camsı geçiş sıcaklığının hesaplanma yöntemi anlatılmaktadır. Tez çalışmasının son bölümünde ise tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar, yorumlarla birlikte paylaşılmıştır. Ayrıca bu konu ile ilgili olarak sonraki süreçte yapılabilecek çalışmalardan bahsedilmiştir.

2. MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON YÖNTEMİ

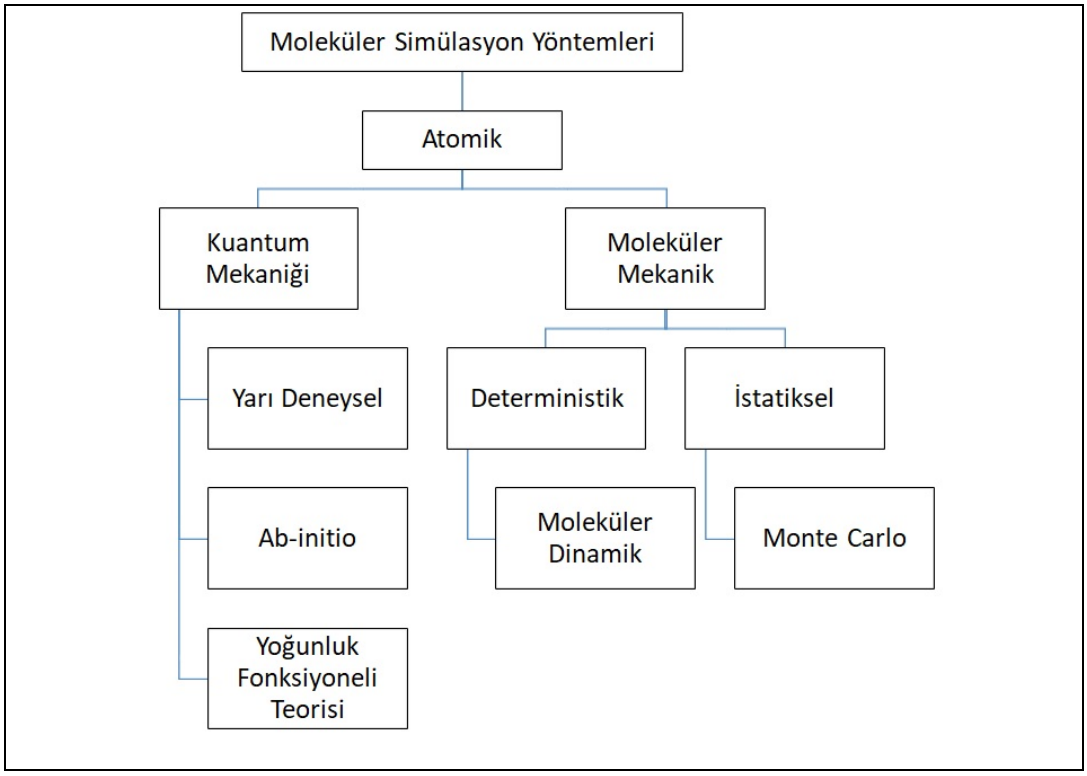
Bilgisayar simülasyonları son zamanlarda bilimsel çalışmalarda önemli bir yere sahiptir. Bazı deneylerin uygulanması imkânsız, tehlikeli veya çok pahalı olabilmesi sebebiyle, bu simülasyonlar araştırmacılara fizibilite, maliyet, zaman ve güvenlik açısından birçok avantaj sağlamaktadır. Son yıllarda, moleküler simülasyonlar, teorik modellerin tahminlerini deneysel sonuçlarla karşılaştırmak ve ölçülen özelliklerin arkasındaki mikroskobik mekanizmaları açıklamak için önemli bir yöntem olarak ön plana çıkmaktadır. Moleküler simülasyonlar mikroskobik dünyayı makroskobik dünyayla birleştiren bir köprü görevi görmektedir. Farklı simülasyon yöntemlerinde kullanılan sistemlerin boyutları ve kullanılan birim zaman aralıklarını gösteren örnek grafik Şekil 2.1'de gösterilmektedir [Díaz Leines, 2013].



Şekil 2.1: Simülasyon yöntemlerinin Zaman-Boyut grafiği.

Malzemelerin özelliklerinin kimyasal bileşimlerinden tahmin edilmesi, ürünlerin endüstriyel düzeyde iyileştirilmesi için önem arz etmektedir. Özellikle karmaşık bir polimerik yapıya sahip malzemelerin sentezlenmeden önce, moleküler

yapısından önemli fizikokimyasal özelliklerinin değerlerini hesaplama yeteneği, tasarım düzeyinde büyük bir öneme sahiptir. Bu yöntemler, malzemelerin sadece fiziksel ve kimyasal özelliklerinin hesaplanmasında değil, aynı zamanda bu özellikleri belirleyen atomistik mekanizmaların aydınlatılmasında da etkili bir yöntem olarak kullanılabilmektedir. Modern nano teknoloji çağında, yeni fonksiyonel materyaller üretmek ve fiziksel olayları moleküler düzeyde araştırmak için mikroskobik analiz yöntemleri büyük önem arz etmektedir. Bu kapsamda kullanılan moleküler simülasyon yöntemleri, kuantum mekaniği ya da klasik fizik denklemlerini kullanarak moleküler yapıların özellik ve davranışlarının tespit edilmesini sağlamaktadır. Bu yöntemlerin bir kısmı Şekil 2.2'de ana başlıklar halinde gösterilmektedir.



Şekil 2.2: Moleküler simülasyon yöntemleri.

Kuantum mekaniksel yöntemlerin temeli 1920 yılında ortaya koyulan Schrödinger denklemine dayanmaktadır. Kuantum mekaniğini klasik mekanikten ayıran en önemli fark, klasik mekanikte bir parçacığın yeri ve momentumu tam olarak belirlenebilirken, kuantum mekaniğinde bilinen hiçbir fiziksel ölçümle bir parçacığın yerini ve momentumunu aynı kesinlikle saptamak olası değildir. Bu sebeplerle kuantum mekaniksel hesaplamalar karmaşık ve işlem yükü oldukça

fazladır. Kuantum mekaniksel yöntemler kendi içerisinde ab-initio, yoğunluk fonksiyoneli teorisi ve yarı deneysel yöntemler olmak üzere genel olarak üç farklı başlık altında tanımlanabilmektedir. Bu yöntemler hesaplama teorileri bakımından birbiri arasında farklılıklar göstermektedir. Ab-initio en temelden anlamına gelmektedir ve bu yöntemde kullanılan denklemler kuantum teorisi temeline dayanarak yapılan varsayımlar sonucu türetilmektedir. Bu yöntem hiçbir deneysel veri içermemektedir ve çok iyi nitel sonuçlar vermektedir. Bu yöntemin en temel hesaplama yöntemi Hartee-Fock yöntemidir. Yoğunluk fonsiyoneli teorisi ise Hohenberg ve Kohn tarafından ortaya atılan, atomik bir sistemin enerjisinin sadece elektron yoğunluğundan belirlenebileceği teorisine dayanmaktadır. Bu yöntemde değiş-tokuş korelasyonu enerjisini veren fonksiyonun ne olduğu bilinmemektedir ve bu sebeple bu fonksiyonu en iyi şekilde tanımlamaya yönelik birçok farklı fonksiyon tanımlanmıştır. Bu teorinin en çok kullanılan metodu ise B3LYP hibrit yöntemidir. Yarı deneysel yöntemler ise Hartee-Fock denklemlerinin çeşitli integral terimlerinin ihmal ederek, hesap sonuçlarını deneysel verilere uyduran parametrelerin kullanılması prensibine dayanmaktadır. Bu yöntemler ab-initio yöntemine göre daha az zaman almaktadır.

Moleküler mekanik metotlarla yapılan hesaplamalarda ise moleküler arası bağlar, deneysel olarak belirlenen potansiyeller ile amprik formüller halinde ifade edilmektedir. Sistemin enerjisi bu formüllerle birlikte molekül içi ve moleküller arası etkileşimler hesaplanarak elde edilmektedir. MD yöntemi ve Monte Carlo yöntemi, klasik mekaniğin kullanıldığı moleküler simülasyon teknikleridir. Monte Carlo yöntemi, sonuçları hesaplamak için sistemin rastgeleliğine dayanan bir simülasyon yöntemidir. Monte Carlo yönteminde, termodinamik değerler, mikroskobik sistemin çok sayıda konfigürasyonunun rasgele örneklemesi yoluyla hesaplanır. Bu yöntem termodinamik dengeyi analiz etmek için oldukça iyi bir yöntemdir ancak dinamik olayları araştırmak için çok uygun değildir. Bununla birlikte, MD, temel olarak fizik yasalarının ilkelerine dayanan deterministik bir tekniktir. Bu yöntem, hesaplama araçları kullanarak, atom ve moleküllerin fiziksel ve kimyasal etkileşimlerini simüle etmek için Newton'un hareket denklemlerini kullanmaktadır. Nano ölçekli etkileşimleri verimli bir şekilde simüle etme yeteneği olan MD yöntemi, günümüzde fizik, malzeme bilimi ve biyoloji gibi birçok alanda uygulanmaktadır. Bu bölümde, bu tez kapsamında moleküler simülasyon yöntemi olarak kullanılan MD yönteminin teorik kısmından detaylıca bahsedilmektedir. MD yönteminin akış diyagramından

bahsedilerek modelin girdileri, hesaplama adımlarından, kullanılan potansiyel fonksiyonlar, ortam koşullarının belirlenmesi ve modelin sınır şartlarının oluşturulması gibi detaylara yer verilmiştir.

2.1. Moleküler Dinamik Simülasyon Adımları

MD yöntemde atom ve moleküllerin zamana bağlı konum ve hızları, Newton'un hareket denklemleri kullanılarak bilgisayarlar vasıtasıyla simüle edilerek hesaplanmaktadır. Bu simülasyon süreci temel olarak veri girişi, hesaplama ve çıktıların değerlendirilmesi olarak üç ana adımda gerçekleştirilmektedir. Simülasyon öncesinde atomların cinsi, başlangıç konum ve hızları, ortam koşulları (basınç, sıcaklık) tanımlanmaktadır. Ayrıca atomlar arası etkileşimleri ifade eden kuvvet alanı değerleri her bir atomik bağ türü için tanımlanmalıdır. Her bir atomun hareketi, kendisiyle etkileşimde bulunan diğer atomların uyguladığı kuvvetler hesaplanarak birim zaman adımı için hesaplanmaktadır. Bu şekilde bütün zaman adımlarında, her bir atomun hız ve konumu elde edilmektedir. Daha sonra, farklı termodinamik koşullar altında uygun atomlar arası potansiyellere dayalı olarak enerji ve kuvvet hesaplamaları yapılabilmektedir. Son olarak sistem denge haline gelmesiyle birlikte öngörülen basınç ve sıcaklık koşullarında, sistemin tüm dinamik ve yapısal özellikleri elde edilebilmektedir. MD simülasyon işlem adımlarını sırasıyla açıklayacak olursak;

- İncelenen sistemdeki her parçacığın başlangıç konumları ve hızları tanımlanır.
- Periyodik sınır şartları, potansiyel etkileşim fonksiyonu ve istenen ortam koşulları (sıcaklık, basınç vb.) tanımlanır.
- Potansiyel etkileşim fonksiyonları kullanılarak her parçacığa etkiyen kuvvetler hesaplanır. Bu sayede kütlesi bilinen parçacıkların ivmesi hesaplanır.
- İvmesi hesaplanan parçacıkların yeni konum ve hızları Verlet, Velocity Verlet, Leap Frog vb. algoritmalar kullanılarak belirlenir.
- Bir sonraki zaman adımı için aynı işlemler tekrarlanarak parçacıkların konum ve hızları hesaplanır.

- Döngü en başta tanımlanan ortam koşullarının sağlanması amacıyla, tanımlanan zaman periyodu boyunca devam eder.
- Simülasyon sonucunda istenen parametrelerin değerlendirilmesi veya görselleştirilmesi sağlanır.

2.2. Hareket Denklemleri ve İntegrasyon Yöntemi

MD simülasyonların temelinde sistemin yörüngesini faz uzayında tanımlayan hareket denklemlerinin çözümü bulunmaktadır. Bu hareket denklemleri Langrangian, Hamiltonian veya Newton denklemleri ile formüle edilebilmektedir. Bu yöntemler arasında en çok tercih edileni Newton hareket denklemidir. Herhangi bir i atomunun kütlesi m_i, konumu r_i ve çevresindeki atomların etki ettiği kuvvet f_i ile gösterilirse, bu atomun hareketi Newton'un hareket denklemine göre Denklem (2.1)'deki tanımlanmaktadır.

$$\mathrm{m_i}\frac{\mathrm{d}^2_{\mathrm{r_i}}}{\mathrm{dt}^2} = \sum \mathrm{f_i} \tag{2.1}$$

Bu hareket denklemlerinin çözümünde denklemin sağ tarafındaki toplam kuvvetleri ifade eden terim, sistemdeki tüm atomların incelenen atoma etkisi hesaplanarak elde edilmektedir. Her bir atoma etki eden kuvvetler ise simülasyonlarda tanımlanan kuvvet alanı fonksiyonların çözümüyle elde edilmektedir. Atomların birbirinden uzaklaşması ile birlikte etkileşimin azalması sebebiyle simülasyonlarda hesaplama yükünün azaltılması amacıyla kesme mesafeleri tanımlanmaktadır. Kesme mesafesi tanımı ile birlikte atoma etki eden kuvvetler hesaplanırken yalnızca kesme mesafesi içerisindeki atomların etkisi değerlendirilmektedir. Bu çalışma kapsamında yapılan modellemelerde bu kesme mesafesi 12 Å olarak tanımlanmıştır. Kuvvet alanı fonksiyonlarının karmaşık yapısı nedeniyle elde edilen hareket denklemleri analitik olarak çözülememektedir. Bu amaçla sayısal integrasyon yöntemleri MD sistemindeki atomların güncellenmiş konumlarını ve hızlarını belirlemek için kullanılmaktadır. Birçok sayısal integrasyon algoritmaları mevcuttur. Bu algoritmalar arasında seçim yapılırken algoritmanın enerji ve momentumu koruyabilmesi, hesaplama açısından verimli olması, integrasyon için uzun bir zaman aralığına izin vermesi ve klasik yörüngeye mümkün

olduğunca yaklaşabilmesi gibi kriterler göz önünde bulundurulmalıdır. Tüm integrasyon algoritmalarındaki temel varsayım, konum, hız ve ivmelerin bir Taylor serisi açılımı ile hesaplanabileceğidir. Bu integrasyon algoritmalarından bazıları Verlet, Leap-Frog, Beeman's ve hızlandırılmış Verlet algoritmasıdır. Bu algoritmalar arasında günümüzde en çok tercih edilen ve doğruluğu yüksek olan hızlandırılmış Verlet algoritmasıdır.

2.2.1. Verlet Algoritması

Verlet algoritmasının MD simülasyonlarında kullanılması 1960'lı yıllarda popüler hale gelmiştir [Verlet, 1967]. Bu yöntem, atomların 't+dt' anındaki yeni konumunu hesaplamak için, 't' anındaki konumları ve 't-dt' anındaki konumları ile birlikte, 't' anındaki ivmelerini kullanır. Taylor serisi açılımı kullanılarak 't+dt' ve 't-dt' anlarındaki konum, Denklem (2.2)-(2.3)'deki gibi yazılabilmektedir.

$$\mathrm{r(t+dt) = r(t) + v(t)dt + \frac{1}{2}a(t)dt^2} \tag{2.2}$$

$$\mathrm{r(t-dt) = r(t) - v(t)dt + \frac{1}{2}a(t)dt^2} \tag{2.3}$$

Denklemlerde a ivme, v hız, r konum ve t zamanı ifade etmektedir. Bu iki denklemin toplamı alınarak, bir sonraki konumun hesaplanması Denklem (2.4)'teki gibi yapılabilmektedir. Bu şekilde yeni konumun hesaplanması için şimdiki konum, bir önceki konum ve ivme değerlerinin bilinmesi yeterlidir. Verlet algoritmasında sistemin dt zaman adımı sonrası için yapılan hesaplamada kullanılan Taylor serisindeki kesme hatası dt^4 mertebesindedir.

$$\mathrm{r(t+dt) = 2r(t) - r(t-dt) + a(t)dt^2} \tag{2.4}$$

2.2.2. Hızlandırılmış Verlet Algoritması

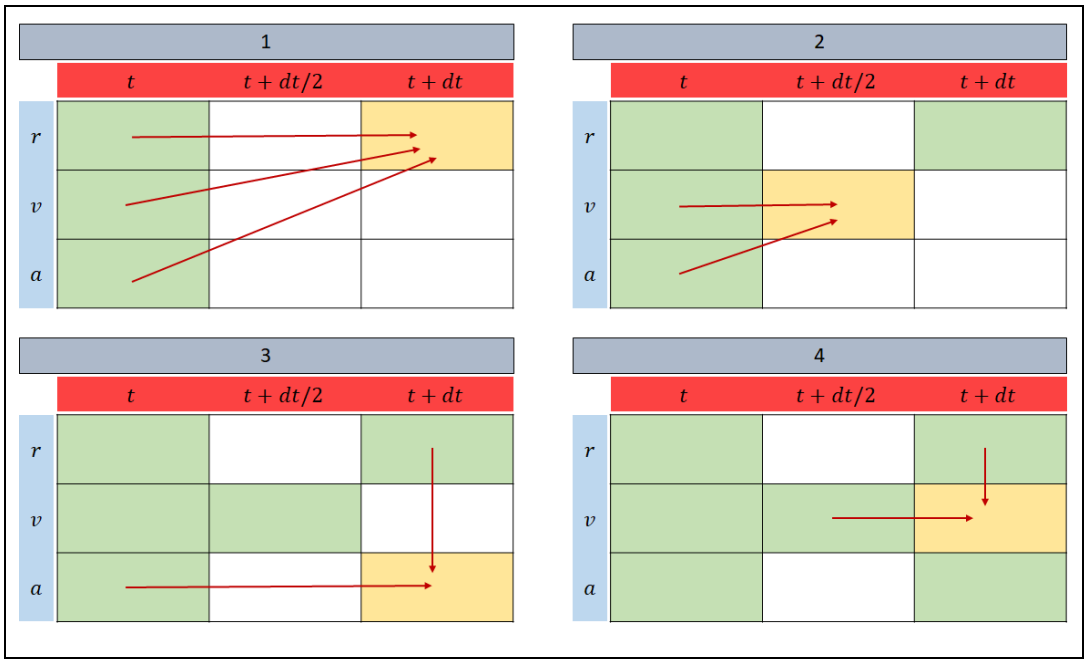
Hızlandırılmış Verlet algoritması sadeliği, kesinliği ve kararlılığı nedeniyle MD simülasyonlarda en yaygın kullanılan sayısal integrasyon yöntemidir [Swope et al., 1998]. Daha önce bahsedildiği gibi Verlet algoritmasında hızlar doğrudan

hesaplanmamaktadır. MD simülasyonlarda toplam enerjinin korunumunu kontrol etmek için kinetik enerjiyi hesaplamaya ihtiyaç duyulmaktadır ve kinetik enerjinin hesabında ise hızların hesaplanması gerekmektedir. Yöntemin isminden de anlaşılacağı üzere hızlandırılmış Verlet algoritması daha önce tanımlanan Verlet algoritmasının geliştirilmiş bir çeşididir. Bu yöntemde atomların $'t + dt/2'$ zaman aralığındaki konumları da hesaplanarak işlemler gerçekleştirilmektedir. Bu hesaplama yönteminde ise kesme hatası dt^2 mertebesindedir. Bu yöntemde atomların $'t + dt'$ anındaki konum ve hızları Denklem (2.5)-(2.6)'da ifade edilmiştir.

$$\mathrm{r(t + dt) = r(t) + v(t)dt + \frac{1}{2}a(t)dt^2} \tag{2.5}$$

$$\mathrm{v(t + dt) = v(t) + \frac{1}{2}(a(t) + a(t + dt))dt)} \tag{2.6}$$

Bu yönteme ait işlem adımları Şekil 2.3'te gösterilmektedir. Şekilde yeşil renk ile gösterilen hücreler hali hazırda bilinen değerlerdir. Sarı renk ile gösterilen değerler ise o işlem adımında hesaplanan değerlerdir. İlk işlem adımında $'t'$ zaman adımındaki konum, hız ve ivme değerlerini kullanarak $'t + dt'$ zaman adımındaki konum hesaplanmaktadır.



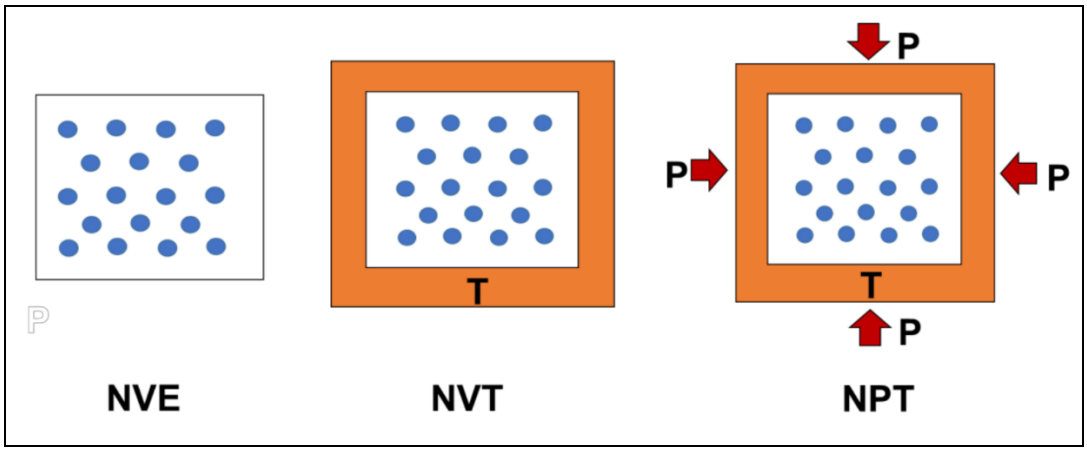
Şekil 2.3: Hızlandırılmış Verlet algoritması işlem adımları gösterimi.

İkinci adımda yine $'t'$ zaman adımındaki hız ve ivmeyi kullanarak $'t + dt/2'$ zaman adımındaki hız hesaplanmaktadır. Üçüncü zaman adımında ise $'t'$ zaman adımındaki ivme ile $'t + dt'$ zaman adımındaki konum değeri kullanılarak $'t + dt'$ zaman adımındaki ivme hesaplanmaktadır. Son olarak dördüncü adımda $'t + dt'$ zaman adımındaki konum değeri ile $'t + dt/2'$ zaman adımındaki hız değeri kullanılarak $'t + dt'$ zaman adımındaki hız hesaplanmaktadır. Bu tez çalışmasında moleküler dinamik simülasyon işlemlerinde kullanılan Materials Studio (MS) [Biovia, 2017] ve LAMMPS programları, sayısal integrasyon hesaplamalarında hızlandırılmış Verlet algoritması kullanmaktadır.

2.3. İstatistiksel Topluluklar

MD simülasyonları, atomik konumlar, hızlar ve ivmeler dahil olmak üzere sistemin mikroskobik durumu hakkında bilgi vermektedir. Bu simülasyonlarda sistemin mikroskobik durumu ile makroskopik durumunun birleştirilmesi için istatistiksel mekanik oldukça yoğun bir şekilde kullanılmaktadır [Meller, 2001]. İstatistiksel mekanik, sistemin mikroskobik durumunu basınç, sıcaklık veya enerji durumu gibi gözlemlenebilir makroskopik verilerle bütünleştiren bir köprü görevi görmektedir. Bu sayede bir atomik sistemin mikroskobik koşulları, moleküler bir bakış açısıyla incelenebilmektedir.

Moleküler dinamik simülasyonlarda sistemler sıcaklık, basınç, yoğunluk, toplam enerji veya atom sayısı ile ifade edilebilmektedir. Bu parametreler sistemlerin termodinamik durumunu tanımlar ve istatistiksel topluluklar tarafından kontrol edilebilir. Simülasyonlarda yaygın olarak üç tip istatistiksel topluluk grubu kullanılmaktadır. Bunlar mikro-kanonik grup (NVE), kanonik grup (NVT) ve izobarik-izotermâl grup (NPT)'dir. Bu topluluklar şekilsel olarak Şekil 2.4‘te gösterilmektedir [Akeptai, 2014]. Bu toplulukların tanımlanmasında, N sistemdeki parçacık (atom) sayısı, E sistemin toplam enerjisi, V sistemin hacmi, T sıcaklık ve P basınç olarak ifade edilmektedir. Harflerle ifade edilen gruplar, harflere karşılık gelen makroskopik özelliklerin korunduğunu göstermektedir. Örneğin, bir NVT topluluğunda harfler atom sayısı (N), hacim (V) ve sıcaklığın (T) sabit olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 2.4: İstatistiksel toplulukların şematik gösterimi.

2.3.1. Mikro-Kanonik Topluluk (NVE)

Mikro kanonik topluluk olarak da bilinen NVE topluluğu, yalıtılmış bir sistemi tanımlamak için kullanılır. Adından da anlaşılacağı gibi, bu toplulukta sistemin parçacık sayısı (N), hacmi (V) ve toplam enerjisi (E) değişmeden kalır. Genellikle çevresiyle ısı veya parçacık alışverişinin olmadığı bir sürece karşılık gelmektedir.

2.3.2. Kanonik Topluluk (NVT)

NVT topluluğu, kanonik topluluk olarak da bilinir ve atom sayısının (N), hacmin (V) ve sıcaklığın (T) korunduğu bir sistemi ifade etmektedir. Simülasyon boyunca sistemin sıcaklığı değişmediği için sabit sıcaklık moleküler dinamiği olarak da bilinmektedir. Bu toplulukta sistemin enerjisini korumak için enerji giriş çıkışını kontrol eden bir termostat kullanılması gerekmektedir. Bu topluluk, öngörülen sıcaklıkta (T) bir ısı banyosu ile termâl dengede olan bir sistemi temsil eder.

2.3.3. İzobarik-İzotermal Topluluk (NPT)

İzotermâl-izobarik topluluk olarak da bilinen NPT, atom sayısının (N), basıncın (P) ve sıcaklığın (T) zamanla değişmeden kaldığı bir sisteme karşılık gelmektedir. NVT grubuna benzer şekilde, sistemin sıcaklığını korumak için bir termostat gerekmektedir. Ek olarak, basıncı korumak için de bir barostat gereklidir. Bu topluluk, çoğu deney sabit basınç ve sıcaklık altında yapıldığından, laboratuvar deney koşullarına en çok benzeyen topluluk türüdür.

2.4. Termostat ve Barostatlar

MD simülasyonlarında sıcaklık önemli bir parametredir. Sıcaklığın sabit olması istenen simülasyonlarda, sistemin sıcaklık değerinin istenen sıcaklık değerine mümkün olduğunca yakın tutulması önemlidir. Bu amaçla simülasyonlarda termostatlar kullanılmaktadır. Çoğu laboratuvar deneyi de sabit sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle, sıcaklığın olduğu gibi, MD simülasyonları sırasında da uygun basınç kontrolünün de sağlanması gerekmektedir. Bu amaçla da barostatlar kullanılmaktadır. Bu bölümde, mevcut çeşitli termostat ve barostat türleri açıklanmaktadır. İstatistiksel mekanikten, bir atomik sisteminin sıcaklığı, tüm atomların kinetik enerjilerinin ortalaması olarak tanımlanabilmektedir. Sistemin kinetik enerjisi (K) olduğu göz önüne alındığında, (N) adet atom bulunduran bir sisteminin sıcaklığı (T), Denklem (2.7)'deki gibi ifade edilebilmektedir [Akeptai, 2014].

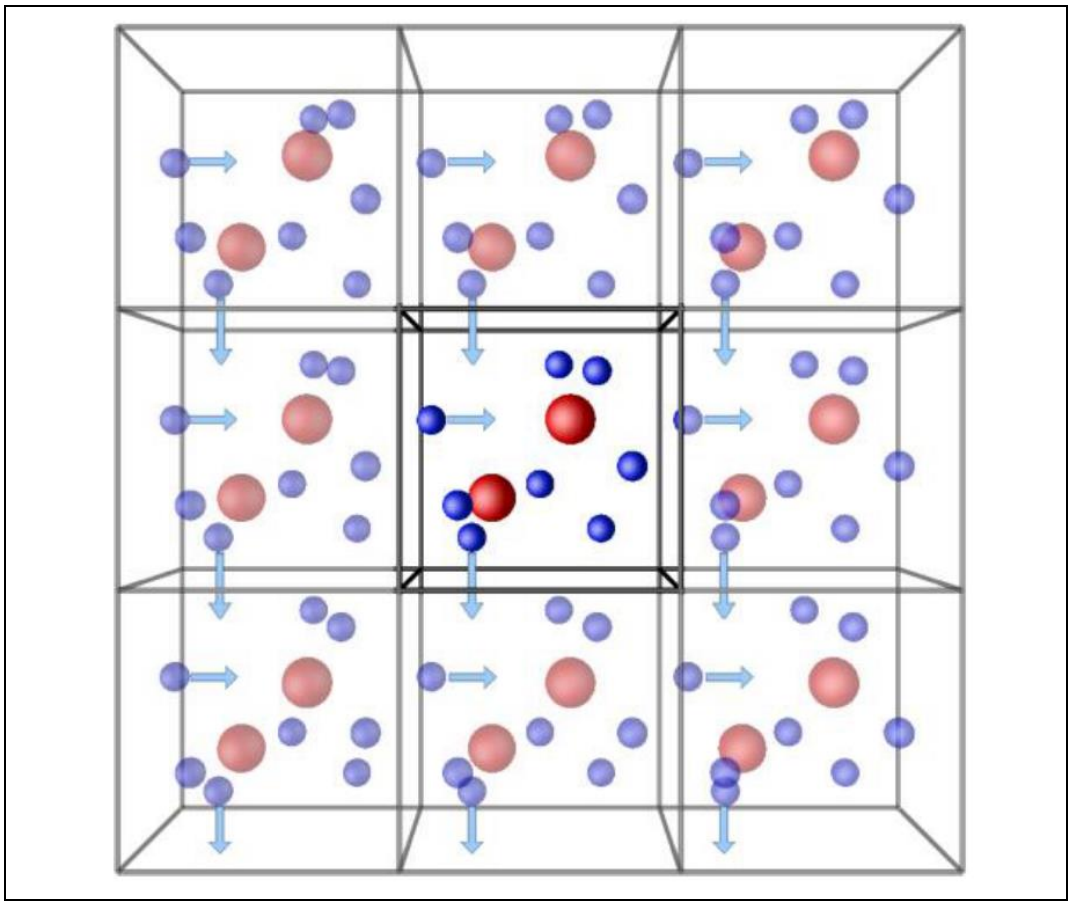
$$\mathrm{T} = \frac{2}{3}\frac{\langle \mathrm{K} \rangle}{\mathrm{N}\mathrm{k_b}} \tag{2.7}$$

Burada k_b değeri Boltzmann sabitini ifade etmektedir. Hızlardaki dalgalanmalar nedeniyle simülasyon sırasında sıcaklığı sabit bir değerde tutmak mümkün değildir. Bu nedenle, simülasyonlar sırasında yalnızca ortalama sıcaklık değeri sabit bir değerde tutulabilmektedir. Denklem (2.7)'de gösterildiği gibi bir sistemin sıcaklığı sadece atomların kinetik enerjisine bağlıdır ve bu da sistemdeki atomların rastgele hızlarına bağlıdır. Bu nedenle bir termostat kullanılarak sistemin sıcaklığını kontrol etmek için hız ölçeklendirmesi yapılabilmektedir. Yaygın olarak kullanılan termostatlardan bazıları Andersen [Andersen, 1980], Berendsen [Berendsen et al., 1984] ve Nose-Hoover [Hoover, 1985] termostatıdır. Andersen termostatı istenen sıcaklığı korumak için rastgele atomlar üzerine darbe vererek atom hızlarının değişimini sağlamaktadır. Berendsen termostatı gibi hızları yeniden ölçeklendirme yöntemleri, sabit bir sıcaklık olacak şekilde sistemi sabit sıcaklıklı bir ısı banyosuyla birleştirir. Nose-Hoover yöntemi ise sisteme yapay değişken bir kütle ekleyerek oluşturduğu ısı banyosu ile sistemin sıcaklığının dengede kalmasını sağlamaktadır.

MD simülasyonlarında basıncı kontrol etmek için kullanılan en yaygın barostatlar ise Berendsen [Berendsen et al., 1984] ve Nose-Hoover [Martyna et al., 1998] barostatlarıdır. Bu yöntemlerde, istenen sistem basıncını korumak için simülasyon kutusunun boyutları dinamik olarak ayarlanır. Bu çalışma kapsamında yapılan MD simülasyonlarda Berendsen termostatı ile Berendsen barostatı kullanılmıştır.

2.5. Periyodik Sınır Koşulları

MD simülasyonları, N adet atom içeren ve belirli bir hacme sahip simülasyon hücreleri için gerçekleştirilir. Bu simülasyon hücrelerinin yüzey kısımlarında birçok atom veya molekül bulunmaktadır. Kenarda bulunan bu parçacıklara etki eden kuvvetler, hücre içerisinde bulunan parçacıklara etki eden kuvvetlerden farklıdır. Bu sebepten dolayı simülasyon koşulları, simülasyon hücresinin sınırlarından büyük ölçüde etkilenmektedir. Bu kuvvet farklılıklarının ortadan kaldırılması için periyodik sınır koşulları (PSK) uygulanması gerekmektedir. PSK, sistemlerin toplam parçacık sayısı ve toplam hacminin sabit kalmasını sağlamaktadır. Bu sayede simülasyon hücresi, sonsuz sayıda eş değer hücrenin bir arada olduğu sonsuz bir yapı haline gelmektedir. Her bir hücre içerisindeki aynı parçacıklar bulunmaktadır ve her bir parçacık aynı şekilde hareket etmektedir. PSK'nın tanımlandığı bir simülasyon hücresinde, Şekil 2.5'te 2 boyutlu haliyle gösterildiği gibi, bir atom simülasyon kutusundan çıktığında toplam atom sayısını korumak için başka bir atom hücrenin karşı kenarından sisteme dahil olur [Akeptai, 2014]. Şekilde gösterilen merkez kare ana simülasyon kutusudur, çevresindeki kareler ise ana simülasyon kutusunun kopyalanmasıyla elde edilen sanal simülasyon kutularıdır. Bu şekilde analiz edilen simülasyon hücresinde kenar etkileri ortadan kaldırılmış olur. Aynı zamanda çok sayıda atom kullanılarak temsil edilecek bir hücreyi daha az sayıda atom kullanarak temsil etme imkanı ortaya çıkar. Bu sayede hesaplama süresi ve hesap maliyeti büyük oranda azalır. Bu tez çalışmasında yapılan simülasyonlarda da simülasyon hücrelerine PSK tanımlanmıştır.



Şekil 2.5: Periyodik sınır koşullarının şekilsel ifadesi.

2.6. Kuvvet Alanları

Kuvvet alanları, MD simülasyonlarının temel bir parçasıdır. Etkileşim potansiyeli olarak da tanımlanan kuvvet alanları, simülasyon hücresi içerisindeki parçacıklar arasında oluşan etkileşim hakkında bilgi sağlayarak, MD kodunun doğru hesaplamalar yapmasına izin verirler. Simülasyonlarda malzemelerin özelliklerinin doğru bir şekilde temsil edilebilmesi için doğru bir kuvvet alanı tanımlanmış olması gerekmektedir. Bunun sebebi, parçacıkların güncellenmiş hız ve konumlarını belirleyebilmek için, Bölüm 2.2'de bahsedildiği gibi her bir parçacığın ivmesinin hesaplanması gerekmektedir. Kuvvet alanları kullanılarak her bir parçacığa gelen kuvvet belirlenebilmekte ve parçacıkların kütlelerinin biliniyor olması sayesinde her bir parçacığın ivmesi hesaplanabilmektedir. Burada ifade edilen kuvvet alanları, etkileşen parçacıklardan oluşan bir sistemin potansiyel enerjisinin matematiksel bir tanımıdır ve MD sistemdeki tüm parçacıklar arasında oluşan etkileşimlerin meydana gelme şeklini karakterize eder. Tanımlanan bu fonksiyonlardaki parametreleri elde

etmek için kuantum mekaniksel hesaplamalar ve deneysel gözlemler kullanılmaktadır. Biyolojik, kimyasal vb. gibi çeşitli moleküler sistemleri simüle etmek için farklı potansiyel fonksiyonlar tanımlanabilir.

Kuantum mekaniği (KM) tabanlı yöntemler, birçok parçacık içeren bir sistemdeki etkileşimlerin daha iyi tanımlanmasını sağlar. Ancak, büyük bir sistemde tamamen KM tabanlı hesaplamalar yapmak, hesaplama açısından olanaksızdır. Bu sebeple tam kuantum tanımlarını potansiyel bir fonksiyon tanımına indirgemek için, sistemin enerjisini ifade ederken çekirdek ve elektron hareketinin birbirinden bağımsız bir fonksiyon olarak yazılmasına izin veren Born-Oppenheimer yaklaşımını kullanılabilmektedir [Born and Oppenheimer, 1927]. MD'de, elektronların atom kabuğu içindeki konumu ve konfigürasyonu göz ardı edilir ve çekirdeklerin birbirine göre konumu nedeniyle odak tamamen enerji üzerindedir. Bu, büyük moleküler sistemleri simüle etmek MD kullanımını kolaylaştırır. MD algoritmasında kullanılan moleküler kuvvet alanları genel olarak kuantum mekaniksel hesaplamalara ampirik olarak uygundur. Bazı durumlarda moleküler dinamik algoritması, bilgisayar zamanının çok küçük bir kısmı için en yüksek kuantum mekaniksel hesaplamalar kadar iyi sonuçlar sağlayabilmektedir.

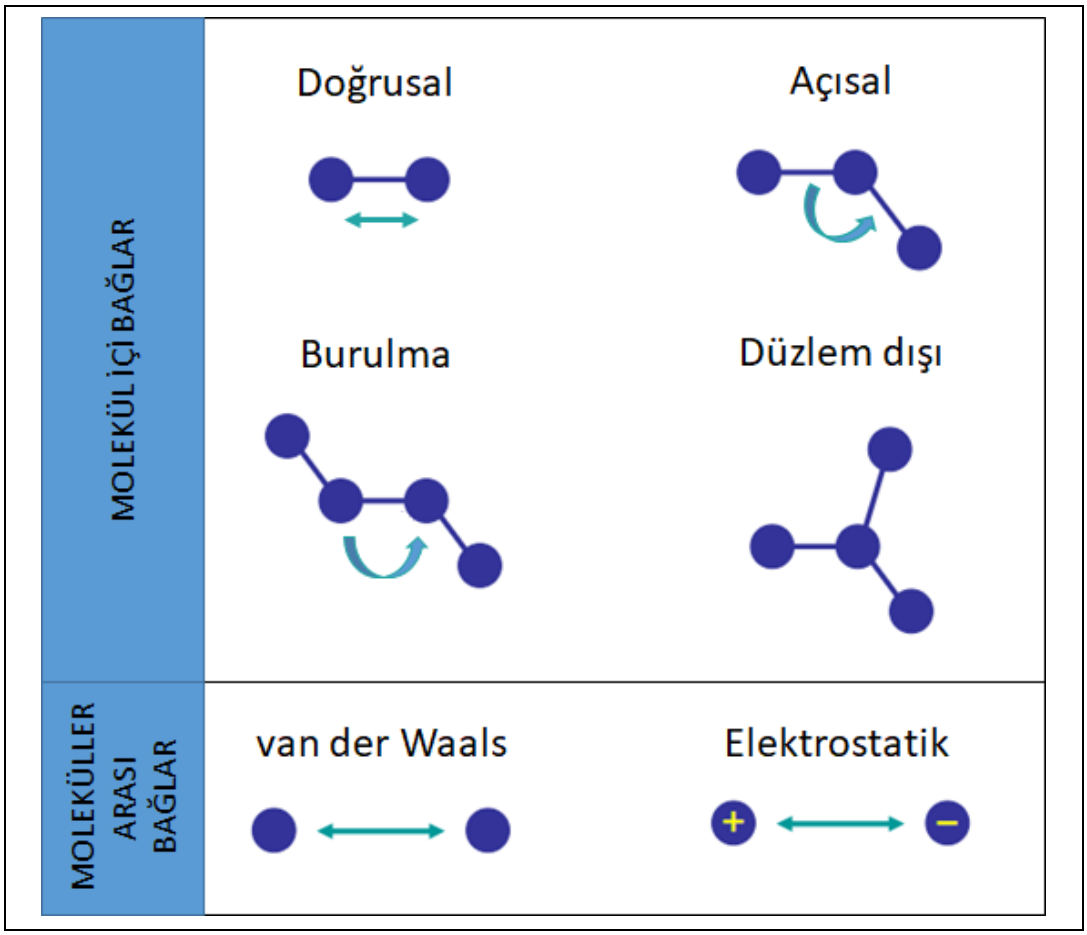
Son yıllarda kuvvet alanı fonksiyonlarının geliştirilmesi amacıyla yapılan çalışmalar devam etmektedir. UNIVERSAL [Rappé et al., 1992] etkileşim potansiyeli gibi bazı etkileşim potansiyelleri periyodik tablodaki herhangi bir atomdan oluşan bir moleküle uygulanabilmekteyken, AMBER [Bayly et al., 1995], OPLS [William L. Jorgensen et al., 1996], DREIDING [Mayo et al., 1990] ve COMPASS [Sun, 1998] gibi etkileşim potansiyelleri ise daha spesifik bir uygulama alanı için oluşturulmuş olup yüksek doğrulukta tahminler yapabilmektedir. Bir kuvvet alanının temel fonksiyonu genel olarak kovalent bağlarla bağlanmış atomlarla ilgili terimleri ve atomlar arası elektrostatik ve van der Waals kuvvetlerini tanımlayan terimleri ifade eder. Bu tez çalışması kapsamında COMPASS kuvvet alanı kullanılmış olup, bu kuvvet alanı ayrıca DREIDING ve UNIVERSAL kuvvet alanları ile karşılaştırılmıştır.

Bu tez çalışmasında atom içi ve atomlar arası etkileşimleri tanımlamak için kullanılan COMPASS kuvvet alanı, organik ve küçük inorganik moleküller dahil olmak üzere birçok çeşit malzemenin atomlar arası etkileşimlerini doğru bir şekilde açıklayabilmektedir [Sun, 1998]. Ayrıca karbon bazlı ve polimerik malzemelerin fiziksel davranışlarının araştırılması için de tercih edilmektedir. Wu ve arkadaşları da

yüksek çapraz bağlı polimer ağlarının elastik modülünü tahmin etmek için COMPASS potansiyel etkileşimini doğrulamıştır [Wu and Xu, 2006]. COMPASS kuvvet alanı, Denklem (2.8)‘de gösterildiği gibi toplam potansiyel enerjiyi (E_T), kovalent bağlar sayesinde oluşan potansiyel enerji ($E_{dg} + E_{non-dg}$) ve kovalent olmayan bağlar sayesinde oluşan potansiyel enerji ($E_{vdW} + E_{el}$) olarak tanımlamaktadır. Kovalent bağlar sayesinde oluşan potansiyel enerji ifadesi diyagonal terimler (E_{dg}) ve diyagonal olmayan (E_{non-dg}) terimler olarak tanımlanabilmektedir. Kovalent olmayan bağlar ise van der Waals bağları (E_{vdW}) ve elektrostatik bağlar (E_{el}) ile ifade edilmektedir [Sun, 1998]. Kullanılan tüm bağ terimlerin şekilsel ifadesi Şekil 2.6‘da gösterilmektedir.

$$E_T = E_{dg} + E_{non-dg} + E_{vdW} + E_{el} \tag{2.8}$$

Diyagonal terimler, potansiyel fonksiyonu içerisinde Denklem (2.9)’da gösterildiği gibi 4 adet terimle ifade edilirken, diyagonal olmayan terimler Denklem (2.10)’da gösterildiği gibi 6 adet terimle ifade edilmektedir. Potansiyel enerji fonksiyonunda kullanılan diyagonal değerlik terimleri doğrusal bağ (b), açı (θ), burulma açısı (φ), düzlem dışı açı (χ) koordinatlarını tanımlar ve diyagonal olmayan etkileşim terimleri ise iki veya üç koordinatın kombinasyonlarını temsil eder. Potansiyel enerji tanımında kullanılan k değerleri ise KM ve deneysel yöntemlerden elde edilmiş katsayılardır. Kovalent olmayan bağlar sayesinde oluşan potansiyel enerji terimleri ise van der Waals ve elektrostatik etkileşimleri ifade etmektedir. Van der Waals etkileşimleri Lennard-Jones (LJ) 9-6 potansiyeli ile tanımlanırken, elektrostatik etkileşim ise elektriksel davranışlara göre Denklem (2.11)’deki gibi ifade edilmektedir.



Şekil 2.6: Molekül içi ve moleküller arası bağların şekilsel gösterimi.

Bu tez çalışması kapsamında kuvvet alanı etkisini araştırmak için COMPASS kuvvet alanı, UNIVERSAL ve DREIDING kuvvet alanlarıyla karşılaştırılmıştır. BU kapsamda inceleme yapıldığında, COMPASS kuvvet alanı diyagonal olmayan terimleri içermesine rağmen, UNIVERSAL ve DREIDING kuvvet alanları sadece diyagonal terimleri içermektedir. Ayrıca bu kuvvet alanlarında diyagonal terimler harmonik ve Fourier açılımlarıyla ifade edilmektedir. Van der Waals etkileşimleri Lennard-Jones potansiyeli ile tanımlanırken, elektrostatik etkileşimler ise atomik monopoller ve uzaklığa bağlı Coulombic terimleri ile ifade edilmektedir. Bunlarla birlikte, DREIDING kuvvet alanında kovalent olmayan bağ terimlerinde hidrojen bağının etkisi de tanımlanmaktadır. UNIVERSAL kuvvet alanında van der Waals etkileşimleri diğerlerinden farklı olarak Lennard-Jones (LJ) 12-6 formunda tanımlanmıştır. Tüm bu farklılıklarla birlikte bu 3 farklı kuvvet alanı karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlar literatürdeki deneysel sonuçlarla karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

$$
\begin{aligned}
E_{dg} = \sum_{b} [k_2(b-b_0)^2 + k_3(b-b_0)^3 + k_4(b-b_0)^4] \\
+ \sum_{\theta} [k_2(\theta-\theta_0)^2 + k_3(\theta-\theta_0)^3 \\
+ k_4(\theta-\theta_0)^4] \\
+ \sum_{\varphi} [k_1(1-\cos\varphi) + k_2(1-\cos 2\varphi) \\
+ k_3(1-\cos 3\varphi)] + \sum_{\chi} k_2\chi^2
\end{aligned}
\tag{2.9}
$$

$$
\begin{aligned}
E_{non-dg} = \sum_{b,b'} k(b-b_0)(b'-b_0{}') + \sum_{b,\theta} k(b-b_0)(\theta-\theta_0) \\
+ \sum_{b,\varphi} (b-b_0)[k_1\cos\varphi + k_2\cos 2\varphi \\
+ k_3\cos 3\varphi] \\
+ \sum_{\theta,\varphi} (\theta-\theta_0)[k_1\cos\varphi + k_2\cos 2\varphi \\
+ k_3\cos 3\varphi] + \sum_{b,\theta} k(\theta'-\theta_0{}')(\theta-\theta_0) \\
+ \sum_{\theta,\theta,\varphi} k(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta_0{}')\cos\varphi
\end{aligned}
\tag{2.10}
$$

$$
E_{vdW} + E_{el} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \left[2\left(\frac{r_{ij}{}^0}{r_{ij}}\right)^9 - 3\left(\frac{r_{ij}{}^0}{r_{ij}}\right)^6 \right] \tag{2.11}
$$

3. MOLEKÜLER YAPILARIN MODELLENMESİ

Bu bölümde simülasyonlarda kullanılan epoksi ve grafenin moleküler yapılarından bahsedilmiş ve bu yapıların moleküler modellemesi aşamaları anlatılmıştır. Öncelikli olarak epoksi için kullanılan moleküllerin yapıları tanıtılmış ve sonrasında bu yapıların geometri optimizasyonu için gerekli işlem adımları anlatılmış ve optimize edilmiş yapılar paylaşılmıştır. Modelleme adımları sonucunda elde edilen yapıların simülasyon hücresi içerisine yerleştirilmesi için uygulanan süreç anlatılmıştır. Bu süreçler takip edilerek oluşturulan altı farklı büyüklükteki simülasyon hücresi görselleri de bu başlık içerisinde yer almaktadır. Bu bölümde ayrıca grafenden bahsedilerek, modellemede kullanılan farklı ağırlık oranlarındaki kusursuz grafenler oluşturulmuş ve görselleri paylaşılmıştır. Tek boşluk, çift boşluk ve Stone-Wales kusur tipleri açıklanmış ve bu kusur tiplerini içeren grafenler mocellenmiştir. Modellenen kusurlu grafen yapıları da bu başlık altında paylaşılmıştır.

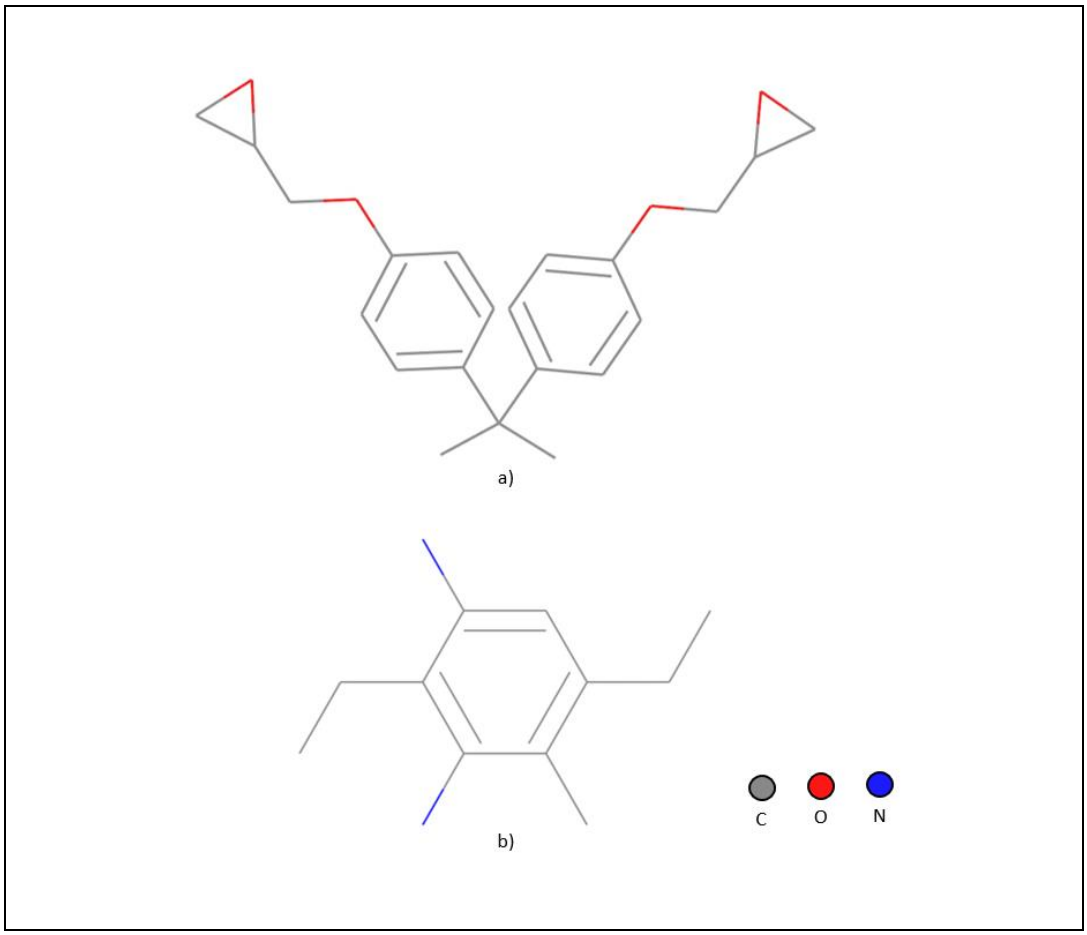
3.1. Epoksi ve Moleküler Modellenmesi

Geleneksel olarak polimer malzemeler ısıtma sırasındaki davranışlarına göre termoplastik veya termoset polimer olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Termoplastik polimerler, camsı geçiş sıcaklıklarının (Tg) üzerinde ısıtıldığında yumuşar ve sıva hale gelir. Tekrar soğutulduğunda ise sertleşir ve katılaşırlar. Termoplastikler tipik olarak polietilen gibi doğrusal veya dallı zincir yapılarıdır. Termoset polimerler, monomerler arasında bir ağ yapısı ile sonuçlanan kovalent çapraz bağların oluşumu nedeniyle ısıtıldıklarında sertleşirler. Bu kürleme işlemi gerçekleştikten sonra termosetler tekrar ısıtıldıklarında erimezler. Bu yapılar, yüksek sıcaklıklarda temel polimer zincirlerinin kesilmesi nedeniyle bozulmaya başlarlar. Ağ yapıları nedeniyle, yüksek sıcaklıklarda mukavemeti ve boyutsal kararlılığı olan sert bir polimer yapısı oluştururlar. Bu nedenle termosetler, elektronik devre kartları ve yapısal otomotiv ve havacılık parçaları gibi yüksek sıcaklık veya yüksek mukavemetli uygulamalarda tercih edilmektedir. Vulkanize kauçuk ve epoksi termosetlerin iki örneğidir. Epoksi oldukça yaygın kullanılan bir termoset polimer örneğidir.

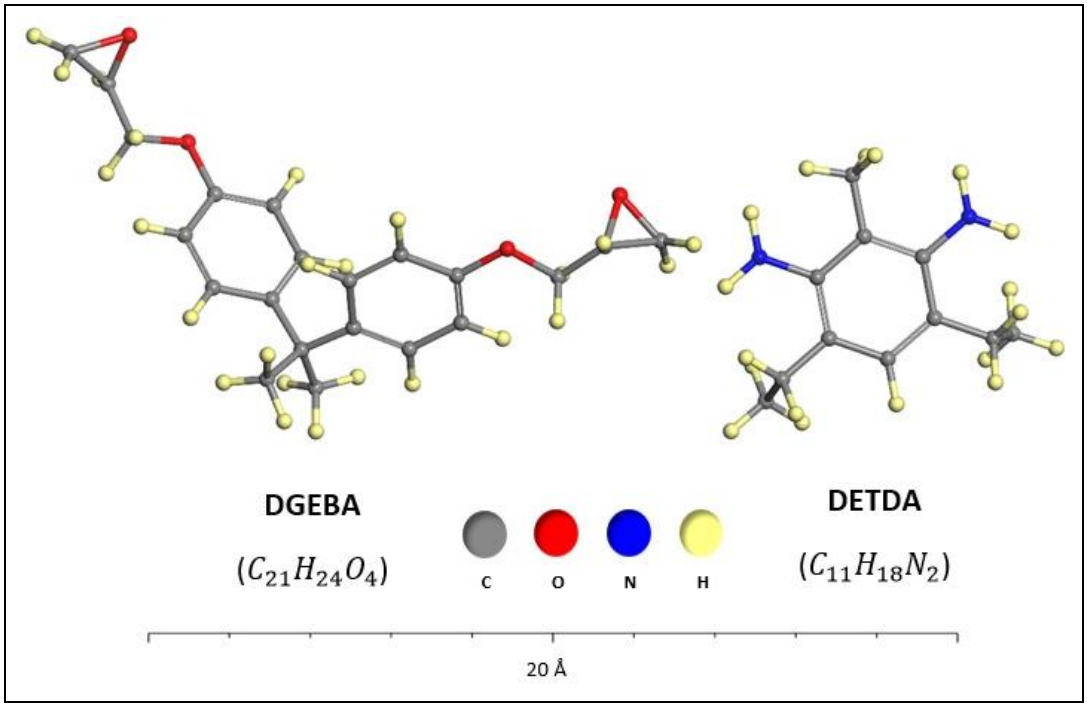
Epoksi reçineler termoset polimerlerin önemli bir alt bileşenidir ve havacılık, ambalaj ve elektronik endüstrilerinde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Epoksi

reçineler, moleküler yapılarındaki epoksit halkalarına göre adlandırılmaktadır. Epoksit halkası yüksek enerjili bir moleküler yapıdır ve sertleştiriciler olarak bilinen farklı moleküllerle bağlar oluşturmak üzere reaksiyona girerek bu enerji azaltılır. Reçine ve sertleştirici molekülleri genellikle 2:1 sitokiyometrik oranda karıştırılırlar. Epoksi ve sertleştirici karıştırılmadan önce viskoz bir sıvı halindedir. Bir epoksi karışımında, moleküllerin hareketi sonrası epoksi reçine içerisindeki karbon (C) atomu ile sertleştirici içerisindeki azot (N) atomlarından oluşan reaktif bölgeler, bir bağ kurmak amacıyla birbirine yaklaşma şansına sahip olmaktadır. Bu atomların birbirine yaklaşması sonucunda C ve H atomları arasında çapraz bağlanma reaksiyonları gerçekleşir ve 3 boyutlu çapraz bağlı polimer zincirleri elde edilir. Bu tez çalışması kapsamında epoksi reçine olarak sıklıkla kullanılan DGEBA ($C_{21}H_{24}O_4$) ve sertleştirici DETDA ($C_{11}H_{18}N_2$) kullanılmıştır.

Bu çalışma kapsamında epoksi reçine olarak kullanılan DGEBA, bir adet C atomu ile birbirine bağlanmış karbon halkalarından meydana gelmektedir. Bu karbon halkalarının sonunda ise oksijen (O) atomları bulunmaktadır. Sertleştirici olarak kullanılan DETDA ise, bir aromatik karbon halkası içerir. Bu karbon halkası altı C atomundan oluşmaktadır. Bu C atomlarından ikisine N atomu, üç tanesine C atomu ve diğerine ise H atomu bağlıdır. DGEBA monomerinin moleküler yapısı Şekil 3.1.a'da ve DETDA monomerinin moleküler yapısı ise Şekil 3.1.b'de gösterilmektedir. Bu gösterimlerde C atomları gri, N atomları mavi ve oksijen atomları da kırmızı renk ile gösterilmiştir. Bu moleküllerin monomer yapıları MS programında "Materials Visualizer" modülü kullanılarak modellenmiş, sonrasında yine aynı programın "Forcite" modülü kullanılarak monomer yapılarının enerji minimizasyonu ile geometri optimizasyonları (GO) gerçekleştirilmiştir. GO işlemi yapıların minimum enerji durumundaki denge halinin elde edilmesi için uygulanmaktadır. Bu çalışmada GO için "smart algorithm" kullanılmıştır. Bu algoritmada GO için steepest descent, conjugate gradient ve quasi-Newton metotları sırayla uygulanmaktadır [Sharma et al., 2019]. Bu kapsamda gerçekleştirilen işlem adımları sonrasında elde edilen moleküler yapıları Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: a) DGEBA epoksi reçinesinin moleküler yapısı, b) DETDA sertleştiricisinin moleküler yapısı.



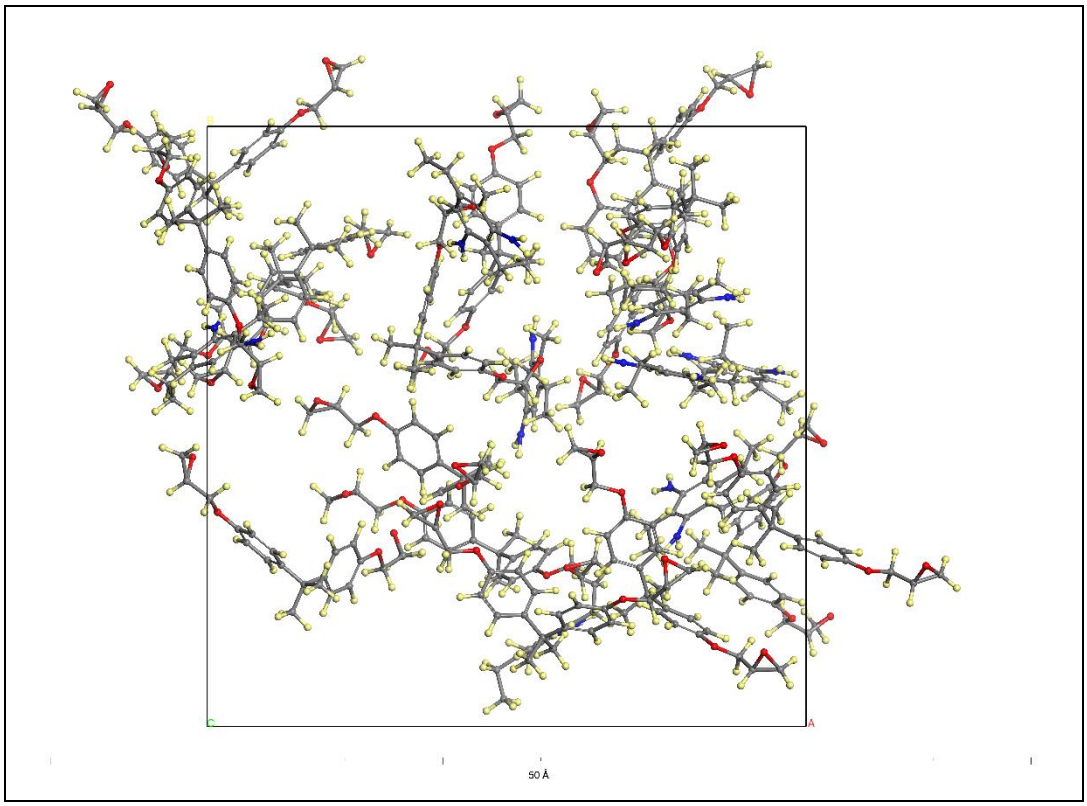
Şekil 3.2: DGEBA ve DETDA monomerlerinin GO sonrası molekül yapıları.

GO adımı için kullanılan smart algorithm için tanımlanan girdiler Tablo 3.1'de gösterilmiştir. Tablo 3.1'de tanımlanan değerlere yakınsayana kadar GO işlemi devam etmektedir. Monomer yapılar optimize edildikten sonra, bu yapılar bir araya getirilerek simülasyon hücresinin oluşturulması gerekmektedir. Simülasyon hücresi, çok sayıda monomerin bir araya getirilerek istenen yapıyı temsil edecek şekilde oluşturulan hücreyi temsil etmektedir. Bu aşamada simülasyon hücresi oluşturmak için MS, Packmol ve Moltemplate gibi yazılımlar kullanılabilmektedir. Bu çalışmanın devamında kullanacağımız yazılımların verilerini düzenlemek açısından elimizde var olan MS programının kullanılması bu işlem için uygun görülmüştür.

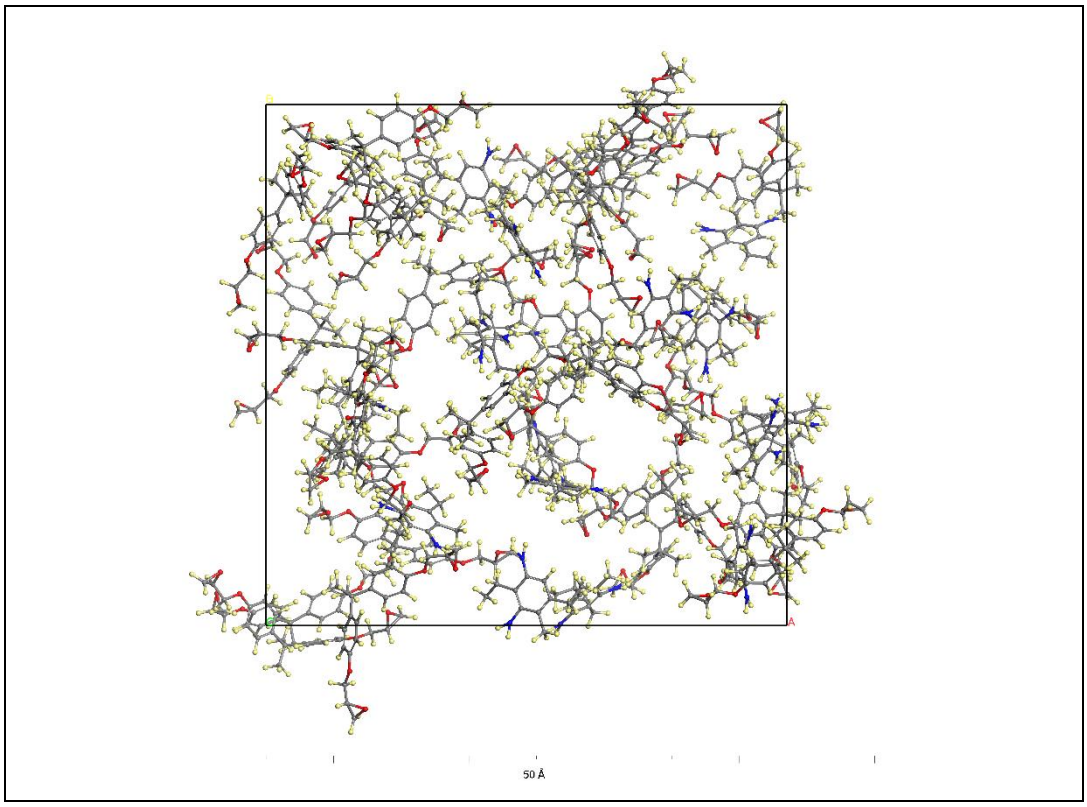
Tablo 3.1: GO için girilen veriler

Optimizasyon yöntemi	Smart Algorithm
Kuvvet alanı	COMPASS II
Yakınsama değerleri	
Enerji	$1{,}0 \times 10^{-4}$
Kuvvet	0,005
Yer değişimi	$5{,}0 \times 10^{-5}$ Å
Maksimum iterasyon sayısı	$1{,}0 \times 10^{6}$

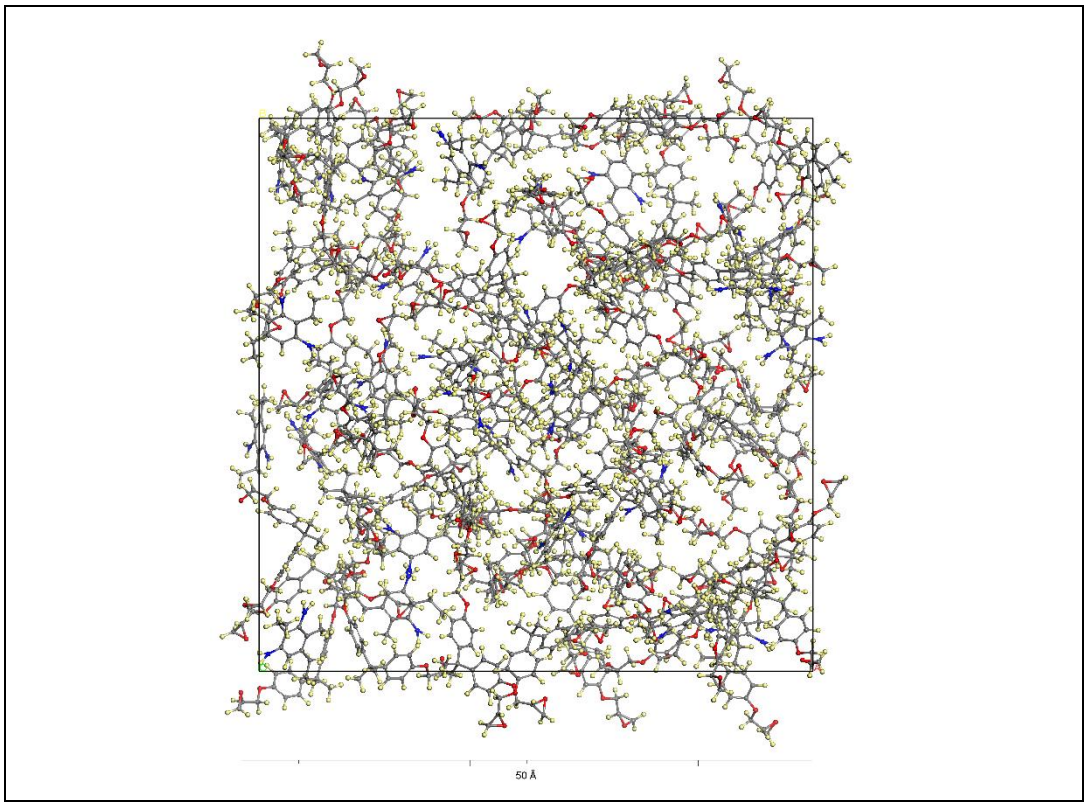
MS programında "Amorphous Cell" modülü kullanılarak hücre boyutunun simülasyon sonuçlarına etkisi de değerlendirilmek üzere 2:1 sitokiyometrik oranında altı farklı boyutta simülasyon hücreleri oluşturulmuştur. Bu modül, 3-boyutlu periyodik ve rasgele dağıtılmış moleküler ve polimer yapıların oluşturulmasına izin verir. Bu modülde configurational bias Monte Carlo yöntemine dayalı bir algoritma kullanılmaktadır [Akkermans et al., 2013] . Bu simülasyon hücrelerinde bulunan DGEBA/DETDA monomer sayıları sırasıyla 16/8, 32/16, 64/32, 128/64, 256/128, 512/256 şeklindedir. Ayrıca bu hücrelerde sırasıyla toplam 1032, 2064, 4128, 8256, 16512, 33024 adet atom bulunmaktadır. Bu atom sayılarına sahip ve yoğunluk değeri 0,4 g/cm^3 olacak şekilde oluşturulan simülasyon hücreleri sırasıyla Şekil 3.3, Şekil 3.4, Şekil 3.5, Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de gösterilmektedir. Tüm simülasyonlarda, periyodik sınır koşulları kullanılmış ve tüm moleküller kübik bir hücrede rastgele dağıtılmıştır. Her bir hücre için üç bağımsız örnek oluşturulmuştur.



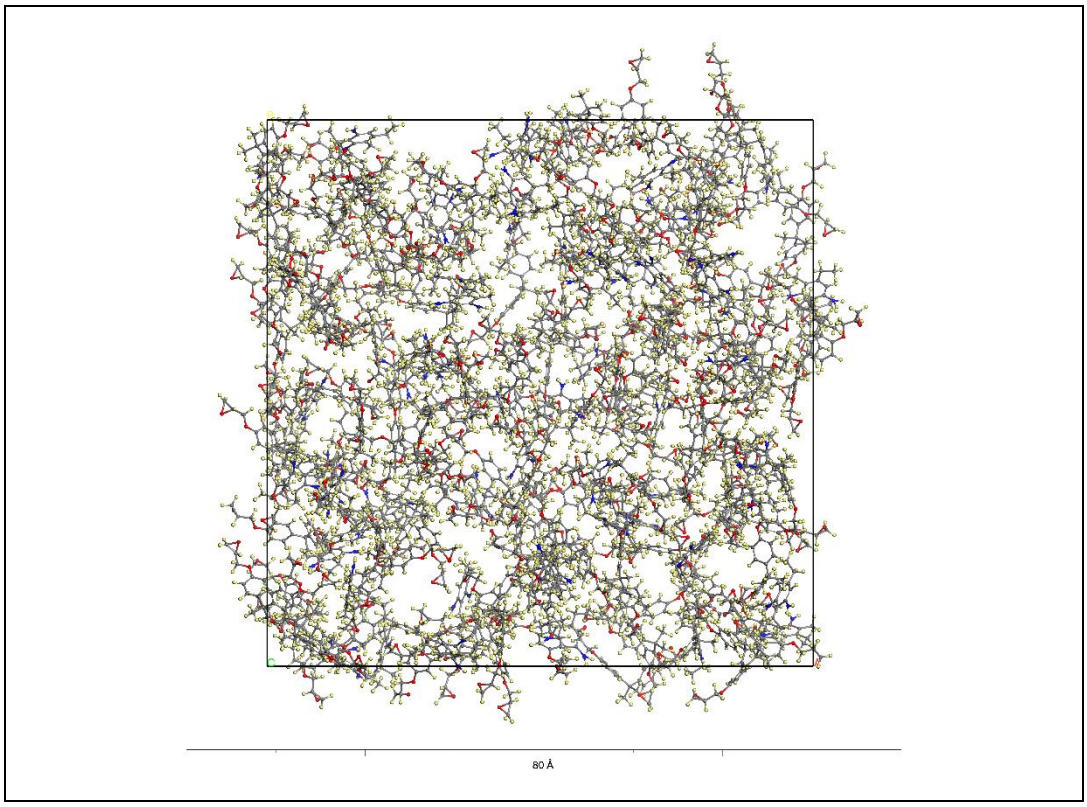
Şekil 3.3: 16 DGEBA ve 8 DETDA atomu içeren simülasyon hücresi.



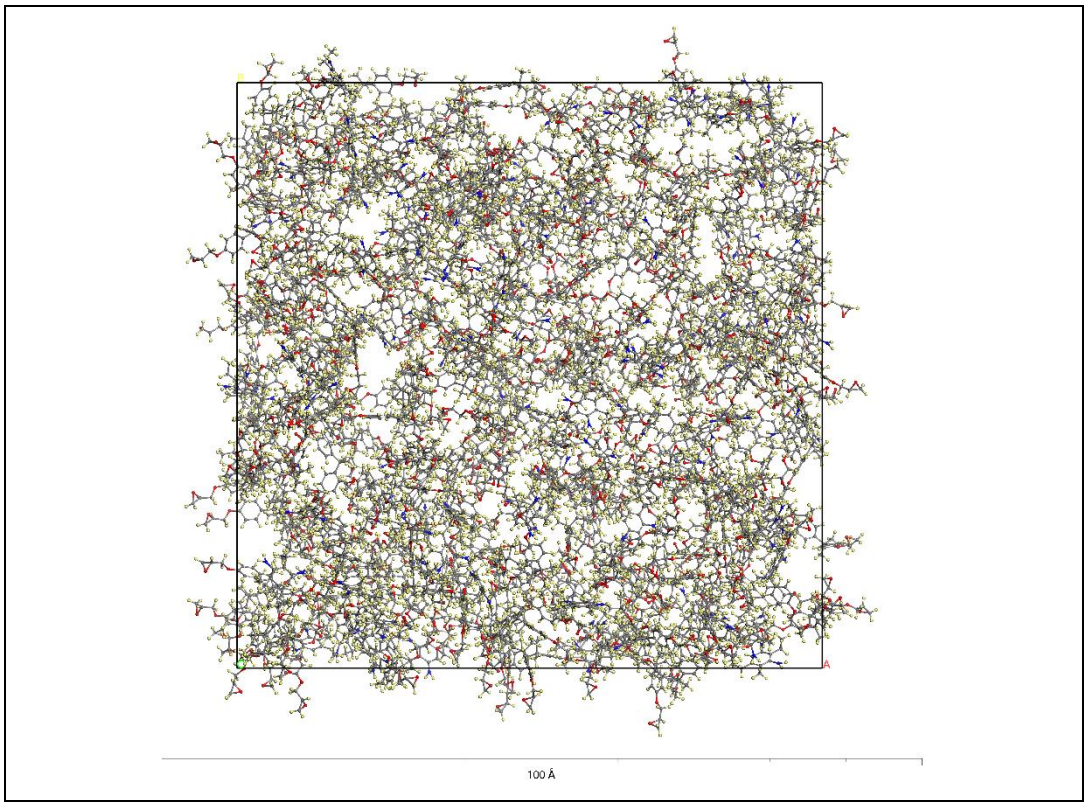
Şekil 3.4: 32 DGEBA ve 16 DETDA atomu içeren simülasyon hücresi.



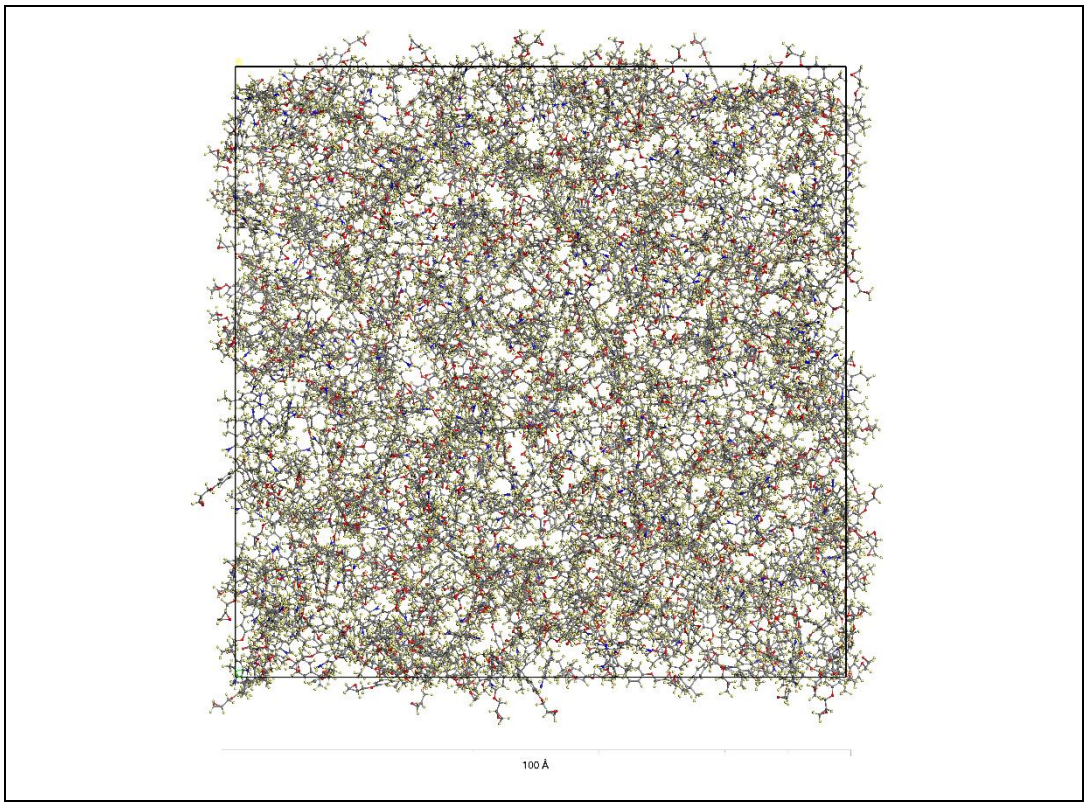
Şekil 3.5: 64 DGEBA ve 32 DETDA atomu içeren simülasyon hücresi.



Şekil 3.6: 128 DGEBA ve 64 DETDA atomu içeren simülasyon hücresi.



Şekil 3.7: 256 DGEBA ve 128 DETDA atomu içeren simülasyon hücresi.

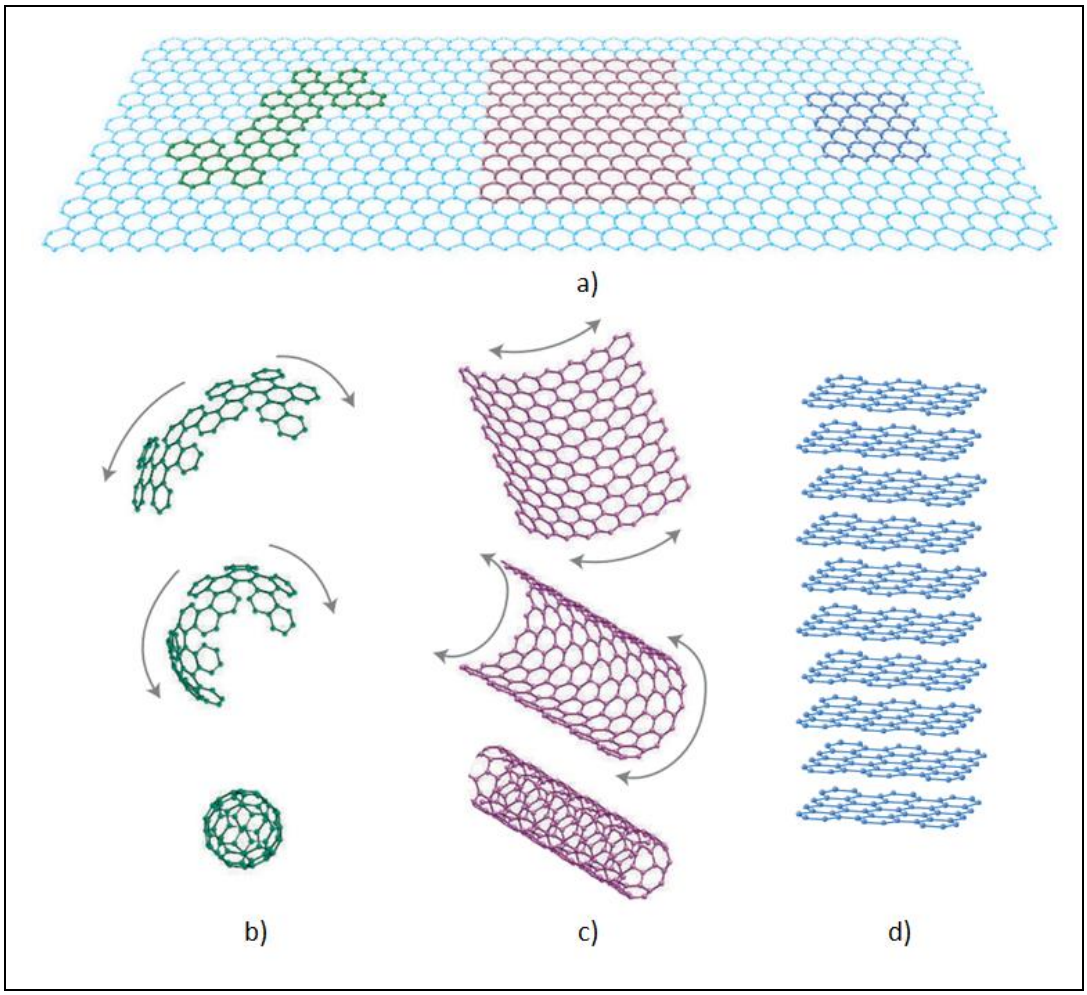


Şekil 3.8: 512 DGEBA ve 256 DETDA atomu içeren simülasyon hücresi.

3.2. Grafen ve Moleküler Modellenmesi

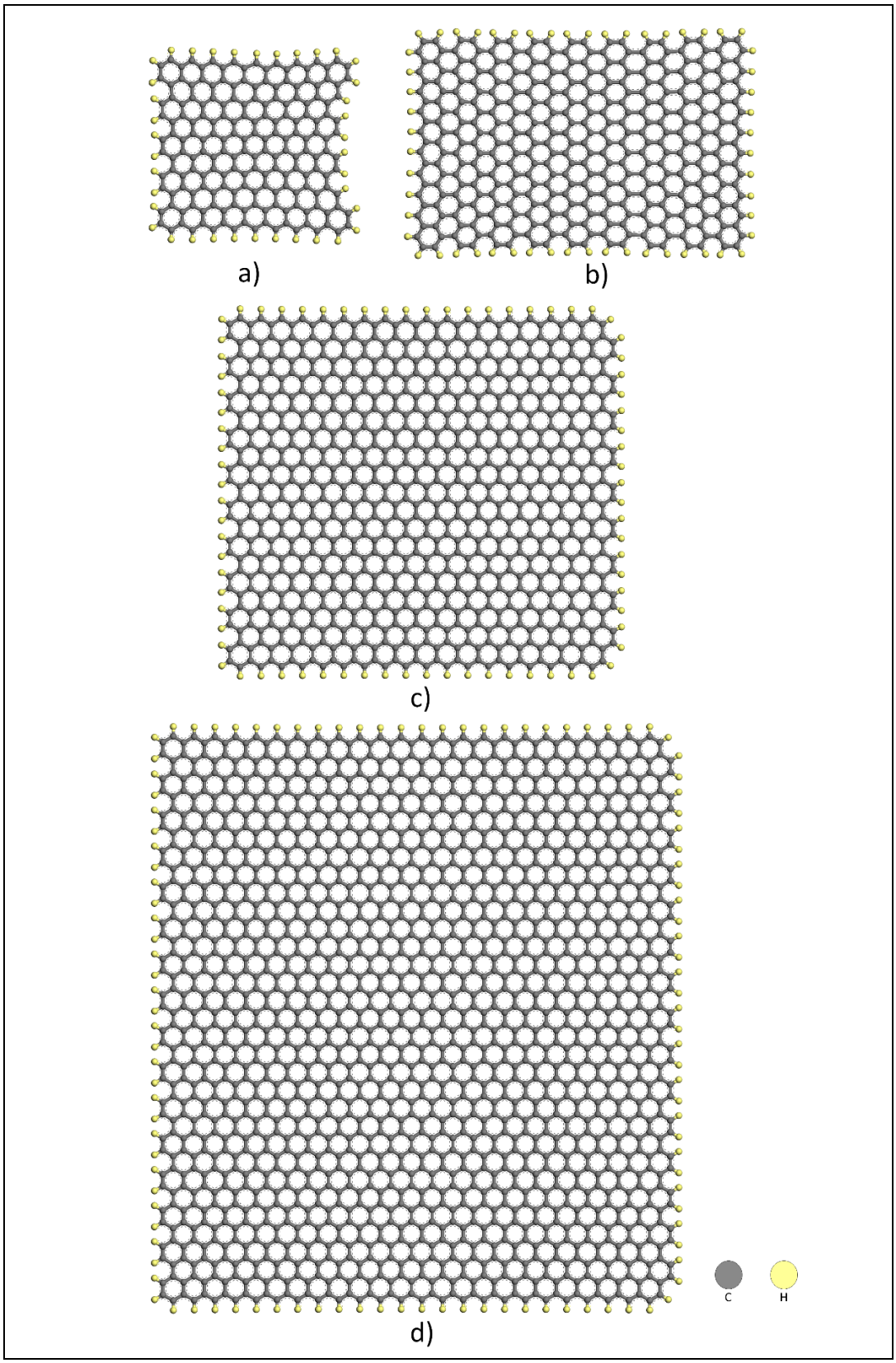
Grafen, birçok üstün özelliğe bir arada sahip olması nedeniyle genellikle 'süper malzeme' veya 'harika malzeme' olarak adlandırılmaktadır. Tek karbon atomu katmanından oluşan grafen, karbon atomlarının bir bal peteği örgüsü yapısındadır ve sp^2 hibridizasyonuna sahip iki boyutlu bir malzemedir. Kimyasal yapısında ise 2s orbitali, var olabilecek en güçlü bağ olan 3σ bağını oluşturan 2px ve 2py orbitalleri ile etkileşime girmektedir. Kalan 2pz orbitali ise bir π bağı oluşturarak iki karbon atomu arasında eşit olarak dağılmıştır. İlk grafen, mikro mekanik bölünme adı verilen bir teknik kullanılarak grafitten elde edilmiştir [Novoselov et al., 2004]. Grafen, Şekil 3.9'da gösterildiği şekliyle sarılarak 0-D fullerenler, yuvarlanarak 1-D KNT ve istiflenerek de 3-D grafit elde edilebilmektedir [Geim and Novoselov, 2007]. Son yıllarda çeşitli araştırmacılar tarafından grafenin farklı özellikleri deneysel olarak değerlendirilmiştir [Kumar et al., 2019]. Grafenin önemli özelliklerinden bazıları ayarlanabilir bant aralığı, yüksek elastikiyet, kimyasal kararlılık, yüksek ışık geçirgenliği, oda sıcaklığında yüksek elektron hareketliliği, mükemmel gaz geçirimsizliği ve oda sıcaklığında fraksiyonel kuantum Hall etkisidir [Xiao Huang et al., 2012]. Grafenin bu olağanüstü özellikleri, onu kompozitler, elektronik ve tıbbi alanlardaki çok çeşitli potansiyel uygulamalar için uygun hale getirmiştir [Papageorgiou et al., 2017; Phiri et al., 2017; Walicki et al., 2011]. Bu tez çalışması kapsamında takviye malzemesi olarak kullanılan grafen, olağanüstü yüksek sertlik ve dayanıklılık sergilemektedir [Lee et al., 2008].

Bu özellikleri sebebiyle grafen, epoksinin malzeme özelliklerini iyileştirmek için potansiyel bir dolgu maddesi olarak kabul edilmektedir. Takviye malzemesi olarak kullanılacak grafenler, kenarları hidrojen atomları ile işlevselleştirilmiş olarak farklı boyutlarda oluşturulmuştur. Bu grafen levhalar yönlendirilmiş ve tek bir katman olarak epoksinin içerisine yerleştirilmiştir. Grafen, epoksi matrisi içerisine %1 (222 atom), %2 (434 atom), %4 (834 atom) ve %8 (1710 atom) ağırlık oranında takviye edilmiştir. Farklı boyutlarda oluşturulan grafen levhaların moleküler yapısı Şekil 3.10'da gösterilmektedir.

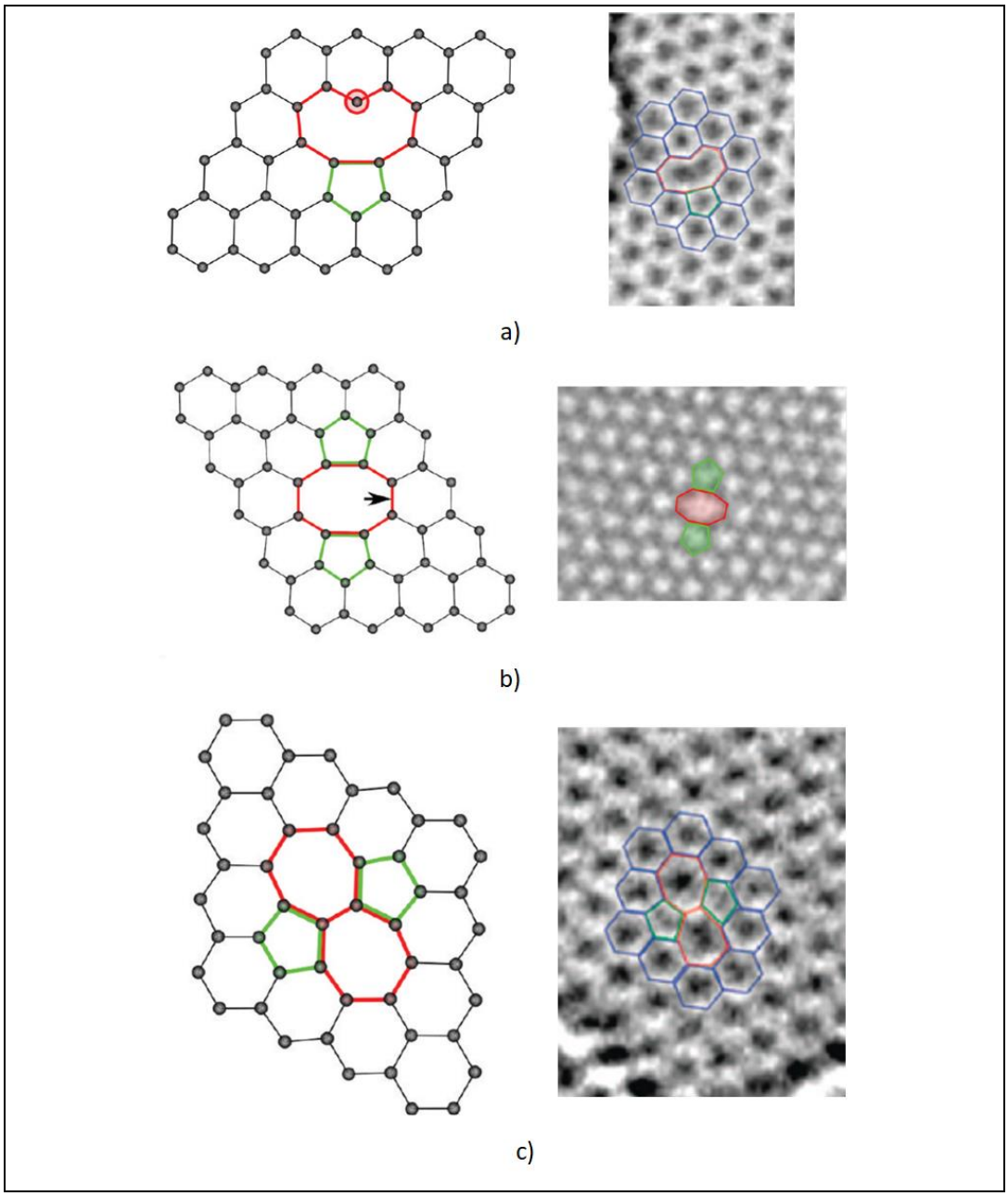


Şekil 3.9: Grafenin farklı formları a) Grafen, b) Fulleren, c) Nanotüp, d) Grafit.

Bu tez çalışması kapsamında aynı zamanda farklı kusur tiplerine sahip grafenler de modellenerek epoksi matrisi içerisine eklenmiştir. Bu şekilde kusursuz grafen takviyesi ve kusurlu grafen takviyesi ile elde edilen epoksinin elastisite modülündeki değişimler karşılaştırılmıştır. Modellenen kusurlu grafenlerde, yapı kusuru olarak Tek Boşluk Kusuru (TBK), Çift Boşluk Kusuru (ÇBK) ve Stone-Wales Kusuru (SWK) değerlendirilmiştir. Kusur tiplerinin şekilsel gösterimi ve Meyer ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada elde edilen deneysel geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri de Şekil 3.11'de gösterilmektedir [Meyer et al., 2008; Xu and Sun, 2018].

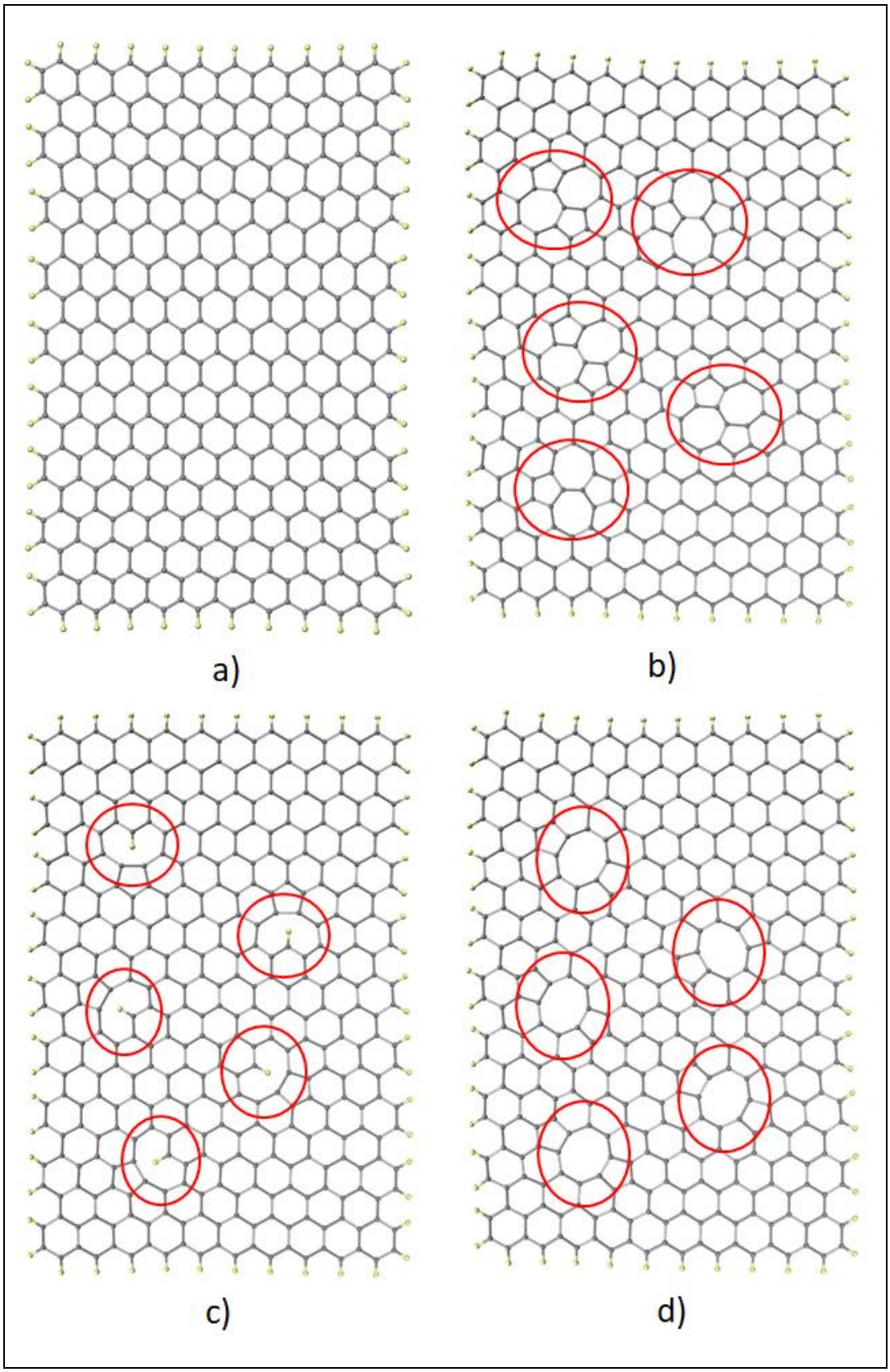


Şekil 3.10: a) %1, b) %2, c) %4, d) %8 ağırlık oranında grafen yapıları.



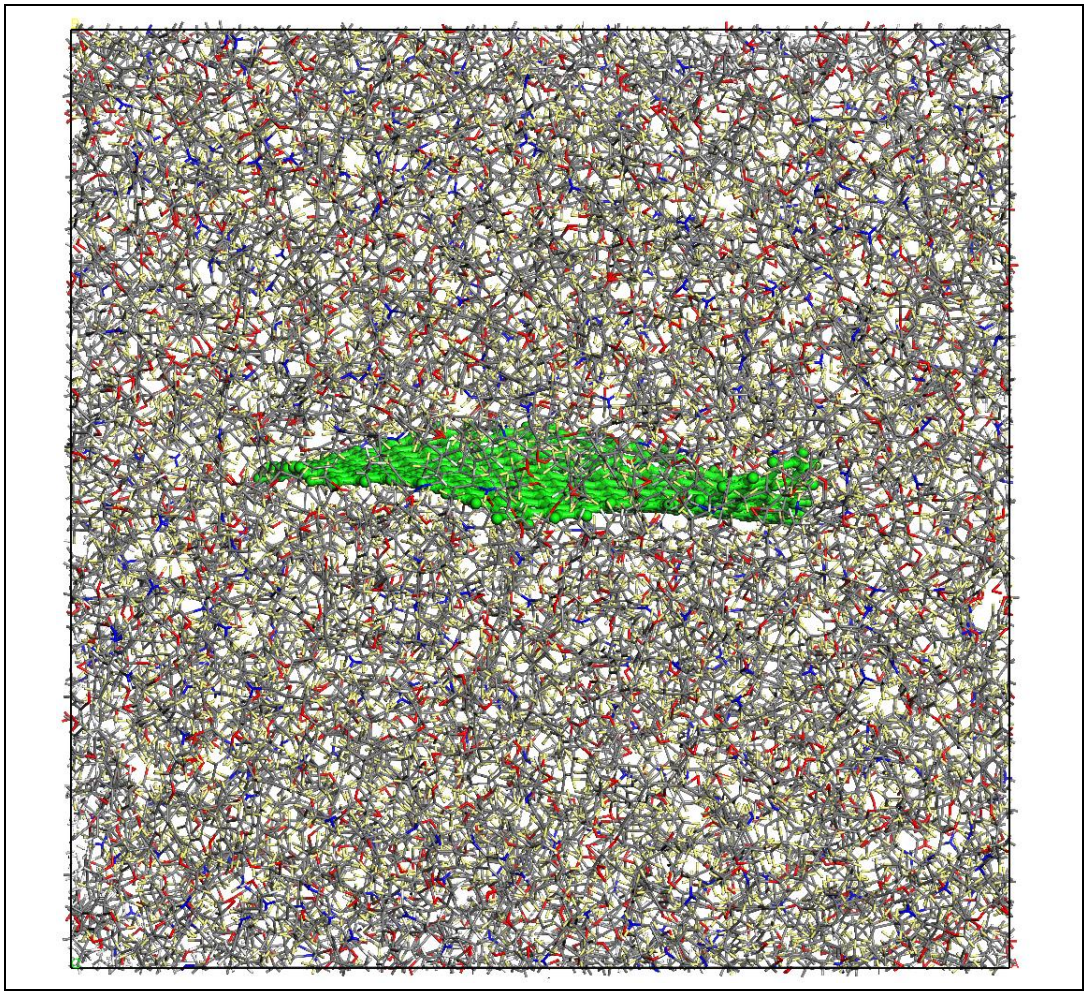
Şekil 3.11: Grafen kusur tipleri ve geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri.

Bu çalışmalar kapsamında farklı ağırlık oranlarında grafen takviyesinin etkisi değerlendirilmiştir. Bununla beraber %2 ağırlık oranında grafen takviyesi için kusurlu ve kusursuz grafenin etkisi ortaya koyulmuştur. %2 ağırlık oranı için takviye edilen grafenlerin molekül yapıları Şekil 3.12'de gösterilmektedir. Şekilde C atomları gri, H atomları sarı renk ile gösterilmiş olup, grafen içerisindeki kusurlar ise kırmızı halka içerisine alınarak ifade edilmiştir.



Şekil 3.12: a)Kusursuz, b) SWK, c) TBK, d) ÇBK grafenlerin moleküler yapıları.

Tüm simülasyon hücrelerinde, 3 boyutlu periyodik sınır koşulları kullanılmış ve tüm moleküller kübik bir hücrede rastgele dağıtılmıştır. Son olarak simülasyon hücreleri, sade epoksi, kusursuz grafen ile güçlendirilmiş epoksi, Stone-Wales kusurlu grafen ile güçlendirilmiş epoksi, tek boşluklu kusurlu grafen ile güçlendirilmiş epoksi, çift boşluklu kusurlu grafen ile güçlendirilmiş epoksi olarak elde edilmiştir. Bu simülasyon hücreli oluşturulurken en büyük hacimli epoksi simülasyon hücresi kullanılmıştır. Grafen takviye oranına göre epoksinin değişen mekanik özelliklerini karşılaştırmak için %1,2,4,8 kütle oranlarında X-Z düzleminde yönlendirilmiş grafen takviyesiyle birlikte simülasyon hücreleri oluşturulmuştur. Ayrıca kusurlu grafen takviyesinin mekanik özellikler üzerindeki etkisini değerlendirmek için %2 ağırlık oranında kusurlu grafen takviyeli epoksi simülasyon hücreleri oluşturulmuştur. Grafen takviye oranı %2 olan epoksi simülasyon hücresi örneği Şekil 3.13‘te gösterilmiştir.



Şekil 3.13: %2 grafen takviyeli epoksi simülasyon hücresi.

4. ÇAPRAZ BAĞ REAKSİYONLARI

Epoksinin çapraz bağlanma prosedürü sırasında DGEBA monomerinin aktif C atomları ile DETDA monomerinin aktif N atomları arasında kürlenme reaksiyonları adı verilen çapraz bağlanma reaksiyonları meydana gelir. Bu reaksiyonlar sonrasında oluşan polimer yapılarının, tüm yapı içerisindeki oranına ise "çapraz bağlanma oranı" denilmektedir. Bu reaksiyonlar sayesinde monomer yapılar, kovalent bağlar oluşturarak üç boyutlu dallanmış polimer yapılar haline gelmektedir. Oluşturulan simülasyon hücrelerinde epoksiyi oluşturan moleküller monomer halindedir ve bu reaksiyonları gerçekleştirebilmek için ilave simülasyon adımlarına ihtiyaç vardır. Çapraz bağlanma prosedürünü gerçekleştirmek için kullanılan yöntemlerden biri, moleküller arası kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesine izin veren ReaxFF kuvvet alanının kullanılmasıdır [Vashisth et al., 2018]. ReaxFF kuvvet alanı, doğru bir şekilde parametre haline getirilmesi zor olan potansiyel enerji ifadeleri gerektirmektedir. Ayrıca hesaplama süresi sabit değerlik kuvvet alanlarından daha fazla olduğu için simülasyonun süresini ve boyutunu önemli ölçüde etkiler. Simülasyonlarda yaygın olarak kullanılan bir diğer çapraz bağlama yöntemi, yinelemeli çok adımlı işlemlerdir [Li and Strachan, 2015; Wu and Xu, 2006]. Bu simülasyon süreçlerinde, kesme mesafesine ve yeni bağların oluşmasına bağlı olarak bağ değişimleri belirlenir. Bu işlemden önce ön işlem olarak reaktif gruplar aktif hale getirilmeli ve kısmi yükler ayarlanmalıdır. Bazı çalışmalarda, daha hızlı çapraz bağlanma reaksiyonları için kesme mesafesi kademeli olarak artırılır [Demir and Walsh, 2016; Varshney et al., 2008]. Bu proseslerin çoğunda yüksek dereceli kovalent bağ terimleri (açı, dihedral, improper), çapraz bağlanma reaksiyonları süresince güncellenmemektedir [Schichtel and Chattopadhyay, 2020]. Ayrıca, reaksiyona girmemiş aktif bölgelerin hidrojen ile doyurulması gerekmekte ve atomik parçacıkların kısmi yüklerinin simülasyonlar sonucunda güncellenmesi gerekmektedir.

4.1. REACTER Protokolü

Bu tez çalışması kapsamında çapraz bağlama prosedürü olarak REACTER protokolü olarak adlandırılan simülasyon süreci uygulanmıştır. Bu protokol, moleküller arası kimyasal bağ reaksiyonları bilinen mekanizmalara sahip

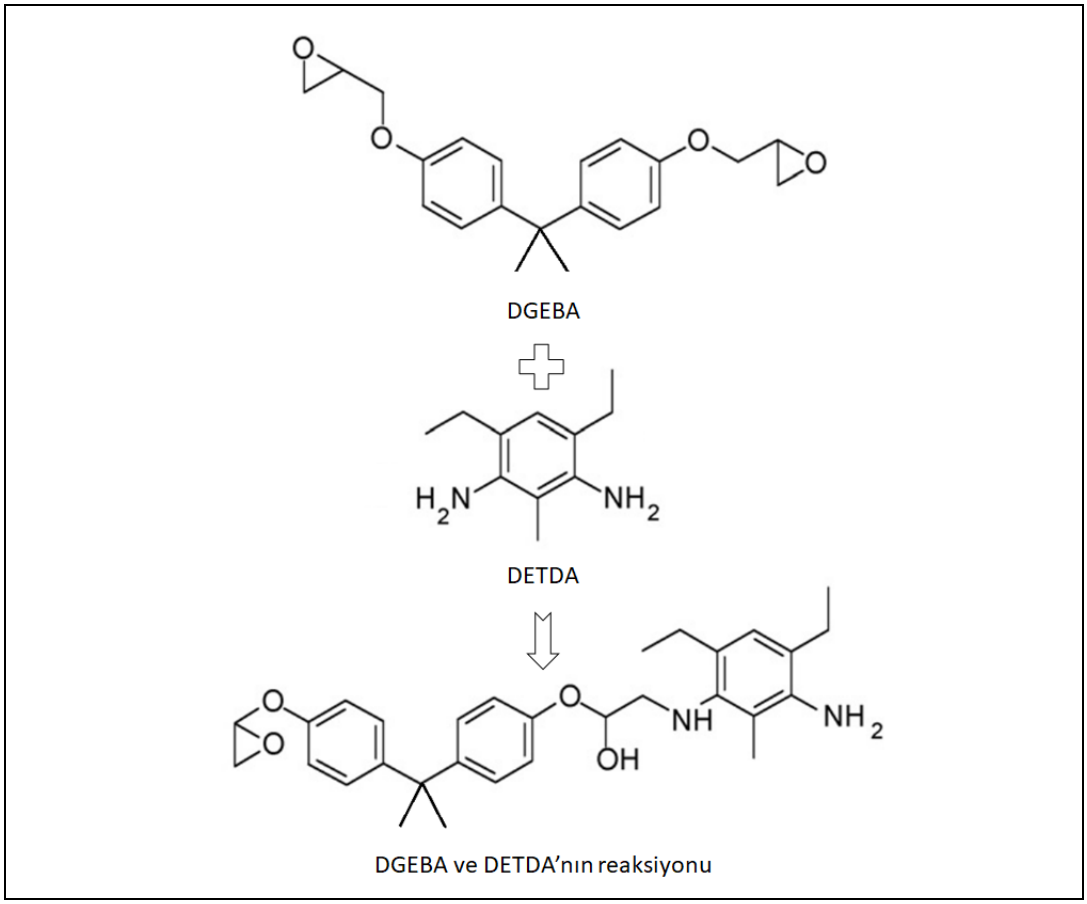
reaksiyonlar için kullanışlıdır. Gissinger ve arkadaşları tarafından geliştirilen REACTER protokolü, yakınlık tabanlı yeni bir reaksiyon algoritmasıdır [Gissinger et al., 2020]. Bu yaklaşım, bir sonraki döngü için dinamik simülasyonu yeniden başlatmadan önce, belirli bir kesme mesafesi içinde bağlanacak atom çiftlerini arar ve moleküllerin bağlanma topolojisini değiştirerek enerji minimizasyonunu çalıştırır. Ayrıca reaksiyonları izotermâl-izobarik (NPT) ve kanonikal (NVT) simülasyonlara entegre ederek yinelemeli bir yaklaşım kullanımını ortadan kaldırır, her yineleme sonunda topolojiyi değiştirerek çapraz bağlanma derecesinin anlık ve doğru bir şekilde belirlenmesini sağlar. Ek olarak, tüm bağlı terimler (açısal, burulma ve düzlem dışı dahil), bağlı olmayan terimler ve kısmi yükler dinamik olarak güncellenir ve açı tabanlı kovalent terimlerin ihmal edilmesinden kaynaklanan yanlış moleküler bağlantıları engeller [Li and Strachan, 2010]. Tüm bu özellikleriyle bu yöntemin, reaktif kuvvet alanları ve yinelemeli çok adımlı protokollere göre kullanımı daha basittir ve farklı moleküllere kolayca uygulanabilir. REACTER protokolü, LAMMPS yazılımında "fix bond/ react" komutu kullanılarak simülasyon hücresi içerisinde uygulanır. Bu protokolün kullanılabilmesi için, kürleme reaksiyonlarının temel formları, reaksiyon öncesi ve sonrası topoloji şablonları ve reaksiyon haritası dosyaları şeklinde kullanıcı tarafından tanımlanması gerekir. Reaksiyon molekülü şablonları, bağların, açıların, dihedrallerin, improperların, bağ türlerinin, açı türlerinin, dihedral türlerin, atom türlerinin ve atomik yüklerin tanımlanması ve silinmesi hakkında bilgi içerir. NVT istatistiksel topluluk simülasyonları kullanılarak, 300 K'de atomlara rastgele hareket verilerek, kürleme çiftlerinin atomlarının molekül içi etkileşimlerin bir sonucu olarak daha yakın hareket etmesine izin verilir. Atom çiftleri arasındaki mesafeler, belirtilen reaksiyon kesme mesafesinden daha az ise, önceden tanımlanmış reaksiyonlara göre seçilir ve bağlanırlar. Bilinen reaksiyon adımları, istenen çapraz bağ oranı elde edilene kadar hazırlanan simülasyon hücrelerine uygulanır. Çapraz bağ reaksiyonları, sade epoksinin için hücre boyutu etkisi değerlendirilirken %75, çapraz bağ oranının mekanik ve termâl özellikleri üzerindeki etkisi değerlendirilirken %25, %50 ve %75, grafen takviyeli epoksinin özellikleri belirlenirken de %80 çapraz bağlanma oranı elde edilecek şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.2. REACTER Protokolü İşlem Adımları

REACTER protokolü, reaksiyon mekanizmaları bilinen kompleks amorf malzemeler için kullanışlı olan yakınlık tabanlı reaksiyon algoritmasıdır. Diğer çapraz bağlanma reaksiyonu protokollerine göre avantajlarını sıralayacak olursak;

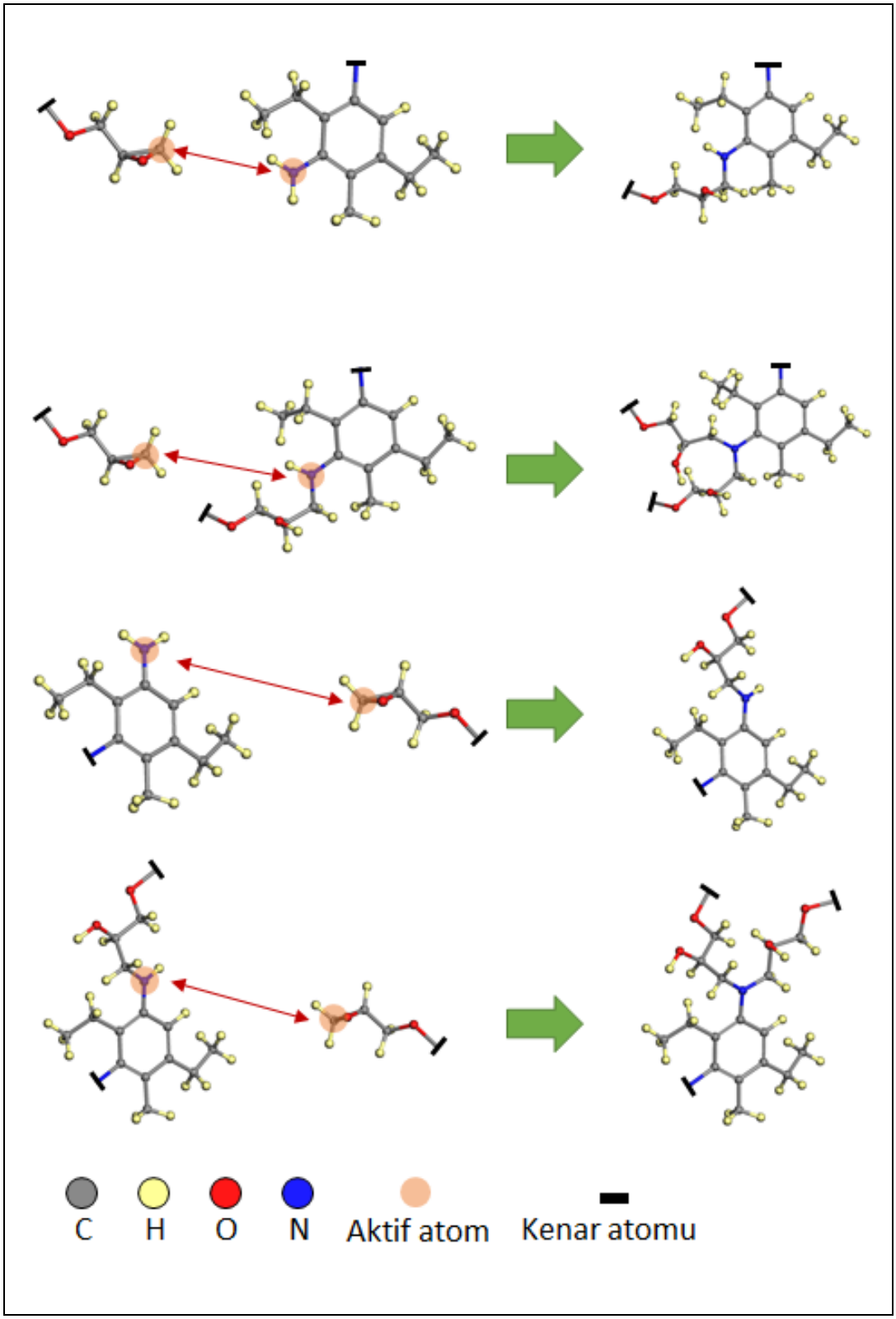
- Kullanımı basittir ve diğer protokollere göre hızlıdır.
- Çapraz bağ prosesi için yaygın olarak kullanılan yinelemeli çok adımlı protokollerde yüksek dereceli kovalent bağ terimleri (açısal, burulma, düzlem dışı) güncellenmezken bu protokolde bu bağlar her adımda güncellenmektedir. Bu sayede bu terimlerin ihmal edilmesinden kaynaklanan yanlış moleküler bağlantıları engellenmektedir.
- Yinelemeli çok adımlı protokollerde aynı şekilde atomların kısmı şarjları da güncellenememektedir ve işlemler sonrasında güncellemeye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu protokolde ise her işlem adımında kısmi şarjlar güncellenebilmektedir.
- Yinelemeli çok adımlı protokollerde reaksiyon sonrasında reaksiyona girmemiş aktif bölgeler hidrojen ile doyurulmalıdır. Bu protokolde ise reaksiyonlar sırasında atom ekleme ve silme işlemleri yapılabilmektedir.
- Son olarak diğer yöntemlerde proses sonucunda çapraz bağ oranı hesaplanabilmekteyken, bu protokolde anlık olarak gerçekleşen reaksiyon sayısı görülebilmektedir.

Bu protokolün uygulanması için birçok işlem adımının uygulanması gerekmektedir. Bu işlemlerin başında monomerler arasında gerçekleşecek reaksiyonların önceden tanımlanması işlemidir. REACTER protokolü reaksiyon mekanizmaları bilinen malzemelere uygulanabildiği için ilk olarak yapı içerisinde gerçekleşebilecek reaksiyonların belirlenmesi gerekmektedir. Yapılan çalışmada kullanılan monomerler arasında gerçekleşebilecek reaksiyonlar bilinmektedir ve literatürde yer almaktadır [Shenogina et al., 2012; Yadav et al., 2018]. Epoksinin modellenmesinde kullanılan DGEBA ve DETDA monomerleri arasında gerçekleşen reaksiyonlar Şekil 4.1‘de gösterilmektedir.



Şekil 4.1: Çapraz bağlanma reaksiyon mekanizması.

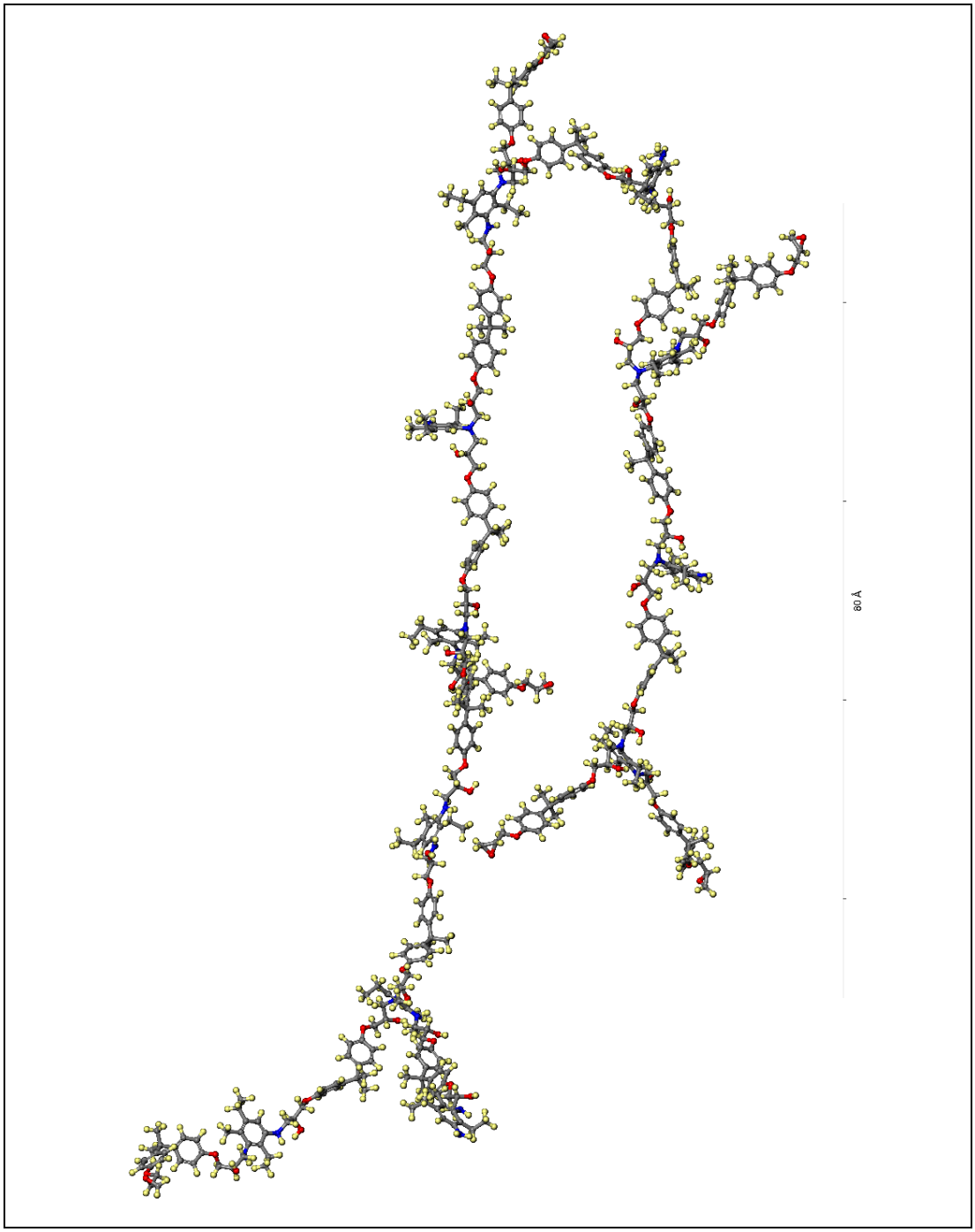
Çapraz bağ reaksiyon mekanizmasının tanımlanmasından sonra oluşabilecek reaksiyon adımları öncesi ve sonrası olmak üzere modellenerek veri şablonu haline getirilmelidir. Veri şablonu dosyaları oluşabilecek her bir reaksiyonun öncesi ve sonrası molekül yapılarının atom koordinatları, atom tipleri ve atomlar arası bağların bilgilerini içermelidir. Bu çalışmada kullanılan ve reaksiyon mekanizması bilinen yapıların, reaksiyon öncesi ve sonrası molekül yapıları Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Şekilde gösterilen moleküler yapıları MS programında modellenmiştir. Sonrasında bu modellerden alınan bilgiler, çapraz bağlanma reaksiyonun gerçekleşmesi için kullanılacak LAMMPS programına msi2lmp programı aracılığıyla aktarılmıştır. Aktarılan veriler REACTER protokolünde kullanılabilecek veri şablonu tipine dönüştürülmüştür. Bu işlemler tüm reaksiyon adımlarının öncesi ve sonrası molekül yapıları için gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2'de en üstte verilen reaksiyon tipinin, reaksiyon öncesi ve sonrası veri şablonu örneği Ek B'da verilmiştir. Bu reaksiyonun tanımlanmasında kullanılan harita şablonu dosyası örneği ise Ek C'de paylaşılmıştır.



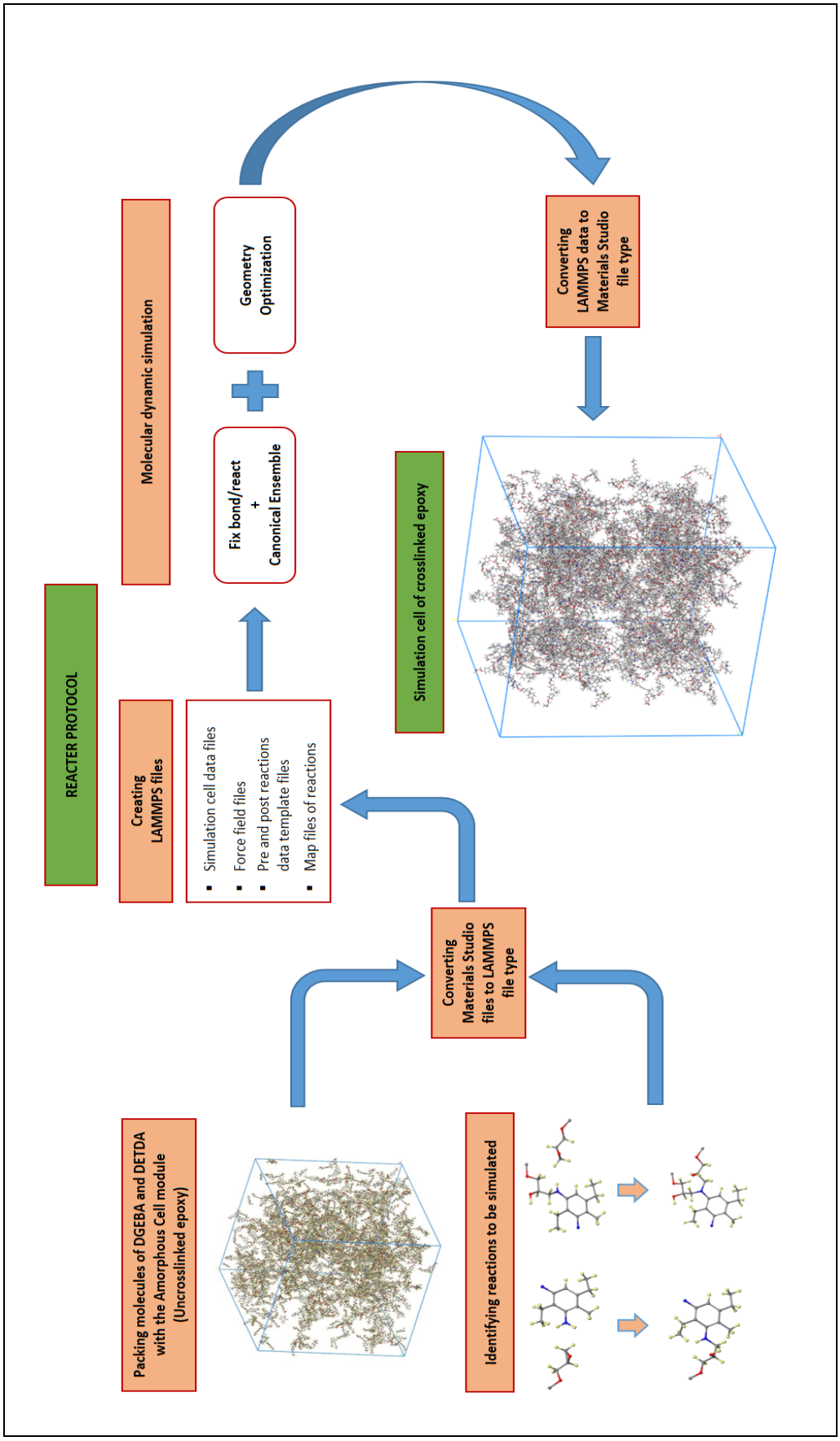
Şekil 4.2: Gerçekleşebilecek reaksiyonların öncesi ve sonrası molekül yapıları.

Olası tüm reaksiyon tipleri modellenerek, reaksiyon öncesi ve sonrası veri şablonları ile reaksiyon haritası şablonları oluşturulduktan sonra daha önce MS programında modellemiş olduğumuz simülasyon hücreleri de LAMMPS dosyası formatına dönüştürülür. Bu süreçte dikkat edilmesi gereken en önemli husus şablonlardaki atom ve bağ tipi numaraları ile simülasyon hücresi içerisinde bulunan atom tipi ve bağ tipi numaraları birbiriyle aynı olmalıdır. Bu çalışma kapsamında bu işlemi gerçekleştirebilmek için eşleştirmeleri yapabilecek bir program geliştirilmiştir. Bu sayede ana simülasyon hücresinde tanımlanan bağ tipleri ile şablonlarda tanımlanan bağ tipleri eşleştirilebilmektedir. Tüm bu işlemler gerçekleştirildikten sonra fix/bond react komutu kullanılarak reaksiyonların gerçekleşmesini sağlayacak LAMMPS kodunun hazırlanması gerekmektedir. Bu tez çalışması kapsamında kullanılan LAMMPS kodu örneği Ek D'de paylaşılmıştır. Bu kod içerisinde öncelikli olarak sınır koşulları, atom ve bağ tipleri tanımlanmaktadır. Tanımlanan atom tiplerinin koordinatları ve bağların kuvvet alanı parametreleri tanımlanmaktadır. Tanımlama işlemi bittikten sonra fix bond/react komutu kullanılarak, tanımlanan kesme mesafeleri içerisindeki moleküllerin reaksiyon haritalarına uygun şekilde reaksiyona girmesi sağlanmaktadır. Reaksiyonların gerçekleşmesi ile birlikte sistem belirli bir süre NVT koşullarında geometri optimizasyonu ile dengelenmektedir. Sonrasında gerçekleşen reaksiyon sayısı ekrana yansıtılmaktadır. Sistem denge konumuna geldikten sonra tekrardan belirlenen kesme mesafesindeki atomlar aranarak ilgili reaksiyonların gerçekleştirilmesi sağlanmaktadır. Bu döngü belirlenen zaman aralığı boyunca devam etmektedir. Bu zaman aralığı ayarlanarak istenilen çapraz bağ oranı elde edilebilmektedir. Bu çalışma kapsamında simülasyon hücresinin çapraz bağ oranının hesaplanabilmesi için yine REACTER protokolü kullanılmıştır. Bu protokol kullanılarak reaksiyonların gerçekleştirildiği simülasyon hücresi içerisinde reaksiyona girmemiş monomerler tespit edilmiştir. Sonrasında toplam monomer sayısından reaksiyona girmeyen monomer sayısı çıkarılarak reaksiyona giren monomerlerin sayısı hesaplanmıştır. Bu sayı toplam monomer sayısına bölünerek çapraz bağ oranı elde edilmiştir. İstenen çapraz bağ oranında elde edilen simülasyon hücreleri mekanik analizleri gerçekleştirmek üzere yeniden MS programına aktarılmıştır. LAMMPS dosyalarının MS programına aktarımı için öncelikli olarak LAMPPS data dosyası VMD [Humphrey et al., 1996] programına aktarılmıştır. Bu program vasıtasıyla data dosyası PDB uzantılı olarak kaydedilmiş ve ek düzenlemeler ile birlikte MS programına aktarılmıştır. Bu işlemler sonucunda

simülasyon hücresi içerisinde elde edilmiş bir polimer zincir örneği Şekil 4.3'te gösterilmektedir. Tüm bu işlemler ve REACTER protokolü ile ilgili akış diyagramı Şekil 4.4'te gösterilmektedir [Erdol et al., 2021]. Tez çalışması kapsamında bu yöntemler kullanılarak istenen çapraz bağ oranlarında tüm simülasyon hücreleri elde edilmiştir.



Şekil 4.3: REACTER protokolü sonucu elde edilmiş bir polimer zinciri örneği.



Şekil 4.4: REACTER protokolü akış diyagramı.

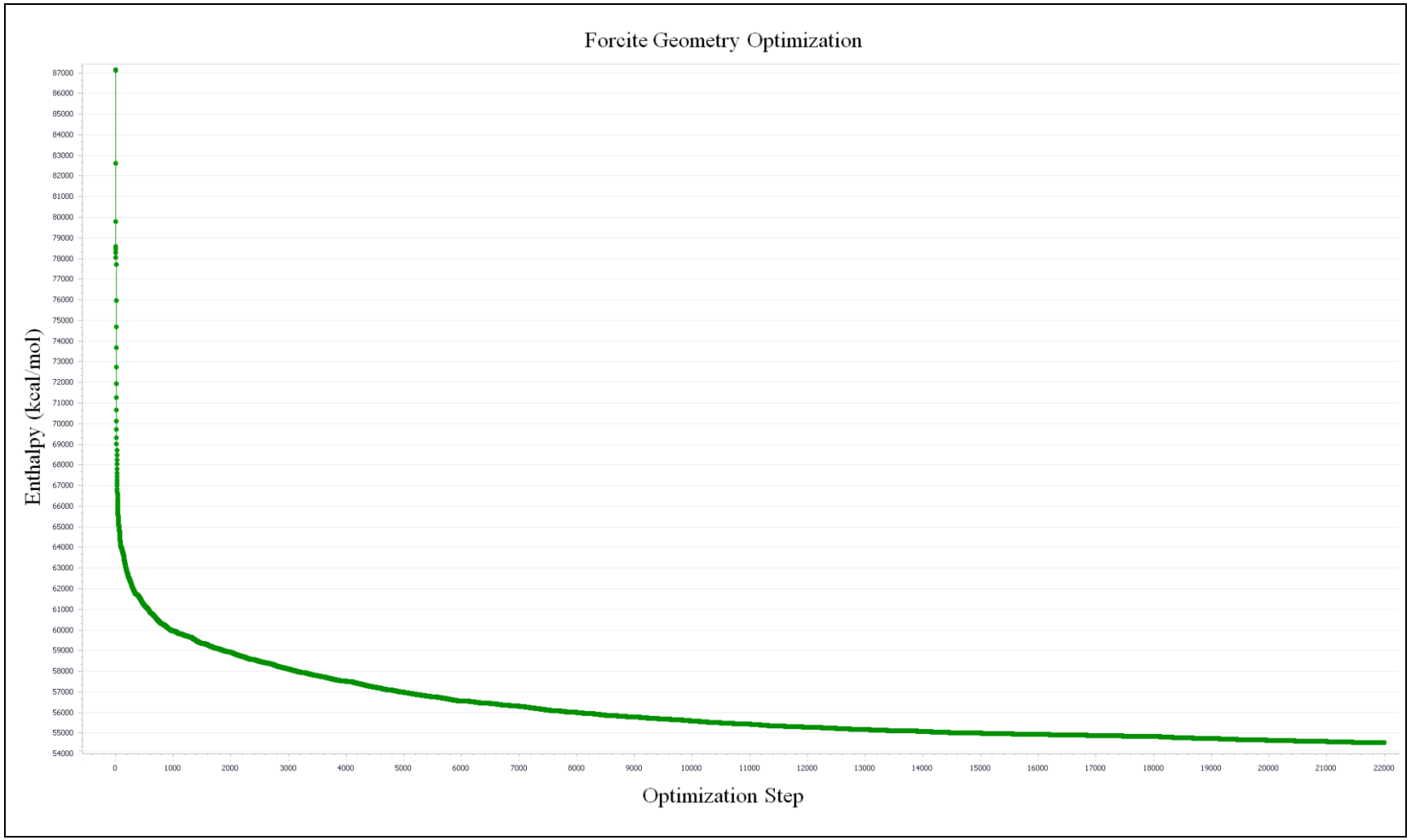
5. MEKANİK ANALİZLER

Bu tez çalışması kapsamında sade epoksi ve grafen takviyeli epoksinin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. İstenen özelliklerin belirlenmesi için moleküler dinamik yöntem kullanılmıştır. Bu yöntem vasıtasıyla sade epoksinin mekanik özellikleri olan elastisite modülü, kayma modülü ve hacimsel genişleme modülü belirlenmiş ve aynı zamanda farklı ağırlık oranlarında grafen takviyesi ile birlikte epoksinin elastisite modülünün değişimi incelenmiştir. Bu çalışmalara ek olarak, oluşturulan simülasyon hücrelerinin büyüklüğünün değişmesiyle birlikte sade epoksinin elastisite modülü ve kayma modülü değerlerinin nasıl değiştiği de mekanik analizler sonucunda ortaya konmuştur. Son olarak çapraz bağ oranının değişmesi ile birlikte epoksinin elastisite modülü, kayma modülü ve hacimsel genleşme modülü değerlerinin değişimi mekanik analizler sonucunda elde edilmiştir.

Bu başlık altında öncelikli olarak, mekanik özelliklerin belirlenmesi aşamasından önce simülasyon hücresine uygulanması gereken işlemlerden bahsedilmiştir. Aynı zamanda mekanik özelliklerin belirlenmesi amacıyla kullanılan "Constant Strain Minimization" yöntemi detaylıca anlatılmakta ve hesaplama adımlarından bahsedilmiştir. Bu hesaplama süreçlerinin akış diyagramları da bu başlık altında paylaşılmıştır.

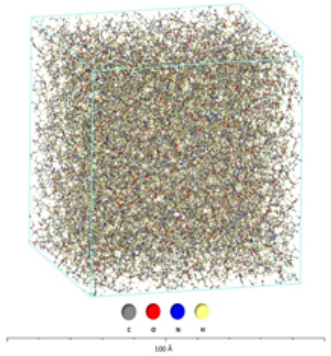
5.1. Mekanik Analiz Öncesi İşlemler

Mekanik analiz öncesinde simülasyon hücresi bir takım işlemlerden geçirilmelidir. Bu şekilde simülasyon hücresi istenen yoğunluk değerinde elde edilir ve sistem istatistiksel topluluklar ile denge durumuna getirilir. Bu sayede simülasyon hücresi gerçek malzeme yapısını ifade edebilir hale gelmektedir. Bu kapsamda çapraz bağlanma protokolü sonrasında elde edilen simülasyon hücrelerinde öncelikli olarak kullanılacak kuvvet alanı belirlenir. Bu çalışma kapsamında daha önce de bahsettiğimiz gibi genel olarak COMPASS kuvvet alanın kullanılmıştır. Aynı zamanda kullanılan kuvvet alanının etkisinin değerlendirilmesi kapsamında da, COMPASS kuvvet alanı ile karşılaştırılması amacıyla DREIDING ve UNIVERSAL kuvvet alanları da kullanılmıştır.



Şekil 5.1: Geometri optimizasyonu işlemi süresince simülasyon hücresinin enerji değişimi.

Kuvvet alanları ile ilgili olarak genel bilgiler ve COMPASS kuvvet alanının potansiyel enerji fonksiyonu tanımı Bölüm 2.6'da ifade edilmiştir. Kuvvet alanının tanımlanmasından sonra simülasyon hücreleri geometri optimizasyonu işlemine tabi tutulur. Bu optimizasyon işlemlerinde farklı optimizasyon adımlarının art arda kullanılması şeklinde uygulanan "smart algorithm" kullanılmıştır. Optimizasyon adımları sonrasında yapının enerji değerinin 0,001 kcal/mol ve kuvvet değerinin de 0,5 kcal/mol/ Å değerlerine yakınsaması istenmiştir. Maksimum iterasyon adımı olarak da 200.000 adım belirlenmiştir. Bu işlemler istenen tolerans değerleri sağlanana kadar devam etmektedir. Geometri optimizasyonu işlemi sırasındaki enerji değişimini gösteren örnek grafik Şekil 5.1'de gösterilmektedir. Bu işlem adımı sonrasında malzemenin yoğunluk değeri belirlenir ve belirlenen yoğunluk değeri elde edilene kadar yapı NPT koşullarında yani sabit basınç ve sabit sıcaklık koşullarında çalıştırılır. Bu aşamada 1 atm basınç değeri kullanılmış ve sıcaklık 300 K olarak belirlenmiştir. NPT koşullarında simülasyon gerçekleştirirken Bölüm 2.4'te bahsedildiği gibi termostat ve barostatların belirlenmesi gerekmektedir. Bu çalışma kapsamında termostat olarak Berendsen termostatı ve barostat olarak da yine Berendsen barostatı kullanılmıştır. Bu analizlerde önemli olan bir başka detay da kesme mesafesinin belirlenmesidir. Bu simülasyonlar sırasında kesme mesafesi 12 Å olarak belirlenmiştir. Atomlar arası bağların toplama yöntemi olarak elektrostatik bağlar için PPPM yöntemi, van der Waals bağlar için ise Ewald yöntemi kullanılmıştır. Bu şartlar altında belirlenen yoğunluk değeri yaklaşık olarak 1,13 g/cm^3 olacak şekilde simülasyon çalıştırılmıştır. İstenen yoğunluk değerinde elde edilen hücreler, sonrasında NVT istatistiksel topluluk şartlarında çalıştırılmıştır. Bu işlem de ana hücrenin sabit hacim ve sıcaklık değerinde kendini dengelemesi ve hücrenin rahatlatılmasıdır. Bu işlem adımında sıcaklık 300 K olarak belirlenmiştir. NVT istatistiksel topluluk koşullarının uygulanmasında termostat belirlenmesi gerekmektedir. Bu adımda termostat olarak yine Berendsen termostatı kullanılmıştır. Kesme mesafesi 12 Å olarak alınmış ve toplama yöntemi olarak elektrostatik bağlar için PPPM, van der Waals bağları için ise Ewald yöntemi kullanılmıştır. Sistemin kendini tamamen dengelemesi amacıyla 400 ps gibi bir sürede, simülasyon hücresi simüle edilmiştir. Bu aşamalar sonrasında mekanik analiz öncesi hücreler istenen yoğunluk değerinde ve kendini dengelemiş olarak elde edilmiştir. Tüm bu işlem adımlarını ve girdilerini içeren bilgiler Şekil 5.2'de gösterilmektedir.



Simülasyon Hücresi → Geometri Optimizasyonu → NPT şartlarında simülasyon → NVT şartlarında simülasyon

Geometri optimizasyonu	
Optimizasyon metodu	Smart Algorithm
Kuvvet alanı	COMPASS II
Atomik şarj	Force field assigned
Yakınsama toleransları	
Enerji	0.001 kcal/mol
Kuvvet	0.5 kcal/mol/ Å

Süre: Optimizasyon koşulları sağlanana kadar

NPT istatistiksel topluluğu	
Sıcaklık	300 K
Basınç	1 Atm
Termostat	Berendsen
Barostat	Berendsen
Kuvvet Alanı	COMPASS II
Atomik Şarj	Forcefield assigned
Kesme mesafesi	12 Å
Hassasiyet	10e−3 kcal/mol
Elektrostatik toplama yöntemi	PPPM
van der Waals toplama yöntemi	Ewald

Süre: İstenen yoğunluk değeri elde edilene kadar

NVT istatistiksel topluluğu	
Sıcaklık	300 K
Termostat	Berendsen
Kuvvet Alanı	COMPASS II
Atomik Şarj	Force field assigned
Kesme mesafesi	12 Å
Hassasiyet	10e−3 kcal/mol
Elektrostatik toplama yöntemi	PPPM
van der Waals toplama yöntemi	Ewald

Süre: 400 ps

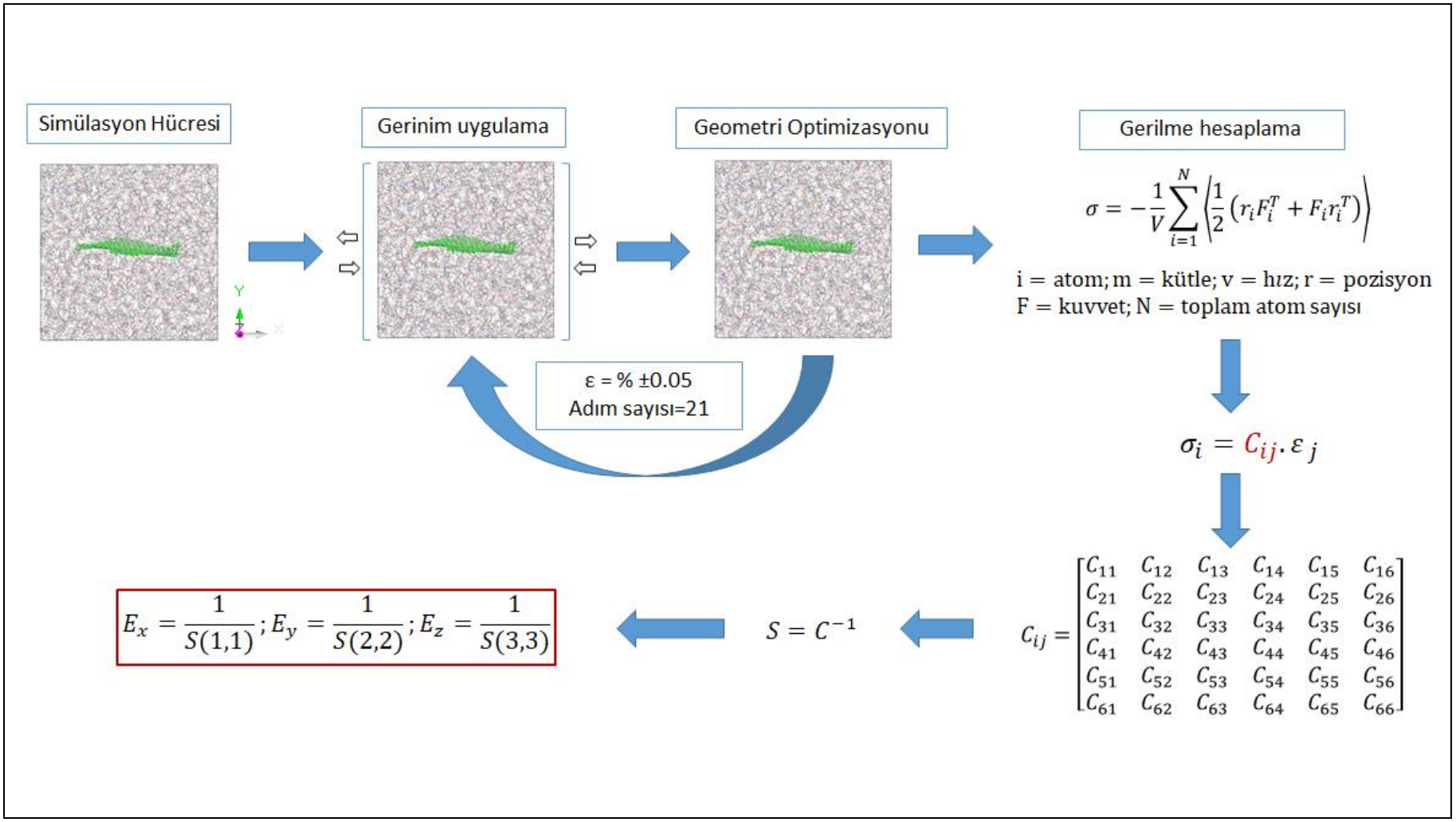
Şekil 5.2: Mekanik analiz öncesi uygulanan işlem adımları.

5.2. Mekanik Analiz Yöntemi

Elde edilen simülasyon hücrelerinin mekanik özellikleri MS yazılımındaki Forcite modülü kullanılarak hesaplanmıştır. Mekanik özelliklerin hesaplanması için gereken elastik sabitler, “constant strain minimization” yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Bu yöntem statik bir yöntemdir ve belirli varsayımlarla uygulanabilmektedir [Theodorou and Suter, 1986]. Bu varsayımlar aşağıda maddeler halinde tanımlanmaktadır.

- Model statiktir; yani termâl hareketi içermez. Sıcaklık, deforme olmamış termâl harekette yoğunluğun belirtilmesi yoluyla yalnızca dolaylı olarak dahil edilir.
- Makroskopik özelliklerin tahminleri, tek tek mikro durumların deformasyona tepkilerinin aritmetik ortalaması alınarak elde edilir. Deforme olmamış mikro yapı ve ondan elde edilen deforme olmuş yapılar, ayrıntılı olarak mekanik denge gereksinimlerini karşılar.
- Bağ uzunlukları ve bağ açıları sabit tutulur. Deformasyon sonrası moleküller üzerinde yeniden düzenleme, yalnızca iskelet bağları etrafında dönme yoluyla gerçekleşir ("Strophon varsayımı").
- Temel karbonlar ve asılı hidrojen atomları açık bir şekilde işlenirken metil grupları tek tek "quasi-atom" şeklinde toplanır.
- Elastik katsayılara entropik katkılar ihmal edilir; sadece potansiyel enerji etkileri dikkate alınır.
- Deformasyona verilen elastik tepkiye odaklanılır. Gevşeme veya akışla ilişkili viskoelastik fenomenler dikkate alınmaz. Bu sayede deforme olmuş her mikro durum, türetildiği deforme olmamış mikro duruma yapısal olarak benzer halde olur.

Bu varsayımlarla birlikte uygulanan yöntem sonucunda yapının elastik sabitleri elde edilebilmektedir. Elde edilen elastik sabitlerle birlikte de yapının mekanik özellikleri türetilebilmektedir. Polimerik malzemelerin analizi için uygun bir yöntem olup, MS programının Forcite modülü içerisinde de mekanik analiz yöntemi olarak yer almaktadır. Bu yönteminin hesaplama adımları Şekil 5.3'te gösterilmiştir



Şekil 5.3: Constant strain minimization yöntemi işlem adımları.

Bu yöntemde ilk olarak elde edilen simülasyon hücresine ön GO adımı uygulanması önerilmektedir. Minimum enerji durumundaki yapıya daha sonra kullanıcı tarafından tanımlanan şekilde küçük gerinimler uygulanır. Uygulanan gerinim sonrasında kafes parametreleri sabit tutularak yapının enerjisi yeniden minimize edilir ve sonrasında yapı içerisinde ortaya çıkan gerilme değerleri Denklem (5.1)'deki gibi hesaplanır [Theodorou and Suter, 1986].

$$\sigma = -\frac{1}{V}\sum_{i=1}^{N}\left\langle \frac{1}{2}\left(r_i F_i^T + F_i r_i^T\right)\right\rangle \tag{5.1}$$

Bu adımlar kullanıcı tarafından belirlenen adım sayısınca tekrarlanır. Bu işlem adımları simülasyon hücresi için X, Y, Z eksenlerinde ve kayma eksenlerinde sırasıyla uygulanır. Bu hesaplamalar sonucunda gerilme-gerinim değerleri elde edilir. Bu değerler kullanılarak Denklem (5.2)'deki formül ile birlikte Denklem (5.3)'deki gibi malzemenin katılık matrisi elde edilir.

$$\sigma_i = C_{ij}.\varepsilon_j \tag{5.2}$$

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \tag{5.3}$$

Sertlik matrisi elde edildikten sonra bu matrisin tersi alınarak Denklem (5.4)'deki gibi S matrisi elde edilir.

$$S = C^{-1} \tag{5.4}$$

Elde edilen S matrisi ile birlikte Denklem (5.5)'de gösterildiği gibi X, Y ve Z yönündeki elastisite modülü değerleri elde edilebilmektedir. Buna benzer şekilde

kayma modülü ve hacimsel genleşme modülü değerleri de bu matristen hesaplanabilmektedir.

$$E_x = \frac{1}{S(1,1)}; E_y = \frac{1}{S(2,2)}; E_z = \frac{1}{S(3,3)} \tag{5.5}$$

Bu yöntemin uygulanması için kullanıcı tarafından bir takım verilerin programda tanımlanması gerekmektedir. Program içerisinde tanımlanan veriler ve mekanik analiz yöntemi girdileri Tablo 5.1'de gösterilmektedir.

Tablo 5.1: Mekanik analiz için gerekli program girdileri.

Mekanik Analiz Girdileri	
Hesaplama yöntemi	Constant strain minimization
Gerinim adım sayısı	21
Maksimum gerinim	0,05
Analiz öncesi optimizasyon	Evet
Kuvvet Alanı Bilgileri	
Kuvvet Alanı	COMPASS II
Kesme mesafesi	12 Å
Hassasiyet	10^{-3} kcal/mol
Elektrostatik toplama yöntemi	PPPM
Van der Waals toplama yöntemi	Ewald

Mekanik analiz yöntemi olarak analizlerin hepsinde "Constant strain minimization" metodu kullanılmıştır. Her bir yapı hücresinde oluşabilecek maksimum gerinim miktarı 0,05 olarak belirlenmiştir. Bu gerinim aralığında, -0,05 ile 0,05 değerleri arası 21 eşit parçaya bölünerek her bir gerinim değeri için gerilme değeri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar X, Y ve Z yönlerinde ve ayrıca kayma yönlerinde aynı gerinim değerleri için tek tek hesaplanmıştır. Analiz öncesi hazırlanan simülasyon hücresi optimize edilerek analiz süreci başlatılmıştır. Hesaplamaların hepsinde kuvvet alanı olarak COMPASS kuvvet alanı kullanılmıştır. Kesme mesafesi 12 Å olarak belirlenmiştir. Elektrostatik toplama yöntemi olarak PPPM, van der Waals toplama yöntemi olarak da Ewald yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemlerde hassasiyet değeri 10^{-3} kcal/mol alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

5.3. Sade Epoksinin Mekanik Analizi

Bu başlık altında sade epoksinin mekanik analizi ve modellemede kullanılan değişkenlerin hesaplanan mekanik özelliklere etkisi değerlendirilmiştir. Bu amaçla öncelikli olarak modellemede kullanılan simülasyon hücresinin büyüklüğünün yapılan hesaplamalara etkisi değerlendirilmiştir. Bunun için 6 farklı boyutta simülasyon hücresi oluşturularak mekanik analizler gerçekleştirilmiştir. Sonrasında epoksinin çapraz bağ oranındaki değişimin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Üç farklı çapraz bağ oranında simülasyon hücresi elde edilerek mekanik analizler gerçekleştirilmiştir. Son olarak kullanılan kuvvet alanının mekanik özelliklerin belirlenmesindeki etkisi değerlendirilmiştir. Bu amaçla 3 farklı kuvvet alanı kullanılarak yapılan hesaplamalar karşılaştırılmıştır.

5.3.1. Simülasyon Hücre Boyutunun Mekanik Özelliklere Etkisi

Epoksinin malzeme özelliklerini moleküler dinamik yöntemin kullanılarak belirlenmesinde oluşturulan hücre boyutunun etkisini analiz etmek için altı farklı boyutta simülasyon hücresi oluşturulmuştur. Bu simülasyon hücrelerinin içerdiği epoksi reçine (DGEBA) ve sertleştirici (DETDA) monomerlerinin sayısı sırasıyla (16/8), (32/16), (64/32), (128/64), (256/128) ve (512, 256) şeklindedir. Moleküler dinamik yöntemi aynı zamanda istatistiksel bir yöntem olduğu için tüm simülasyon hücreleri, aynı sayıda molekül içeren farklı varyasyonları incelemek için üç bağımsız örnek olarak oluşturulmuştur. Molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri tanımlamak için COMPASS kuvvet alanı kullanılmıştır ve tüm simülasyon hücreleri periyodik sınır koşulları altında modellenmiştir. Simülasyon hücre boyutunun mekanik özelliklere etkisinin değerlendirilmesi aşamasında, tüm hücreler, REACTER çapraz bağlama prosedürü kullanılarak, %75 çapraz bağlanma oranında oluşturulmuştur. Daha önce anlatılan mekanik analiz öncesi işlemler uygulanarak simülasyon hücreleri mekanik analiz öncesi istenen yoğunluk değerinde ve minimize edilmiş enerji değerine sahip uygun bir duruma getirilmiştir. Daha sonra MS programında Forcite modülü kullanılarak constant strain minimization yöntemi ile epoksinin elastisite modülü ve kayma modülü değerleri hesaplanmıştır. Hesaplama sonucu elde edilen değerler Tablo 5.2‘de gösterilmektedir. Tabloda aynı zamanda literatürde bulunan benzer deneysel çalışmalar ve simülasyon çalışmaları da yer

almaktadır. Tabloda her bir hücre boyutu için gerçekleştirilen üç farklı simülasyon sonucunun ortalaması ve standart sapması verilmektedir.

Tablo 5.2: Farklı hücre boyutları için simülasyon sonuçları ve literatürle karşılaştırılması.

Toplam Monomer Sayısı (Epoksi Reçine/Sertleştirici)	Çapraz Bağlanma Oranı	Elastisite Modülü (GPa)	Kayma Modülü (GPa)
Moleküler simülasyon sonuçları			
16/8	%75	4,0±0,31	1,53±0,14
32/16	%75	3,6±0,44	1,29±0,12
64/32	%75	3,5±0,25	1,27±0,06
128/64	%75	3,2±0,3	1,23±0,07
256/128	%75	3,0±0,17	1,14±0,08
512/256	%75	2,9±0,15	1,13±0,04
Literatürdeki benzer simülasyon sonuçları			
64/32 [Kallivokas et al., 2019]	%71-92	2,6-3,6	0,7-1,3
256/128 [Li and Strachan, 2010]	%78	3,2-3,5	-
512/256 [Shenogina et al., 2012]	%70	6,8	2,6
850/695 [Schichtel and Chattopadhyay, 2020]	%75	3,2	-
Literatürdeki benzer deneysel sonuçlar			
[Tack, 2006]	-	2,56	0,9
[Littell et al., 2008]	-	1,6-2,9	0,6-1,0

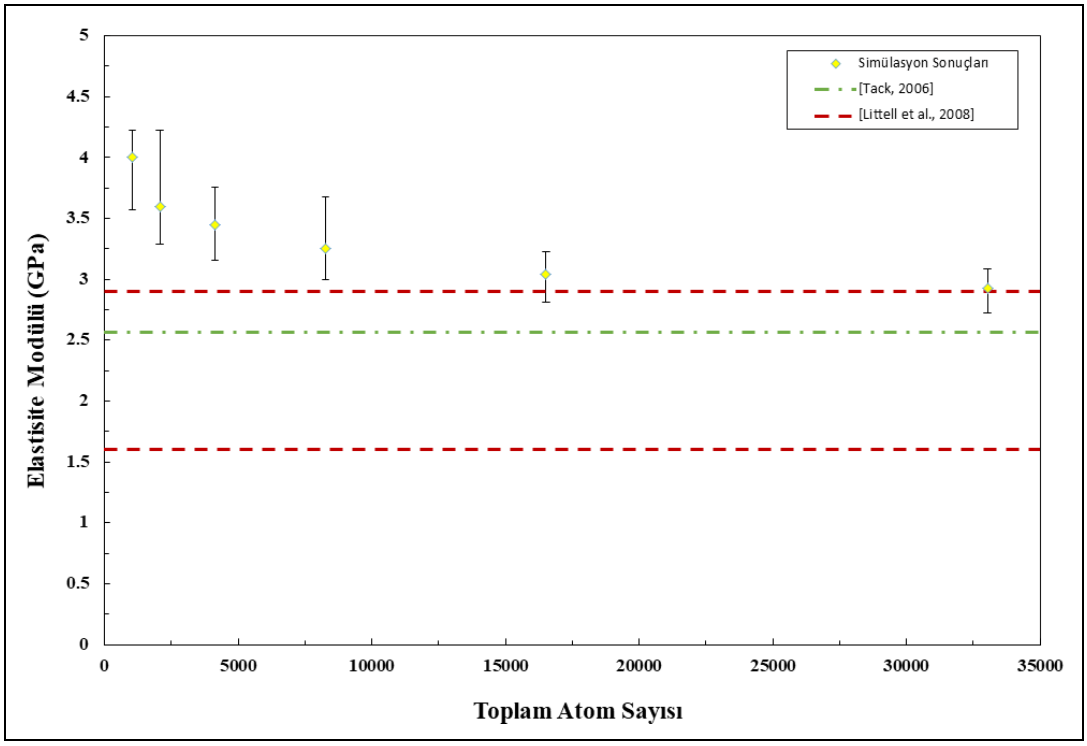
Simülasyonlar sonrasında %75 çapraz bağlanma oranına sahip, (16/8) DGEBA/DETDA sayısında monomer içeren simülasyon hücresinin elastisite modülü değeri 4,0±0,31 GPa ve kayma modülü değeri 1,53±0,14 GPa olarak hesaplanmıştır. DGEBA/DETDA monomer sayısının (32/16) olduğu simülasyon hücresinin elastisite modülü değeri 3,6±0,44 GPa ve kayma modülü değeri 1,29±0,12 GPa olarak hesaplanmıştır. Monomer sayısının (64/32) olduğu simülasyon hücresinin elastisite modülü değeri 3,5±0,25 GPa ve kayma modülü değeri 1,27±0,06 GPa olarak hesaplanmıştır. Monomer sayısının (128/64) olduğu simülasyon hücresinin elastisite

modülü değeri 3,2±0,3 GPa ve kayma modülü değeri 1,23±0,07 GPa olarak hesaplanmıştır. Monomer sayısının (256/128) olduğu simülasyon hücresinin elastisite modülü değeri 3,0±0,17 GPa ve kayma modülü değeri 1,14±0,08 GPa olarak hesaplanmıştır. Monomer sayısının (512/256) olduğu simülasyon hücresinin elastisite modülü değeri 2,9±0,15 GPa ve kayma modülü değeri 1,13±0,04 GPa olarak hesaplanmıştır.

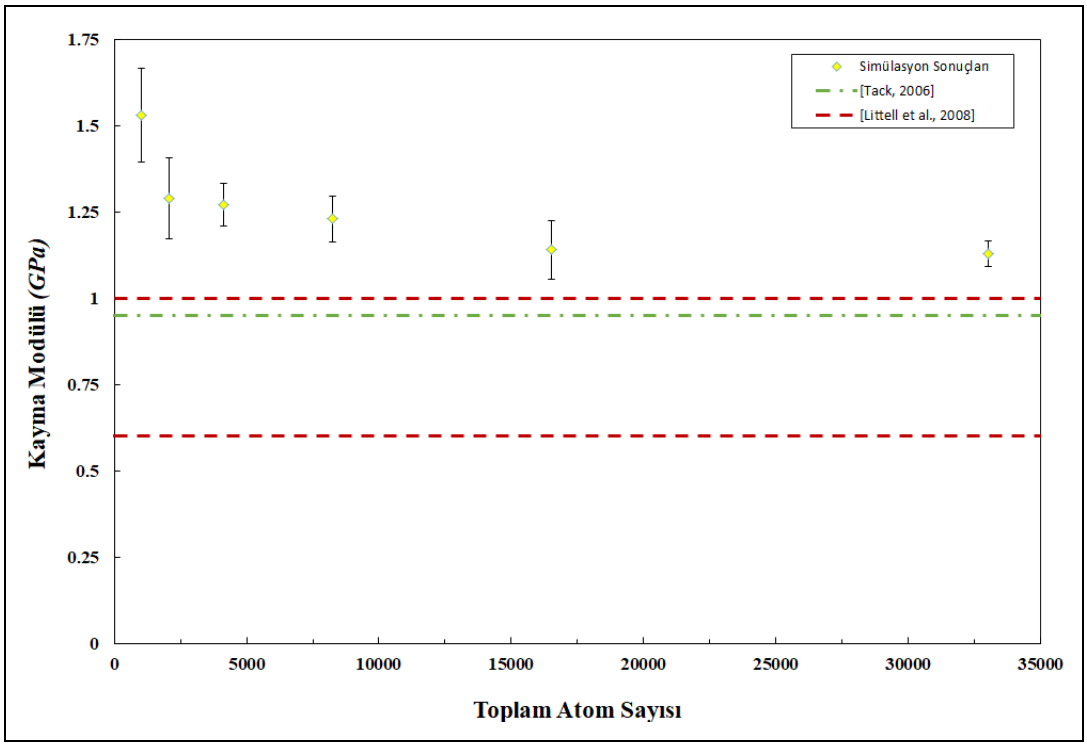
Kallivokas ve arkadaşları epoksi reçine olarak 64 adet DGEBF, sertleştirici olarak 32 adet DETDA monomeri kullanarak %71 çapraz bağ oranında epoksi için elastisite modülünü 2,6 GPa, kayma modülünü 0,7 GPa olarak hesaplamışlardır [Kallivokas et al., 2019]. Li ve Strachan 256 DGEBF ve 128 DETDA monomerleri ile %78 çapraz bağ oranında elde ettiği epoksinin elastisite modülünü 3,2-3,5 GPa aralığında hesaplamışlardır [Li and Strachan, 2010]. Shenogina ve arkadaşları ise 512 DGEBA ve 256 DETDA monomerlerini kullanarak %70 çapraz bağ oranı için 6,8 GPa gibi yüksek bir değer hesaplamışlardır [Shenogina et al., 2012]. Schichtel ve Chattopadhyay ise 850 DGEBF ve 695 DETA monomerlerini kullanarak %75 çapraz bağ oranı için elastisite modülünü 3,2 GPa olarak hesaplamışlardır [Schichtel and Chattopadhyay, 2020]. Deneysel çalışmaları incelediğimizde ise Tack yaptığı deneylerde elastisite modülünü 2,56 GPa ve kayma modülünü 0,9 GPa olarak elde etmiştir [Tack, 2006]. Diğer bir deneysel çalışmada Littell ve arkadaşları elastisite modülünü 1,6-2,9 GPa aralığında, kayma modülünü ise 0,6-1,0 GPa aralığında elde etmişlerdir [Littell et al., 2008]. Elastisite modülü analizi sonuçlarının literatürdeki deneysel sonuçlarla karşılaştırılması Şekil 5.4'te gösterilmektedir. Kayma modülü analizi sonuçları ise Şekil 5.5'te gösterilmektedir.

Simülasyonlar sonucunda, simülasyon hücresinin boyutu arttıkça hesaplanan elastisite modülü değerinin azalma eğiliminde olduğu görülmüştür. Küçük sistem boyutları doğal olarak simülasyon hücresinin boyutunu sınırlamakta ve uzun ve dallanmış polimer yapılarının oluşmasını engellemektedir. Kısa molekül yapıları, dallanmanın daha az olması ve daha az hacim kaplaması nedeniyle daha büyük molekül yapılarına göre simülasyon hücresi içinde daha az boşluğa neden olmaktadır. Ayrıca, hücre boyutlarını en uzun öncü molekülün uzun ekseniyle neredeyse karşılaştırılabilir kılan küçük sistem boyutları, sistem üzerinde yanıltıcı sonuçlara yol açabilecek yapay periyodiklik meydana getirmektedir. Duan ve arkadaşları benzer şekilde küçük simülasyon hücresinin mekanik özelliklerinin daha büyük boyutlu simülasyon hücrelerine göre daha fazla olduğunu göstermiştir [Duan

et al., 2015]. Shenogina ve arkadaşları ise moleküler simülasyon yöntemini kullanarak termoset polimer için benzer bir eğilim elde etmiştir [Shenogina et al., 2012]. Ayrıca makroskopik ve mikroskobik örnekler deneysel çalışmalarla karşılaştırıldığında, makroskopik örneklerin ölçülen elastisite modülü değerlerinin mikroskobik örneklere göre daha düşük olduğu görülmektedir [Possart et al., 2009; Shen et al., 2006]. Bu çalışmadaki sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırıldığında, en büyük simülasyon hücre boyutunun elastisite modülü ve kayma modülü değerlerinin deneysel verilere daha yakın olduğu görülmüştür. En büyük hücre boyutuna sahip simülasyon hücresi için elde edilen elastisite modülü değeri deneysel verilerden %15 daha fazla hesaplanmıştır. Kayma modülü değeri ise hücre boyutu arttıkça deneysel verilere yaklaşmıştır, ancak en büyük hücre boyutu için kayma modülü değeri deneysel verilerden yaklaşık %10 daha fazla hesaplanmıştır. Bununla birlikte, simülasyon hücre boyutunun değerlendirilmesinde, her seferinde molekül sayısının iki katına çıkarılması, boyutsal farkın etkisini ortaya koymaya yardımcı olmuştur. Ayrıca simülasyonlar sonucunda hücre boyutunun daha da arttırılmasının elde edilen değerleri çok fazla değiştirmediği ancak işlem süresini önemli ölçüde artırdığı görülmüştür.



Şekil 5.4: Simülasyon hücresi boyutu ile elastisite modülünün değişimi grafiği.



Şekil 5.5: Simülasyon hücresi boyutu ile kayma modülünün değişimi grafiği.

5.3.2. Çapraz Bağlanma Oranının Mekanik Özelliklere Etkisi

Epoksinin çapraz bağlanma oranı, reaksiyona giren toplam molekül sayısının hücredeki toplam molekül sayısına oranıyla elde edilmektedir. Bu çalışmada çapraz bağlanma oranının mekanik özellikler olan elastisite modülü, kayma modülü ve hacimsel genleşme modülüne etkisi değerlendirilmektedir. Bu karşılaştırma için sırasıyla %25, %50 ve %75 olmak üzere üç farklı çapraz bağlanma oranında epoksi yapısının bahsi geçen mekanik özellikleri moleküler simülasyonlar ile hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalarda 512 DGEBA ve 256 DETDA molekülü içeren simülasyon hücreleri kullanılmıştır. Simülasyonlarda COMPASS kuvvet alanı ve çapraz bağlanma reaksiyonları için REACTER protokolü kullanılmıştır.

Mekanik analizler MS programında Forcite modülü kullanılarak Tablo 5.1'deki parametreler ile gerçekleştirilmiştir. Mekanik analizler sonucunda her bir çapraz bağlanma oranında elastisite, kayma ve hacimsel genleşme modülü değerleri elde edilmiştir. Sonuçlar, literatürdeki benzer çapraz bağlanma oranları ile yapılan simülasyon sonuçları [Jeyranpour et al., 2015; Schichtel and Chattopadhyay, 2020] ve literatürdeki deneysel sonuçlar [Littell et al., 2008; Tack, 2006] ile Tablo 5.3'te karşılaştırılmıştır.

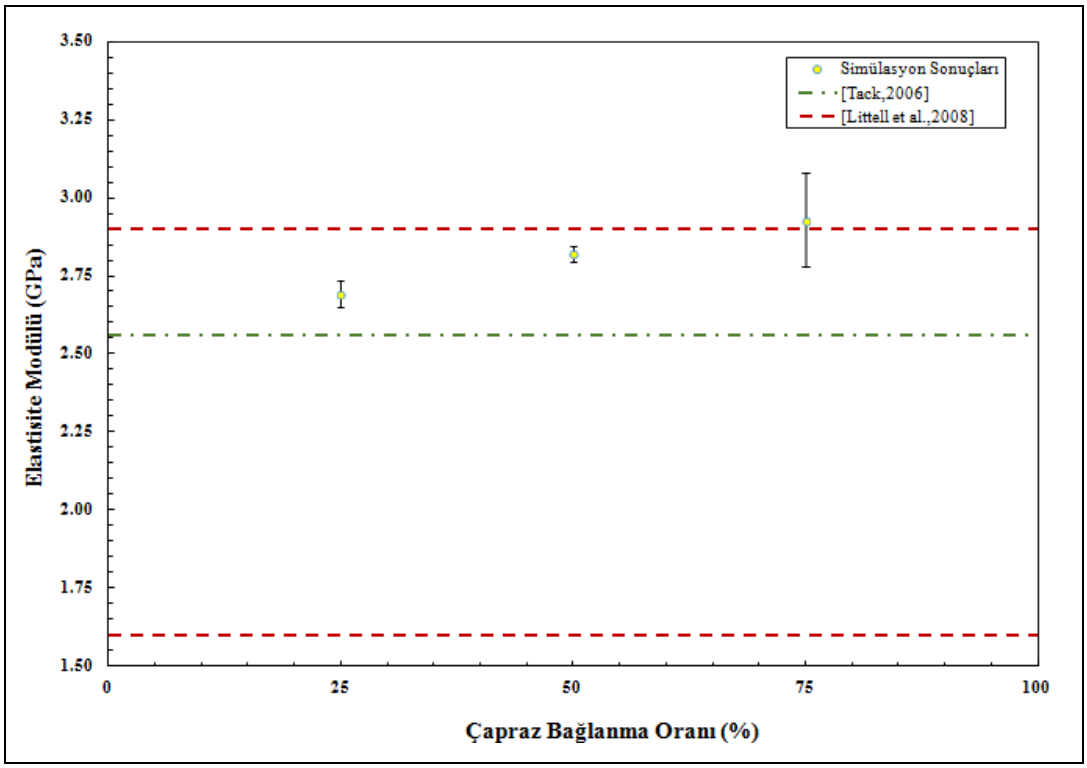
Tablo 5.3: Farklı çapraz bağlanma oranları için simülasyon sonuçları ve literatürle karşılaştırılması.

Epoksi Reçine / Sertleştirici	Çapraz Bağlanma Oranı	Elastisite Modülü (GPa)	Kayma Modülü (GPa)	Hacimsel Genleşme Modülü (GPa)
Moleküler Simülasyon Sonuçları				
512/256	%25	2,7±0,04	1,01±0,03	3,05±0,39
	%50	2,8±0,02	1,09±0,01	3,07±0,36
	%75	2,9±0,15	1,13±0,04	3,21±0,35
Literatürdeki Simülasyon Sonuçları				
850/695 [Schichtel and Chattopadhyay, 2020]	%25	2,23	-	-
	%50	2,50	-	-
	%75	2,98	-	-
20/10 [Jeyranpour et al., 2015]	%25	2,57	1,16	3,0
	%50	3,36	1,33	1,62
	%75	4,0	1,95	2,7
Literatürdeki Deneysel Sonuçlar				
[Tack, 2006]	-	2,56	0,9	2,9
[Littell et al., 2008]	-	1,6-2,9	0,6-1,0	-

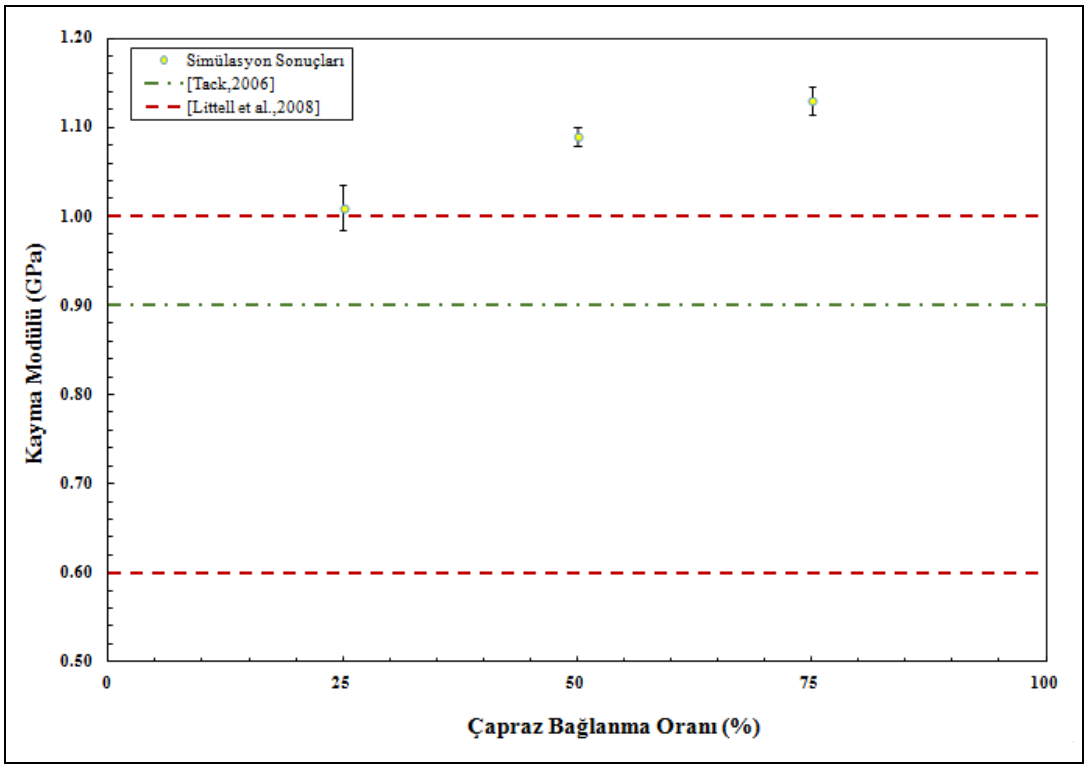
Tablo incelendiğinde simülasyonlar sonrasında %25 çapraz bağlanma oranına sahip, 512 DGEBA monomeri ve 256 DETDA monomeri içeren simülasyon hücresinin elastisite modülü değeri 2,7±0,04 GPa, kayma modülü değeri 1,01±0,03 GPa ve hacimsel genleşme modülü değeri 3,05±0,39 GPa olarak hesaplanmıştır. Çapraz bağlanma oranının %50 olmasıyla birlikte epoksinin elastisite modülü değeri 2,8±0,02 GPa, kayma modülü değeri 1,09±0,01 GPa ve hacimsel genleşme modülü değeri 3,07±0,36 GPa olarak hesaplanmıştır. Çapraz bağlanma oranının %75 olmasıyla birlikte epoksinin elastisite modülü değeri 2,9±0,15 GPa, kayma modülü değeri 1,13±0,04 GPa ve hacimsel genleşme modülü değeri 3,21±0,35 GPa olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde çapraz bağlanma oranının artmasıyla birlikte mekanik özelliklerin arttığı açıkça görülmektedir. Bu çalışmada, çapraz bağlanma oranı %25'ten %50'ye çıktığında elastisite modülünün %4,8, kayma modülünün %7 ve hacimsel genleşme modülü %1,3 arttığı görülmüştür. Çapraz bağ oranı %50'den %75'e çıktığında ise elastisite modülünün %3,5, kayma modülünün

%5,6 ve hacimsel genleşme modülünün %3,8 arttığı görülmüştür. Literatürde bulunan benzer çapraz bağlanma oranlarında yapılan hesaplamalar incelendiğinde, Schichtel ve Chattopadhyay 850 DGEBF ve 695 DETA monomeri kullanarak %25 çapraz bağlanma oranındaki epoksi için elastisite modülünü 2,23 GPa, %50 çapraz bağlanma oranı için 2,50 GPa ve %75 çapraz bağlanma oranı için 2,98 GPa olarak hesaplamıştır. Jeyranpour ve arkadaşları ise 20 DGEBA ve 10 TETA monomeri kullanarak %25 çapraz bağlanma oranı için elastisite modülünü 2,57 GPa, kayma modülünü 1,16 GPa ve hacimsel genleşme modülünü 3,0 GPa olarak hesaplamıştır. Aynı çalışma da %50 çapraz bağlanma oranı için elastisite modülünü 3,36 GPa, kayma modülünü 1,33 GPa ve hacimsel genleşme modülünü 1,62 GPa olarak hesaplanmıştır. %75 çapraz bağlanma oranı için ise elastisite modülü 4,0 GPa, kayma modülü 1,95 GPa ve hacimsel genleşme modülü 2,7 GPa olarak hesaplanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda Tack, epoksi için elastisite modülünü 2,56 GPa, kayma modülünü 0,9 GPa ve hacimsel elastisite modülünü 2,9 GPa olarak hesaplamıştır. Littell ve arkadaşları ise yapmış oldukları deneysel çalışmada elastisite modülünü 1,6-2,9 GPa aralığında, kayma modülü değerini ise 0,6-1,0 GPa aralığında hesaplamıştır. Çapraz bağlanma oranına göre elastisite modülünün değişimini gösteren grafik Şekil 5.6‘da, kayma modülünün değişimini gösteren grafik Şekil 5.7’de ve hacimsel genleşme modülünün değişimini gösteren grafik ise Şekil 5.8‘de gösterilmektedir. Grafiklerde sarı noktalar ile gösterilen değerler üç farklı hesaplama sonucu elde edilen simülasyon sonuçlarının ortalama değeridir. Çizgi şeklinde gösterilen hata çubukları ise hesaplamalar sonucunda üç numune için elde edilen standart sapma değeri sonuçlarıdır. Ayrıca grafiklerde kaynakları gösterilen deneysel veriler de kesikli olarak yeşil ve kırmızı çizgiler ile gösterilmiştir.

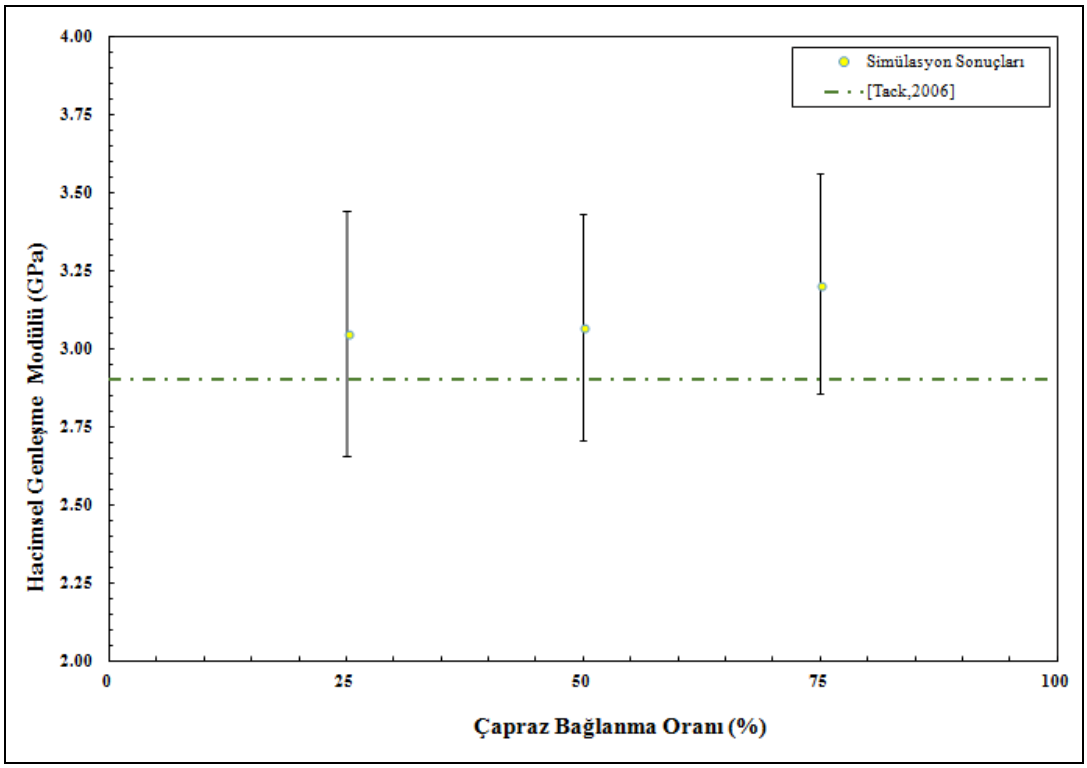
Simülasyon sonuçlarının, aynı çapraz bağlanma oranına sahip epoksi için literatürde yapılmış olan diğer MD simülasyon sonuçlarıyla tutarlı olduğu görülmektedir. Elde edilen değerler genel olarak deneysel verilere göre yüksek çıkmıştır. Çapraz bağlanma oranı arttıkça bütün mekanik özellikler belli oranlarda artış göstermiştir. Tez çalışmasının devamında çapraz bağ oranın değişmesiyle birlikte sade epoksinin camsı geçiş sıcaklığının değişimi de moleküler simülasyonlarla incelenmiştir.



Şekil 5.6: Çapraz bağlanma oranına göre elastisite modülünün değişimi.



Şekil 5.7: Çapraz bağlanma oranına göre kayma modülünün değişimi.



Şekil 5.8: Çapraz bağlanma oranına göre hacimsel genleşme modülünün değişimi.

5.3.3. Kullanılan Kuvvet Alanının Mekanik Özelliklere Etkisi

Kuvvet alanları, MD'deki molekül gruplar içindeki molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri tanımlayan birçok parametreyi içerir. MD simülasyonlarının doğruluğu, bu ampirik potansiyel enerji fonksiyonlarının doğruluğuna ve kullanılan kuvvet alanı parametrelerine bağlıdır [Farhadinia et al., 2016]. Bu çalışmada, epoksi malzemesi için MD simülasyonlarında kullanılan kuvvet alanı etkisini araştırmak için COMPASS, UNIVERSAL ve DREIDING kuvvet alanları karşılaştırılmıştır. Bu kuvvet alanlarını kendi aralarında değerlendirecek olursak, COMPASS kuvvet alanı potansiyel enerji hesaplamasında diyagonal olmayan terimleri içermesine rağmen, UNIVERSAL ve DREIDING kuvvet alanları yalnızca köşegen terimleri içermektedir. Moleküller arası terimlerin ifade edilmesinde COMPASS ve UNIVERSAL kuvvet alanında elektrostatik ve van der Waals terimleri kullanılmaktadır. DREIDING kuvvet alanında ise bunlara ek olarak hidrojen bağlarının da etkisi hesaplamaya katılmaktadır. Bu çalışmada, her kuvvet alanı için yapılan hesaplamalarda moleküller arası bağlar tanımlanırken kesme yarıçapı 12 Å olarak belirlenmiştir. COMPASS kuvvet alanıyla yapılan hesaplamada elektrostatik toplama yöntemi olarak PPPM, van der Waals toplama yöntemi olarak da Ewald

kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. DREIDING ve UNIVERSAL kuvvet alanıyla yapılan hesaplamalarda ise her iki moleküller arası bağ terimi için Ewald toplama yöntemi kullanılmıştır. Tüm MD simülasyonlar sırasında sıcaklık ve basınç kontrolü için sırasıyla Berendsen termostatı ve Berendsen barostatı kullanılmıştır. Bu karşılaştırmalarda 512 DGEBA ve 256 DETDA içeren en büyük simülasyon hücresi ve %75 çapraz bağlanma oranında elde edilmiş epoksi simülasyon hücresi kullanılmıştır. Mekanik analizler MS programında Forcite modülü kullanılarak Tablo 5.1'deki mekanik analiz girdileri ile gerçekleştirilmiştir. Mekanik analiz sonucunda elde edilen elastik katsayılar Tablo 5.4'te verilmiştir.

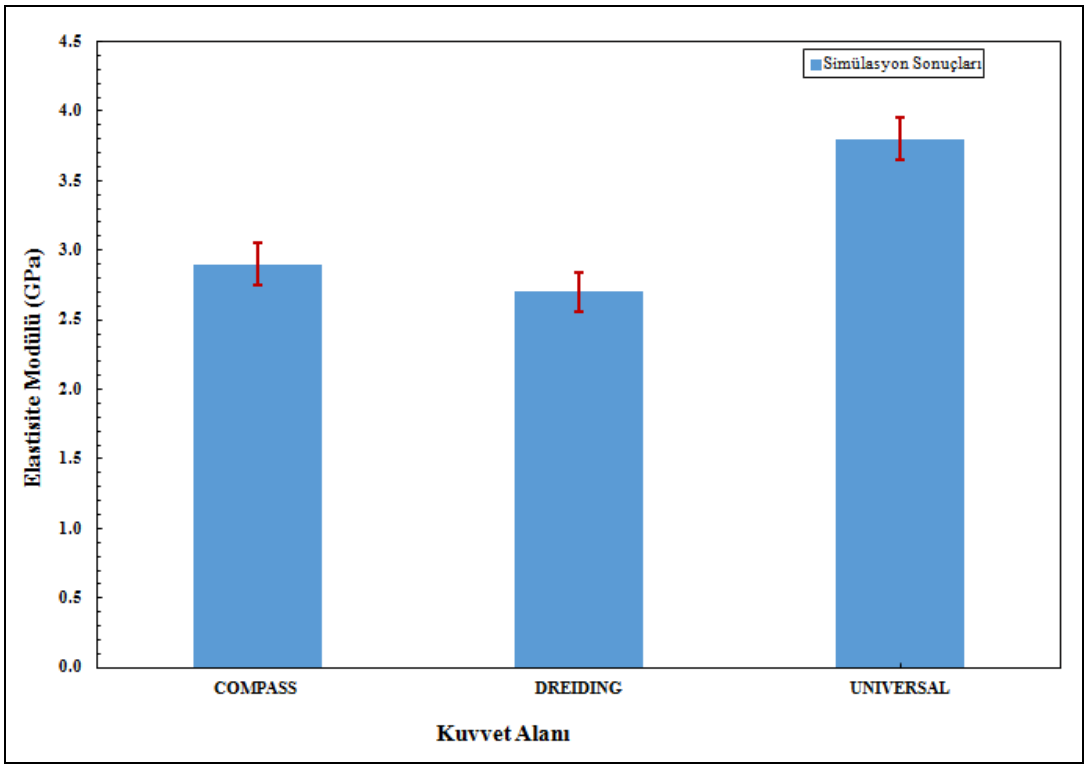
Tablo 5.4: Farklı kuvvet alanları için elde edilen simülasyon sonuçları ve literatürle karşılaştırılması.

Kuvvet Alanı Tipi	Elastisite Modülü (GPa)	Kayma Modülü (GPa)	Hacimsel Genleşme Modülü (GPa)	Yoğunluk (g/cm^3)
Moleküler Simülasyon Sonuçları				
COMPASS	2,9±0,15	1,13±0,04	3,21±0,35	1,13
DREIDING	2,7±0,14	1,06±0,01	2,35±0,36	0,98
UNIVERSAL	3,8±0,15	1,54±0,06	3,75±0,64	1,05
Literatürdeki Simülasyon Sonuçları				
COMPASS [Arab and Shokuhfar, 2013a]	3,44	1,3	3,28	1,11
DREIDING [Arab and Shokuhfar, 2013a]	2,19	0,83	2,01	0,91
UNIVERSAL [Arab and Shokuhfar, 2013a]	4,30	1,68	3,22	1,05
Literatürdeki Deneysel Sonuçlar				
[Tack, 2006]	2,56	0,9	2,9	1,16

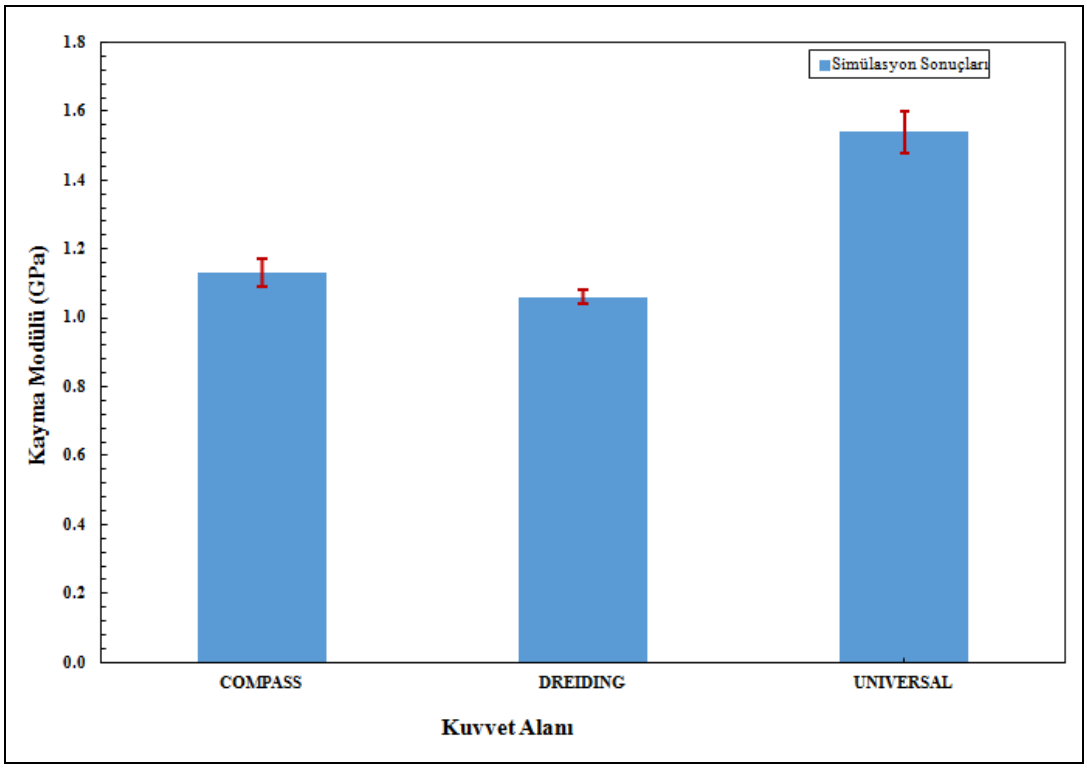
Tablo incelendiğinde 512 DGEBA ve 256 DETDA monomerleriyle oluşturulmuş ve %75 çapraz bağlanma oranına sahip epoksi hücresinin mekanik analizinde, COMPASS kuvvet alanı kullanıldığında elastisite modülü değeri 2,9±0,15 GPa, kayma modülü değeri 1,13±0,04 GPa, hacimsel genleşme modülü değeri 3,21±0,35 GPa ve hücrenin yoğunluk değeri 1,13 g/cm^3 olarak hesaplanmıştır.

Hesaplamalarda DREDING kuvvet alanı kullanıldığında elastisite modülü değeri 2,7±0,14 GPa, kayma modülü değeri 1,06±0,01 GPa, hacimsel genleşme modülü değeri 2,35±0,36 GPa ve hücrenin yoğunluk değeri 0,98 g/cm^3 olarak hesaplanmıştır. UNIVERSAL kuvvet alanı kullanıldığında ise elastisite modülü değeri 3,8±0,15 GPa, kayma modülü değeri 1,54±0,06 GPa, hacimsel genleşme modülü değeri 3,75±0,64 GPa ve hücrenin yoğunluk değeri 1,05 g/cm^3 olarak hesaplanmıştır.

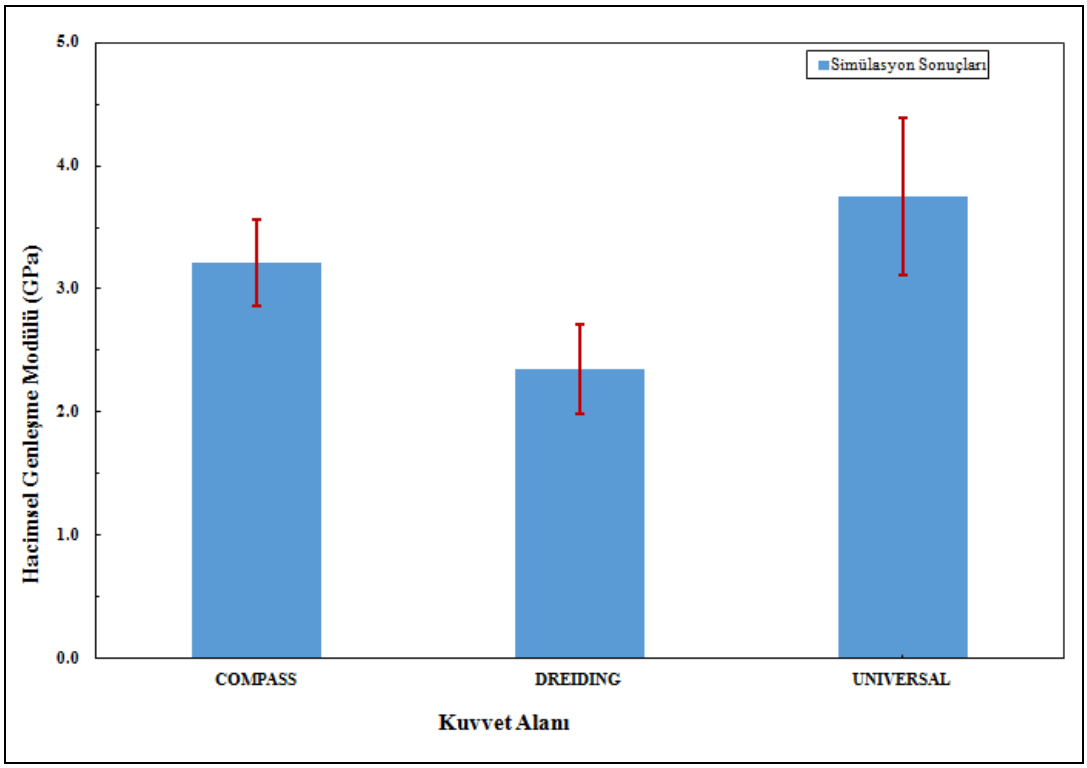
Sonuçlar literatürdeki benzer çalışma olan Arab ve Shokuhfar'ın [Arab and Shokuhfar, 2013a] yapmış olduğu ve DGEBA ve DETA monomerlerinin kullanıldığı çalışma ile karşılaştırıldığında elde edilen değerlerin kendi aralarındaki eğilimin aynı olduğu görülmektedir. Yapılan hesaplamalarda UNIVERSAL kuvvet alanı ile elde edilen sonuçlar diğer kuvvet alanı hesaplamalarına göre yüksek çıkmıştır. Sonuçlar deneysel veriler [Tack, 2006] ile karşılaştırıldığında ise deneysel verilere en yakın sonuçlar COMPASS ve DREIDING kuvvet alanıyla elde edilmiştir. Yoğunluk değeri olarak ise deneysel verilere yakın değer COMPASS kuvvet alanı kullanılarak yapılan analizde elde edilmiştir. Bu kapsamda incelendiğinde COMPASS kuvvet alanının hem yoğunluk değeri olarak hem de elastik katsayıların belirlenmesi açısından diğer kuvvet alanlarına göre deneysel verilere daha yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. Kuvvet alanına göre hesaplanan elastisite modülünün değişimini gösteren grafik Şekil 5.9'da, kayma modülünün değişimini gösteren grafik Şekil 5.10'da, hacimsel genleşme modülünün değişimini gösteren grafik ise Şekil 5.11'de ve yoğunluğun değişimini gösteren grafik ise Şekil 5.12'de gösterilmiştir. Grafiklerde sarı noktalar ile gösterilen değerler üç farklı hesaplama sonucu elde edilen simülasyon sonuçlarının ortalama değeridir. Çizgi şeklinde gösterilen hata çubukları ise hesaplamalar sonucunda üç numune için elde edilen standart sapma değeri sonuçlarıdır.



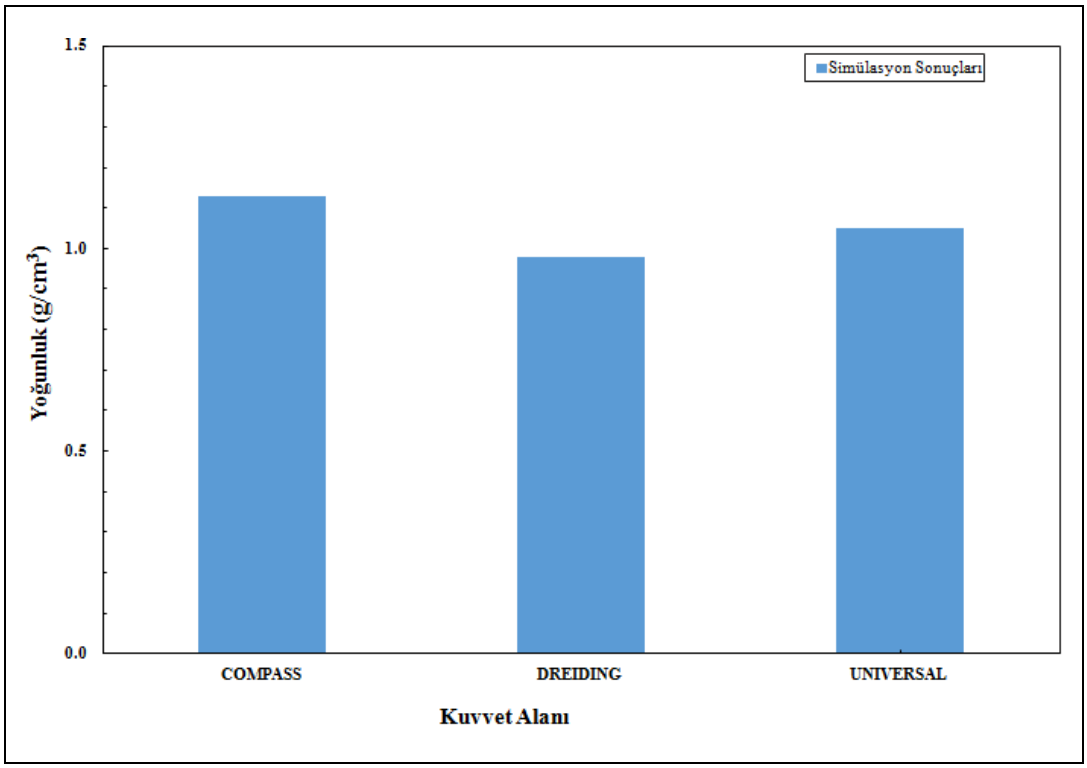
Şekil 5.9: Farklı kuvvet alanlarına göre elastisite modülünün değişimi.



Şekil 5.10: Farklı kuvvet alanlarına göre kayma modülünün değişimi.



Şekil 5.11: Farklı kuvvet alanlarına göre hacimsel genleşme modülünün değişimi.



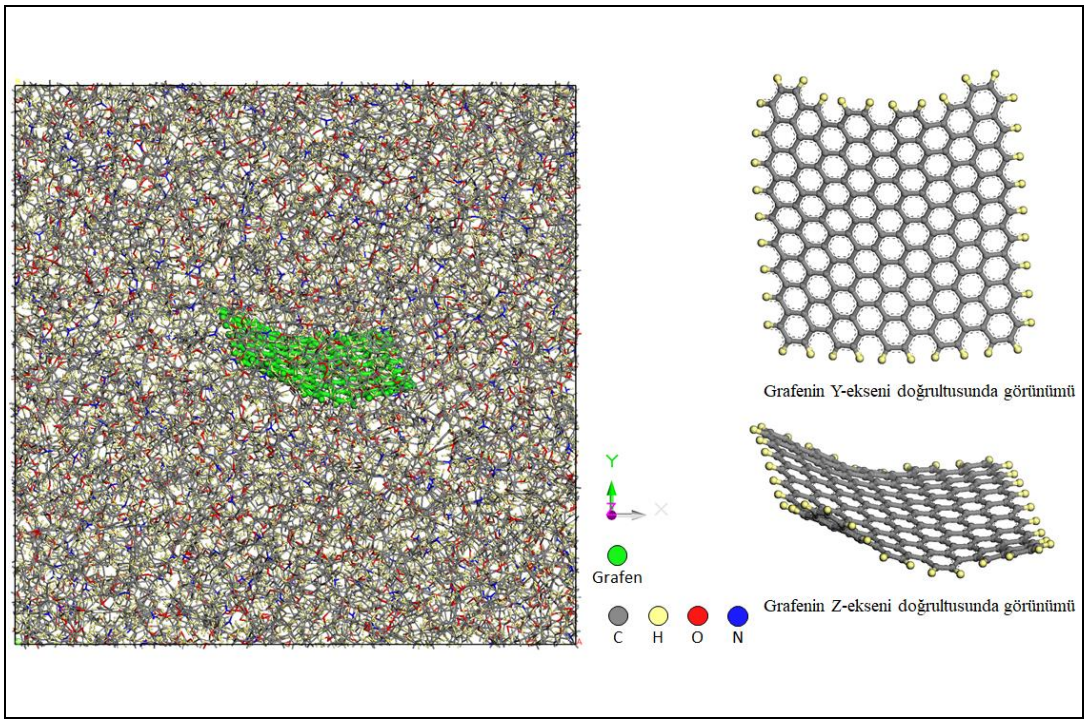
Şekil 5.12: Farklı kuvvet alanlarına göre yoğunluğun değişimi.

5.4. Grafen Takviyeli Epoksinin Mekanik Analizi

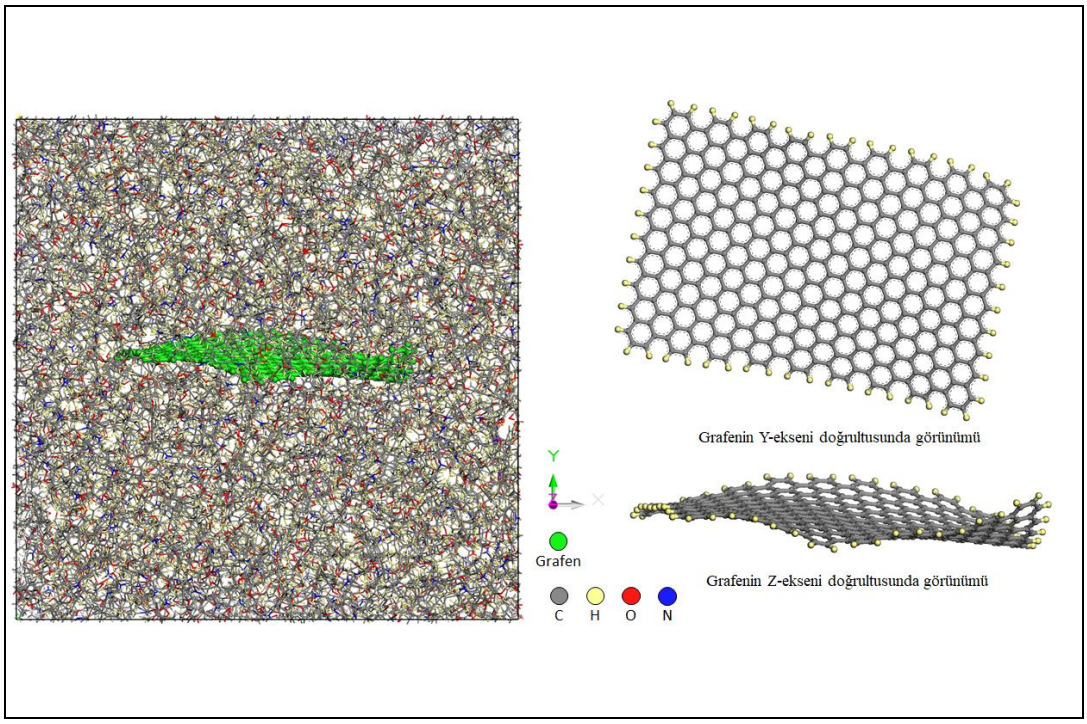
Bu başlık altında sade epoksinin içerisine takviye edilen grafenin, epoksinin elastisite modülü değeri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda öncelikli olarak farklı ağırlık oranlarında olacak şekilde oluşturulan kusursuz grafenler epoksi içerisine eklenerek yapıların elastisite modülü değerleri hesaplanmıştır. Sonrasında ise grafenler üç farklı hasar tipine göre tek bir ağırlık oranında tekrardan modellenmiştir. Kusurlu grafenlerin epoksinin içerisine eklenmesiyle elde edilen yapıların elastisite modülü değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen değerler hasar tiplerine göre kendi içerisinde ve aynı zamanda benzer ağırlık oranında kusursuz grafen takviyeli epoksinin elastisite modülü değeri ile de karşılaştırılmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar tablo haline getirilerek literatürde bulunan deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

5.4.1. Kusursuz Grafen Takviyesinin Epoksinin Elastisite Modülüne Etkisi

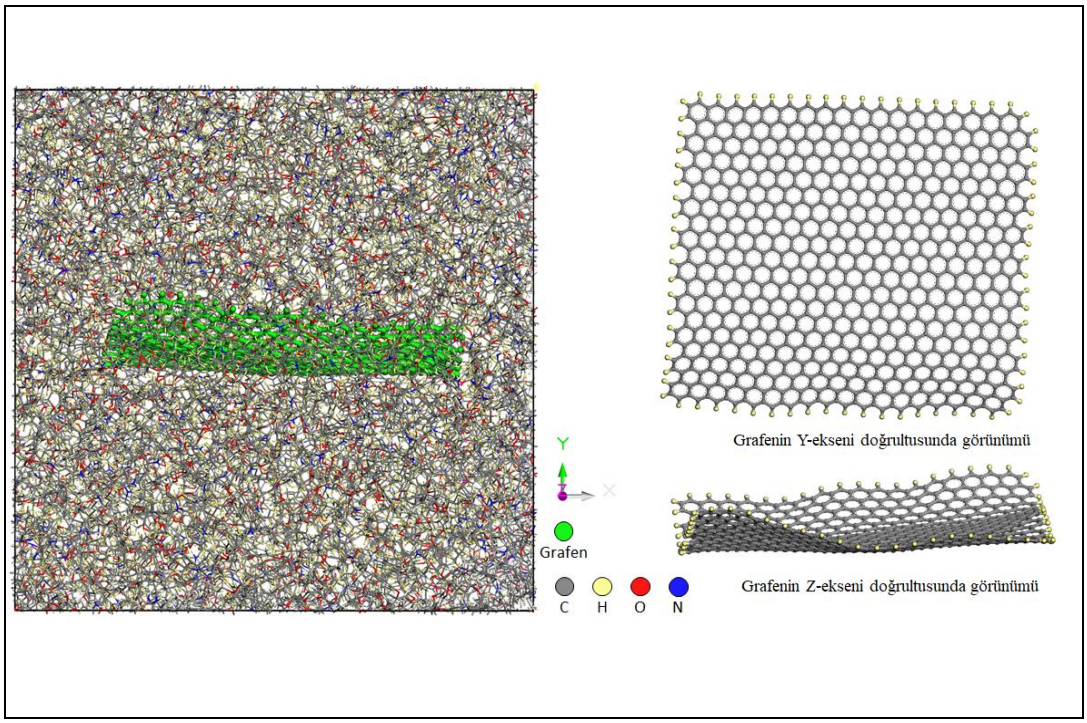
Moleküler dinamik simülasyonları sonucunda elde edilen sade epoksi ve kusursuz grafen takviyeli epoksinin mekanik özellikleri bu bölümde değerlendirilmiştir. Grafen takviyeli epoksinin mekanik özellikler üzerindeki etkisini incelemek için önce sade epoksinin mekanik analizi yapılmış ve epoksiye sırasıyla %1, %2, %4 ve %8 oranında tek katmanlı grafen levhalar X-Z düzleminde eklenerek analizler tekrarlanmıştır. Modellenen grafenler Şekil 3.10'da gösterilmektedir ve grafen boyutları sırasıyla 24 Å x 23 Å, 26 Å x 40 Å, 47 Å x 43 Å ve 62 Å x 68 Å 'dır. Bu bölümde epoksi hücreleri %80 çapraz bağlanma oranında oluşturulmuştur. Oluşturulan simülasyon hücrelerinde, grafen levhalar X-Z düzlem yönüne paralel olarak yönlendirilmiştir. Daha sonra sistem enerjisi smart algorithm ile Tablo 3.1'deki girdiler kullanılarak minimize edilmiş ve izobarik-izotermâl (NPT) istatistiksel toplulukta istenilen yoğunluk değerinde simülasyon hücreleri elde edilmiştir. Son olarak, sistem kanonik (NVT) istatistiksel toplulukta dengelenmiştir. Mekanik analiz öncesi yapılan bu işlemler ile ilgili detaylar Bölüm 5.1'de paylaşılmıştır. Mekanik analiz öncesi işlemler sonrasında kusursuz grafen eklenmiş simülasyon hücreleri ve grafenlerin hücre içerisinde Y ve Z ekseni görünümleri Şekil 5.13, Şekil 5.14, Şekil 5.15 ve Şekil 5.16'da gösterilmiştir.



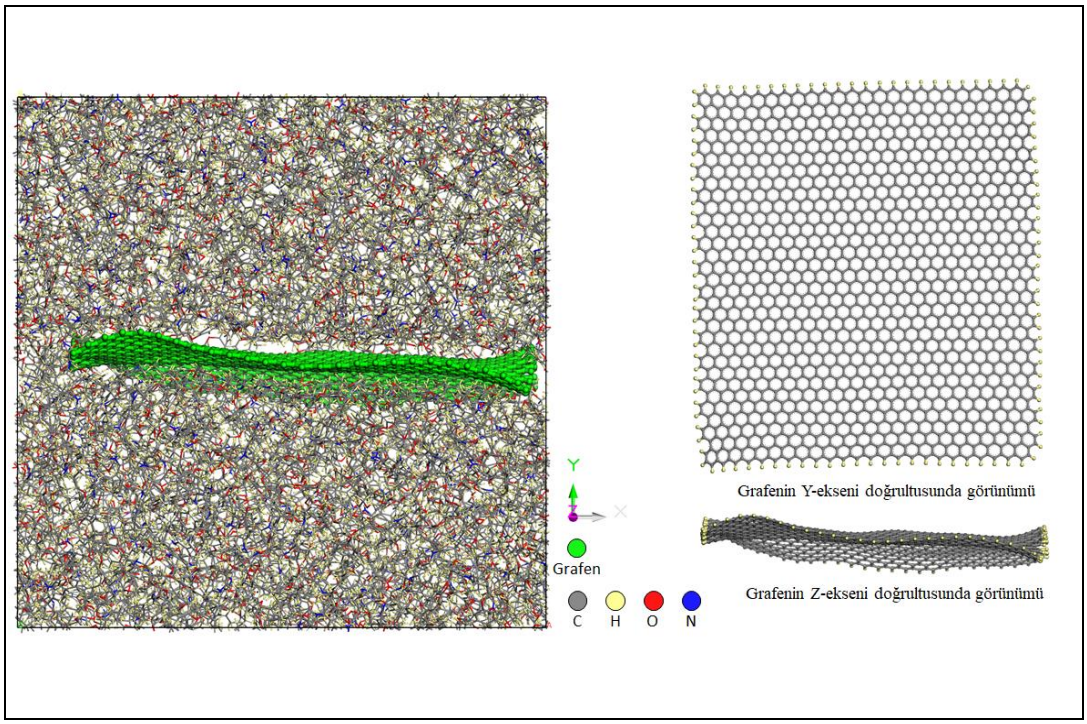
Şekil 5.13: %1 kusursuz grafen takviyeli epoksi simülasyon hücresi.



Şekil 5.14: %2 kusursuz grafen takviyeli epoksi simülasyon hücresi.



Şekil 5.15: %4 kusursuz grafen takviyeli epoksi simülasyon hücresi.



Şekil 5.16: %8 kusursuz grafen takviyeli epoksi simülasyon hücresi.

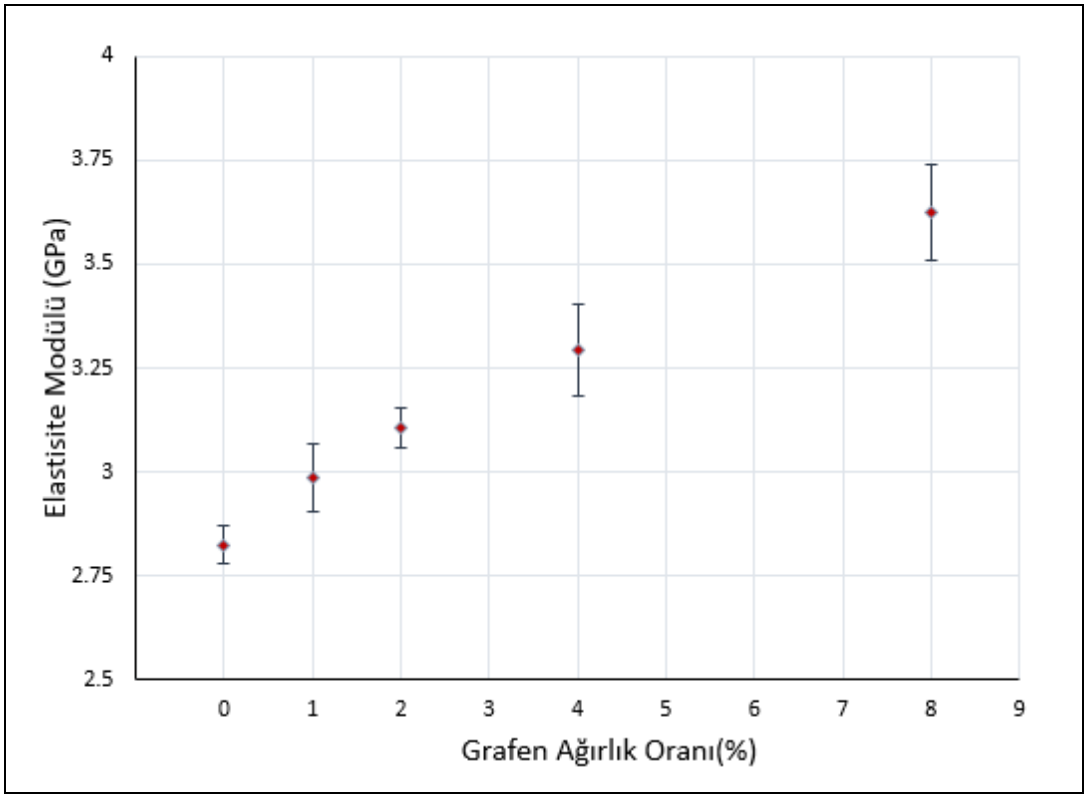
Mekanik analizler, MS programında kuvvet alanı olarak COMPASS kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mekanik analizlerle ilgili olarak detay bilgileri Bölüm 5.2'de paylaşılmıştır. Mekanik analizler sonrası grafen takviyeli epoksinin katılık matrisi elde edilmiş ve buradan elastisite modülü değerleri türetilmiştir. Elastisite modülünün X-yönündeki değerleri, her ağırlık oranında üç farklı simülasyon hücresi için hesaplanmıştır. Sonrasında, tüm simülasyon hücreleri için elastisite modülü değerlerinin ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Yapılan analizler sonrasında elde edilen sonuçlar Tablo 5.5'de gösterilmiştir. Tabloda ayrıca literatürdeki benzer deneysel sonuçları da paylaşılmıştır.

Tablo 5.5: Kusursuz grafen takviyeli epoksinin simülasyon sonuçları ve literatürle karşılaştırılması.

Simülasyon hücresi içeriği	Elastisite Modülü (GPa)
Moleküler Simülasyon Sonuçları	
Sade Epoksi	2,82±0,03
Epoksi + Grafen (1% ağırlık oranı)	2,99±0,05
Epoksi + Grafen (2% ağırlık oranı)	3,11±0,05
Epoksi + Grafen (4% ağırlık oranı)	3,29±0,05
Epoksi + Grafen (8% ağırlık oranı)	3,63±0,03
Literatürdeki Deneysel Çalışmalar	
Sade Epoksi [Littell et al., 2008]	1,6-2,9
Sade Epoksi [King et al., 2015]	2,72
Epoksi + Grafen (1% ağırlık oranı) [King et al., 2015]	2,8
Epoksi + Grafen (2% ağırlık oranı) [King et al., 2015]	2,94
Sade Epoksi [Chong et al., 2016]	2,9
Epoksi + Grafen (1% ağırlık oranı) [Chong et al., 2016]	3,1

Simülasyonlar sonucunda %80 çapraz bağlanma oranına sahip sade epoksi için elastisite modülü değeri 2,82±0,03 GPa olarak hesaplanmıştır. Sonrasında simülasyon hücresinde X-Z eksenine paralel olarak eklenen %1 ağırlık oranında grafen ile birlikte elastisite modülü yaklaşık %6 artış göstererek 2,99±0,05 GPa olarak elde edilmiştir. Grafen takviyesi %2 olduğunda sade epoksiye göre artış

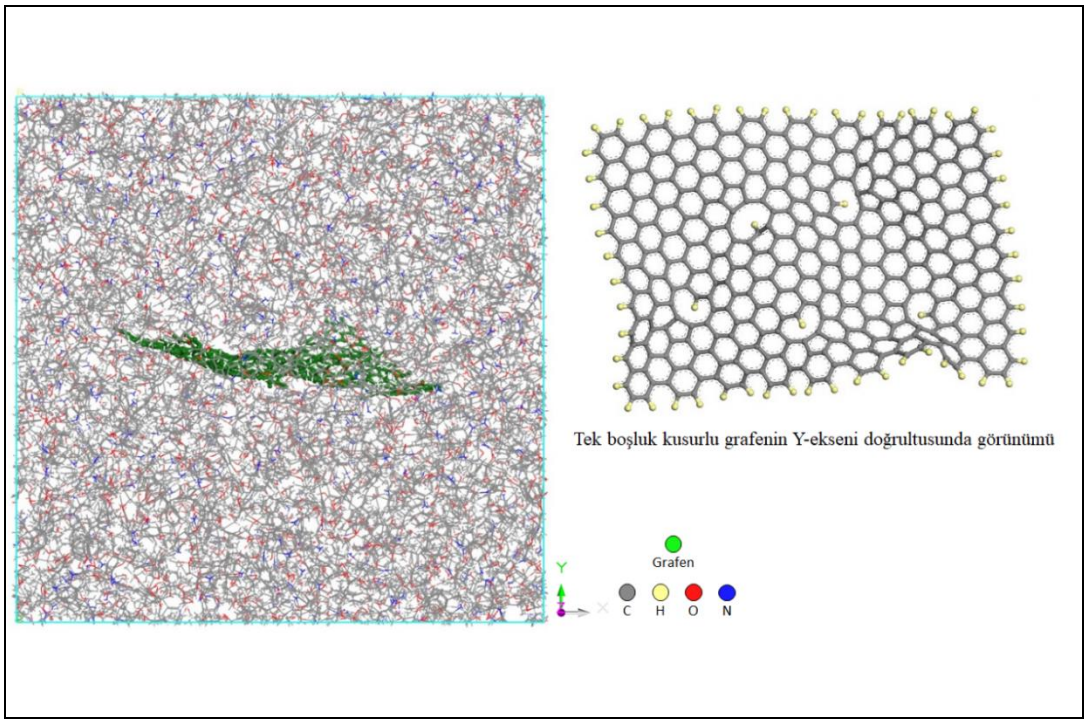
yaklaşık %10 seviyesinde gerçekleşerek elastisite modülü değeri 3,11±0,05 GPa olarak hesaplanmıştır. Grafen oranı %4 olduğunda ise elastisite modülündeki artış yaklaşık olarak %17 seviyesinde gerçekleşerek 3,29±0,05 GPa olarak hesaplanmıştır. Son olarak grafen oranı %8 olduğunda ise elastisite modülündeki artış yaklaşık olarak %28 seviyesinde gerçekleşerek 3,63±0,03 GPa olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar literatürdeki deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığında, King ve arkadaşları sade epoksi için elastisite modülünü 2,72 GPa olarak elde etmişlerdir. Ağırlıkça %1 ve %2 grafen takviyesi için sırasıyla 2,8 GPa ve 2,94 GPa olarak elastisite modulü değeri elde etmişlerdir [King et al., 2015]. Bu sonuçlara göre elastisite modülü, %1 grafen takviyesi sonrası %3 artarken, %2 grafen takviyesi ile birlikte %8 artış göstermiştir. Başka bir çalışmada, Chong ve arkadaşları sade epoksi için elastisite modülü değerini 2,9 GPa olarak hesaplamıştır ve ağırlıkça %1 grafen takviyesi ile birlikte elastisite modülü değerini 3,1 GPa olarak bildirmiştir [Chong et al., 2016]. Bu çalışmada, ağırlıkça %1 grafen takviyesinin elastisite modülü değerini %7 artırdığı görülmüştür. Elde edilen simülasyon sonuçları deneysel verilerle karşılaştırıldığında benzerlik göstermektedir. Simülasyon sonuçlarının grafiksel gösterimi Şekil 5.17‘de gösterilmektedir.



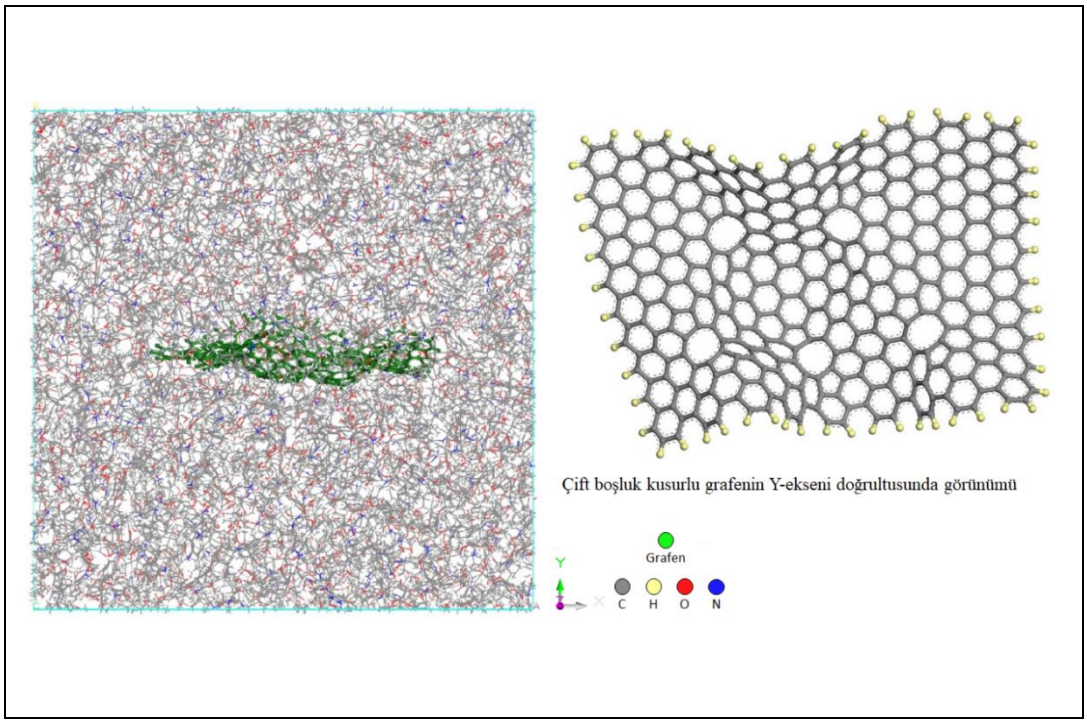
Şekil 5.17: Grafen ağırlık oranına göre elastisite modülünün değişimi grafiği.

5.4.2. Kusurlu Grafen Takviyesinin Epoksinin Elastisite Modülüne Etkisi

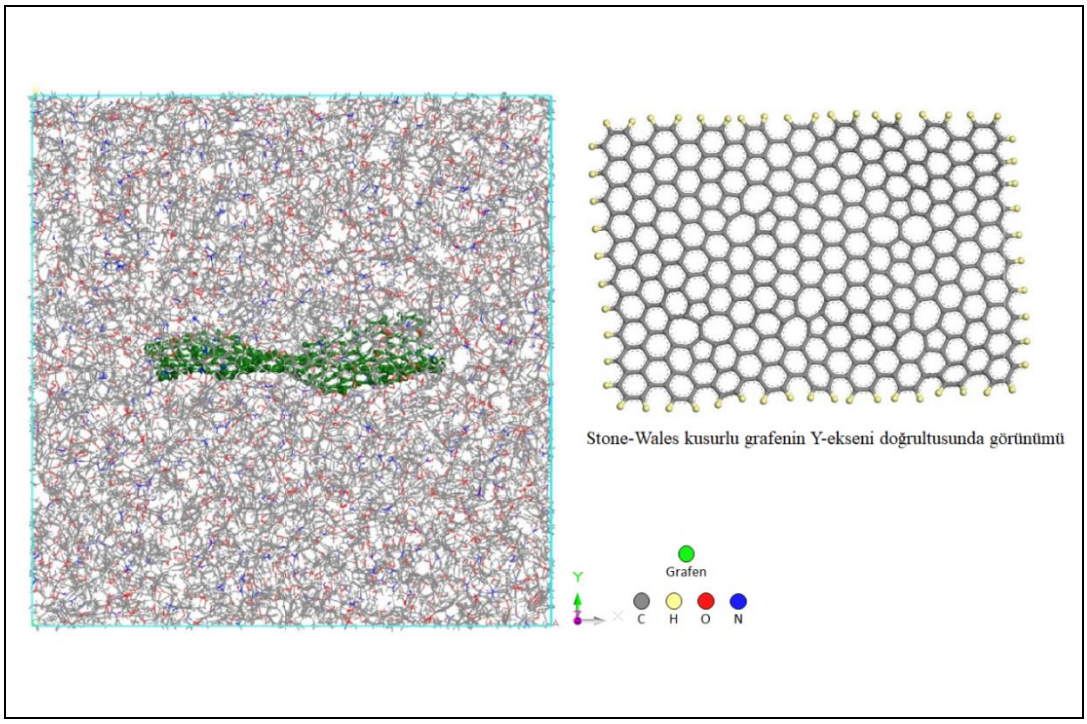
Bu başlıkta, ağırlıkça % 2 oranında kusurlu grafen takviyesine sahip epoksinin mekanik özellikleri incelenmiştir. Grafen hasar tipi olarak tek boşluk, çift boşluk ve Stone Wales hasar tipleri incelenmiştir. Modellenen kusurlu grafenlerin optimize edilmiş yapıları Şekil 3.12 'de gösterilmiştir. Kusurlu grafen takviyeli epoksi hücreleri %80 çapraz bağlanma oranına sahip epoksi içerisine X-Z düzlemine paralel olacak şekilde yerleştirilmiştir. Daha sonra sistem enerjisi smart algorithm ile Tablo 3.1'deki girdiler kullanılarak minimize edilmiş ve izobarik-izotermâl (NPT) istatistiksel toplulukta istenilen yoğunluk değerinde simülasyon hücreleri elde edilmiştir. Son olarak, sistem kanonik (NVT) istatistiksel toplulukta dengelenmiştir. Mekanik analiz öncesi yapılan bu işlemler ile ilgili detaylar Bölüm 5.1'de paylaşılmıştır. Mekanik analiz öncesi işlemler sonrasında kusursuz grafen eklenmiş simülasyon hücreleri ve grafenlerin hücre içerisinde Y ekseni görünümleri Şekil 5.18, Şekil 5.19 ve Şekil 5.20'de gösterilmektedir.



Şekil 5.18: Tek boşluk kusurlu grafen takviyeli epoksi simülasyon hücresi.



Şekil 5.19: Çift boşluk kusurlu grafen takviyeli epoksi simülasyon hücresi.



Şekil 5.20: Stone-Wales kusurlu grafen takviyeli epoksi simülasyon hücresi.

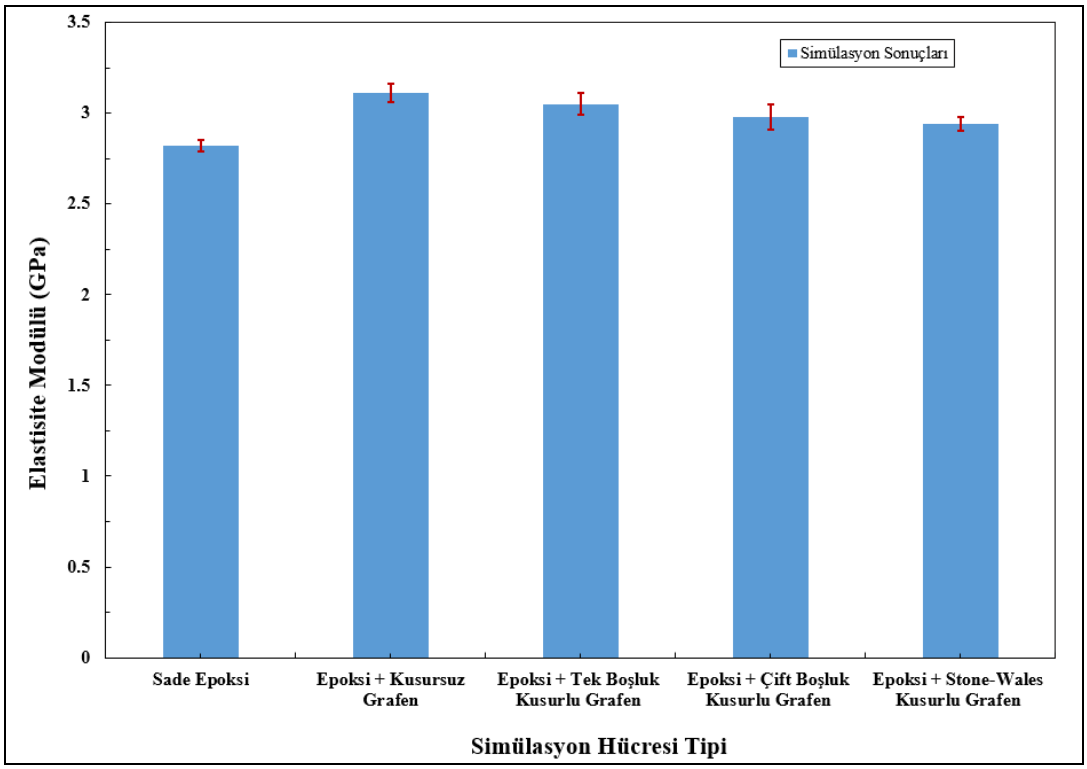
Mekanik analizler, MS programında kuvvet alanı olarak COMPASS kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mekanik analizlerle ilgili olarak detay bilgileri Bölüm 5.2'de paylaşılmıştır. Mekanik analizler sonrası kusurlu grafen takviyeli epoksinin katılık matrisi elde edilmiş ve buradan elastisite modülü değerleri türetilmiştir. Elastisite modülünün X-yönündeki değerleri, her ağırlık oranında üç farklı simülasyon hücresi için hesaplanmıştır. Ardından, tüm simülasyon hücreleri için elastisite modülü değerlerinin ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Yapılan analizler sonrasında elde edilen sonuçlar Tablo 5.6'da gösterilmiştir.

Tablo 5.6: Kusurlu grafen takviyeli epoksinin simülasyon sonuçları ve literatürle karşılaştırılması.

Simülasyon hücresi içeriği	Elastisite Modülü (GPa)
Moleküler Simülasyon Sonuçları	
Sade Epoksi	2,82±0,03
Epoksi + Kusursuz grafen (% 2 ağırlık oranı)	3,11±0,05
Epoksi + Tek boşluk kusurlu grafen (% 2 ağırlık oranı)	3,05±0,06
Epoksi + Çift boşluk kusurlu grafen (% 2 ağırlık oranı)	2,98±0,07
Epoksi + Stone-Wales kusurlu grafen (% 2 ağırlık oranı)	2,94±0,04

Simülasyonlar sonucunda % 80 çapraz bağlanma oranına sahip sade epoksi için elastisite modülü değeri 2,82±0,03 GPa olarak hesaplanmıştır. Sonrasında simülasyon hücresinde X-Z eksenine paralel olarak eklenen %2 ağırlık oranında kusursuz grafen ile birlikte elastisite modülü yaklaşık %10 artış göstererek 3,11±0,05 GPa olarak elde edilmiştir. Ağırlıkça %2 ağırlık oranında tek boşluk kusurlu grafen takviyesi ile sade epoksiye göre artış yaklaşık %8 seviyesinde gerçekleşerek elastisite modülü değeri 3,05±0,06 GPa olarak hesaplanmıştır. Ağırlıkça %2 ağırlık oranında çift boşluk kusurlu grafen takviyesi ile sade epoksiye göre artış yaklaşık %6 seviyesinde gerçekleşerek elastisite modülü değeri 2,98±0,07 GPa olarak hesaplanmıştır. Son olarak ağırlıkça %2 ağırlık oranında Stone-Wales kusurlu grafen takviyesi ile sade epoksiye göre artış yaklaşık %4 seviyesinde gerçekleşerek

elastisite modülü değeri 2,94±0,04 GPa olarak hesaplanmıştır. Analiz sonuçlarından da görülebileceği gibi grafenin kusurlu hale gelmesiyle birlikte mekanik özelliklerdeki iyileşme miktarında azalım görülmektedir. Bu analizler kapsamında değerlendirilme yapıldığında, kusurlar arasında elastisite modülünün artışına en az katkı sağlayan kusur türü olarak Stone-Wales kusur tipi göze çarpmaktadır. Simülasyon sonuçlarının grafiksel gösterimi Şekil 5.21'de gösterilmektedir.



Şekil 5.21: %2 ağırlık oranında kusurlu grafen takviyesi ile epoksinin elastisite modülünün değişimi.

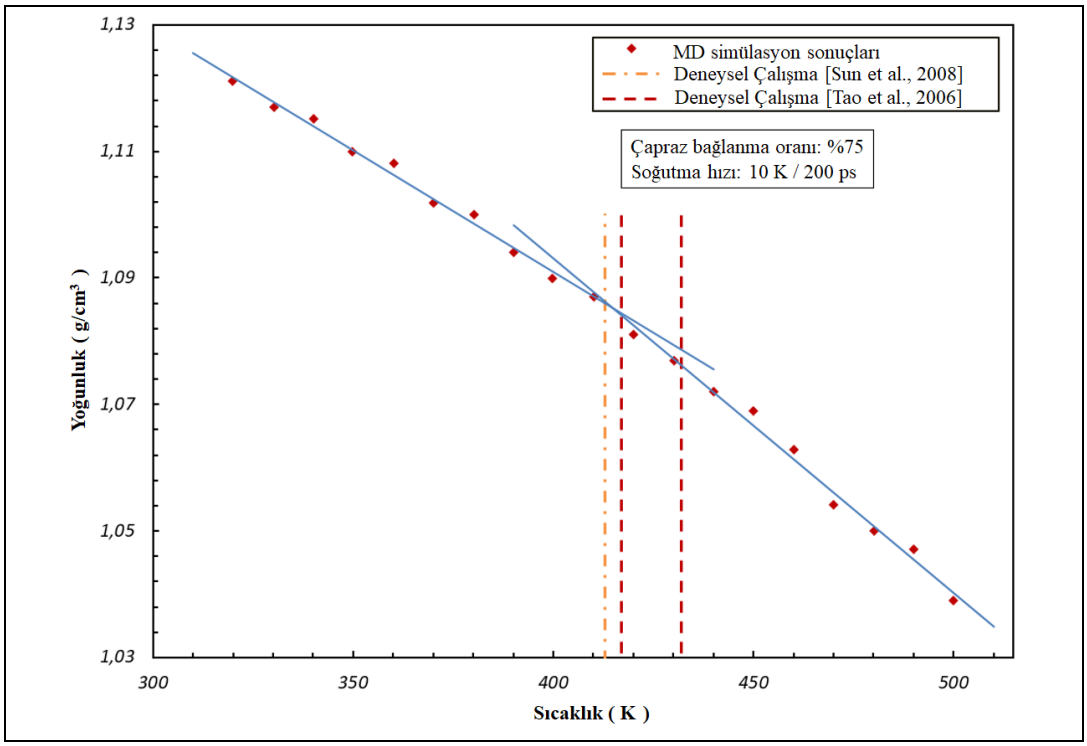
6. TERMAL ANALİZ(CAMSI GEÇİŞ SICAKLIĞI)

Camsı geçiş sıcaklığı, termoset polimerlerin durumunun sert ve kırılgandan yumuşak ve lastiksi duruma geçtiği sıcaklıktır. Bu sıcaklığının üzerine çıkıldığında termoset polimerlerin birçok fiziksel özelliği (viskozite, termâl kapasite, elastisite modülü, termâl genleşme katsayısı) hızla azalmaktadır. Bu nedenle, Tg sıcaklığı, çoğu polimer malzemenin çalışma sıcaklığını sınırlayan önemli bir faktördür. Tg'yi ölçmek için kullanılan deneysel yöntemler, termâl-mekanik analiz (TMA), diferansiyel termâl analiz (DTA) ve diferansiyel tarama kolorimetrisidir (DSC) [Hadipeykani et al., 2020]. MD simülasyonları kullanarak Tg'yi tahmin etmek için üç yaygın teorik yaklaşım kullanılmaktadır. Bu yöntemler enerji-sıcaklık yöntemi, ortalama kare yer değiştirme ve özellik-sıcaklık yöntemidir [Arab and Shokuhfar, 2013b]. Bu araştırmada özellik-sıcaklık yöntemi kullanılmış ve yoğunluğun sıcaklığa göre değişimi değerlendirilmiştir.

Tg değerinin belirlenmesi için farklı sıcaklıklarda sistemin yoğunluğunun MD simülasyonlarla hesaplanması gerekmektedir. Bu simülasyonlara başlamadan önce, simülasyon hücresi enerji minimizasyonu ve NPT istatistiksel topluluğu (250 ps için 500K ve 1 atm) ile denge durumuna getirilmektedir. Denge durumundaki hücrelerde sıcaklık belli aralıklarla azaltılarak tekrardan aynı döngüye tabi tutulmuştur. Simülasyon hücrelerinin farklı sıcaklıklarda yoğunluğunu hesaplamak için yüksek sıcaklıktan (500 K) düşük sıcaklığa (300 K) kadar soğutulmuştur. Bu işlemler NPT istatistiksel topluluğu kullanılarak atmosfer basıncı altında ve 10K/200 ps soğutma hızında gerçekleştirilmiştir. Her bir simülasyon bir önceki sıcaklıkta elde edilen son hücreyle ve kademeli bir soğutma ile gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık ve basınç, Berendsen yöntemi kullanılarak kontrol edilmiştir. Deneysel soğutma hızı ile karşılaştırıldığında 10K/200 ps yüksek bir değer olarak görünse de bu değer, MD simülasyonlarının doğasında bulunan zaman ölçeği sınırlaması nedeniyle bu simülasyonlarda kullanmak için uygundur. Simülasyon hücre yoğunlukları hesaplanırken, denge durumu etrafındaki yoğunlukların zaman ortalaması kullanılarak hesaplanmıştır [Koo et al., 2014]. Bu hesaplama kapsamında sistemin, 200 ps' lik bir zaman periyodu boyunca NPT koşullarında dengelendiğinde, önemli bir değişiklik olmaksızın kararlı kaldığı varsayılmaktadır. Elde edilen hesaplama verileri üzerinden Tg' yi belirlemek için iki farklı yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler “iki eğri uydurma yöntemi” ve “hiperbol eğri” yöntemleridir [Alzate-

Vargas et al., 2018]. Yoğunluk ve sıcaklık verilerini kullanarak Tg değerinin hesaplanmasında bu yöntemler arasında iki eğri uydurma yöntemi daha çok tercih edilmektedir. Sıcaklık-yoğunluk grafikleri incelendiğinde yoğunluk değerlerini ifade eden eğride net gradyan değişimi görülmektedir. Gradyan değişiminden önceki kısım camsı faz, sonraki kısım ise lastiksi faz olarak adlandırılmaktadır. Bu çalışmada, bu iki bölge grafik üzerinde belirlendikten sonra, iki bölgedeki yoğunluk değerlerinin interpolasyonu ile iki farklı eğri oluşturulmaktadır. Sonrasında ise bu iki eğrinin kesiştiği nokta, Tg sıcaklığı olarak tanımlanmaktadır. Bu çalışma kapsamında camsı geçiş sıcaklığının hesaplanmasında %25, %50 ve %75 çapraz bağlanma oranına sahip sade epoksi yapı hücreleri kullanılmıştır. Simülasyonlar sonucunda elde edilen değerler ve literatürdeki benzer simülasyon sonuçları [Jeyranpour et al., 2015; Schichtel and Chattopadhyay, 2020] ve deneysel sonuçlar [Sun et al., 2008; Tao et al., 2006] Tablo 6.1‘de paylaşılmıştır. Bunlara ek olarak %75 çapraz bağlanma oranına sahip epoksinin sıcaklık yoğunluk değişimi grafiği Şekil 6.1’de gösterilmektedir. Grafikte farklı eğimlere sahip iki bölge olduğu görülmektedir. Bu bölgelerden camsı geçiş sıcaklığının altında kalan bölge camsı fazı, üstünde kalan bölge ise lastiksi fazı temsil etmektedir. Ayrıca bu bölgelerde oluşturulan eğriler ve bu eğrilerin kesişme noktaları grafikte gösterilmiştir.

Simülasyonlarda kullanılan hücreler 512 DGEBA ve 256 DETDA molekülü içermektedir. Simülasyonlarda COMPASS kuvvet alanı kullanılmış ve çapraz bağlanama reaksiyonları için REACTER protokolü kullanılmıştır. Moleküler dinamik simülasyonlar sonucunda elde edilen veriler kullanılarak yapılan hesaplamalar sonrasında %25 çapraz bağlanma oranına sahip sade epoksi için Tg değeri yaklaşık 358 K olarak elde edilmiştir. Aynı şekilde %50 çapraz bağlanma oranına sahip sade epoksi için Tg değeri ise 370 K olarak hesaplanmıştır. Son olarak %75 çapraz bağlanma oranı için de Tg değeri 416 K olarak hesaplanmıştır. Schichtel ve Chattopadhyay ise DGEBF ve DETA monomerlerini kullanarak benzer çapraz bağlanma oranları için yapmış olduğu hesaplamalarda %25 çapraz bağlanma oranı için 345 K, %50 çapraz bağlanma oranı için 375 ve %75 çapraz bağlanma oranı için 408 K elde etmiştir.



Şekil 6.1: Sıcaklığa göre yoğunluğun değişimi grafiği.

Tablo 6.1: Sade epoksinin hesaplanan camsı geçiş sıcaklığı değerleri ve literatürle karşılaştırılması.

Epoksi Reçine / Sertleştirici	Çapraz Bağlanma Oranı	Camsı Geçiş Sıcaklığı (K)
Moleküler Simülasyon Sonuçları		
512/256	%25	358
	%50	370
	%75	416
Literatürdeki Simülasyon Sonuçları		
850/695 [Schichtel and Chattopadhyay, 2020]	%25	345
	%50	375
	%75	408
20/10 [Jeyranpour et al., 2015]	%25	391
	%50	438
	%75	455
Literatürdeki Deneysel Sonuçlar		
[Tao et al., 2006]	-	417-432
[Sun et al., 2008]	-	413

Benzer şekilde Jeyranpour ve arkadaşları DGEBA ve DETDA monomerlerini kullanarak yapmış oldukları simülasyonlarda %25 çapraz bağlanma oranı için 391 K, %50 çapraz bağlanma oranı için 438 K ve %75 çapraz bağlanma için 455 K değerini elde etmişlerdir. Yapılan deneysel çalışmalarda ise Tao ve arkadaşları epoksi için camsı geçiş sıcaklığını 417 K ile 432 K aralığında elde etmişlerdir. Bir başka deneysel çalışmada ise Sun ve arkadaşları epoksi için camsı geçiş sıcaklığı değerini 413 K olarak elde etmiştir.

Simülasyon sonuçları, aynı çapraz bağ oranında hesaplanmış Schichtel ve Chattopadhyay simülasyon sonuçları ile tutarlıdır. Jeyranpour ve arkadaşlarının çalışmasıyla ise farklılık göstermektedir. Bu farklılığın sebebi olarak Jeyranpour ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada simülasyon hücresi oluşturmak için az sayıda monomer kullanmış olmaları gösterilebilir. Ayrıca, yüksek çapraz bağlanma oranı için elde edilen değerin deneysel verilerle örtüştüğü görülmektedir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, çapraz bağlanma oranındaki artışın camsı geçiş sıcaklığını önemli ölçüde artırdığını göstermektedir.

7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bu doktora tez çalışmasında moleküler dinamik yöntem kullanılarak sade epoksi ve grafen takviyeli epoksinin mekanik ve termâl özellikleri belirlenmiştir. Bu amaçla öncelikli olarak MD yöntemde modelleme ve simülasyonda kullanılan değişkenlerin etkisi incelenerek ideal simülasyon hücresi için gerekli girdiler değerlendirilmiştir. Bu kapsamda simülasyon hücresi içerisinde kullanılan molekül sayısındaki değişimin, epoksinin çapraz bağlanma oranının değişiminin ve hesaplamalarda kullanılan kuvvet alanı türünün elde edilen sonuçlara etkisi değerlendirilmiştir. Simülasyon hücresinin boyutunun etkisi, altı farklı büyüklükte hücre boyutu modellenerek incelenmiştir. Her bir simülasyon hücresinin elastisite modülü ve kayma modülü hesaplanarak elde edilen sonuçların değişimi değerlendirilmiştir. Çapraz bağlanma oranındaki değişimin etkisi ise üç farklı çapraz bağlanma oranı kullanılarak incelenmiştir. Farklı çapraz bağlanma oranına sahip hücrelerin elastisite modülü, kayma modülü ve hacimsel genleşme modülü hesaplanarak elde edilen sonuçların değişimi değerlendirilmiştir. Aynı zamanda çapraz bağlanma oranının değişimi ile birlikte malzemenin termâl özelliği olan camsı geçiş sıcaklığının değişimi de hesaplanarak değerlendirmeye alınmıştır. Bu çalışma kapsamında uygulanan önemli bir detay da çapraz bağlanma reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi için REACTER protokolünün kullanılmasıdır. Bu protokol yeni bir sezgisel yöntem olup tüm bağ tiplerinin ve atomların şarj değerlerinin anlık olarak güncellenebildiği bir yöntemdir. Bu yöntem sayesinde simülasyon hücresi içerisinde oluşabilecek hatalı molekül tipleri engellenebilmektedir. Bu yöntemin detayları da bu tez çalışması kapsamında anlatılmış ve veri dosyaları tez çalışmasının ekinde paylaşılmıştır. Kuvvet alanı türü olarak ise COMPASS, DREIDING ve UNIVERSAL kuvvet alanları karşılaştırılmıştır. Farklı kuvvet alanları için elastisite modülü, kayma modülü, hacimsel genleşme modülü ve yoğunluk değerleri hesaplanmış ve değerlendirmeler bu hesaplamalar üzerinden yapılmıştır. Hesaplamalar ve değerlendirmeler sonucunda ideal koşul olarak en büyük hücre boyutu belirlenmiş, çapraz bağlanma oranı olarak %75 çapraz bağlanma oranı seçilmiş ve kuvvet alanı olarak da COMPASS kuvvet alanını kullanılması uygun görülmüştür. Daha sonra bu girdiler kullanılarak oluşturulan epoksi simülasyon hücresi içerisine kusursuz grafen eklenerek elde edilen nano kompozit malzemenin elastisite modülü hesaplanmış ve hesaplamalar dört farklı ağırlık oranında kusursuz

grafen takviyesi için tekrarlanmıştır. Sonrasında ise aynı ağırlık oranında olacak şekilde tek boşluk kusurlu, çift boşluk kusurlu ve Stone-Wales kusurlu grafenler modellenmiştir. Modellenen kusurlu grafen tipleri sade epoksi içerisine yerleştirilerek oluşturulan nano kompozit yapıların elastisite modülü değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan elastisite modülü değerleri hem sade epoksinin elastisite modülü ile hem de aynı ağırlık oranında kusursuz grafen takviye edilen epoksinin elastisite modülü değerleri ile karşılaştırılmıştır. Hesaplamalar sonucu elde edilen tüm değerler literatürde bulunan benzer simülasyon çalışmaları ve deneysel çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Yapılan hesaplama ve literatür sonuçları tablo şeklinde grafikler halinde tez çalışması içerisinde paylaşılmıştır. Bu tez çalışmasında elde edilen bütün veri ve değerlendirmeler birleştirilerek maddeler halinde aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- Yapılan hesaplamalar sonucunda simülasyon hücresinin boyutu arttıkça hesaplanan elastisite modülü değerinin azalma eğiliminde olduğu görülmüştür. Küçük sistem boyutları doğal olarak simülasyon hücresinin boyutunu sınırlamakta ve uzun ve dallanmış polimer yapılarının oluşmasını engellemektedir. Kısa molekül yapıları, dallanmanın daha az olması ve daha az hacim kaplaması nedeniyle daha büyük molekül yapılarına göre simülasyon hücresi içinde daha az boşluğa neden olmaktadır. Ayrıca, hücre boyutlarını en uzun öncü molekülün uzun ekseniyle neredeyse karşılaştırılabilir kılan küçük sistem boyutları, sistem üzerinde yanıltıcı sonuçlara yol açabilecek yapay periyodiklik meydana getirmektedir. Bu çalışmadaki sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırıldığında, en büyük simülasyon hücre boyutunun elastisite modülü ve kayma modülü değerlerinin deneysel verilere daha yakın olduğu görülmüştür. En büyük hücre boyutuna sahip simülasyon hücresi için elde edilen elastisite modülü değeri deneysel verilerden %15 daha fazla hesaplanmıştır. Kayma modülü değeri ise hücre boyutu arttıkça deneysel verilere yaklaşmıştır. En büyük hücre boyutu için kayma modülü değeri ise deneysel verilerden yaklaşık %10 daha fazla hesaplanmıştır. Bununla birlikte, simülasyon hücre boyutunun değerlendirilmesinde, her seferinde molekül sayısının iki katına çıkarılması, boyutsal farkın etkisini ortaya koymaya yardımcı olmuştur.

- Çapraz bağlanma oranının artmasıyla birlikte mekanik özelliklerin arttığı elde edilen sonuçlarda açıkça görülmektedir. Bu çalışmada, çapraz bağlanma oranı %25'ten %50'ye çıktığında elastisite modülünün %4,8, kayma modülü %7 ve hacimsel genleşme modülünün %1,3 arttığı görülmüştür. Çapraz bağ oranı %50'den %75'e çıktığında ise elastisite modülü %3,5, kayma modülü %5,6 ve hacimsel genleşme modülü %3,8 artmıştır. Simülasyon sonuçları değerlendirildiğinde aynı çapraz bağlanma oranına sahip epoksi literatürde yapılmış olan diğer MD simülasyon sonuçlarıyla tutarlı olduğu görülmektedir. Elde edilen değerler genel olarak deneysel verilere göre yüksek çıkmıştır.
- Yapılan hesaplamalarda UNIVERSAL kuvvet alanı ile elde edilen sonuçlar diğer kuvvet alanı hesaplamalarına göre yüksek çıkmıştır. Sonuçlar deneysel veriler ile karşılaştırıldığında ise deneysel verilere en yakın sonuçlar COMPASS ve DREIDING kuvvet alanıyla elde edilmiştir. Yoğunluk değeri olarak ise deneysel verilere en yakın değer COMPASS kuvvet alanı kullanılarak yapılan analizde elde edilmiştir. Literatürdeki aynı kuvvet alanları kullanılarak yapılan simülasyon çalışmasında elde edilen değerlerin, bu çalışma kapsamında hesaplanan değerlerle eş değer sonuçlar olduğu görülmektedir. Bu kapsamda incelendiğinde COMPASS kuvvet alanının hem yoğunluk değeri olarak hem de elastik katsayıların belirlenmesi açısından diğer kuvvet alanlarına göre deneysel verilere daha yakın sonuçlar verdiği görülmüştür.
- Simülasyonlar sonucunda %80 çapraz bağlanma oranına sahip sade epoksi içerisine X-Z düzlemine paralel olarak eklenen %1 ağırlık oranında elastisite modülü, grafen ile birlikte yaklaşık %6, grafen takviyesi %2 olduğunda yaklaşık %10, grafen takviyesi %4 olduğunda yaklaşık olarak %17 seviyesinde artmış ve son olarak grafen takviyesi %8 olduğunda ise yaklaşık olarak %28 seviyesinde artmıştır. Literatürdeki deneysel sonuçlarda %1 grafen takviyesi sonrası elastisite modülü %3 artarken, %2 grafen takviyesi ile birlikte %8 artış göstermiştir. Başka bir deneysel çalışmada ise ağırlıkça %1 grafen takviyesi ile birlikte elastisite modülü değeri %7 artış göstermiştir. Dolayısıyla, elde edilen simülasyon sonuçları deneysel verilerle karşılaştırıldığında benzerlik göstermiştir.

- Simülasyonlar sonucunda % 80 çapraz bağlanma oranına sahip sade epoksiye eklenen %2 ağırlık oranında kusursuz grafen ile birlikte elastisite modülü yaklaşık %10 artış göstermiştir. Aynı ağırlık oranında tek boşluk kusurlu grafen takviyesi ile sade epoksiye göre artış yaklaşık %8 seviyesinde hesaplanmıştır. Aynı ağırlık oranında çift boşluk kusurlu grafen takviyesi ile sade epoksiye göre artış yaklaşık %6 seviyesinde hesaplanmıştır. Son olarak yine aynı ağırlık oranında Stone-Wales kusurlu grafen takviyesi ile sade epoksiye göre artış yaklaşık %4 seviyesinde hesaplanmıştır. Bu simülasyonlar sonucunda grafenin kusurlu hale gelmesiyle birlikte mekanik özelliklerdeki iyileşme miktarında azalma görülmektedir. Ayrıca inceleenen kusurlar arasında elastisite modülünün artışına en az katkı sağlayan kusur türü olarak Stone-Wales kusur tipi göze çarpmaktadır.
- Epoksinin önemli bir termâl özelliği olan camsı geçiş sıcaklığının çapraz bağlanma oranının artışıyla birlikte önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Simülasyon sonuçları, literatürde benzer sayıda monomer kullanılan ve aynı çapraz bağlanma oranında yapılmış simülasyon sonuçları ile benzerlik göstermiştir. Literatürde daha az sayıda monomer kullanılarak yapılan çalışmayla ise farklılık göstermiştir. Bu farklılığın sebebi olarak araştırmacıların çalışmalarında simülasyon hücresi oluşturmak için az sayıda monomer kullanmış olmaları gösterilebilir. Ayrıca, yüksek çapraz bağlanma oranı için elde edilen değerin deneysel verilerle örtüştüğü görülmektedir.

Bu tez çalışmasında uygulanan yaklaşımlar ve işlem adımları ile yeni nesil nano kompozit malzemeler modellenerek istenen özellikleri moleküler dinamik yöntem kullanılarak belirlenebilmektedir. Aynı zamanda yapılara grafen ve benzeri malzemelerin eklenmesiyle birlikte oluşturulan yeni malzemelerin özelliklerinin tayin edilebilmesine katkı sunulmuştur. Ayrıca tez çalışmasında aşamaları anlatılan yeni sezgisel protokol ile birlikte reaksiyon etkileşimleri bilinen farklı malzemelerin reaksiyon sonrası yapıları elde edilebilir ve mekanik ve termâl özellikleri hesaplanabilir. Ayrıca bu tip yeni nesil malzemeler sentezlenmeden önce, bilgisayar ortamında tasarlanıp özelliklerinin hesaplanmasıyla, maliyet ve zamandan büyük ölçüde tasarruf edilebilir.

KAYNAKLAR

Akeptai A. R., (2014), "A methodology for predicting fracture toughness of nano-graphene reinforced polymers using molecular dynamics simulations", University of Alabama Libraries.

Akkermans R. L. C., Spenley N. A., Robertson S. H., (2013), "Monte carlo methods in materials studio", Molecular Simulation 39(14–15), 1153–1164.

Alder B. J., Wainwright T. E., (1959), "Studies in Molecular Dynamics. I. General Method", The Journal of Chemical Physics 31(2), 459–466.

Alzate-Vargas L., Fortunato M. E., Haley B., Li C., Colina C. M., Strachan A., (2018), "Uncertainties in the predictions of thermo-physical properties of thermoplastic polymers via molecular dynamics", Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering 26(6), 065007.

Andersen H. C., (1980), "Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature", The Journal of Chemical Physics 72(4), 2384–2393.

Arab B., Shokuhfar A., (2013a), "Molecular dynamics simulation of cross-linked epoxy polymers: The effect of force field on the estimation of properties", Journal of Nano- and Electronic Physics 5(1), 1–5.

Arab B., Shokuhfar A., (2013b), "Molecular dynamics simulation of cross-linked urea-formaldehyde polymers for self-healing nanocomposites: Prediction of mechanical properties and glass transition temperature", Journal of Molecular Modeling 19(11), 5053–5062.

Barton J. M., Buist G. J., Deazle A. S., Hamerton I., Howlin B. J., Jones J. R., (1994), "The application of molecular simulation to the rational design of new materials: 1. Structure and modelling studies of linear epoxy systems", Polymer 35(20), 4326–4333.

Bayly C. I., Merz K. M., Ferguson D. M., Cornell W. D., Fox T., Caldwell J. W., Kollman P. A., Cieplak P., Gould I. R., Spellmeyer D. C., (1995), "A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules", Journal of the American Chemical Society 117(19), 5179–5197.

Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., Van Gunsteren W. F., Dinola A., Haak J. R., (1984), "Molecular dynamics with coupling to an external bath", The Journal of Chemical Physics 81(8), 3684–3690.

Biovia D. S., (2017), "Materials Studio 7.0", Dassault Systèmes BIOVIA, San Diego.

Born M., Oppenheimer R., (1927), "Zur Quantentheorie der Molekeln", Annalen Der Physik 389(20), 457–484.

Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S., Geim A. K., (2009), "The electronic properties of graphene", Reviews of Modern Physics 81(1), 109–162.

Cheeseman S., Christofferson A. J., Kariuki R., Cozzolino D., Daeneke T., Crawford R. J., Truong V. K., Chapman J., Elbourne A., (2020), "Antimicrobial Metal Nanomaterials: From Passive to Stimuli-Activated Applications", Advanced Science 7(10), 1902913.

Chen J., Yan L., Song W., Xu D., (2018), "Interfacial characteristics of carbon nanotube-polymer composites: A review", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 114(August), 149–169.

Chong H. M., Hinder S. J., Taylor A. C., (2016), "Graphene nanoplatelet-modified epoxy: effect of aspect ratio and surface functionality on mechanical properties and toughening mechanisms", Journal of Materials Science 51(19), 8764–8790.

Demir B., Walsh T. R., (2016), "A robust and reproducible procedure for cross-linking thermoset polymers using molecular simulation", Soft Matter 12(8), 2453–2464.

Díaz Leines G., (2013), Path-metadynamics: A computational study of conformational transitions in proteins. University of Amsterdam.

Doherty D. C., Holmes B. N., Leung P., Ross R. B., (1998), "Polymerization molecular dynamics simulations. I. Cross-linked atomistic models for poly(methacrylate) networks", Computational and Theoretical Polymer Science 8(1), 169–178.

Duan F. L., Zhang C., Liu Q. S., (2015), "Molecular dynamics simulation of size effect on the mechanical properties of amorphous silica", Journal of Nano Research 3059–67.

Erdol M., Konukman A. E. S., Oktem A. S., (2021), "The effect of cell-size, cross-linking ratio, and force fields on the determination of properties of epoxy crosslinked by heuristic protocol", Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering 29(8), .

Fan J., Anastassiou A., Macosko C. W., Tadmor E. B., (2020), "Molecular dynamics predictions of thermomechanical properties of an epoxy thermosetting polymer", Polymer 196(April), 122477.

Farhadinia M., Arab B., Jam J. E., (2016), "Mechanical Properties of CNT-Reinforced Polymer Nano-composites: A Molecular Dynamics Study", Mechanics of Advanced Composite Structures 3(2), 113–121.

Geim A. K., (2009), "Graphene: Status and prospects", Science 324(5934), 1530–1534.

Geim A. K., Novoselov K. S., (2007), "The rise of graphene", Nature Materials 6(3), 183–191.

Gissinger J. R., Jensen B. D., Wise K. E., (2020), "REACTER: A Heuristic Method for Reactive Molecular Dynamics", Macromolecules.

Gu H., Ma C., Gu J., Guo J., Yan X., Huang J., Zhang Q., Guo Z., (2016), "An overview of multifunctional epoxy nanocomposites", Journal of Materials Chemistry C 4(25), 5890–5906.

Hadipeykani M., Aghadavoudi F., Toghraie D., (2020), "A molecular dynamics simulation of the glass transition temperature and volumetric thermal expansion coefficient of thermoset polymer based epoxy nanocomposite reinforced by CNT: A statistical study", Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications 546.

Hamerton I., Heald C. R., Howlin B. J., (1996), "Molecular modelling of the physical and mechanical properties of two polycyanurate network polymers", Journal of Materials Chemistry 6(3), 311–314.

Hoover W. G., (1985), "Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions", Phys. Rev. A 31(3), 1695–1697.

Humphrey W., Dalke A., Schulten K., (1996), "VMD: Visual molecular dynamics", Journal of Molecular Graphics 14(1), 33–38.

Javvaji B., Budarapu P. R., Sutrakar V. K., Mahapatra D. R., Paggi M., Zi G., Rabczuk T., (2016), "Mechanical properties of Graphene: Molecular dynamics simulations correlated to continuum based scaling laws", Computational Materials Science 125319–327.

Jeyranpour F., Alahyarizadeh G., Arab B., (2015), "Comparative investigation of thermal and mechanical properties of cross-linked epoxy polymers with different curing agents by molecular dynamics simulation", Journal of Molecular Graphics and Modelling 62(June 2019), 157–164.

Kallivokas S. V., Sgouros A. P., Theodorou D. N., (2019), "Molecular dynamics simulations of EPON-862/DETDA epoxy networks: structure, topology, elastic constants, and local dynamics", Soft Matter 15(4), 721–733.

King J. A., Klimek D. R., Miskioglu I., Odegard G. M., (2015), "Mechanical properties of graphene nanoplatelet/epoxy composites", Journal of Composite Materials 49(6), 659–668.

Koo B., Liu Y., Zou J., Chattopadhyay A., Dai L. L., (2014), "Study of glass transition temperature (Tg) of novel stress-sensitive composites using molecular dynamic simulation", Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering 22(6), .

Kumar A., Sundararaghavan V., Browning A. R., (2014), "Study of temperature dependence of thermal conductivity in cross-linked epoxies using molecular dynamics simulations with long range interactions", Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering 22(2), .

Kumar A., Sharma K., Dixit A. R., (2019), "A review of the mechanical and thermal properties of graphene and its hybrid polymer nanocomposites for structural applications", Journal of Materials Science 54(8), 5992–6026.

Lee C., Wei X., Kysar J. W., Hone J., (2008), "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene", Science 321(5887), 385–388.

Li C., Strachan A., (2010), "Molecular simulations of crosslinking process of thermosetting polymers", Polymer 51(25), 6058–6070.

Li C., Strachan A., (2015), "Molecular scale simulations on thermoset polymers: A review", Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 53(2), 103–122.

Li Y., Wang S., Wang Q., (2018), "Molecular Dynamics Simulations of Thermal Properties of Polymer Composites Enhanced by Cross-Linked Graphene Sheets", Acta Mechanica Solida Sinica 31(6), 673–682.

Li Y., Yang B., Yu Z., Wang S., Wang Q., (2021), "A study on effects of stone–thrower–wales defective carbon nanotubes on glass transition temperature of polymer composites using molecular dynamics simulations", Computational Materials Science 186(February 2020), 110005.

Littell J. D., Ruggeri C. R., Goldberg R. K., Roberts G. D., Arnold W. A., Binienda W. K., (2008), "Measurement of epoxy resin tension, compression, and shear stress-strain curves over a wide range of strain rates using small test specimens", Journal of Aerospace Engineering 21(3), 162–173.

Martyna G. J., Klein M. L., Tuckerman M., (1998), "Nosé–Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics", The Journal of Chemical Physics 97(4), 2635.

Mayo S. L., Olafson B. D., Goddard W. A., (1990), "DREIDING: A generic force field for molecular simulations", Journal of Physical Chemistry 94(26), 8897–8909.

Meller J., (2001), "Molecular dynamics", Encyclopedia of Life Sciences 18.

Meyer J. C., Kisielowski C., Erni R., Rossell M. D., Crommie M. F., Zettl A., (2008), "Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes", Nano Letters 8(11), 3582–3586.

Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., (2004), "Electric field in atomically thin carbon films", Science 306(5696), 666–669.

Papageorgiou D. G., Kinloch I. A., Young R. J., (2017), "Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites", Progress in Materials Science 9075–127.

Park C., Yun G. J., (2018), "Characterization of interfacial properties of graphene-reinforced polymer nanocomposites by molecular dynamics-shear deformation model", Journal of Applied Mechanics, Transactions ASME 85(9), .

Phiri J., Gane P., Maloney T. C., (2017), "General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites", Materials Science and Engineering: B 2159–28.

Plimpton S., (1995), "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics", Journal of Computational Physics 117(1), 1–19.

Possart G., Presser M., Passlack S., Geiß P. L., Kopnarski M., Brodyanski A., Steinmann P., (2009), "Micro-macro characterisation of DGEBA-based epoxies as a preliminary to polymer interphase modelling", International Journal of Adhesion and Adhesives 29(5), 478–487.

Rahimian-Koloor S. M., Moshrefzadeh-Sani H., Hashemianzadeh S. M., Shokrieh M. M., (2018), "The effective stiffness of an embedded graphene in a polymeric matrix", Current Applied Physics 18(5), 559–566.

Rahman A., (1964), "Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon", Phys. Rev. 136(2A), A405--A411.

Rahman R., Haque A., (2013), "Molecular modeling of crosslinked graphene-epoxy nanocomposites for characterization of elastic constants and interfacial properties.", Composites Part B: Engineering 54(1), 353–364.

Rappé A. K., Casewit C. J., Colwell K. S., Goddard III W. A., Skiff W. M., (1992), "UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations", Journal of the American Chemical Society 114(25), 10024–10035.

Rissanou A. N., Bačová P., Harmandaris V., (2019), "Investigation of the properties of nanographene in polymer nanocomposites through molecular simulations: dynamics and anisotropic Brownian motion", Physical Chemistry Chemical Physics 21(43), 23843–23854.

Schichtel J. J., Chattopadhyay A., (2020), "Modeling thermoset polymers using an improved molecular dynamics crosslinking methodology", Computational Materials Science 174(December 2019), 109469.

Sharma S., Kumar P., Chandra R., (2019), "Applications of BIOVIA Materials Studio, LAMMPS, and GROMACS in Various Fields of Science and Engineering", Molecular Dynamics Simulation of Nanocomposites Using BIOVIA Materials Studio, Lammps and Gromacs 329–341.

Shen L., Wang L., Liu T., He C., (2006), "Nanoindentation and morphological studies of epoxy nanocomposites", Macromolecular Materials and Engineering 291(11), 1358–1366.

Shenogina N. B., Tsige M., Patnaik S. S., Mukhopadhyay S. M., (2012), "Molecular modeling approach to prediction of thermo-mechanical behavior of thermoset polymer networks", Macromolecules 45(12), 5307–5315.

Shiu S. C., Tsai J. L., (2014), "Characterizing thermal and mechanical properties of graphene/epoxy nanocomposites", Composites Part B: Engineering 56691–697.

Singh N. P., Gupta V. K., Singh A. P., (2019), "Graphene and carbon nanotube reinforced epoxy nanocomposites: A review", Polymer 180(May), 121724.

Stankovich S., Dikin D. A., Dommett G. H. B., Kohlhaas K. M., Zimney E. J., Stach E. A., Piner R. D., Nguyen S. T., Ruoff R. S., (2006), "Graphene-based composite materials", Nature 2006 442:7100 442(7100), 282–286.

Stoller M. D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R. S., (2008), "Graphene-Based Ultracapacitors", Nano Letters 8(10), 3498–3502.

Sun H., (1998), "Compass: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications - Overview with details on alkane and benzene compounds", Journal of Physical Chemistry B 102(38), 7338–7364.

Sun L., Warren G. L., O'Reilly J. Y., Everett W. N., Lee S. M., Davis D., Lagoudas D., Sue H. J.,, (2008), "Mechanical properties of surface-functionalized SWCNT/epoxy composites", Carbon 46(2), 320–328.

Sun Y., Chen L., Cui L., Zhang Y., Du X. (2018), "Molecular dynamics simulation of cross-linked epoxy resin and its interaction energy with graphene under two typical force fields", Computational Materials Science 143240–247.

Swope W. C., Andersen H. C., Berens P. H., Wilson K. R., (1998), "A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters", The Journal of Chemical Physics 76(1), 637.

Tack J., (2006), Thermodynamıc And Mechanıcal Propertıes Of Epon 862 Wıth Curıng Agent Detda By Molecular Sımulatıon A Thesis Jeremy Lee Tack Submitted To The Office Of Graduate Studies Of Texas A & M University Master Of Scıence December 2006 Major Subject : Chemical Eng.

Tack J. L., Ford D. M., (2008), "Thermodynamic and mechanical properties of epoxy resin DGEBF crosslinked with DETDA by molecular dynamics", Journal of Molecular Graphics and Modelling 26(8), 1269–1275.

Tang L. C., Wan Y. J., Yan D., Pei Y. B., Zhao L., Li Y. B., Wu L. Bin, Jiang J. X., Lai G. Q., (2013), "The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites", Carbon 6016–27.

Tao K., Yang S., Grunlan J. C., Kim Y. S., Dang B., Deng Y., Thomas R. L., Wilson B. L., Wei X., (2006), "Effects of carbon nanotube fillers on the curing processes of epoxy resin-based composites", Journal of Applied Polymer Science 102(6), 5248–5254.

Theodorou D. N., Suter U. W., (1986), "Atomistic modeling of mechanical properties of polymeric glasses", Macromolecules, 19(1), 139–154.

Varshney V., Patnaik S. S., Roy A. K., Farmer B. L., (2008), "A molecular dynamics study of epoxy-based networks: Cross-linking procedure and prediction of molecular and material properties", Macromolecules 41(18), 6837–6842.

Vashisth A., Ashraf C., Zhang W., Bakis C. E., Van Duin A. C. T., (2018), "Accelerated ReaxFF Simulations for Describing the Reactive Cross-Linking of Polymers", Journal of Physical Chemistry A 122(32), 6633–6642.

Verlet L., (1967), "Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules", Phys. Rev. 159(1), 98–103.

Walicki S. K., Enoki T., Rao C. N. R., (2011), "Graphene and its fascinating attributes", World Scientific Publishing Co.

Wan Y. J., Tang L. C., Yan D., Zhao L., Li Y. B., Wu L. Bin, Jiang J. X., Lai G. Q., (2013), "Improved dispersion and interface in the graphene/epoxy composites via a facile surfactant-assisted process", Composites Science and Technology 8260–68.

Wang J., Song F., Ding Y., Shao M., (2020), "The incorporation of graphene to enhance mechanical properties of polypropylene self-reinforced polymer composites", Materials & Design 195109073.

Wang T. Y., Tseng P. Y., Tsai J. L., (2019), "Characterization of Young’s modulus and thermal conductivity of graphene/epoxy nanocomposites", Journal of Composite Materials 53(6), 835–847.

William L. Jorgensen, David S. Maxwell and, Tirado-Rives J., (1996), "Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids", Journal of the American Chemical Society 118(45), 11225–11236.

Wu C., Xu W., (2006), "Atomistic molecular modelling of crosslinked epoxy resin", Polymer 47(16), 6004–6009.

Wu C., Xu W., (2007), "Atomistic simulation study of absorbed water influence on structure and properties of crosslinked epoxy resin", Polymer 48(18), 5440–5448.

Xiao Huang, Xiaoying Qi, Freddy Boey, Hua Zhang., (2012), "Graphene -based composites", Chemical Society Reviews 41(2), 666–686.

Xu T., Sun L., (2018), "Structural defects in graphene", Defects in Advanced Electronic Materials and Novel Low Dimensional Structures 5(1), 137–160.

Yadav A., Kumar A., Singh P. K., Sharma K., (2018), "Glass transition temperature of functionalized graphene epoxy composites using molecular dynamics simulation", Integrated Ferroelectrics 186(1), 106–114.

ÖZGEÇMİŞ

2007 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'nü 2011 yılında başarıyla tamamlamıştır. Akabinde 2012 yılında yüksek lisans öğrenimine Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Makine Mühendisliği Bölümü'nde başlamış ve 2014 yılında başarıyla mezun olmuştur . Yüksek lisans öğrenimi sırasında aynı zamanda İzmit Makina ve Akım Metal firmalarında Ar-Ge mühendisi olarak çalışmıştır. Ayrıca bir süreliğine Sabancı Üniversitesi Üretim Araştırma Laboratuvarı'nda Laboratuvar Sorumlusu olarak çalışmıştır. Doktora eğitimine 2015 yılında yeni adıyla Gebze Teknik Üniversitesinde başlamıştır. Aynı yıl içerisinde TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde araştırmacı olarak işe başlamış olup, uzman araştırmacı olarak görevine devam etmektedir.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Yayınlananlar

Erdol M., Konukman A. E. S., Oktem A. S. (2021), "The effect of cell-size, cross-linking ratio, and force fields on the determination of properties of epoxy crosslinked by heuristic protocol", Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering 29(8).

Gönderilenler

Erdol M., Konukman A. E. S., Oktem A. S. (2021), “The effect of oriented graphene reinforcement in different weight ratios on the mechanical properties of epoxy crosslinked by heuristic protocol”, Computational Materials Science.

Ek B: Reaksiyon Öncesi ve Sonrası Veri Şablonu Örnekleri

Tablo B1.1: Reaksiyon öncesi ve sonrası veri şablonları.

Reaksiyon Öncesi	Reaksiyon Sonrası
40 atoms	40 atoms
40 bonds	40 bonds
71 angles	71 angles
88 dihedrals	94 dihedrals
39 impropers	39 impropers
Types	Types
1 2	1 2
2 3	2 3
3 4	3 4
4 5	4 5
5 6	5 6
6 5	6 5
7 4	7 4
8 7	8 7
9 7	9 7
10 7	10 7
11 7	11 7
12 7	12 7
13 8	13 8
14 2	14 2
15 2	15 2
16 2	16 2
17 2	17 2
18 2	18 2
19 7	19 7
20 2	20 2
21 8	21 8
22 3	22 3
23 7	23 7
24 7	24 7
25 3	25 3
26 3	26 3
27 7	27 7
28 7	28 7
29 7	29 7
30 7	30 7
31 7	31 7
32 3	32 3
33 7	33 7
34 7	34 7
35 7	35 7
36 7	36 7
37 7	37 7
38 7	38 7
39 7	39 7
40 7	40 7

Tablo B1.1: Devam.

Charges				Charges			
1	0			1	0		
2	0			2	0		
3	0			3	0		
4	0			4	0		
5	0			5	0		
6	0			6	0		
7	0.1			7	0.1		
8	0			8	0		
9	0			9	0		
10	0			10	0		
11	0			11	0		
12	0			12	0		
13	-0.025			13	-0.025		
14	0			14	0		
15	0			15	0		
16	0			16	0		
17	0			17	0		
18	0			18	0		
19	0			19	0		
20	0			20	0		
21	-0.025			21	-0.025		
22	0			22	0		
23	0			23	0		
24	0			24	0		
25	0			25	0		
26	0			26	0		
27	0			27	0		
28	0			28	0		
29	0			29	0		
30	0			30	0		
31	0			31	0		
32	0			32	0		
33	0			33	0		
34	0			34	0		
35	0			35	0		
36	0			36	0		
37	0			37	0		
38	0			38	0		
39	0			39	0		
40	0			40	0		
Coords				Coords			
1	18.49665	-6.49501	2.67250	1	18.49665	-6.49501	2.67250
2	28.38886	-5.62280	0.96524	2	28.38886	-5.62280	0.96524
3	19.42497	-7.68066	2.56019	3	19.42497	-7.68066	2.56019
4	20.71732	-7.27039	1.89401	4	20.71732	-7.27039	1.89401
5	21.65258	-8.49316	1.83698	5	21.65258	-8.49316	1.83698
6	23.17298	-8.25994	1.82129	6	23.17298	-8.25994	1.82129
7	22.46223	-8.72873	3.08016	7	22.46223	-8.72873	3.08016
8	21.21258	-6.43872	2.49663	8	21.21258	-6.43872	2.49663
9	20.50219	-6.90038	0.83734	9	20.50219	-6.90038	0.83734
10	21.31156	-9.44418	1.30928	10	21.31156	-9.44418	1.30928
11	23.61369	-7.24085	2.08679	11	23.61369	-7.24085	2.08679
12	23.88971	-9.10513	1.55260	12	23.88971	-9.10513	1.55260
13	31.19277	-5.69451	-0.15353	13	31.19277	-5.69451	-0.15353

Tablo B1.1: Devam.

14	30.38122	-6.96740	-0.14523
15	28.95002	-6.95687	0.42515
16	30.98876	-8.26690	-0.70156
17	28.10483	-8.25491	0.39335
18	30.16411	-9.56400	-0.69324
19	32.05096	-8.26927	-1.11560
20	28.71807	-9.55190	-0.16887
21	26.67986	-8.28880	0.89729
22	26.86364	-5.56607	1.15708
23	28.89012	-5.39435	1.96343
24	28.68024	-4.80955	0.22134
25	30.77445	-10.86592	-1.24240
26	27.90243	-10.85744	-0.14462
27	26.11162	-9.24453	0.87535
28	26.19372	-7.37410	1.27901
29	26.55262	-6.31421	1.95863
30	26.34512	-5.80988	0.17110
31	26.56576	-4.51930	1.49589
32	32.14369	-10.54813	-1.87113
33	30.90898	-11.61167	-0.39077
34	30.08240	-11.30988	-2.03209
35	27.23430	-10.90410	-1.06723
36	27.25607	-10.88253	0.79427
37	28.61297	-11.74915	-0.14393
38	32.00626	-9.79971	-2.71996
39	32.60811	-11.50616	-2.27865
40	32.82868	-10.09923	-1.07808

Bonds

1	6	1	3
2	14	15	2
3	15	2	22
4	4	2	24
5	4	2	23
6	7	3	4
7	9	4	9
8	8	4	5
9	9	4	8
10	8	6	5
11	11	5	10
12	10	7	5
13	9	6	12
14	9	6	11
15	7	7	6
16	13	14	13
17	3	14	15
18	3	14	16
19	3	15	17
20	3	16	18
21	5	16	19
22	3	17	20
23	13	17	21
24	3	18	20
25	14	18	25
26	14	20	26
27	12	28	21
28	12	27	21

14	30.38122	-6.96740	-0.14523
15	28.95002	-6.95687	0.42515
16	30.98876	-8.26690	-0.70156
17	28.10483	-8.25491	0.39335
18	30.16411	-9.56400	-0.69324
19	32.05096	-8.26927	-1.11560
20	28.71807	-9.55190	-0.16887
21	26.67986	-8.28880	0.89729
22	26.86364	-5.56607	1.15708
23	28.89012	-5.39435	1.96343
24	28.68024	-4.80955	0.22134
25	30.77445	-10.86592	-1.24240
26	27.90243	-10.85744	-0.14462
27	22.64922	-9.60324	3.73771
28	26.19372	-7.37410	1.27901
29	26.55262	-6.31421	1.95863
30	26.34512	-5.80988	0.17110
31	26.56576	-4.51930	1.49589
32	32.14369	-10.54813	-1.87113
33	30.90898	-11.61167	-0.39077
34	30.08240	-11.30988	-2.03209
35	27.23430	-10.90410	-1.06723
36	27.25607	-10.88253	0.79427
37	28.61297	-11.74915	-0.14393
38	32.00626	-9.79971	-2.71996
39	32.60811	-11.50616	-2.27865
40	32.82868	-10.09923	-1.07808

Bonds

1	6	1	3
2	14	15	2
3	15	2	22
4	4	2	24
5	4	2	23
6	7	3	4
7	9	4	9
8	8	4	5
9	9	4	8
10	8	6	5
11	11	5	10
12	10	7	5
13	9	6	12
14	9	6	11
15	16	6	21
16	17	7	27
17	13	14	13
18	3	14	15
19	3	14	16
20	3	15	17
21	3	16	18
22	5	16	19
23	3	17	20
24	13	17	21
25	3	18	20
26	14	18	25
27	14	20	26
28	12	28	21

Tablo B1.1: Devam.

29	4	22	30
30	4	22	31
31	4	22	29
32	4	25	33
33	15	25	32
34	4	25	34
35	4	26	35
36	4	26	37
37	4	26	36
38	4	32	38
39	4	32	39
40	4	32	40

Angles

1	24	15	2	22
2	26	15	2	24
3	26	15	2	23
4	25	22	2	24
5	25	22	2	23
6	7	24	2	23
7	10	1	3	4
8	12	3	4	9
9	11	3	4	5
10	12	3	4	8
11	13	5	4	9
12	14	9	4	8
13	13	5	4	8
14	15	4	5	6
15	17	4	5	10
16	16	7	5	4
17	17	6	5	10
18	16	7	5	6
19	18	7	5	10
20	13	5	6	12
21	13	5	6	11
22	11	7	6	5
23	14	12	6	11
24	12	7	6	12
25	12	7	6	11
26	19	6	7	5
27	22	15	14	13
28	22	16	14	13
29	5	15	14	16
30	5	14	15	17
31	23	14	15	2
32	23	17	15	2
33	5	14	16	18
34	8	14	16	19
35	8	18	16	19
36	5	15	17	20
37	22	15	17	21
38	22	20	17	21
39	5	16	18	20
40	23	16	18	25
41	23	20	18	25
42	5	17	20	18

29	4	22	30
30	4	22	31
31	4	22	29
32	4	25	33
33	15	25	32
34	4	25	34
35	4	26	35
36	4	26	37
37	4	26	36
38	4	32	38
39	4	32	39
40	4	32	40

Angles

1	24	15	2	22
2	26	15	2	24
3	26	15	2	23
4	25	22	2	24
5	25	22	2	23
6	7	24	2	23
7	10	1	3	4
8	12	3	4	9
9	11	3	4	5
10	12	3	4	8
11	13	5	4	9
12	14	9	4	8
13	13	5	4	8
14	15	4	5	6
15	17	4	5	10
16	16	7	5	4
17	17	6	5	10
18	16	7	5	6
19	18	7	5	10
20	13	5	6	12
21	13	5	6	11
22	27	5	6	21
23	14	12	6	11
24	28	12	6	21
25	28	11	6	21
26	29	5	7	27
27	22	15	14	13
28	22	16	14	13
29	5	15	14	16
30	5	14	15	17
31	23	14	15	2
32	23	17	15	2
33	5	14	16	18
34	8	14	16	19
35	8	18	16	19
36	5	15	17	20
37	22	15	17	21
38	22	20	17	21
39	5	16	18	20
40	23	16	18	25
41	23	20	18	25
42	5	17	20	18

Tablo B1.1: Devam.

43	23	17	20	26		43	23	17	20	26	
44	23	18	20	26		44	23	18	20	26	
45	20	17	21	28		45	20	17	21	28	
46	20	17	21	27		46	30	17	21	6	
47	21	28	21	27		47	31	6	21	28	
48	25	2	22	30		48	25	2	22	30	
49	25	2	22	31		49	25	2	22	31	
50	25	2	22	29		50	25	2	22	29	
51	7	30	22	31		51	7	30	22	31	
52	7	30	22	29		52	7	30	22	29	
53	7	31	22	29		53	7	31	22	29	
54	26	18	25	33		54	26	18	25	33	
55	24	18	25	32		55	24	18	25	32	
56	26	18	25	34		56	26	18	25	34	
57	25	32	25	33		57	25	32	25	33	
58	7	33	25	34		58	7	33	25	34	
59	25	32	25	34		59	25	32	25	34	
60	26	20	26	35		60	26	20	26	35	
61	26	20	26	37		61	26	20	26	37	
62	26	20	26	36		62	26	20	26	36	
63	7	35	26	37		63	7	35	26	37	
64	7	35	26	36		64	7	35	26	36	
65	7	37	26	36		65	7	37	26	36	
66	25	25	32	38		66	25	25	32	38	
67	25	25	32	39		67	25	25	32	39	
68	25	25	32	40		68	25	25	32	40	
69	7	38	32	39		69	7	38	32	39	
70	7	38	32	40		70	7	38	32	40	
71	7	39	32	40		71	7	39	32	40	
Dihedrals						Dihedrals					
1	29	14	15	2	22	1	29	14	15	2	22
2	29	17	15	2	22	2	29	17	15	2	22
3	30	14	15	2	24	3	30	14	15	2	24
4	30	17	15	2	24	4	30	17	15	2	24
5	30	14	15	2	23	5	30	14	15	2	23
6	30	17	15	2	23	6	30	17	15	2	23
7	32	15	2	22	30	7	32	15	2	22	30
8	32	15	2	22	31	8	32	15	2	22	31
9	32	15	2	22	29	9	32	15	2	22	29
10	33	24	2	22	30	10	33	24	2	22	30
11	33	24	2	22	31	11	33	24	2	22	31
12	33	24	2	22	29	12	33	24	2	22	29
13	33	23	2	22	30	13	33	23	2	22	30
14	33	23	2	22	31	14	33	23	2	22	31
15	33	23	2	22	29	15	33	23	2	22	29
16	14	1	3	4	9	16	14	1	3	4	9
17	13	1	3	4	5	17	13	1	3	4	5
18	14	1	3	4	8	18	14	1	3	4	8
19	15	3	4	5	6	19	15	3	4	5	6
20	17	3	4	5	10	20	17	3	4	5	10
21	16	3	4	5	7	21	16	3	4	5	7
22	18	9	4	5	6	22	18	9	4	5	6
23	20	9	4	5	10	23	20	9	4	5	10
24	19	9	4	5	7	24	19	9	4	5	7
25	18	8	4	5	6	25	18	8	4	5	6
26	20	8	4	5	10	26	20	8	4	5	10

Tablo B1.1: Devam.

27	19	8	4	5	7	27	19	8	4	5	7
28	18	12	6	5	4	28	18	12	6	5	4
29	18	11	6	5	4	29	18	11	6	5	4
30	15	7	6	5	4	30	35	21	6	5	4
31	20	12	6	5	10	31	20	12	6	5	10
32	20	11	6	5	10	32	20	11	6	5	10
33	17	7	6	5	10	33	37	21	6	5	10
34	19	12	6	5	7	34	19	12	6	5	7
35	19	11	6	5	7	35	19	11	6	5	7
36	21	6	7	5	4	36	36	21	6	5	7
37	22	6	7	5	10	37	38	27	7	5	4
38	23	5	7	6	12	38	38	27	7	5	6
39	23	5	7	6	11	39	39	27	7	5	10
40	26	17	15	14	13	40	40	5	6	21	17
41	27	2	15	14	13	41	41	5	6	21	28
42	7	16	14	15	17	42	42	12	6	21	17
43	25	16	14	15	2	43	43	12	6	21	28
44	26	18	16	14	13	44	42	11	6	21	17
45	28	19	16	14	13	45	43	11	6	21	28
46	7	15	14	16	18	46	26	17	15	14	13
47	8	15	14	16	19	47	27	2	15	14	13
48	7	14	15	17	20	48	7	16	14	15	17
49	26	14	15	17	21	49	25	16	14	15	2
50	25	20	17	15	2	50	26	18	16	14	13
51	27	2	15	17	21	51	28	19	16	14	13
52	7	14	16	18	20	52	7	15	14	16	18
53	25	14	16	18	25	53	8	15	14	16	19
54	8	20	18	16	19	54	7	14	15	17	20
55	31	25	18	16	19	55	26	14	15	17	21
56	7	15	17	20	18	56	25	20	17	15	2
57	25	15	17	20	26	57	27	2	15	17	21
58	26	18	20	17	21	58	7	14	16	18	20
59	27	26	20	17	21	59	25	14	16	18	25
60	24	15	17	21	28	60	8	20	18	16	19
61	24	15	17	21	27	61	31	25	18	16	19
62	24	20	17	21	28	62	7	15	17	20	18
63	24	20	17	21	27	63	25	15	17	20	26
64	7	16	18	20	17	64	26	18	20	17	21
65	25	16	18	20	26	65	27	26	20	17	21
66	25	17	20	18	25	66	24	15	17	21	28
67	34	25	18	20	26	67	44	15	17	21	6
68	30	16	18	25	33	68	24	20	17	21	28
69	29	16	18	25	32	69	44	20	17	21	6
70	30	16	18	25	34	70	7	16	18	20	17
71	30	20	18	25	33	71	25	16	18	20	26
72	29	20	18	25	32	72	25	17	20	18	25
73	30	20	18	25	34	73	34	25	18	20	26
74	30	17	20	26	35	74	30	16	18	25	33
75	30	17	20	26	37	75	29	16	18	25	32
76	30	17	20	26	36	76	30	16	18	25	34
77	30	18	20	26	35	77	30	20	18	25	33
78	30	18	20	26	37	78	29	20	18	25	32
79	30	18	20	26	36	79	30	20	18	25	34
80	32	18	25	32	38	80	30	17	20	26	35
81	32	18	25	32	39	81	30	17	20	26	37
82	32	18	25	32	40	82	30	17	20	26	36
83	33	33	25	32	38	83	30	18	20	26	35
84	33	33	25	32	39	84	30	18	20	26	37

Tablo B1.1: Devam.

85	33	33	25	32	40
86	33	34	25	32	38
87	33	34	25	32	39
88	33	34	25	32	40
Impropers					
1	5	15	14	16	13
2	6	14	15	17	2
3	2	14	16	18	19
4	5	15	17	20	21
5	6	16	18	20	25
6	6	17	20	18	26
7	4	17	21	28	27
8	7	15	2	22	24
9	7	15	2	22	23
10	7	15	2	24	23
11	7	22	2	24	23
12	7	3	4	5	9
13	7	3	4	9	8
14	7	3	4	5	8
15	7	5	4	9	8
16	7	4	5	6	10
17	7	7	5	6	4
18	7	7	5	4	10
19	7	7	5	6	10
20	7	5	6	12	11
21	7	7	6	5	12
22	7	7	6	5	11
23	7	7	6	11	12
24	7	2	22	30	31
25	7	2	22	30	29
26	7	2	22	31	29
27	7	30	22	31	29
28	7	18	25	32	33
29	7	18	25	33	34
30	7	18	25	32	34
31	7	32	25	33	34
32	7	20	26	35	37
33	7	20	26	35	36
34	7	20	26	37	36
35	7	35	26	37	36
36	7	25	32	38	39
37	7	25	32	38	40
38	7	25	32	39	40
39	7	38	32	39	40

85	30	18	20	26	36
86	32	18	25	32	38
87	32	18	25	32	39
88	32	18	25	32	40
89	33	33	25	32	38
90	33	33	25	32	39
91	33	33	25	32	40
92	33	34	25	32	38
93	33	34	25	32	39
94	33	34	25	32	40
Impropers					
1	5	15	14	16	13
2	6	14	15	17	2
3	2	14	16	18	19
4	5	15	17	20	21
5	6	16	18	20	25
6	6	17	20	18	26
7	7	17	21	6	28
8	7	15	2	22	24
9	7	15	2	22	23
10	7	15	2	24	23
11	7	22	2	24	23
12	7	3	4	5	9
13	7	3	4	9	8
14	7	3	4	5	8
15	7	5	4	9	8
16	7	4	5	6	10
17	7	7	5	6	4
18	7	7	5	4	10
19	7	7	5	6	10
20	7	5	6	12	11
21	7	5	6	12	21
22	7	5	6	11	21
23	7	12	6	11	21
24	7	2	22	30	31
25	7	2	22	30	29
26	7	2	22	31	29
27	7	30	22	31	29
28	7	18	25	32	33
29	7	18	25	33	34
30	7	18	25	32	34
31	7	32	25	33	34
32	7	20	26	35	37
33	7	20	26	35	36
34	7	20	26	37	36
35	7	35	26	37	36
36	7	25	32	38	39
37	7	25	32	38	40
38	7	25	32	39	40
39	7	38	32	39	40

Ek C: Reaksiyon Harita Şablonu Örneği

Tablo C1.1: Reaksiyon haritalama şablonu.

2 edgeIDs
40 equivalences

BondingIDs

6
21

EdgeIDs

1
13

Equivalences

1	1
2	2
3	3
4	4
5	5
6	6
7	7
8	8
9	9
10	10
11	11
12	12
13	13
14	14
15	15
16	16
17	17
18	18
19	19
20	20
21	21
22	22
23	23
24	24
25	25
26	26
27	27
28	28
29	29
30	30
31	31
32	32
33	33
34	34
35	35
36	36
37	37
38	38
39	39
40	40

Ek D: Çapraz Bağ Reaksiyonlarını Gerçekleştiren LAMMPS Kod Örneği

Tablo D1.1: Reaksiyon LAMMPS kodu.

```
Reaksiyon Kodu

include 2-bilgiler/sistem.in.init

read_data 4-reax_run/run_512_npt.data

velocity all create 300.0 4928459 dist gaussian

molecule mol1 3-reax/merd1_stp1_pre.data_template
molecule mol2 3-reax/merd1_stp2_post.data_template
molecule mol3 3-reax/merd2_stp1_pre.data_template
molecule mol4 3-reax/merd2_stp2_post.data_template
molecule mol5 3-reax/merd3_stp1_pre.data_template
molecule mol6 3-reax/merd3_stp2_post.data_template


thermo 500

dump 1 all atom 250 dynamics.lammpstrj

fix rxns all bond/react stabilization yes statted_grp 0.03  &
  react merd1_stp1 all 1 0.0 7.5 mol1 mol2 3-reax/merd1_stp1.map &
  react merd2_stp1 all 1 0.0 7.5 mol3 mol4 3-reax/merd2_stp1.map &
  react merd3_stp1 all 1 0.0 7.5 mol5 mol6 3-reax/merd3_stp1.map

fix 1 statted_grp_REACT nvt temp 300 300 1

fix 4 bond_react_MASTER_group temp/rescale 1 300 300 1 1

thermo_style custom step temp f_rxns[1] f_rxns[2] f_rxns[3]

timestep 0.005

run 25000

write_data 4-reax_run/run_512_me.data nofix
```