

**ALTIN VE ALİMİNYUMUN BAZI TERMOELASTİK
ÖZELLİKLERİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON
TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ**

Nesrin UĞURLUOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2006

ANKARA

Nesrin Uğurluoğlu tarafından hazırlanan ALTIN VE ALİMİNYUMUN BAZI TERMOELASTİK ÖZELLİKLERİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd.Dç.Dr.Yasemin Çiftçi
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek lisans/Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof.Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

Üye : Prof. Dr. Bora ALKAN

Üye : Yrd.Dç.Dr. Yasemin ÇİFTÇİ

Üye : Doç.Dr. Mehmet ÇİVİ

Üye : Doç.Dr. Mehmet KASAP

Tarih : 22/06/2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Nesrin UĞURLUOĞLU

**ALTIN VE ALİMİNYUMUN BAZI
TERMOELASTİK ÖZELLİKLERİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK
SİMÜLASYON TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Nesrin UĞURLUOĞLU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Haziran 2006

ÖZET

Bu çalışmada EAM kullanılarak Al ve Au'nun faz diyagramları Moleküler Dinamik Yöntemle incelenmiş, ayrıca termodinamik parametrelerin sıcaklık ve basınçla olan değişimleri klasik termodinamik yaklaşımlar yolu ile hesaplanmıştır.

P-T grafikleri, lineer genleşme sabiti, öz ısı, radyal dağılım fonksiyonları, ikinci dereceden elastik sabitleri ve bulk modülünün sıcaklık ve basınçla değişimleri hesaplanmıştır. İncelenen metallerdeki camı yapıların oluşumu ve kristalizasyon sıcaklığı elde edilmiştir.

Bilim Kod : 404.05.01
Anahtar Kelimeler : Moleküler Dinamik Simülasyon, EAM, termoelastik özellikler, Au, Al, metalik cam
Sayfa Adedi : 78
Tez Yöneticisi : Yrd.Doç.Dr. Yasemin ÇİFTÇİ

**THE INVESTIGATIONS OF SOME THERMOELASTIC
PROPERTIES OF GOLD AND ALUMINIUM BY USING
MOLECULAR DYNAMICAL SIMULATIONS METHOD**

(M.Sc. Thesis)

Nesrin UĞURLUOĞLU

**GAZİ UNIVERSITY
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

July 2006

ABSTRACT

In this study, Molecular Dynamics Simulations are performed by using EAM (embedded atom method) for Al and Au. The phase diagrams for Al and Au are examined, and also the changing of thermodynamics parameters with the temperature and pressure are calculated by using classical thermodynamical approximations.

Specifically P-T graphs, the variations of thermal coefficients, specific heat, radial distribution functions, second order elastic constants and bulk modulus with temperature and pressure are calculated. The glass formation for these metals are also investigated.

Science Code	: 404.05.01
Key Words	: Molecular Dynamics Simulations, EAM, thermoelastik properties, Au, Al, metallic glass
Page Number	: 78
Adviser	: Yrd.Doç.Dr. Yasemin ÇİFTÇİ

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında bana yol gösteren ve hiçbir konuda yardımını esirgemeyen, saygıdeğer danışman hocam Yrd.Doç.Dr.Yasemin ÇİFTÇİ'ye teşekkürlerimi sunarım. Kullandığımız program kodu ve değerli yardımlarından dolayı Prof.Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU'na ve Fırat Üniversitesi'nden Doç.Dr.Soner ÖZGEN'e de teşekkür ederim. Ayrıca, çalışmam esnasında manevi desteğinden ötürü eşim Mehmet B. UĞURLUOĞLU'na teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. MD HESAPLAMA YÖNTEMİ.....	5
2.1. Simülasyon Planlanması ve Hazırlığı.....	7
2.2. Termodinamik Özellikler.....	9
2.3. Serbest Enerji ve Faz Diyagramları.....	12
2.3.1. Gibbs serbest enerjisi.....	13
2.3.2. Helmholtz serbest enerjisi.....	15
2.3.3. Termodinamik faz diyagramları.....	16
2.3.4. Tek bileşenli sistemler.....	16
2.4. Moleküler Dinamik Simülasyon Hazırlık Aşaması.....	19
2.4.1. Sistemin dengeleme aşama.....	21
2.4.2. Termodinamik analizler	22
2.4.3. Radyal dağılım fonksiyonları	23
3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	24

Sayfa

3.1. Au ve Al Metallerinin İncelenmesi.....	24
3.1.1. Potansiyel enerji fonksiyonu.....	25
3.2. Al ve Au Atomlarının Termodinamik Özelliklerinin Sıcaklıkla Değişimi.....	28
3.3. Al ve Au Atomlarının Termodinamik Özelliklerinin Basınçla Değişimi.....	41
3.4. Al ve Au Atomları İçin Erime Sıcaklığının Basınçla Değişimi.....	46
3.5. Al ve Au Atomlarının Faz Yapılarının Belirlenmesi.....	52
3.6. Molar Hacmin Basınçla Değişimi.....	58
3.7. Al ve Au Atomları İçin Farklı Hızlarda Isıtma ve Soğutmalar.....	60
4. SONUÇLAR.....	72
KAYNAKLAR.....	74
ÖZGEÇMİŞ.....	77

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Al ve Au için deneysel veriler.....	27
Çizelge 3.2. Al ve Au için potansiyel parametreler.....	27
Çizelge 3.3. Al için T=300K sıcaklıkta basınca bağlı elde edilen termodinamik nicelikler.....	31
Çizelge 3.4. Saf Al için sıcaklığa bağlı hesaplanan termodinamik nicelikler.....	31
Çizelge 3.5. Au için T=300K sıcaklıkta basınca bağlı elde edilen termodinamik nicelikler.....	32
Çizelge 3.6. Saf Au için sıcaklığa bağlı hesaplanan termodinamik nicelikler.....	32
Çizelge 3.7. T=300K sıcaklıkta basınca bağlı elde edilen Al için termodinamik nicelikler	42
Çizelge 3.8. T=300K sıcaklıkta basınca bağlı elde edilen Au için termodinamik nicelikler.....	42
Çizelge 3.9. Au için elastik örgü sabitlerinin ve basınçla değişimi.....	48
Çizelge 3.10. Al için bu çalışma sonucu elde edilen farklı basınç değerlerinde elastik sabitlerinin basınçla değişimi.....	48
Çizelge 3.11. Au için bu çalışma sonucu elde edilen farklı basınç değerlerinde elastik sabitlerinin basınçla değişimi.....	49
Çizelge 3.12. Farklı basınç değerlerinde hacim değişimleri karşılaştırılması.....	59

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Atomik düzenlemeye bağlı olarak <i>Gibbs</i> serbest enerjisi değişimi.....	15
Şekil 2.2. Saf bir metal için; (a)sıcaklık ile C_p değişimi, (b) T ile H değişimi, (c) T ile S değişimi.....	18
Şekil 2.3. Saf bir metalde katı ve sıvı fazlar için H ve G 'nin sıcaklıkla değişimi, L erime öz ısısı.....	19
Şekil 2.4. <i>fcc</i> kübik <i>MD</i> hücresi.....	20
Şekil 2.5. <i>fcc</i> baz atomları.....	20
Şekil 2.6. Maddenin çeşitli fazları için radyal dağılım fonksiyonları.....	23
Şekil 3.1. Au için <i>EAM</i> enerjisi ve <i>Rose</i> enerjisinin örgü sabitine göre değişimleri.....	27
Şekil 3.2. Al ve Au için sıfır basınçta sıcaklığa bağlı örgü sabitini değişimleri.....	29
Şekil 3.3. $P=0$ GPa basınç altında sıcaklığa bağlı H (entalpi) değişimleri.....	30
Şekil 3.4. Saf Al için $P=0$ GPa şartlarda elde edilen basit termodinamik nicelikler a)potansiyel enerji ,b)toplam enerji,c)kinetik enerji, d)atomik hacim,e)örgü parametresi.....	34
Şekil 3.5. Saf Al için $P=0$ GPa şartlarda termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi a)entalpi b)sabit basınçta ısı kapasitesi c)ısı kapasitesi/sıcaklık.....	36
Şekil 3.6. Saf Au ve Al için $P=0$ GPa şartlarında MSD değerinin sıcaklıkla değişimi.....	37
Şekil 3.7. Saf Au için $P=0$ GPa şartlarda elde edilen basit termodinamik nicelikler a)potansiyel enerji b)toplam enerji c)kinetik enerji d)atomik hacim e) örgü parametresi.....	38
Şekil 3.8. Saf Au için $P=0$ GPa şartlarda termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi a) entalpi b)sabit basınçta ısı kapasitesi c) ısı kapasitesi\ısı sıcaklık oranı.....	40

Şekil	Sayfa
Şekil 3.9. Al ve Au için $T=300K$ de P - V diyagramları.....	41
Şekil 3.10. Saf Al için $300K$ sabit sıcaklıkta basit termodinamik niceliklerin basınçla değişimi.....	43
Şekil 3.11. Saf Au için $T=300K$ sabit sıcaklıkta basit termodinamik niceliklerin basınçla değişimi.....	44
Şekil 3.12. $T=300K$ sabit sıcaklıkta Bulk modülünün basınçla değişimi.....	45
Şekil 3.13. Kohesive enerjinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	47
Şekil 3.14. Elastik sabitlerin hacimle değişimi.....	50
Şekil 3.15. Farklı sıcaklık ve farklı basınç değerleri için α değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	51
Şekil 3.16. Saf Al için $P=0$ GPa sabit basınçta radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi.....	53
Şekil 3.17. Saf Au için $P=0$ GPa sabit basınçta radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi.....	54
Şekil 3.18. P - T diyagramları.....	55
Şekil 3.19. Saf Au için $T=300K$ 'de radyal dağılım fonksiyonunun basınçla değişimi.....	56
Şekil 3.20. Saf Al için $T=300K$ 'de radyal dağılım fonksiyonunun basınçla değişimi.....	57
Şekil 3.21. Al ve Au Atomları için P - V/V_0 değişimleri.....	68
Şekil 3.22. Au için P - V/V_0 değişimleri. Katı çizgi bu çalışmadaki teorik sonucu, ▲ ise Ref [43] den alınan deneysel değerdir.....	59
Şekil 3.23. Isıtma ve soğutma Au ($\Delta T/\Delta t=1,5833 \times 10^{13}$ K/s) hızıyla.....	63
Şekil 3.24. Isıtma ve soğutma Au ($\Delta T/\Delta t=1,5833 \times 10^{12}$ K/s) hızıyla	63
Şekil 3.25. Isıtma ve soğutma Al ($\Delta T/\Delta t=4,44 \times 10^{13}$ K/s) hızıyla.....	64
Şekil 3.26. Isıtma ve soğutma Al ($\Delta T/\Delta t=4,416 \times 10^{12}$ K/s) hızıyla.....	64

Şekil	Sayfa
Şekil 3.27. Au' nun farklı hızlarda soğutmada sıcaklıkla birlikte hacim değişimleri.....	66
Şekil 3.28. Al' nun farklı hızlarda soğutmada sıcaklıkla birlikte hacim değişimleri.....	66
Şekil 3.29. a)Au ve b)Al için farklı soğutma hızlarında radyal dağılım fonksiyonları.....	67
Şekil 3.30. Al ve Au için g_{min}/g_{max} değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	68
Şekil 3.31. Al için $(\Delta T/\Delta t)_{Al}=4,44 \times 10^{13} K/s$ hızında (0,500,1000K sıcaklık değerleri) radyal dağılım fonksiyonları.....	69
Şekil 3.32. Au için $(\Delta T/\Delta t)_{Au}=1,583 \times 10^{13} K/s$ hızında (0,500,1000K sıcaklık değerleri) radyal dağılım fonksiyonları.....	70

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
$A(t), B(t)$ ve $C(t)$	Moleküler dinamik hücresinin zamana bağlı eksen vektörleri
A	Helmholtz serbest enerjisi
a, m, n , ve c	Sutton-Chen Gömülmüş atom metodunda üst parametreleri
a_0	Denge örgü sabiti
B_m	Hacim modülü
C_p	Sabit basınçta ısı kapasitesi
C_v	Sabit hacimde ısı kapasitesi
E_{kin}	Kinetik enerji
F_i	i atomu üzerine etkiyen toplam kuvvet
G	$h^T h$ ile tanımlanan bir metrik tensör
G	Gibbs serbest enerjisi
G_I	Karışım önce Gibbs serbest enerjisi
G_i^e	Gömülmüş atom metodunda gömme enerjisi terimi
$g(r)$	Radyal dağılım fonksiyonu
H	Entalpi
h	Parrinello-Rahman moleküler dinamik hücre matrisi

Simgeler	Açıklama
k_B	Boltzman sabiti
L	Lagrange fonksiyonu
m_i	i atomunun kütlesi
N	Atom sayısı
$n(r)$	Koordinasyon sayısı
P	Basınç
$\langle R^2 \rangle$	Kare ortalama yerdeğiştirme
r_0	Denge bağ uzunluęu
$\mathbf{r}$	Konum vektörü
$\dot{r}_i$	i atomunun hızı
$\ddot{r}_i$	i atomunun ivmesi
$\hat{r}_{ij}$	i ve j atomları arasındaki vektörün birim vektörü
S	Entropi
$\mathbf{s}_i$	Parrinello-Rahman moleküler dinamik hücresinde konum skalama vektörü
T	Sıcaklık
T_m	Erime sıcaklığı
T_{ref}	Moleküler dinamikte referans sıcaklığı
U	İç enerji
V	Hacim
v	Atomik hız

Simgeler	Açıklama
$\Phi(r_{ij})$	i ve j atomları arasındaki etkileşme potansiyel enerjisi
α	Lineer termal genleşme katsayısı
β	Termostat işleminde hız skalama faktörü
Δt	İntegrasyon adım büyüklüğü
ε	Enerji boyutunda bir potansiyel parametresi
$\bar{\rho}_i$	Atomunun bulunduğu konumdaki elektron yoğunluğu
$\rho^a(r_{ij})$	j atomunun 1 atomu konumunda oluşturduğu elektronik yoğunluk fonksiyonu
Π	Mikroskopik zor tensörü
σ	Moleküler dinamik hücrenin yüzey tensörü
ω	Fonon titreşim frekansı

Kısaltmalar	Açıklama
bcc	cisim merkezli kübik birim hücre
EAM	Gömülmüş atom metodu (EAM)
fcc	Yüzey merkezli kübik birim hücre
LJ	Lennard-Jones

Kısaltmalar	Açıklama
MD	Moleküler dinamik
MDH	Moleküler dinamik hücresi
MSD	Kare ortalama yer deęiřtirme
(NPH)	Parçacık sayısı, basınç ve entalpinin sabit olduğu bir istatistik topluluk
(NPT)	Parçacık sayısı, basınç ve sıcaklığın sabit olduğu bir istatistik topluluk
(NVE)	Parçacık sayısı, hacim ve enerjinin sabit olduğu bir istatistik topluluk
PEF	Potansiyel enerji fonksiyonu
RDF	Radyal dağılım fonksiyonu

1. GİRİŞ

Teorik ve deneysel gelişmelerin yanında, bilgisayar dünyasındaki gelişmeler; birçok araştırmamanın bilgisayar ortamında simülasyonlarla yapılması yolunu açmış ve bilgisayar simülasyonlarına dayalı hesaplama yöntemleri geliştirilmiştir. Ayrıca deney ve teorinin yeterli olmadığı durumlarda bilgisayar benzetiminden faydalanmak çok yarar sağlamaktadır. Fizik alanında da mikro yapıdaki olayların ve özelliklerin simülasyon tekniği ile incelenmesi önemli bir adım olmuştur. Atomlar arasındaki etkileşimleri modellemek için çok hassas kuantum mekaniksel hesaplama yöntemlerinden, daha basit yarı deneysel yöntemlere kadar birçok hesaplama yöntemi geliştirilmiştir.

Fiziksel bir sistemin bilgisayar ortamında benzetimi, onun küçük bir modelidir. Bu sisteme en yakın benzetimi elde edebilmek için, sistem gerçek sistemin makroskobik özelliklerini yansıtacak kadar büyük olmalı ve simülasyon zamanı fiziksel özellikleri gözleyebilecek kadar uzun olmalıdır. Bunu sağlamak için limitler; sistem büyüklüğü için 10^4 ile 10^6 atom arası, simülasyon süresi için 10^{-12} ile 10^{-13} saniye aralığında olmalıdır.

Moleküler dinamik (MD) yöntemi, belirli bir sistem için tanımlanan Newton hareket denklemlerinin sayısal entegrasyonu yardımıyla, sistemin faz uzayındaki yörüngesini elde etmeyi amaçlar [1 – 2]. Hareket denklemleri içinde yer alan kuvvet terimleri, parçacıkların birbirleriyle etkileşmelerini temsil eden bir potansiyel enerji fonksiyonundan türetilir. Moleküler dinamik hesaplamalarında sistemin faz uzayında minimum enerjili bir konuma yerleşmesi ve burada dengelenmesi amaçlanır. Faz uzayında denge durumuna yerleşen sistem, gerçek bir fiziksel sistemin pek çok özelliğini doğru olarak yansıtır. Moleküler dinamik yönteminin bu özelliğinden yararlanılarak bilgisayar üzerinde, gerçek deneylere benzer sayısal deneyler yapılabilir. Sanal deneyler veya bilgisayar deneyleri olarak adlandırılan bu deneylere, bilgisayar teknolojisindeki ilerlemelerin de katkısıyla günümüzde oldukça sık rastlanmaktadır.

MD simülasyonlarında; atomlar arası etkileşimler, uygun matematik fonksiyonları model alınarak hesaplanmış ve bu etkileşmelerin gradyentinin de atomlar arası kuvveti verdiği görülmüştür. Faz uzayında denge noktasında minimum enerjide tutulan bir sistemin davranışı; Newton hareket denklemleri kullanılarak sayısal olarak çözülebilir. MD sonuçlarından elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; atomlar arası etkileşimlerin karakteri de görülmektedir. Bu hesaplamalar için kullanılan EAM modeli gibi pek çok potansiyel enerji fonksiyonu bulunmaktadır. EAM atom modeli Daw ve Baskes tarafından (*fcc*) yüzey merkezli atomların atomlar arası etkileşimlerini hesaplamak için kurulmuş ve geliştirilmiş bir yöntemdir [3]. EAM yöntemi; özellikle metaller için uygundur ve bu çalışmalarda metalik sistemlerin bulk, yüzey, arayüzey gibi pek çok özelliklerini analiz etmek mümkündür. Bir fiziksel sistem üzerine etki eden sıcaklık, basınç, stres(zor) gibi dış etkileşimlerin sonuçlarını ve termodinamik parametreleri hesaplamak için Moleküler Dinamik Simülasyon metodu kullanılır. Entalpi, kohesif enerjisi ve basınç terimi gibi bir sistemin sahip olabileceği pek çok özellik MD yöntemi ile doğrudan hesaplanabilir[4].

MD yöntemi ile çalışılacak sistemler için atomlar arasındaki etkileşme kuvvetlerinin ve bağ tipinin tam olarak bilinmesi gerekir. Ancak saf bir metal kristali içindeki bir atom üzerine etkiyen toplam kuvvetin birçok bileşene sahip olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, kesin çözümler yerine çeşitli yaklaşımlar kullanılmaktadır. Bu yaklaşımlar Empirik, Yarı-Empirik ve Teorik gibi sınıflara ayrılır. Pertüsbasyon nedeniyle çok karmaşık olan bir kristalin çok cisim problemi Born-Oppenhemier tarafından nükleer ve elektronik olmak üzere iki kısma ayrılmıştır.

Bununla birlikte, Coulomb ve Van der Waals etkileşimleri gibi, sadece nükleer koordinatlar boyunca etkiyen kuvvetler (merkezi etkileşme kuvvetleri) dikkate alınarak yapılan yaklaşımlarda, problemin karmaşık doğasını sadeleştirmiştir. Merkezi olan ve merkezi olmayan etkileşmeler sırasıyla *İki Cisim Etkileşmesi* ve *Çok Cisim Etkileşmesi* şeklinde isimlendirilebilir. Bu etkileşmeleri modellemek için kullanılan matematiksel ifadelere *Potansiyel Enerji* Fonksiyonu adı verilir[5].

Atomlar arası potansiyel; farklı deneysel verilerin OK yada oda sıcaklığında fit edilmesi sonucunda bulunur [6].

Katıların elastik sabitleri; katı maddenin mekanik ve dinamik değerleri ile ilgili önemli bilgiler verir. Ultrasonik dalga yayılması, nötron saçılması, Brillouin saçılması gibi elastik sabitler değişik deneysel teknikler kullanılarak hesaplanılabilir.

Bir madde, bağ kuvvetleri etkisinde denge halinde bulunan atomlar topluluğundan oluşur. Özellikleri ve kompozisyonu homojen olan ve maddenin diğer bölgelerinden fiziksel olarak ayırt edilebilen kısım faz olarak adlandırılır. Faz diyagramı ise; bir malzemenin sıcaklık, basınç ve element oranı gibi değişkenlere bağlı olarak sistemde hangi fazların bulunduğunu değerlerle ve çizgilerle gösteren faz haritalarıdır. Sistem üzerindeki çevre şartlarının değişmesi atomlar arası bağ kuvvetlerinin değişmesine yol açar. Böylece, denge halindeki atomik düzen bozulur ve atomlar, daha kararlı bir atomik konfigürasyon oluşturacak şekilde hareket ederler. Bu fiziksel olay faz dönüşümü veya faz geçişi olarak adlandırılır [7].

Faz diyagramlarının moleküler dinamik yöntemiyle hesaplanmasında potansiyel enerji seçimi önemlidir. Bu tür hesaplamalarda gerekli olan ve yüksek mertebeden termodinamik parametreler olarak bilinen entropi ve serbest enerji değerleri, moleküler dinamik hesaplamalarında doğrudan hesaplanamaz ve bu nedenle çeşitli yaklaşımlar yapılır. Çalışmalarda potansiyel fonksiyonun hem doğru sonuçlar üretmesi hem de hızlı çalışma sağlaması istenir. Bununla birlikte, bilinen iyi modeller uzun süreli hesaplamalar gerektirir. Hızlı çalışan modeller ise nispeten kötü sonuçlar üretmektedir. Hızlı ve daha doğru sonuçlar üretecek potansiyel fonksiyonu arayışları halen günümüzde devam etmektedir.

Genelde faz diyagramları hesaplanırken deneysel teknikler kullanılmaktadır. Bütün saf metallerin faz diyagramlarının teorik olarak hesaplanabilmesi için uygun bir metot bulunmamaktadır. Bu hesaplamalarda deneyler yarı ampirik tahminlere yaklaştırılır. Genellikle de sıcaklığa ve basınca bağlı bazı sabitlere dayanır. Bu

nedenle de hesaplanan faz bölgesi deneysel sonuçlarla sınırlı kalmaktadır. Gibbs ve Helmutz gibi serbest enerji kavramları faz diyagramlarını değerlendirmek için kullanılmaktadır[8,9].

Burada moleküler dinamik yöntemi ve gömülmüş atom metodu fonksiyonları kullanılarak saf Au ve Al için bazı madde özelliklerinin sıcaklık ve basınçla değişimleri incelenmiş, termodinamik parametrelerdeki değişimler hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların literatürdeki değerlerle uyumlu olup olmadığı incelenmiştir.

Al ve Au için hangi fazların mevcut olabileceği ve bunların sıcaklık ve basınçla değişimi incelenmiş, ayrıca termodinamik parametrelerdeki değişimler klasik termodinamik yaklaşımlar kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Bulk modülü, lineer termal genleşme sabiti, radyal dağılım fonksiyonu, ikinci mertebe elastik sabiti hesaplanmıştır. Hesaplanan termodinamik parametrelerle deneysel parametrelerin uyum içinde olduğu bulunmuştur. Farklı sıcaklıklardaki diğer özellikler, teorik ve deneysel elastik sabitlerini kıyaslamak; potansiyel modellerin güvenilirliği ve kullanılabilirliğini ölçmeye yarar.

İdeal *fcc* örgü 1372 atomlu Au ve Al için anisotropik MD planlanmış ve sistemin P-V, $\alpha-T$, H-T, P-T diyagramları hesaplanmıştır. Katı fazdaki Au ve Al için bulk modülü, lineer termal genleşme katsayısı, öz ısı ve elastik sabitleri hesaplanmış ve simülasyonun sonuçları diğer literatür değerleri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca metallerdeki camsı yapı oluşumunu kontrol eden faktörleri daha iyi anlamak için, incelenen kristallerin faz geçişleri esnasındaki camsı yapıları incelenmiştir ve uygun soğutma hızında camsı yapıya geçiş sıcaklığı T_g ve kristal oluşum sıcaklığı T_c hesaplanmıştır.

2. MD HESAPLAMA YÖNTEMİ

Moleküler dinamik (MD), bir bilgisayar simülasyon tekniğidir. Burada etkileşen atomların zaman içindeki gelişimi, bu atomların hareket denklemlerinin integrasyonu vasıtası ile izlenir [10]. Sabit V hacminde bulunan N parçacıklı sabit E enerjili bir sistemin (NVE) topluluğu atomlar arası etkileşme enerjisi $\phi_{ij}(r_{ij})$ yi belirlemek üzere bu sistemin Lagrange fonksiyonu; Parrinello ve Rahman tarafından aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır [11 – 12].

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{r}_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \phi(r_{ij}) \quad (2.1)$$

Burada $\dot{r}_i$, i parçacığının hızı, $r_{ij} = |r_{ij}| = |r_i - r_j|$ ise i ve j parçacıkları arasındaki uzaklıktır. Eş.2.1. ile verilen Lagrange fonksiyonunun çözülmesi sonucunda, herhangi bir i parçacığının hareket denklemi;

$$m_i \ddot{r}_i = F_i = - \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_i} \hat{r}_{ij} \quad (2.2)$$

olarak bulunur m_i parçacığın kütlesini göstermektedir ve $\ddot{r}_i$ ise ivmeyi verir.

$\hat{r}_{ij}$ ise $r_i - r_j$ yerdeğiştirme vektörünün birim vektörüdür.

Moleküler dinamik yöntemini daha açık bir ifadeyle tasvir edilecek olursa, ele alınan sistemin atomları bilgisayarın içine doğru “hareket edecekler” ve birbiri ile çarpışacaklar, çevreleri ile etkileşime girecekler (sistem sıvı ise), komşu atomlar ile uyum halinde dalga içinde salınacaklar, serbest bir yüzey varsa belki de buharlaşarak sistemden uzaklaşacaklar, gerçek bir maddedeki atomların yaptıklarını yapacaklardır [10].

Moleküler dinamik yöntemi, genellikle analitik çözümü tam olarak yapılamayan problemlerin sayısal çözümlerini elde etmeyi ve belirli sistemler için kurulan modellerin deneysel çalışmalar ile karşılaştırmalarını amaçlar. Moleküler dinamik hesaplamalarında iyi tasarlanmış modeller kullanılarak, bir sistemin deneysel olarak gözlenmesi zor veya imkânsız davranışlarını da incelemek mümkündür.

Moleküler dinamik metodu ilk kez Alder ve Wainwright tarafından 1950' nin sonlarında (Alder ve Wainwright,1957,1959) sert küre yaklaşımında etkileşimleri incelemek için kullanılmıştır [10].

En büyük sıçrama ise 1964' te gerçekleşti. Rahman, sıvı argon için gerçekçi bir potansiyel kullanarak ilk simülasyonu gerçekleştirdi (Rahman,1964). Günümüz moleküler dinamik simülasyon metotları ile çalışmaların yoğun olarak devam ettiği görülmektedir. MD simülasyonları, atomik konum ve hızlarını içeren mikroskobik düzeyde bilgiler verir. Basınç, enerji, ısı sıgası ve benzeri makroskobik gözlemlere bu mikroskobik bilgilerle ulaşılabileceği düşünülürse istatistik mekanikten yararlanılır. Bir moleküler dinamik simülasyonunda, mikroskobik simülasyondan hareketle bir sistemin makroskobik değerlerine ulaşılabilir. Dolayısıyla, mikroskobik simülasyonlar ve makroskobik özellikler arasındaki bağlantıyı istatistik mekanik kurar. Moleküler dinamik simülasyon metodu; $F=ma$ Newton'un ikinci yasasını veya hareket denklemlerini esas alır.(Herhangi bir atomun üzerine etkiyen kuvvet bilinirse, atomun ivmesini de biliyoruz demektir.)

Moleküler dinamik simülasyon metodunun başlangıç noktası, fiziksel bir sistemin mikroskobik yapısının çok iyi bir şekilde tanımlanmasıdır. Sistem birkaç veya çok parçacıklı olabilir. Sistemin tanımlanması Hamiltoniyen, Lagrangien veya Newton hareket denklemleriyle yapılabilir.

Moleküler dinamik simülasyon metotla yapılan bir simülasyonda, hareket denklemleri bir bilgisayar yardımıyla sayısal olarak çözülür. Bunun için denklemler, bilgisayarda sayısal değerlendirmeye uygun şemalara dönüştürülür. Genel olarak diferansiyel operatörlere sahip sürekli değişkenlere dayanan bir tanımlamadan, sonlu

fark operatörleri ve kesikli değişkenlere dayanan bir tanımlamaya geçilir. Bu aşamada doğan hatanın büyüklüğü seçilen yaklaşıma bağlıdır. Teorik olarak hata, bilgisayarın hız ve hafızasına bağlı olarak çok küçük seviyelere çekilebilir.

İstatistik fizik, termodinamik mikroskopik davranışlar arasında bir köprüdür. Uzun bir simülasyon zamanı içinde, faz uzayını numunenin tamamen doldurduğu düşünülür; bu süre içinde incelenen nicelik termodinamik özellikleri verecektir. Pratikte, bilgisayar belirli bir süre çalışır ve kullanıcı örnekleme iyi olup olmadığını (“sistemin dengede olup olmadığını”) tahmin etmek için dikkatli bir çaba harcamalıdır. Bu şekilde MD simülasyonları; termodinamik özellikleri ölçmek için kullanılabilir ve belirli bir maddenin faz diyagramını hesaplayabilir [10].

Moleküler dinamik simülasyon metotlarıyla yapılan hesaplamalarda, etkileşen atomların yapısal ve dinamik davranışları her adımda veya belli zaman aralıklarında gözlemlenebilir. Dolayısıyla fiziksel süreçte incelemeye alınan fiziksel büyüklükleri oluşan yörünge boyunca takip edebiliriz. Simülasyon metodunun uygulama aşamasında üç temel adım vardır.

1. Sistemin içersindeki atomik etkileşimleri tamamen tanımlayan bir potansiyel fonksiyonun seçilmesi,
2. Sistemde ölçülebilen nicelikleri ya da ölçmek istediğimiz nicelikleri hesaplayabilecek bilgisayar programının hazırlanıp işletilmesi,
3. Bilgisayarda elde edilen sonuçların deneysel verilerle karşılaştırarak yorumlanması [1].

2.1. Simülasyon Planlanması ve Hazırlığı

Moleküler sistemin gerçek bilgisayar simülasyonu üç aşamada gerçekleşir:

1. Başlangıcı hazırlama
2. Dengeyi kurma
3. Sonuçları değerlendirme

Bir simülasyonun ilk kısmı başlangıç şartlarının belirlenmesinden oluşur. Bunun için algoritmaya bağlı olarak farklı ayarlar yapılmalıdır. Bir algoritma, birisi sıfır değeri önceki zaman adımında olan iki koordinat takımından oluşur. Algoritmayı başlatmak için daima konumlara ve hızlara ihtiyaç duyulur. Genellikle atomların konumları bir koordinat sisteminde belirtilir ve başlangıç hızları Maxwell-Boltzmann hız dağılımından uygun bir sıcaklık değeri için bulunur. Başlangıç şartlarının kesin olarak bilinmesi önemli değildir. Çünkü simülasyon başladıktan sonra atomlar başlangıç durumlarında bulunmazlar.

İkinci olarak, sistemin başlangıç durumu büyük ihtimalle denge durumuna karşılık gelmez. Sistemi dengeye getirmek için denge kurucu bir faza ihtiyaç duyulur. Bu fazda enerji, T mutlak sıcaklığındaki bir sistemin enerji değerine ulaşmaya kadar arttırılabilir veya azaltılabilir. Sistem uygun zaman aralıklarının seçimi ve sonrasında hareket denklemlerinin çözülmesiyle dengeye doğru gevşer. Eğer sistemin kinetik ve potansiyel enerjilerinin ortalama değerlerine ulaşılmış ise denge kurulmuş “sistem dengede” demektir [10].

İlk iki adımda ortaya çıkan problemlerden ilki, sistemin zaman gevşemesidir. Temel zaman adımı h , simülasyonun gerçek zamanını belirler. Eğer öz gevşeme zamanı uzun ise sistemin dengeye ulaşması için birçok adım gereklidir. Bazı sistemler için zaman adımının büyüklüğü bilgisayarların mevcut hızı için büyük bir engel olabilir. Bununla beraber, değişkenlerin uygun ölçeklendirme işlemiyle, büyüklüğü aşmak bazı durumlarda mümkün olur. Sonuç olarak gevşeme zamanı, sistemin yarı-kararlı durumda tutulma olasılığına dayanır. Uzun süren yarı kararlı durumlar kinetik veya potansiyel enerjide uygun bir kayma göstermeyebilir. İkinci problem göz önüne alınan sistemin faz uzayının küçük bir bölümünde kurulmuş olmasıdır. Bu problem, farklı başlangıç şartları ve farklı zaman süreleri ile çalışan simülasyon programları ile aşılabılır. Karşılaşılabilecek başka bir sorun da sistemin yarı kararlı (metastable) bir duruma hapsedilmiş olmasıdır. Uzun-ömürlü bu yarı-kararlı durumlar, kinetik ve potansiyel enerjide dikkate değer bir kayma göstermeyebilir. Özellikle iki fazın

birbirine yaklaştığı durumların incelendiği sistemlerde (sıvı-gaz arası gibi) bu tehlike ortaya çıkabilir.

Niceliklerin gerçek hesabı simülasyonun sonuçları üçüncü kısmında yapılır. Burada sistem ile ilgili bütün nicelikler, faz uzayında sistemin yörüngesi boyunca yapılır.

2.2. Termodinamik Özellikler

Fiziksel sistemlerin bilgisayar simülasyonunda, küme (“ensemble”) ortalamaları yerine zaman ortalamalarını kullanmak daha uygun olur. Klasik MD simülasyonlarında parçacık sayısı (N) ve hacim (V) sabit olarak kabul edilmektedir. Aynı zamanda toplam lineer (doğrusal) momentum da korunmaktadır. Toplam lineer momentum, sistemin bir bütün olarak hareketini önlemek için sifıra eşitlenir. İlk konumlar ($r^N(0)$) ve ilk momentumlar ($p^N(0)$) verilmesi ile, MD algoritması, $r^N(t)$, $p^N(t)$ yörüngelerini (izlerini) üretir. Enerjinin korunduğu ve yörüngelerin aynı enerjili bütün eşit hacimlerde eşit zamanlar geçirdiğini kabul ederek *yörüngelerin ortalaması* aşağıdaki gibi tanımlanır [13].

$$\bar{A} = \lim_{t' \rightarrow \infty} (t' - t_0)^{-1} \int_{t_0}^{t'} dt A(r^N(t), p^N(t), V(t)) \quad (2.3)$$

Mikrokononik küme ortalamasına eşit olur ve aşağıdaki şekilde verilir.

$$A = \langle A \rangle_{NVE} \quad (2.4)$$

İşlemlerde küme ortalamaları $\langle \cdot \rangle$ sembolü ile, yörünge ortalamalarını harfin üstüne bir çizgi çekilerek ifade edilecektir. Aynı zamanda hacim sabit olarak kabul edilecek ve parçacık sayısı ve yoğunluğundan belirlenebilen hacim değeri olacaktır. Yalıtılmış bir sistemin toplam enerjisi korunan bir niceliktir. MD simülasyonu ile oluşturulan herhangi bir yörünge boyunca enerji sabit kalmalıdır yani $E = \bar{E}$ olmalıdır. Tam bu noktada etkileşmenin erişimine bakılması gerekir. Genel olarak erişim, MD

hücresinin bir kenarının L uzunluğundan daha büyük olacak ve $L/2$ 'de kesilecektir. Bu kesilme doğal bir kesilmedir, fakat sadece böyle olduğu düşünülmemelidir. Hesaplama gerekçeleri ile potansiyel enerji hesaplamalarında geçecek zamanı azaltmak için çoğu kez uygun bir mesafede kesilmelidir. Aslında, böyle bir ön şart alınmazsa, tek bir MD adımın hesaplanmasında bilgisayar, zamanının % 99'unu potansiyellerin hesaplanmasına “yani parçacıkları hareket ettirici kuvvetlerin hesaplanmasına” harcamaktadır.

Potansiyel, sıfıra doğru düzgün bir şekilde yaklaşıyorsa, kesilme (cut-off), kesilmenin olduğu noktadaki kuvvetlerde bir δ fonksiyonu tekilliğine yol açar. Denge dışı durumlarda mesela birinci-mertebe faz geçişlerinin olduğu yarı kararlı durumda potansiyelin erişimi son derece önemlidir. Erişim uzaklığı, denge dışı durulmanın, denge durumuna gelişini etkiler [14].

Kesilme, hareketin diferansiyel denkleminde yapılan yaklaşıtlar ve sayısal hesaplarda yapılan yuvarlamalar enerjide bir kayma, sürüklenmeye sebep olur. O zaman yörüngeler zaman içinde tersinir olamazlar.

Yalıtılmış bir sistemde, kinetik (E_k) ve potansiyel (U) enerjiler ayrı ayrı korunan nicelikler değildir. Bunların değerleri oluşturulan yörüngeler boyunca noktadan noktaya değişir; kinetik ve potansiyel enerjilerin ortalamaları aşağıdaki şekildedir:

$$\overline{E} = \lim_{t' \rightarrow \infty} (t' - t_0)^{-1} \int_{t_0}^{t'} E_k(v(t)) dt \quad (2.5)$$

$$\overline{U} = \lim_{t' \rightarrow \infty} (t' - t_0)^{-1} \int_{t_0}^{t'} U(r(t)) dt \quad (2.6)$$

İlk olarak kinetik enerji aşağıdaki şekilde değerlendirilecektir. Oluşan yolun sürekli olmadığı görülür ve zaman içinde kesikli v noktalarında hesaplanan kinetik enerjilerin ortalaması alınmalıdır:

$$\bar{E}_k = \frac{1}{n - n_0} \sum_{v \in n_0}^n E_k^v, \quad (2.7)$$

$$\bar{E}_k^v = \sum_i \frac{1}{2} m (v_i^2)^v \quad (2.8)$$

Ortalama kinetik enerji yardımı ile sistemin sıcaklığı hesaplanabilir. Özellikle simülasyonun ilk basamak işlemleri esnasında izlemek için sıcaklık önemli bir niceliktir.

Termodinamiğin sınırları içindeki gözlenebilirlerin hesaplanması ile ilgili çalışmalar yapılır. Bu sınırlar içindeki kümeler eşittir ve eş-bölüşüm teoremi uygulanmaktadır.

Hamiltonian ve kinetik enerji eşitliği:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2} \sum_i \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_{i \in j} u(r_{ij}) \quad (2.9)$$

$$\frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} k_B T \quad (2.10)$$

ifadesi ile verilir. Sistem, parçacık başına üç serbestlik derecesine sahip olduğundan kinetik enerjisi:

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.11)$$

şeklinde. Potansiyelin r_c 'de kesildiği varsayılırsa o zaman ortalama iç-konfigürasyon enerjisi:

$$\bar{U} = \frac{1}{n - n_0} \sum_{v \in n_0}^n U^v \quad (2.12)$$

ile verilir. Burada

$$U^v = \sum_{i \in j} u(r_{ij}^v) \quad (2.13)$$

şeklinde ifade edilir.

Toplam enerji bir kesilme, potansiyel enerji de hata gerektirdiğinden, gerekli düzeltmeleri tahmin etmek için, potansiyel enerjinin aşağıda verilen ifadesine dikkat edilmelidir.

$$\frac{U}{N} = 2\pi\rho \int_0^{\infty} u(r)g(r)r^2 dr \quad (2.14)$$

Burada, $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonudur ve parçacıklar arasındaki zamana bağlı korelasyonları ölçer. Yani $g(r)dr$, bir parçacığın, $r=0$ orijinindeki parçacıktan r uzaklığındaki dr hacim elemanı içinde bulunma olasılığıdır. $n(r)$, r ile $r+\Delta r$ arasındaki mesafede bulunan parçacıkların sayısını gösterdiği kabul edilsin. O zaman radyal dağılım fonksiyonu,

$$g(r) = \frac{V}{N} \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (2.15)$$

şeklinde olur. Radyal dağılım fonksiyonu simülasyon esnasında kolayca hesaplanabilir. Bütün mesafeler bir şekilde kuvvet hesaplamalarından belirlenebilir. $g(r)$ zamandan bağımsız olduğu için burada zaman ortalaması hesabı yapılabilir.

2.3. Serbest Enerji ve Faz Diyagramları

Faz diyagram eğrileri; yavaş soğuma koşullarında (dengede) farklı sıcaklıklarda ve bileşenlerde hangi fazların gözlemlendiğini, bir elementin (ya da bileşiğin) bir diğerinin içindeki denge durumundaki katı çözünürlüğünü, denge koşullarında soğumakta olan bir alaşımın katılaşmaya başladığı sıcaklık ile katılaşmanın devam ettiği sıcaklık aralığını ve farklı fazların hangi sıcaklıklarda erimeye başladığını gösteren eğrilerdir [15]. Bu nedenle, denge diyagramları, sadece incelenen kompozisyonuna karşı denge

sıcaklıkları olarak değil, aynı zamanda sıcaklığa karşı basınç diyagramları olarak da ele alınır. Faz diyagramlarının teorik olarak belirlenmesinde, büyük ölçekte termodinamik kavramlardan yararlanılır. Ayrıca faz oluşumlarının başlıca sebebi atomlar arasındaki etkileşmelerdir ve atomik etkileşme potansiyelinden de yararlanılabilir. Atomik etkileşmelerin MD hesaplamalarında mutlaka tanımlanması gerekmektedir. Bu kısımda *Gibbs Serbest Enerjisi*, *Helmholtz Serbest Enerjisi*, *Termodinamik Faz Diyagramları* konuları incelenecektir.

2.3.1. Gibbs serbest enerjisi

Sabit basınç ve sıcaklıkta bir sistemin kararlılığı serbest entalpi fonksiyonu ile belirlenir. Sabit basınç ve sıcaklıkta meydana gelen olaylar için evrensel entropi değişimi dikkate alınarak;

$$TdS_{evr} = dH - TdS \quad (2.16)$$

yazılabilir. H ; entalpiyi, T ; mutlak sıcaklığı ve S entropiyi ifade etmektedir. Sabit sıcaklıkta $dT=0$ kabul edilir ve TS türevi alınır

$$d(TS) = TdS + SdT = TdS \quad (2.17)$$

$$-TdS_{evr} = dH - d(TS) = d(H - TS) \quad (2.18)$$

ifadesi elde edilir (P, T sabit). Evrendeki entropi değişimine doğrudan bağımlı $H-TS$ ifadesi yazılabilir. Bu Eş.2.19. ilk olarak Gibbs tarafından tanımlandığı için *Gibbs Serbest Enerjisi* olarak adlandırılır [16]:

$$G = H - TS \quad (2.19)$$

Eşitlikteki $H=E+PV$ entalpiyi ifade eder ve E sistemin iç enerjisini, P basıncı, V hacmi tanımlar. İç enerji sistem içerisindeki atomların kinetik ve potansiyel

enerjilerinin toplamıdır. Katı veya sıvılarda kinetik enerji, atomik ötelenme ve dönme hareketleri sonucu ortaya çıkarken, potansiyel enerjinin kaynağı, sistem içerisindeki atomlar arası bağlar ve çeşitli elektronik etkileşimlerdir. Eğer bir faz dönüşümü veya reaksiyon meydana gelirse, ısı soğutulmasına veya atılmasına bağlı olarak sistemin iç enerjisi değişir. Bu durum, sistemin hacim değişimine bağlı olarak bir PV terimi ile açıklanır. $G=H-TS$ fonksiyonundaki diğer bir nicelik entropi olup, sistemin düzensizliğinin bir ölçüsü olarak tanımlanır [8].

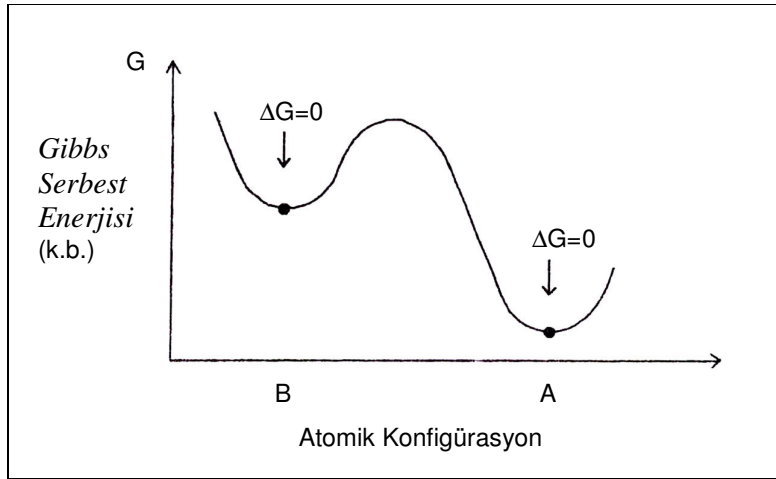
Eğer sistem olası en düşük Gibbs serbest enerjisi değerine sahip ise kararlı bir yapıya sahiptir ve bu sistem dengede demektir. Bu durum $dG=0$ şeklinde tanımlanır. Eş 2.19.' dan, yüksek entropi ve düşük entalpi değerleri arasında en yüksek denge durumu gözlenebilir. Böylece, düşük sıcaklıklarda katı fazlar en iyi kararlı duruma gelirler ve atomlar kuvvetlice bağlanırlar, dolayısıyla iç enerjileri (veya entalpileri) oldukça düşüktür. Bu nedenle, yüksek sıcaklıklarda $-TS$ terimi etkili olur ve atomik serbestliği büyük olan fazlar (yani sıvılar ve gazlar) daha kararlı duruma ulaşırlar [8–16].

Bir fazın denge durumu $\Delta G=0$ olarak tanımlanır. Eğer belirli bir sistem için serbest enerji konfigürasyonları değerlendirilirse, sistemin kararlı denge konfigürasyonu en düşük serbest enerjiye sahip olur. Şekil 2.1.'de farklı atomik konfigürasyonlar için Gibbs enerjisinin değişimi gösterilmiştir. Şekil 2.1.'deki A konfigürasyonu kararlı denge durumuna sahip olup, bu noktada atom konumlarının küçük değişimleri G serbest enerjisini önemli ölçüde etkilemez. B konfigürasyonu bölgesel minimum enerjiye sahiptir, fakat en düşük değere sahip değildir [16].

Ara durumlar için $\Delta G \neq 0$ olduğundan sistem kararsızdır. Eğer sıcaklık ve basınç değiştirilirse, sistem kararlı durumdan kararsız duruma geçme eğilimindedir ve bu süreç sonunda yeni kararlı durumlar oluşabilir. Böyle bir dönüşüm sonucunda Gibbs serbest enerjisinde beklenen bir azalma olabilir. Bu sebepten, herhangi bir faz dönüşümü için,

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (2.20)$$

kararlı bir tanımlama yapılır. Burada G_1 ve G_2 sırası ile Gibbs serbest enerjilerinin başlangıç ve son değerlerini göstermektedir. Bu tür bir dönüşüm doğrudan kararlı denge durumuna gidemez, fakat bir ara kararsız durumlar serisinden geçerek kararlı denge durumuna ulaşılabilir [16].



Şekil 2.1. Atomik düzenlemeye bağlı olarak *Gibbs* serbest enerjisi değişimi.

2.3.2. Helmholtz serbest enerjisi

Sabit hacim ve sabit sıcaklıkta meydana gelen fiziksel yada kimyasal olayların kendiliğinden olma eğiliminin belirlenmesi için yapılan çalışmalardan *serbest iç enerji fonksiyonu* oluşturulmuştur. Fizikten fizyolojiye kadar çok geniş bir alanda çalışmaları bulunan Alman bilim adamı F. Helmholtz tarafından tanımlandığı için serbest iç enerji fonksiyonuna *Helmholtz Enerjisi* adı verilmektedir[7]. Evrendeki entropi değişiminden yola çıkarak,

$$-TdS_{evr} = dU - TdS \quad (2.21)$$

yazılabilir. Sabit sıcaklıkta ($dT=0$),

$$d(TS) = TdS + SdT = TdS \quad (2.22)$$

ve TdS yerine $d(TS)$ yazılarak Eş 2.22.'den

$$-TdS_{evr} = dU - d(TS) = d(U - TS) \quad (V, T \text{ sabit}) \quad (2.23)$$

eşitliğine varılır. Eş. 2.23. sağındaki $d(U - TS)$ niceliği, Almancada iş anlamına gelen *Arbeit* sözcüğünün baş harfi (A , yada F) ile gösterilerek serbest iç enerji fonksiyonu olarak, Helmholtz serbest enerjisi Eş 2.24 olarak adlandırılır [7]:

$$A = U - TS \quad (2.24)$$

2.3.3. Termodinamik faz diyagramları

Faz dönüşümleri denge değişimi ile ilgili olup, termodinamikte birçok uygulama alanı bulur [17]. Denge değişimlerinin sadece yukarıda değinilen termodinamik kavramlarla açıklanabilmesi mümkün değildir. Başlangıç durumu son durumuna göre nispeten kararsız olan bir element ya da alaşım, neden bir faz dönüşümüne uğrar? Bu sorular termodinamikle açığa çıkarılabilir. Aynı zamanda faz diyagramlarının yardımıyla maddenin termodinamik tüm özellikleri hakkında bilgi edinilebilir.

2.3.4. Tek bileşenli sistemler

Tek bileşenli sistemler saf bir element içerirler veya ilgilenilen sıcaklıkta molekülleri ayırmaz. Öz ısı, 1g maddenin sıcaklığının 1K yükseltilmesi için gerekli olan ısı miktarıdır. Sabit basınçta öz ısı (C_p), entalpi fonksiyonunun sıcaklığa bağlı değişiminden;

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.25)$$

eşitliğinden hesaplanabilir[8]. Maddelerin öz ısıları kolaylıkla belirlenebilir ve böylece C_p nin T ye bağlı değişiminden H ın değişimi ile ilgili bilgiler elde edilebilir. Sıcaklık ile öz ısı değişimleri Şekil 2.2.'de gösterilmiştir [16]. Entalpiyi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak tanımlamak için Eş 2.25.'nin integrali alınarak;

$$H = \int_{298}^T C_p dT \quad (2.26)$$

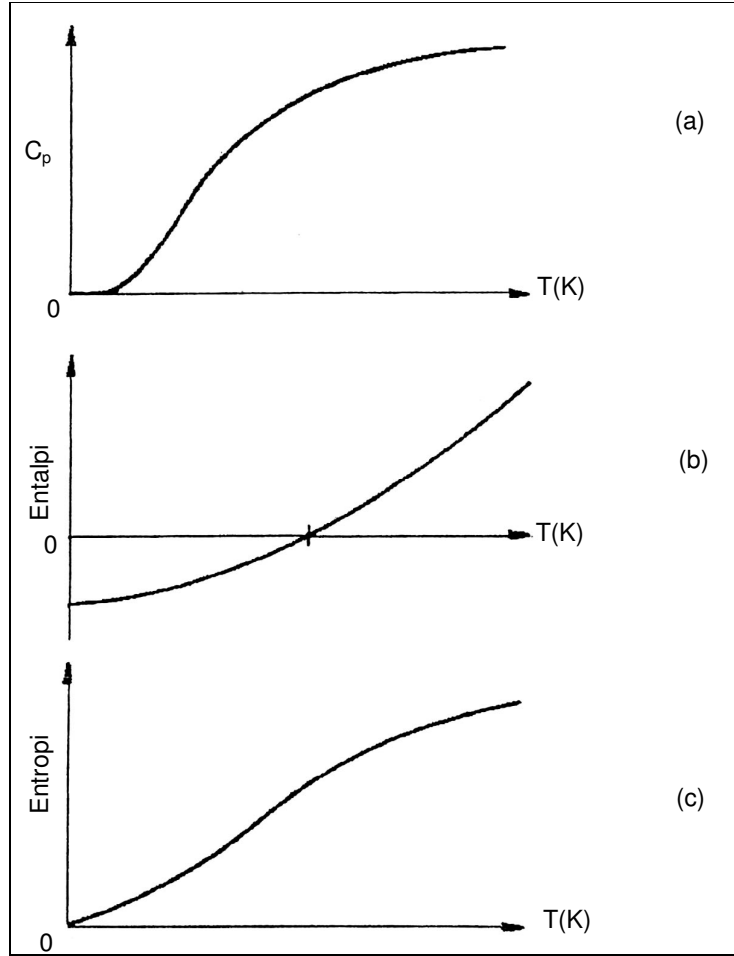
ve H - T eğrisinden C_p değerleri elde edilir. Ayrıca, C_p nin sıcaklığa bağlı fonksiyonundan entropi niceliğini hesaplamak için aşağıdaki ifadeden;

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (2.27)$$

yazılabilir. Entropi ifadesi, 0K de sıfır değerli kabul edilerek Eş 2.23.'nin integralinden

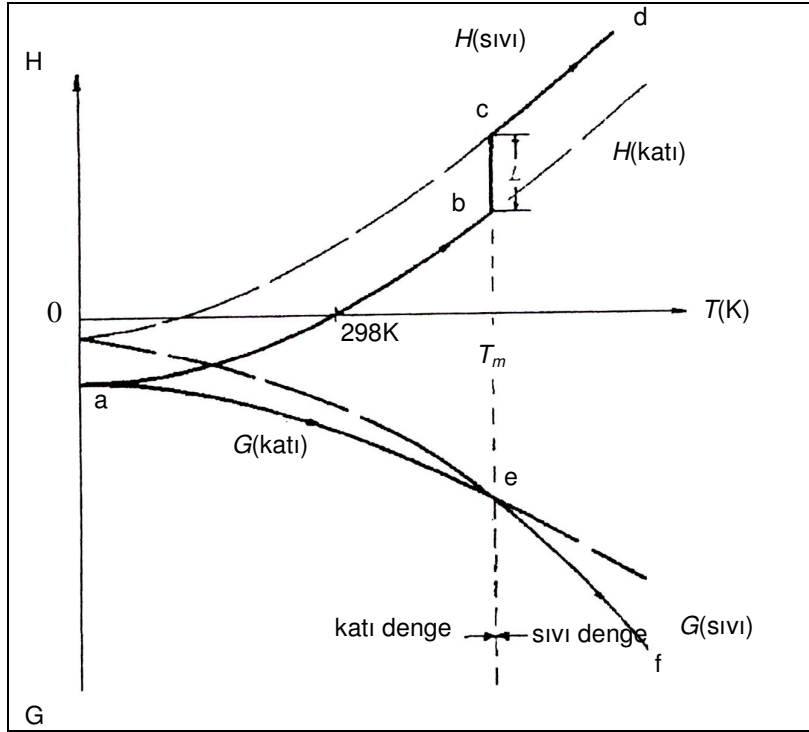
$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (2.28)$$

bulunur. Sonuç olarak Şekil 2.2.'deki eğriler Eş 2.16. kullanılarak (G ve T grafikleri) çizilebilir.



Şekil 2.2. Saf bir metal için; (a) sıcaklık ile C_p değişimi, (b) T ile H değişimi, (c) T ile S değişimi [16].

Katı ve sıvı fazların durumlarına bağlı olarak serbest enerji eğrileri Şekil 2.3.'de gösterilmiştir. Bütün sıcaklıklarda, sıvılar katılara göre daha yüksek entalpiye sahiptir. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda $G^{Sıvı} > G^{Katı}$ olduğu görülmektedir. Bununla birlikte sıvı faz, katı faza göre daha yüksek entropili olup Gibbs serbest enerjisi, sıcaklığın artmasıyla katı faza göre daha hızlı azalır. Sıcaklık erime sıcaklığına (T_m) doğru düşürüldüğünde katı faz daha düşük Gibbs serbest enerjisine sahip olur. T_m sıcaklığında her iki fazda aynı G değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durumda katı ve sıvının her ikisi de denge durumundadır.



Şekil 2.3. Saf bir metalde katı ve sıvı fazlar için H ve G 'nin sıcaklıkla değişimi, L erime öz ısı [16].

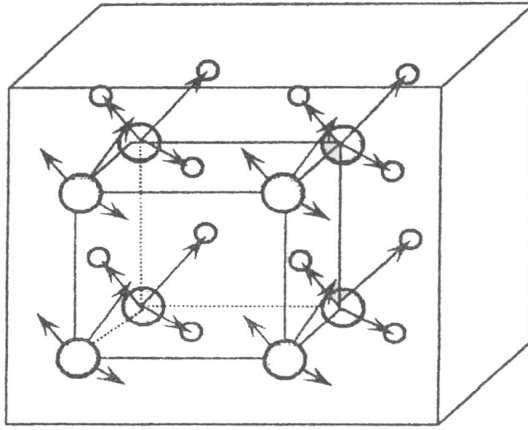
2.4. Moleküler Dinamik Simülasyonun Hazırlık Aşaması

N atomlu bir sistemde algoritma başlangıç konum sayısı $3N$ olarak kabul edilir. Çok sayıda atom için yapılan çalışmalarda ($N \approx 1000$), atom konumlarının elle programa girilmesi mümkün değildir. Bunun yerine, başlangıç değer olarak, atomların ideal kristal örgü noktalarında bulundukları kabul edilir ve örgü noktaları, bir alt program yardımıyla bilgisayarlarla hesaplanabilir. Şekildeki 32 atomluk bir simülasyon çalışmasında, atomların kübik *fcc* örgü noktalarında bulundukları düşünülürse şekildeki gibi bir yapı oluşur. Oluşan hücre sisteminin yoğunluğuna uygun kenar uzunluklarına sahip olmalıdır.

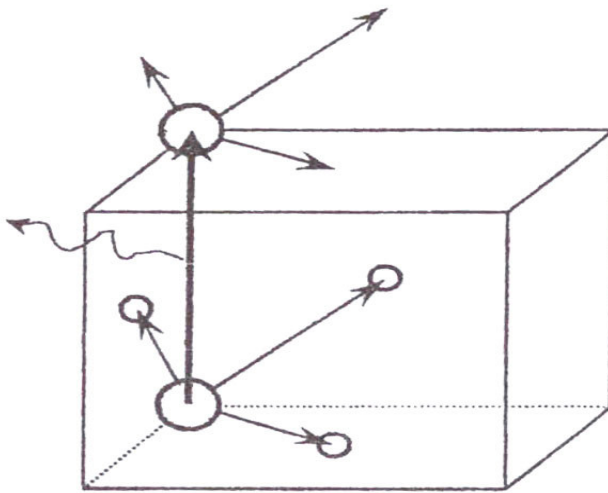
Başlangıç konum şartlarında olduğu gibi, başlangıç atom hızlarının tanımlanırken de bazı yöntemler vardır. T sıcaklığında dengedeki bir parçacık topluluğu için parçacık hızlarının Maxwell hız dağılımına uyması, başlangıç atom hızlarının belirlenmesinde büyük kolaylık sağlar. Böyle bir topluluk için Maxwell hız dağılımı eşitliği;

$$P(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \quad (2.29)$$

ile verilir [19]. Bu eşitlik $\langle v_i \rangle = 0$ ortalama değeri civarında $\sigma = (k_B T / m)^{1/2}$ standart sapmaya sahip bir Gauss dağılımıdır. Böylece, başlangıç atom hızlarının türetilmesinde bu özel şartları sağlayan bir Gauss dağılımından yararlanılabilir.



Şekil 2.4. *fcc* kübik *MD* hücresi.



Şekil 2.5. *fcc* baz atomları.

2.4.1. Sistemin dengeleme aşaması

Başlangıç şartları sistemin faz uzayındaki beklenen yörünge konumu civarında olabilir ama tam olarak beklenen yerde bulunamayabilir. Sistemin istenilen enerji değerine (faz uzayındaki yörüngesine) ayarlanması, sisteme enerji vererek veya sistemden enerji alarak sağlanabilir. Bu işlemin yapıldığı süreç, moleküler dinamikte *Dengeleme Süreci* (veya *termalizasyon*) olarak adlandırılır ve bu bölgedeki sisteme *Dengeleme Fazı* denilir [1]. Enerji verme veya alma işlemi genellikle, termostat parametresi olarak adlandırılan bir değerle atom hızlarının çarpılmasıyla sağlanır. Hızların bu şekilde ayarlanması işlemine ise *Hız Skalama* denilmektedir.

Sistem enerjisini ölçmenin en genel yolu sıcaklık ölçümüdür. Sıcaklığın ölçülmesinde eşbölüm teoreminden yararlanılır. Eşbölüm teoremine göre,

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.30)$$

$$\frac{\left(\frac{1}{2} \sum_i^N m_i v_i^2 \right)}{(2/3N)} = k_B T \quad (2.31)$$

Eğer T sıcaklığı T_{ref} (T_{ref} =MD'de referans sıcaklığı) sıcaklığına eşit değilse, bütün v_i hızları aynı termostat parametresiyle çarpılarak $T=T_{ref}$ olması sağlanır. Buna göre, termostat parametresi β olmak üzere,

$$(\beta v_i)^2 = \bar{v}_i^2 \quad \Rightarrow \quad \beta^2 \sum_i m_i v_i^2 = 3(N-1)k_B T_{ref} \quad (2.32)$$

$$\Rightarrow \beta = \sqrt{\frac{3(N-1)k_B T_{ref}}{\sum_i m_i v_i^2}} \quad (2.33)$$

ifadesi elde edilir.

2.4.2. Termodinamik analizler

Fiziksel bir sistem istatistik mekanik açısından değerlendirildiğinde, herhangi bir A gözlenebilir faz uzayı hacmi üzerinden topluluk ortalaması alarak değerlendirilir. Faz uzayındaki yolun yeterince uzun tutulması halinde topluluk ortalaması zaman ortalamasına eşit kabul edilebilir. MD simülasyonlarında kinetik enerji, potansiyel enerji, basınç, hacim, entalpi, sabit basınç veya sabit hacim altında ısı kapasiteleri gibi termodinamik büyüklükler doğrudan hesaplanabilir. Ancak, entropi, serbest enerji ve kimyasal enerji gibi büyüklükleri doğrudan hesaplamak mümkün değildir. Bu büyüklükler hesaplanırken aşağıdaki yaklaşımlardan yararlanılabilir. Dengedeki bir istatistik topluluğun basıncı, virial teoreminden hesaplanması mümkündür [1]:

$$P = \frac{2}{3V} \left[\langle E_{kin} \rangle - \left\langle -\frac{1}{2} \sum_{i \in J} r_{ij} \cdot F_{ij} \right\rangle \right], \quad E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3N}{2} k_B T(t) \quad (2.34)$$

Bir sistemin E, P ve V değerleri biliniyorsa, $H = \langle E \rangle + P \langle V \rangle$ şeklinde entalpisi kolayca hesaplanabilir. Ayrıca, sabit hacim altında C_v öz ısı [1].

$$C_v = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{kT^2} \langle (\delta E)^2 \rangle \text{ burada } \delta E = E - \langle E \rangle \quad (2.35)$$

ve sabit basınç altında C_p öz ısı sayısal türev işlemiyle hesaplanabilir [20]:

$$C_p(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \approx \left[\frac{H(T + \Delta T) - H(T)}{\Delta T} \right] \quad (2.36)$$

Benzer şekilde lineer termal genleşme katsayısı ve hacim modülü hesaplanır [20]:

$$\alpha_p(T) = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \approx \frac{1}{3V(T)} \left[\frac{V(T + \Delta T) - V(T)}{\Delta T} \right]_p \quad (2.37)$$

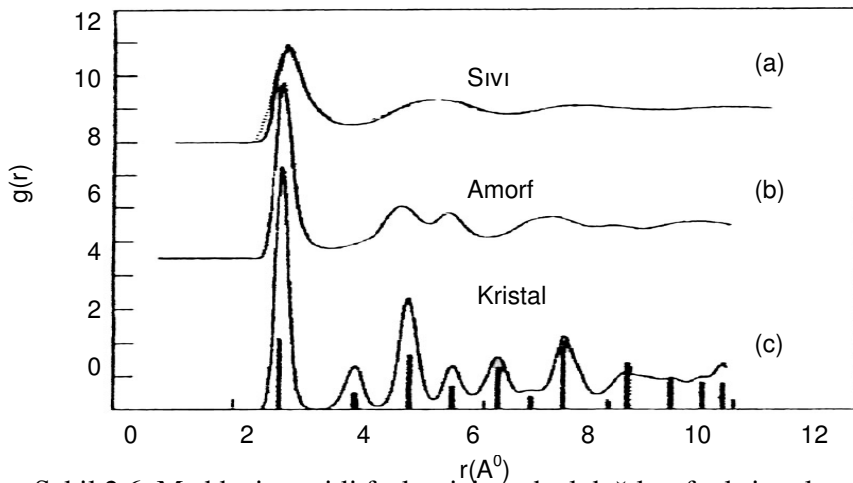
$$B_{m,T}(T) = \frac{1}{k_T}, \quad k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \approx -\frac{1}{V(T,P)} \left[\frac{V(P+\Delta P) - V(P)}{\Delta P} \right] \quad (2.38)$$

2.4.3. Radyal dağılım fonksiyonları

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

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \frac{\sum_i n_i(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (2.39)$$

şeklinde ifade edilir. Radyal dağılım fonksiyonu ideal bir *fcc* yapı için r 'nin 1, $\sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}$ kuvvetlerinde ve ideal bir *bcc* yapı için ise 1, $\sqrt{4/3}, \sqrt{8/3}, \sqrt{11/3}$ kuvvetlerinde keskin piklere sahiptir. Atomik titreşim genliklerinin artması halinde piklerin keskinliği kaybolur. Katı, sıvı ve amorf maddeler için radyal dağılım fonksiyonları Şekil 2.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Maddenin çeşitli fazları için radyal dağılım fonksiyonları.

3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmada, *EAM* yaklaşımı kullanılarak Au ve Al için, ilk olarak statik örgü enerjilerinin kristal örgü parametresiyle değişimleri hesaplanmış ve bu değişimler metalik sistemler için tanımlanan genel durum denklemiyle elde edilen değerler ile karşılaştırılmıştır. Daha sonra 1372 atomlu ideal *fcc* kristal örgü yapısı için, anizotropik bir MD benzetim yöntemi kullanılmıştır. Sistemlerin *P-V* diyagramları ($T=300K$ 'de) ve *P-T* diyagramları hesaplanmıştır. Sonraki aşamada ise katı faz durumu için hacim modülleri ve termal genleşme katsayıları belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar literatürlerle karşılaştırılmıştır. Daha sonra metallerin basit termodinamik nicelikleri MDH (moleküler dinamik hücre) kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca sıcaklık ve basınçla radyal değişim grafikleri incelenmiştir. Ayrıca erime sıcaklıkları farklı basınç değerleri için hesaplanmıştır. İncelenen metallerdeki camsı yapı oluşumunu daha iyi anlamak için, incelenen atomlarının faz geçişleri esnasındaki camsı yapıları incelenmiştir.

3.1. Au ve Al Metallerinin İncelenmesi

Metalik bir kristal yapının örgü sabitine bağlı toplam enerjinin değişimi, deneysel veriler kullanılarak Rose ve arkadaşları tarafından aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır [21].

$$E_R(a^*) = -E_0(1 + a^*)e^{-a^*} \quad (2.40)$$

$$a^* = (a/a_0 - 1)/(E_c/9B_m\Omega)^{1/2} \quad (2.41)$$

Burada E_0 katının denge kohesif enerjisi (E_c) olarak kabul edilen bir sabit, a_0 denge örgü sabiti ve Ω ise denge atomik hacmi (*fcc* kristal için $\Omega = a^3/4$ olarak tanımlanmaktadır.)

3.1.1. Potansiyel enerji fonksiyonu

Metalik sistemleri modellemek amacıyla kullanılan iki cisim etkileşme potansiyellerinin kolayca yorumlanabilme ve hızlı hesaplama avantajları yanında küresel simetrik etkileşmelere uygulanması gibi birtakım sınırlamalarının olması, araştırmacıları çok cisim potansiyellerini kullanmaya yöneltmiştir. Son beş yıl içinde geliştirilen ve pek çok metalik sistemin termodinamik ve yapısal özelliklerini doğru olarak belirleyen çok cisim potansiyelleri bulunmaktadır[5]. Çok cisim potansiyellerinin en büyük avantajı, metalik sistemlerin elastik sabitleri ve kohesif enerjisi gibi temel özelliklerini en iyi şekilde tanımlayabilmesidir. Bu çalışmadaki metalik sistem, çok cisim potansiyeli olarak bilinen gömülmüş atom metodu ile modellenmiştir. EAM yaklaşımında ikili PEF, $\phi(r_{ij})$ ve yük yoğunluk fonksiyonu $\rho^a(r_{ij})$ olmak üzere nükleer koordinatlara bağlı iki fonksiyonun tanımlanması gerekir [18].

Gömülü atom modeline göre N parçacıklı bir sistemin toplam enerjisi (kohesif) aşağıda verilmiştir [22 – 23]:

$$E_{top} = \sum_i F_i(\rho_i) + \sum_{i,j} \phi(r_{ij}) \quad (2.42)$$

$$\rho_i = \sum_{j(\neq i)} f(r_{ij}) \quad (2.43)$$

Burada E_{tot} toplam enerjiyi, ρ toplam atom yoğunluğu, $f(r_{ij})$ bir atomun elektronik yoğunluk fonksiyonu, r_{ij} ise i ve j atomları arasındaki mesafeyi gösterir. $F_i(\rho_i)$ ise; ρ_i i noktasındaki elektronik yük yoğunluğu. $\phi(r_{ij})$ i ve j atomları arasındaki ikili etkileşim potansiyeli göstermektedir.

Bu çalışmada EAM'deki bir ikili etkileşim potansiyeli, Cai [24] tarafından önerilmiştir. Potansiyelin mevcut formu; m ve n gibi değişkenlere bağlı olarak daha

da esnek olmaktadır. Klasik Morse fonksiyonu [25] potansiyel ve diğer terimlerin düzenlenmiş hali,

$$f(r) = f_e e^{-\alpha(r-r_e)} \quad (2.44)$$

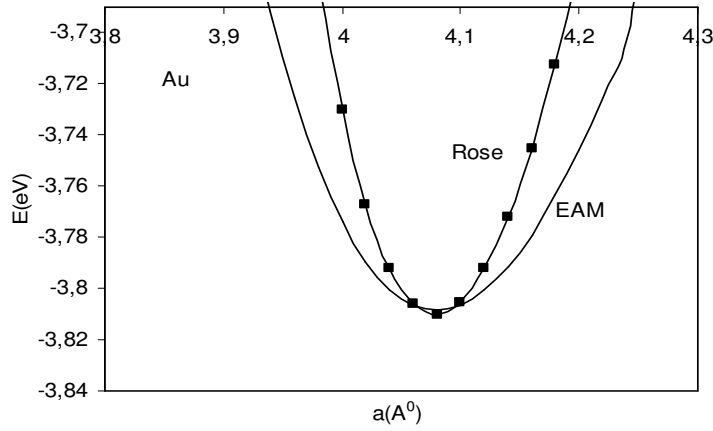
$$F(\rho) = -F_0 \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n + \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right) \quad (2.45)$$

$$\phi(r) = \frac{D_1}{(m-1)} \left[\frac{e^{-m\beta(\frac{r}{r_e}-1)}}{(\beta \frac{r}{r_e})^n} - (\beta \frac{r}{r_e})^n e^{-\beta(\frac{r}{r_e}-1)} \right] \quad (2.46)$$

dir. Burada α, β, D_1 ve D_2 değerleri fit etmek için kullanılan parametrelerdir, a_0 örgü parametresini, ρ_e ; denge noktası etrafındaki elektron yoğunluğunu, r_e denge noktasına olan en yakın uzaklık ve $F_0 = E_c - E_v^f$ şeklindedir. İşlemlerde kesilim uzaklığı $r_{cut} = 1,65a_0$ şeklinde alınmıştır.

Modelde 4 parametre vardır. β ve D_1 iki cisim potansiyelindeki terimlerdir, m ve n ise seçimli sabitlerdir. m ve n sabitlerinin seçilmiş değerleri; Au ve Al için alttaki Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Potansiyel fonksiyonu; maddenin deneysel özelliklerine, boşluk oluşum enerjisi, kohesif enerjisi, elastik sabitler ve örgü sabitleri gibi parametrelere fit edilebilmektedir.

Kullandığımız EAM fonksiyonunu deneysel datalarla hesaplanan Rose enerjisi ile kıyaslamak için ve enerjilerin örgü parametresi ile değişimi Au için Şekil 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Au için EAM enerjisi ve Rose enerjisinin örgü sabitine göre değişimleri.

Kullanılan EAM enerji fonksiyonu ile deneysel değerler kullanılarak hesaplanan Rose enerjisi $a_0(\text{\AA})$ nin enerjinin minimum olduğu örgü parametresi değerlerinde uyumlu çıkmıştır. Çizelge 3.1.'de Al ve Au için deneysel nicelikler verilmiştir [13-14]. Çizelge 3.2.'de ise potansiyel parametreler bulunmaktadır.

Çizelge 3.1. Deneysel veriler.

	a_0 ($\text{\AA}$)	r_0 ($\text{\AA}$)	E_c (eV)	E_v^f (eV)	B_m (GPa)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	T_m (K)	α (K^{-1})	C_p (J/molK)
Al	4.05	2.8637	3.39	0.67	72.2	122.96	70.80	30.90	933.5	2.22×10^{-5}	24.4
Au	4.079	2.8842	3.81	0.93	180.32	201.63	169.67	45.44	1337	1.42×10^{-5}	25.42

Çizelge 3.2. Potansiyel parametreler.

	m	n	α ($\text{\AA}^{-1}$)	β	D_1 (eV)	D_2 (eV)
Al	4	0.5	2.42669	4.8738	0.06910	0.06990
Au	7	0.5	4.3482	3.5361	0.0685	0.3097

a_0 ; oda sıcaklığındaki deneysel örgü parametresi, B_m bulk modülü, (E_v^f) boşluk oluşum enerjisi, C_{ij} elastik sabitler ise 0K sıcaklıkta tutulmuştur. T_m erime (melting) sıcaklığı, α lineer termal genleşme katsayısı, c_p ise özısıdır. Bu çizelgede belirtilen parametreler; bundan sonraki bölümlerde yapılacak olan işlemlerde kullanılacaktır.

3.2. Al ve Au Atomlarının Termodinamik Özelliklerinin Sıcaklıkla Değişimi

P=0 GPa sabit basınç altında saf Al(0-800K) ve Au(0-1000 K) için sıcaklık aralığındaki lineer termal genleşme katsayısını hesaplamak için kullanılan örgü parametresinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.2.(a) ve (b)'de verilmiştir.

α değerini hesaplarken Eş 3.1.'den yararlanılmıştır.

$$\alpha = \frac{1}{a_0} \left(\frac{a - a_0}{T - T_0} \right) \quad (3.1)$$

α değerleri hesaplanarak bu değerlerin ortalaması alınmış ve Al için

$$\alpha_{Al} = \frac{1}{a_0} \frac{\Delta a(A^0)}{\Delta T(K)} \cong 3,09 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad \text{ve} \quad \text{Au} \quad \text{içinde}; \quad \alpha_{Au} = 2,5705 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad \text{olarak}$$

bulunmuştur.

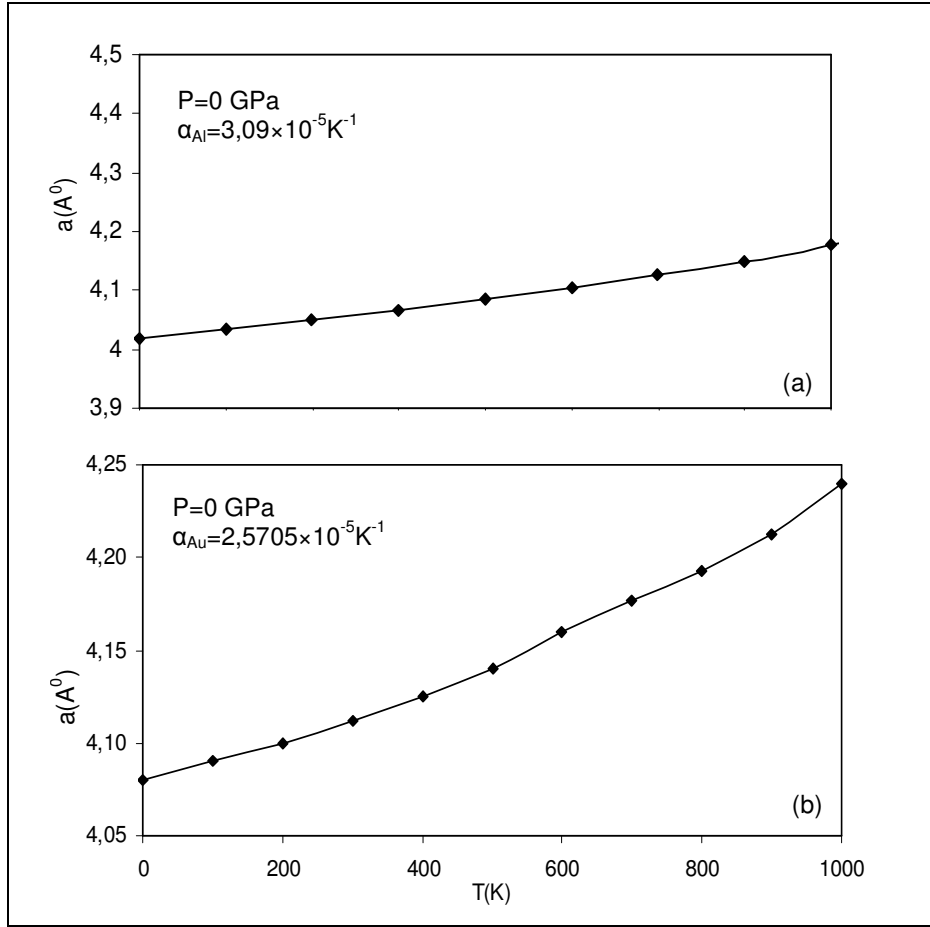
Çizelge 3.3.'te Al ve 3.5.'de Au için sol sütunda bulunan termal genleşme katsayıları hem Al hem de Au için; Çizelge 3.1.'deki değer ile iyi uyum sağlamadığı görülmektedir. Aynı zamanda grafiklerden de görüldüğü gibi termal genleşme katsayısının sıcaklık ile birlikte arttığını ifade edebiliriz. Sıcaklıkla birlikte atomik hareketlerin artmakta ve anharmonik etkileşmeler daha baskın hale gelmektedir.

Au için teorik olarak bulunmuş olan değer; $\alpha_{Au} = 2,5705 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ idi. Teorik olarak bulunan değerle deneysel değer arasındaki % hata değeri hesaplanırsa;

$$\%Hata = \frac{teori - exp}{exp} \quad (3.2)$$

formülünden yaklaşık olarak hata değeri Au için % 36,98 olarak bulunur. Al için deneysel olarak $\alpha_{Al}=3,09 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ bulunmuş ve teorik değerle deneysel değer arasındaki hata oranı; Al için % 23 değerinde hata bulunmuştur. Sonuç olarak her iki

durumda da; teorik sonuçlar ile deney arasında sapma mevcuttur. Bu farklılığın MD programında kullanılan keyfi kütle sabiti ve alınan sıcaklık değişiminin erime sıcaklığına yakın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

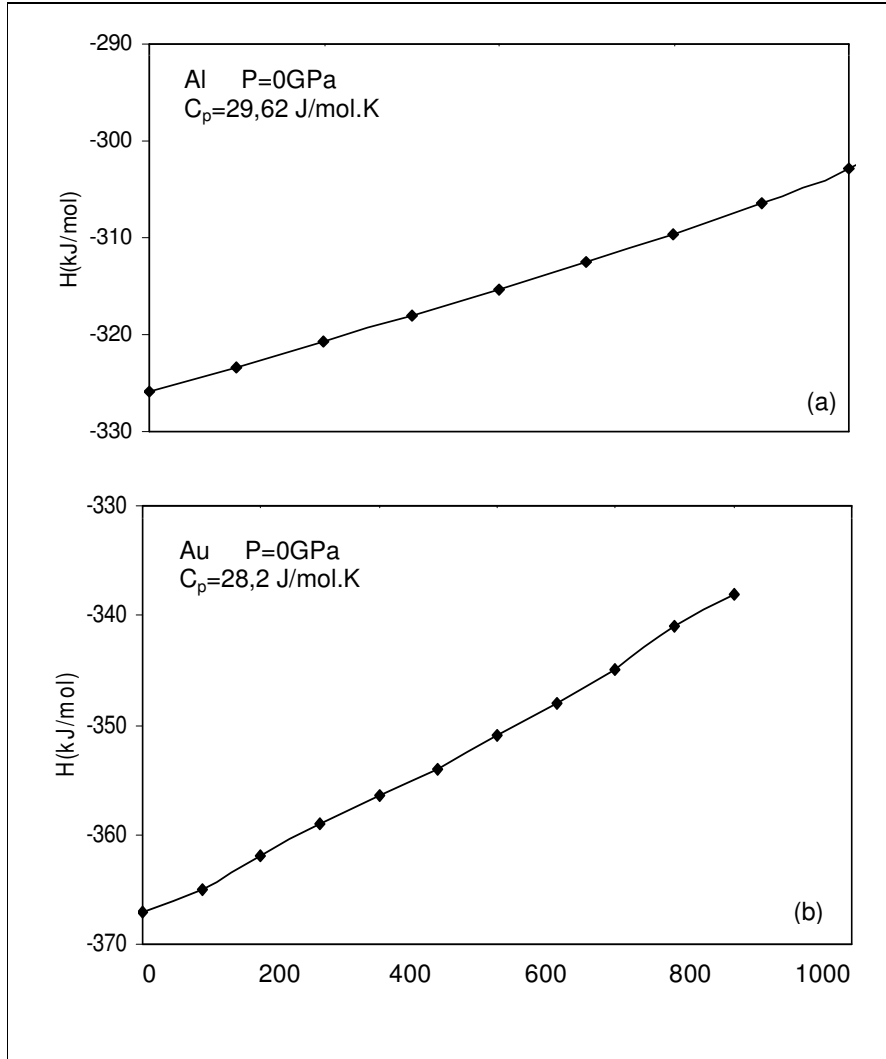


Şekil 3.2. (a)Al ve (b)Au için sıfır basınçta sıcaklığa bağlı örgü sabiti değişimleri.

Şekil 3.3.'de Al ve Au için entalpinin sıcaklıkla değişimleri görülmektedir. $P=0$ GPa basınç değeri alınmış ve sıcaklığa bağlı H (entalpi) değişimi incelenerek teorik olarak elde edilen C_p değeri Al için ;

$$C_{p,Al} = \frac{\Delta H (kJ/mol)}{\Delta T (K)} = 29,62 \text{ J/mol.K} \quad (3.3)$$

olarak ve Au için ise $C_{p,Au}=28,2$ J/mol.K hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değer Çizelge 3.1.'deki deneysel değeri ile uyum içindedir ve Al için % 17,6 hata payı Au için ise % hata 9,8 değerindedir ki bu değer anlamlıdır.



Şekil 3.3. $P=0$ GPa basınç altında sıcaklığa bağlı H (entalpi) değişimleri.

Aşağıdaki Çizelge 3.3.'de P=0 GPa altında Al için basit termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimleri gösterilmiştir. Çizelgedeki bu değerler kullanılarak elde edilen sabit basınçta ısı kapasitesi, entalpinin sıcaklıkla değişimleri de Çizelge 3.4.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Al için T=300K sıcaklıkta basınca bağlı elde edilen termodinamik nicelikler aşağıdadır.

T (K)	E_p (eV)	E_k (meV)	E_t (kJ/mol)	a $(\text{\AA})$	V $(\text{\AA}^3)$	MSD $(\times 10^2 \text{\AA}^2)$	α $(\times 10^{-5} \text{K}^{-1})$
0.001	-3,378	0,00013	-325,832	4,0177	16,214	1,51E-07	3,86
100	-3,365	12,955	-323,310	4,0332	16,405	0,0145	3,99
200	-3,351	25,911	-320,730	4,0493	16,606	0,031	4,42
300	-3,336	38,866	-318,073	4,067	16,820	0,050	4,45
400	-3,321	51,822	-315,338	4,085	17,049	0,073	4,92
500	-3,304	64,778	-312,515	4,105	17,296	0,101	5,25
600	-3,287	77,733	-309,573	4,127	17,567	0,135	5,59
700	-3,267	90,688	-306,442	4,150	17,875	0,182	5,72
800	-3,244	103,644	-302,941	4,179	18,255	0,257	6,45
900	-3,161	116,599	-293,697	4,304	19,755	292,730	7,06
1000	-3,141	129,554	-290,509	4,339	20,169	863,734	7,38

Çizelge 3.4. Saf Al için sıcaklığa bağlı hesaplanan termodinamik nicelikler.

T (K)	H (kJ/mol)	C_p (J/mol.K)	$C_p \backslash T$ (mJ/mol.K ²)
0,001	-325,8326	25,2180	25,2
100	-323,3108	25,8066	258,0681
200	-320,7302	26,5662	132,8322
300	-318,0736	27,3444	91,1495
400	-315,3392	28,2382	70,5966
500	-312,5155	29,4348	58,8706
600	-309,572	31,3145	52,1917
700	-306,4408	34,9810	49,9741
800	-302,9427	92,4375	115,5494
900	-293,6993	31,9158	35,4628
1000	-290,5079	-290,5156	258,0681

Aşağıdaki Çizelge 3.5.'de P=0 GPa altında Au için basit termodinamik niceliklerin değişimleri gösterilmiştir. Çizelgedeki bu değerler kullanılarak elde edilen sabit basınçta ısı kapasitesi, entalpinin sıcaklıkla değişimleri Çizelge 3.6.'da gösterilmiştir.

Çizelge 3.5. Au için T=300K sıcaklıkta basınca bağlı elde edilen termodinamik nicelikler.

T (K)	E_p (eV)	E_k (meV)	E_t (kJ/mol)	a 0 (Å)	V 0 (Å ³)	MSD 0 ($\times 10^2$ Å ²)	α ($\times 10^{-5}$ K ⁻¹)
0.001	-3,808	1,29E-4	-367,323	4,079	16,968	8,24913E-08	2,794
100	-3,795	12,955	-364,803	4,090	17,113	0,00954	3,006
200	-3,781	25,911	-362,208	4,102	17,266	0,01994	3,071
300	-3,766	38,866	-359,492	4,115	17,429	0,03191	3,499
400	-3,749	51,822	-356,684	4,129	17,603	0,04567	3,559
500	-3,732	64,777	-353,799	4,144	17,788	0,06079	3,402
600	-3,715	77,732	-350,847	4,158	17,987	0,07918	4,184
700	-3,696	90,687	-347,813	4,176	18,201	0,10128	4,070
800	-3,677	103,642	-344,676	4,193	18,436	0,12665	4,507
900	-3,656	116,597	-341,385	4,211	18,699	0,15819	5,745
1000	-3,632	129,555	-337,819	4,236	19,009	0,20459	5,856

Çizelge 3.6. Saf Au için sıcaklığa bağlı hesaplanan termodinamik nicelikler.

T (K)	H (kJ/mol)	C _p (J/mol.K)	C _p /T (mJ/mol.K ²)
0,001	-367,32	25,20	25,2
100	-364,80	26,00	260
200	-362,20	28,4	142
300	-359,49	30,00	100
400	-356,65	28,5	71,25
500	353,80	27,4	54,8
600	350,84	30,3	50,5
700	347,81	31,4	44,8
800	344,67	32,9	41,125
900	341,38	35,6	39,5
1000	337,82	36,4	40,8

Çizelge 3.4. ve Çizelge 3.6.'dan entalpi ve ısı kapasitesindeki sıcaklıkla değişiminde artış olduğu fark edilmektedir. Bu artış aşağıdaki; Al için Şekil 3.5. ve Au içinse Şekil 3.8.'de görülmektedir.

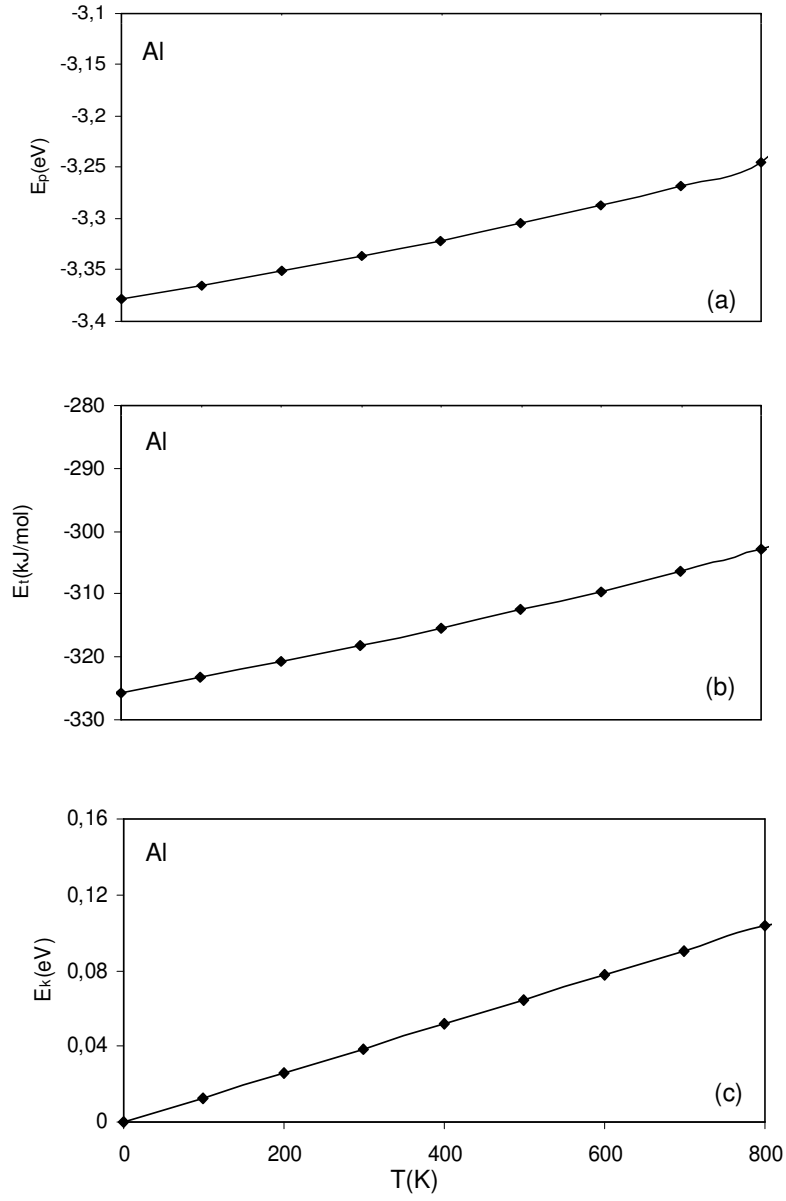
Yukarıdaki çizelgedeki C_p değeri aşağıdaki şekilde bulunur;

$$C_p(T) = \left[\frac{\Delta H}{\Delta T} \right] \approx \left[\frac{H(T + \Delta T) - H(T)}{\Delta T} \right] \quad (3.4)$$

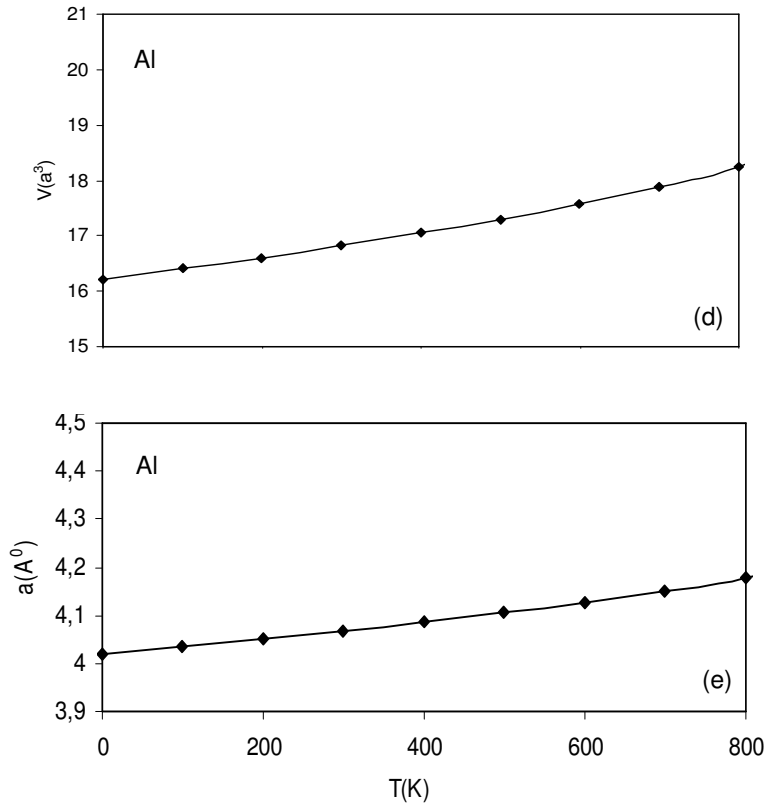
$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{H_2 - H_1}{T_2 - T_1} \quad (3.5)$$

Sonuçta elde edilen ısı kapasitesi değerleri T ye bölünmesiyle de C_p/T değişimi elde edilmiştir. Bu yolla belirlenen C_p/T oranının sıcaklıkla değişim verileri elde edilmiştir. Aşağıdaki grafiklerde ilk olarak P=0 GPa basınçta termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişim grafikleri verilecektir. E_p-T , E_t-T , $V-T$ grafiklerinde aşağıda görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla birlikte zaman içinde bir artışın olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ise maddenin artık katı fazdan sıvı faza geçmeye başlamasıdır. Yani madde artık erimeye başlayacaktır ve de daha sonraki bölümde erime grafiklerinde görülecek olduğu gibi erime sıcaklığında faz dönüşümü gerçekleşecektir. $a(A^0)$ örgü sabitinde de sıcaklıkla birlikte lineer bir artış vardır.

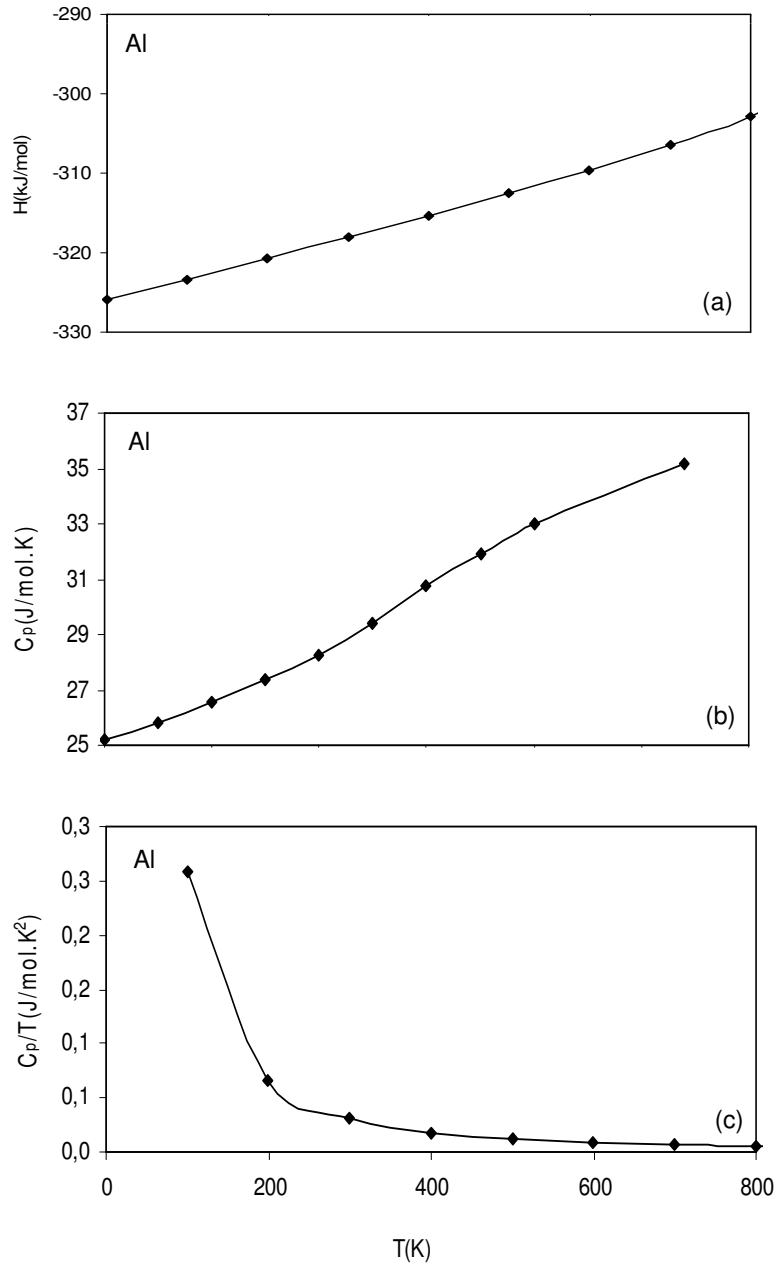
Aşağıdaki şekilde görülen entalpi-sıcaklık grafiğinde; entalpinin sıcaklık arttıkça zamanla arttığı görülmektedir. Bunun sebebi ise atomik hareketlerin artması olarak değerlendirilebilir ve faz dönüşümünden kaynaklanır.



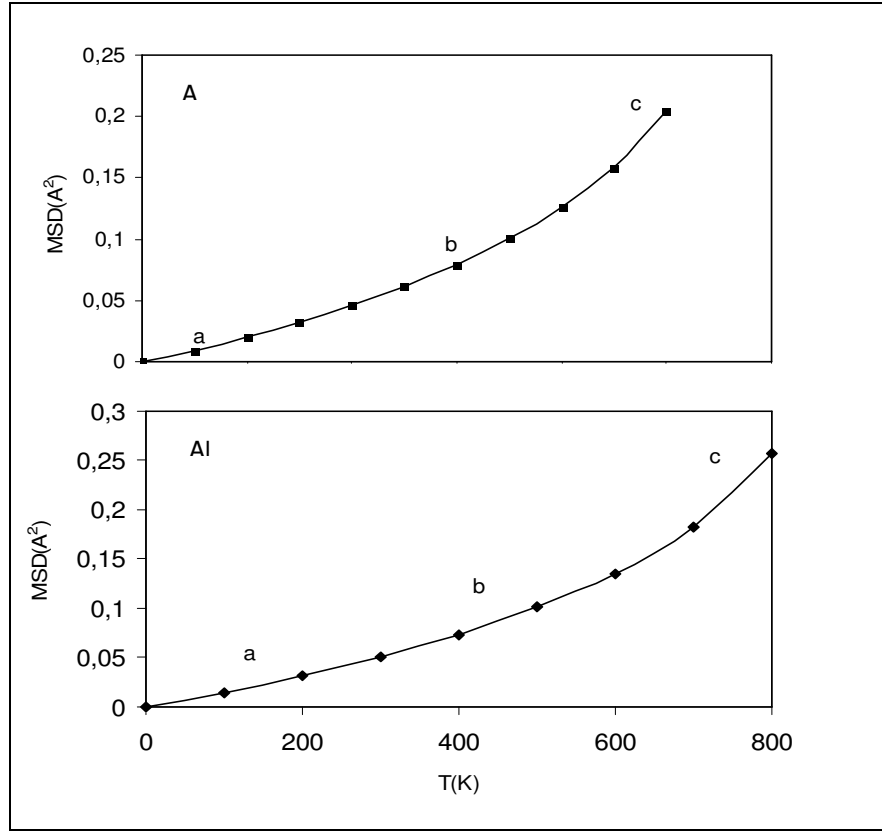
Şekil 3.4. Saf Al için $P=0$ GPa şartlarda elde edilen basit termodinamik nicelikler
a)potansiyel enerji ,b)toplam enerji,c)kinetik enerji.



Şekil 3.4. (Devam) d)atomik hacim e)örgü parametresi.

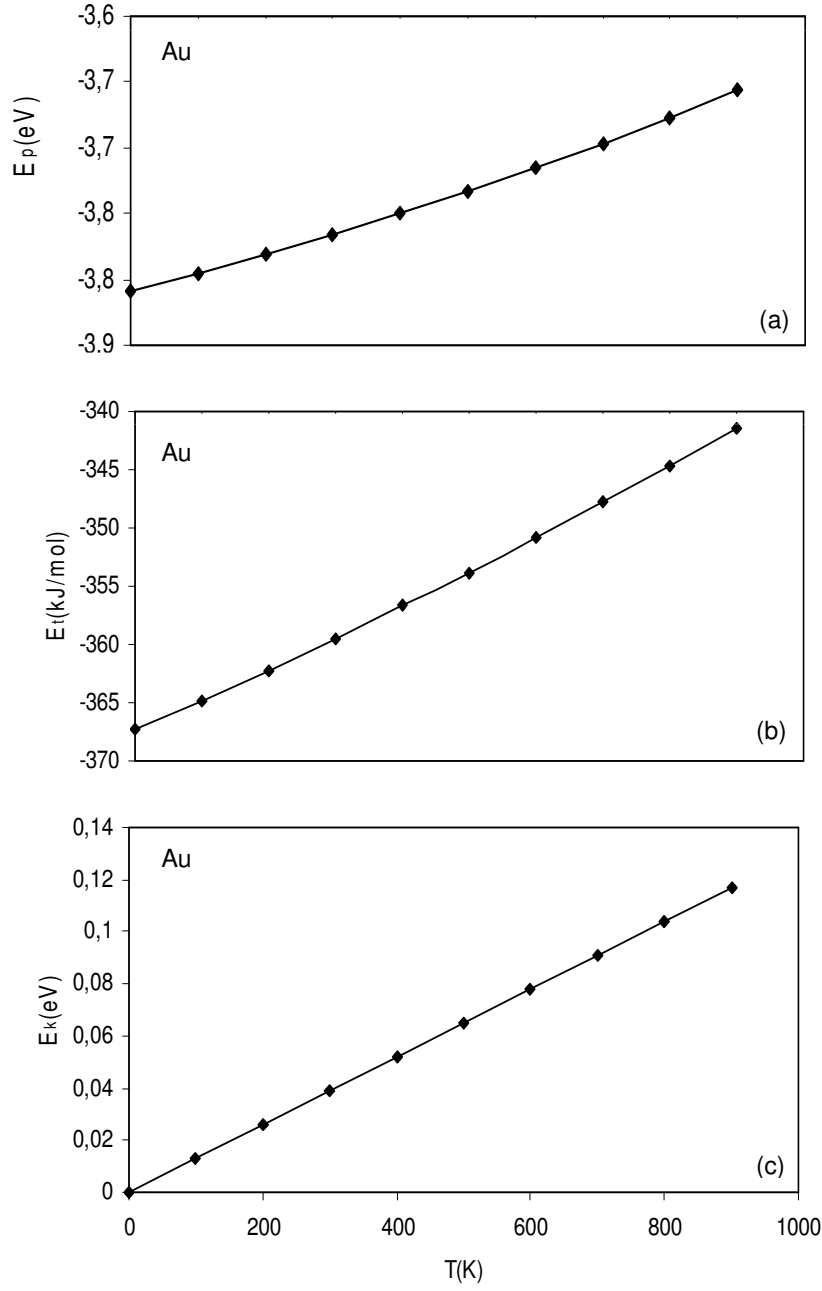


Şekil 3.5. Saf Al için $P=0$ GPa şartlarda termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi a)entalpi b)sabit basınçta ısı kapasitesi c) ısı kapasitesi/sıcaklık oranı.

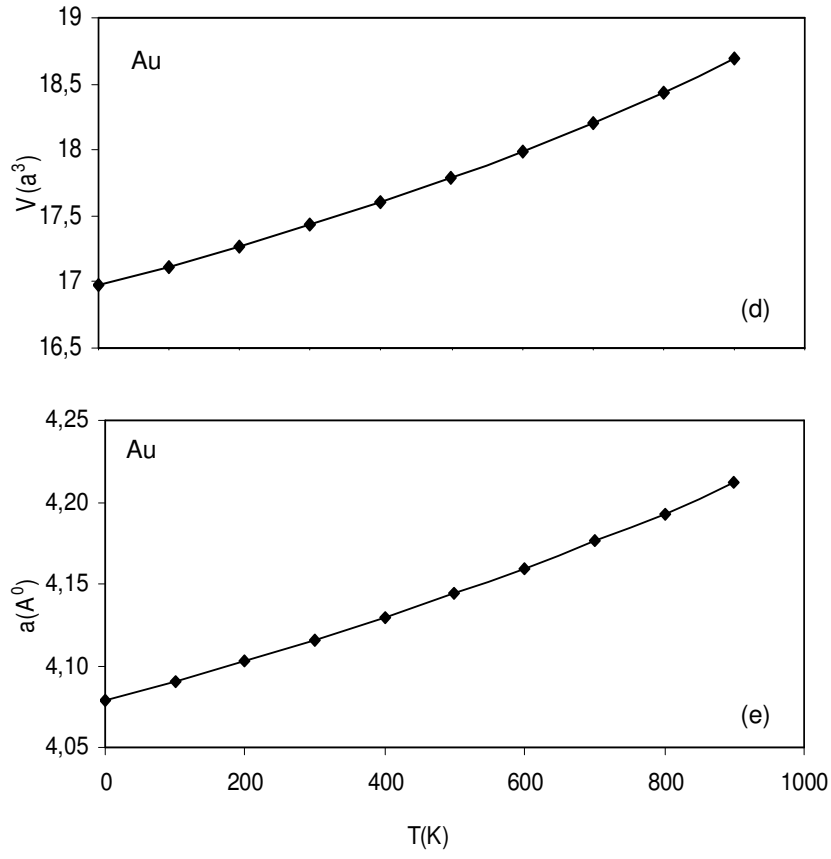


Şekil 3.6. Saf Au ve Al için $P=0$ GPa şartlarında MSD değerinin sıcaklıkla değişimi.

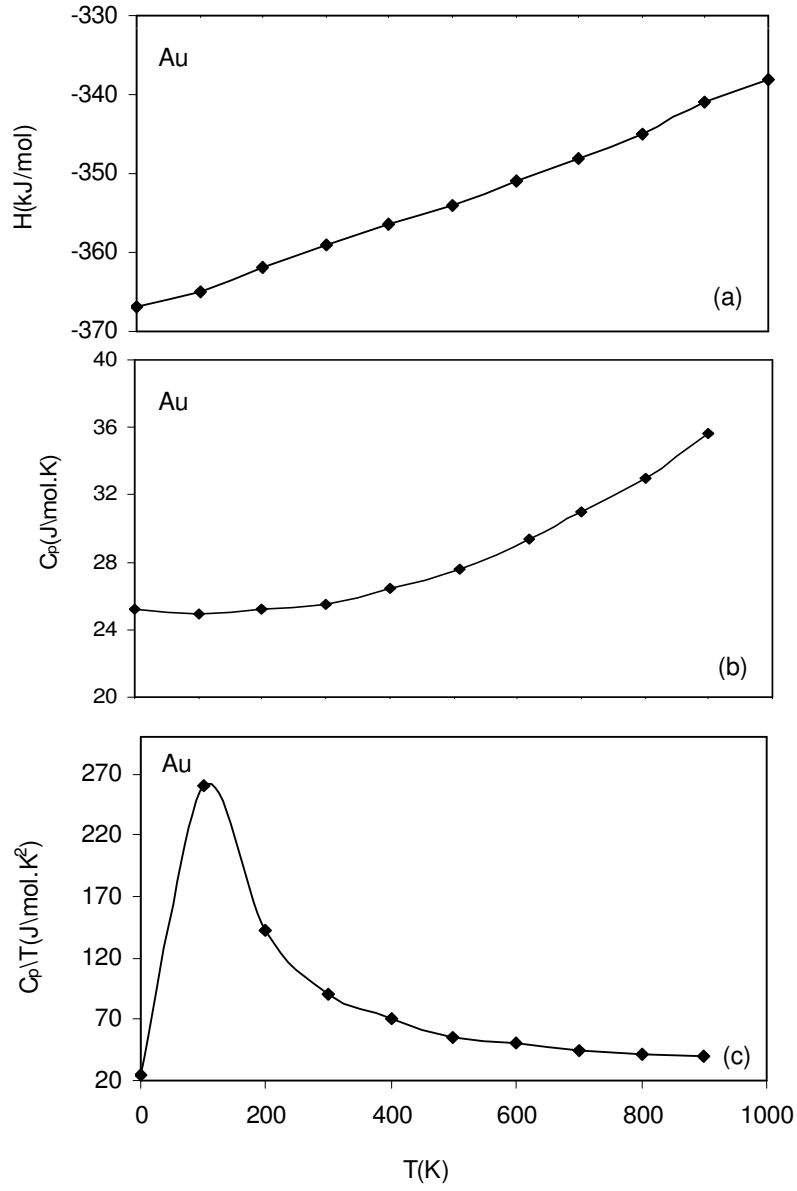
Yukarıda görülen MSD değerlerinin sıcaklıkla değişimlerinden, katı bölgedeki atomik hareketlilikler hakkında bilgi elde edilebilir ve anharmonikliğin başladığı bölgeler tespit edilebilir. Buna göre, katı bölgedeki MSD değerlerinde ani değişimler olmadığından herhangi bir katı-katı faz dönüşümü olmadığı söylenebilir.



Şekil 3.7. Saf Au için $P=0$ GPa şartlarda elde edilen basit termodinamik nicelikler a)potansiyel enerji b)toplam enerji c)kinetik enerji.



Şekil 3.7.(Devam) d)atomik hacim e) örgü parametresi.



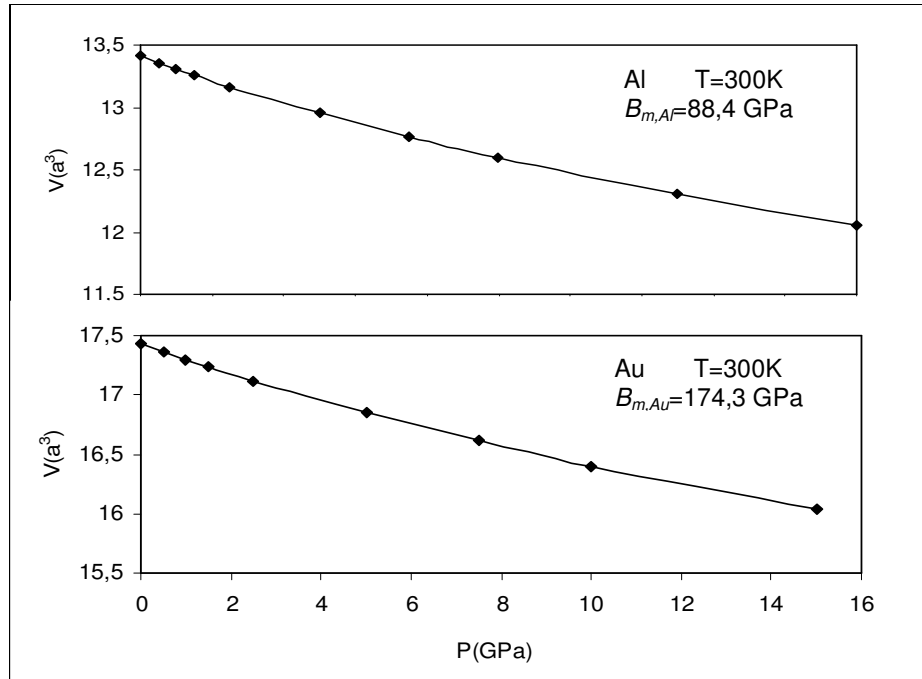
Şekil 3.8. Saf Au için $P=0$ GPa şartlarda termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi
a) entalpi b) sabit basınçta ısı kapasitesi c) ısı kapasitesi/sıcaklık.

3.3. Al ve Au Atomlarının Termodinamik Özelliklerinin Basınçla Değişimi

Au ve Al atomlarının 300K sabit sıcaklıkta uygulanan çeşitli basınç değerlerine karşı hacim değişimleri Şekil 3.9.'da verilmiştir. Şekil 3.9.'da görülen Al ve Au için P - V grafiğinden hesaplanan hacim modülü;

$$B = -\frac{1}{V_0} \frac{(P - P_0)}{(V - V_0)} \quad (3.6)$$

formülü kullanılarak, $B_{m,Al}=88,4$ GPa bulunmuştur. Au içinse $B_{m,Au}=174,3$ GPa değerindedir. Çizelge 3.1.'de Al ve Au için verilen deneysel hacim modülü değerleri ile kıyaslanırsa; Al için %18 ve Au içinse %3,4 hata payı olduğu görülür ve sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülür. PEF parametrelerinin belirlenmesinde, büyük ölçüde maddelerin hacim modüllerinden (ya da elastik sabitlerinden) yararlanılmış olması ve PEF içinde özellikle yapısal davranışların tanımlanması gereklidir.



Şekil 3.9. (a)Al ve (b)Au için T=300K'de P - V diyagramları.

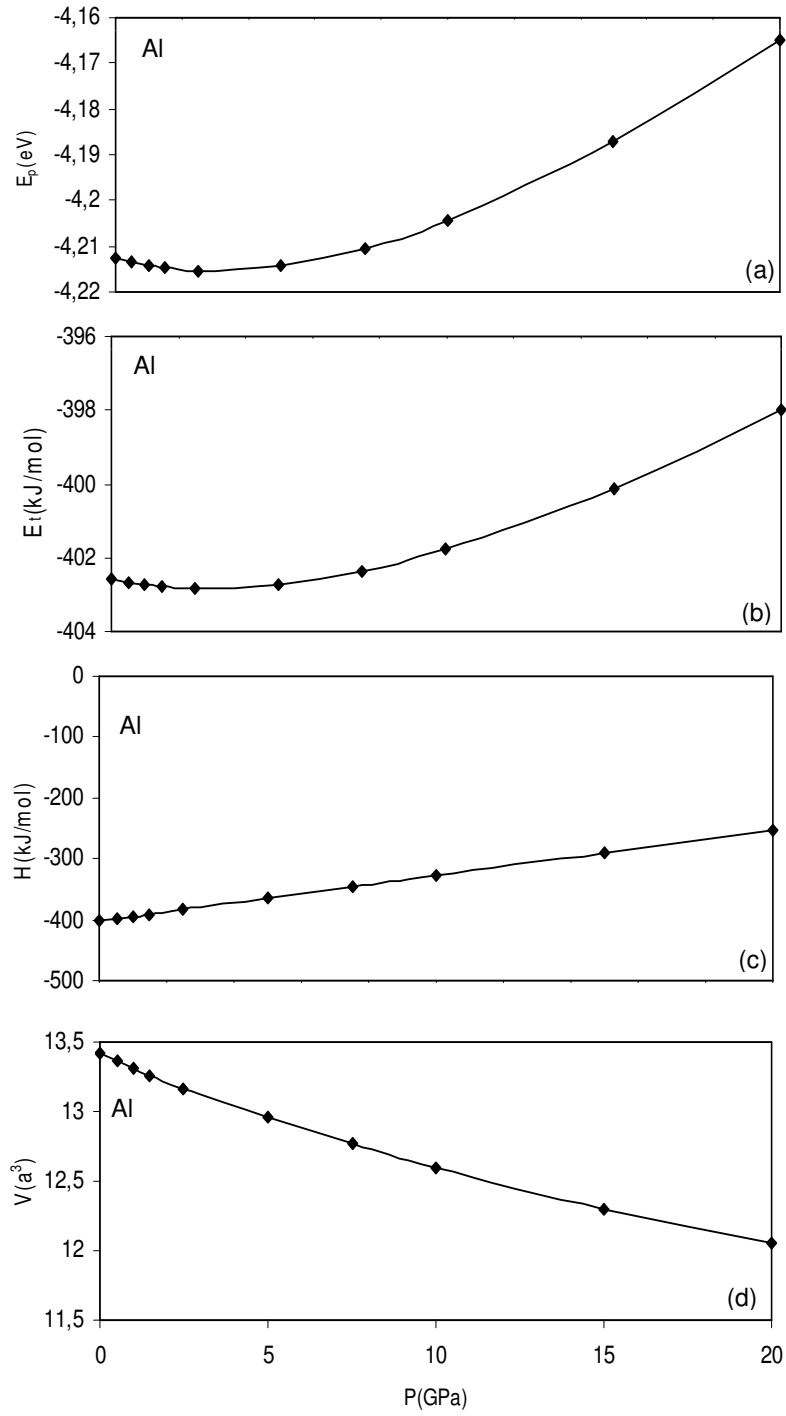
Bu bölümde yapılacak olan hesaplamalarda; Al ve Au atomları $T=300$ K sabit sıcaklık altında ve $P=0-20$ GPa basınç değerleri altında tutulmuştur. Bu değerlendirmeler altında bazı termodinamik parametrelerin aşağıdaki çizelgedeki gibi değiştiği gözlenmiştir. Basınç değişimi ile birlikte E_p nin hem Al hem de Au için sabit kaldığı gözlenmiştir. E_t 'de ise zamanla az bir artış ve bunun sonucunda da entalpide de bir artış bulunmuştur. Yine artan basınç değerleri ile birlikte örgü sabitinde ve hacimde de zamanla artış olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.7. $T=300$ K sıcaklıkta basınca bağlı elde edilen Al için basit termodinamik nicelikler.

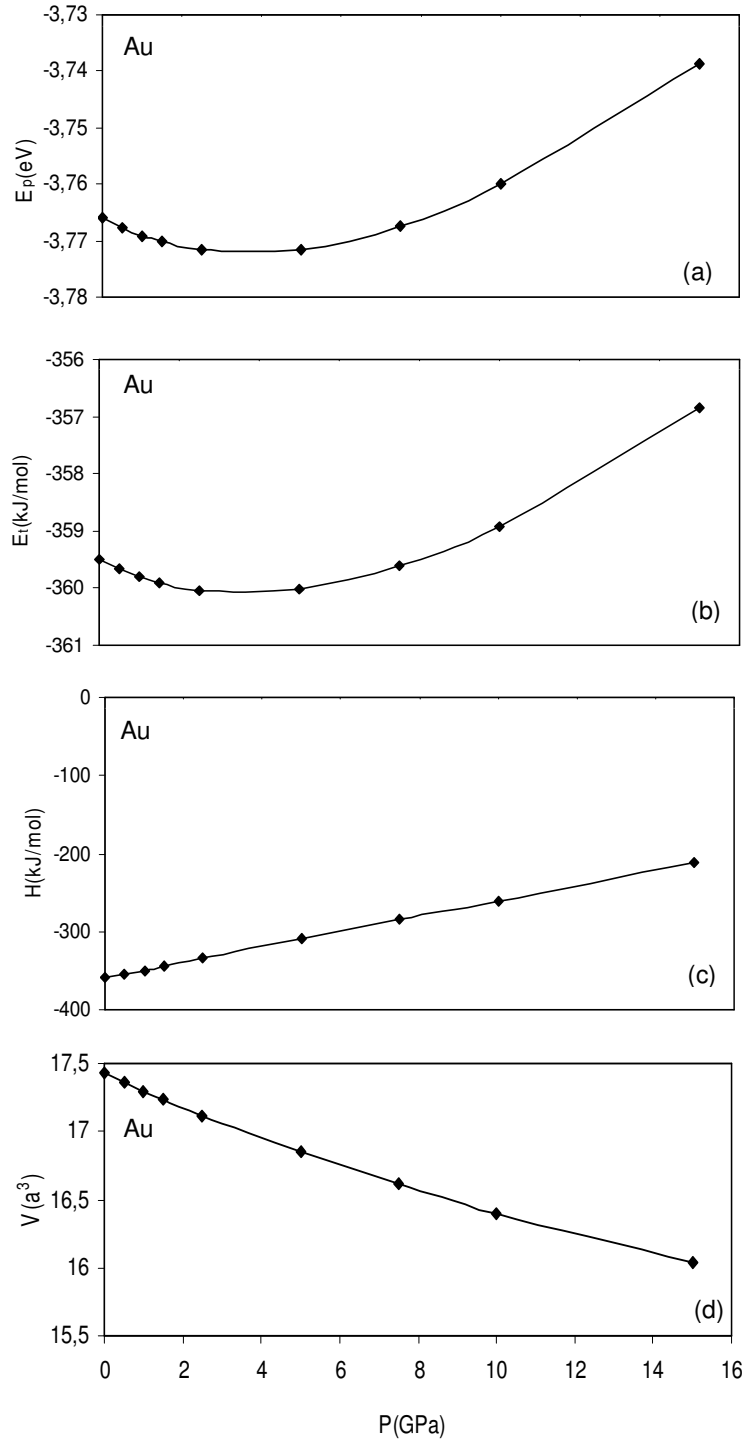
P(GPa)	E_p (eV)	E_k (meV)	E_t (kJ/mol)	H(kJ/mol)	a (Å)	V (Å^3)	MSD (Å^2)	B(GPa)
0	-4,21	38,9	-403	-403	3,77	13,4	1,81	0,083
0,5	-4,21	38,9	-403	-399	3,77	13,3	1,77	67
1	-4,21	38,9	-403	-395	3,76	13,3	1,72	69,0
1,5	-4,21	38,9	-403	-391	3,76	13,2	1,70	72,6
2,5	-4,22	38,9	-403	-383	3,75	13,1	1,60	84,8
5,0	-4,21	38,9	-403	-364	3,73	12,9	1,46	98,9
7,5	-4,21	38,9	-402	-345	3,71	12,7	1,35	111,3
10,0	-4,20	38,9	-402	-326	3,69	12,5	1,25	125,7
15,0	-4,19	38,9	-400	-289	3,66	12,3	1,10	128,0
20,0	-4,17	38,9	-398	-253	3,64	12,0	0,98	130

Çizelge 3.8. $T=300$ K sıcaklıkta basınca bağlı elde edilen Au için basit termodinamik nicelikler.

P(GPa)	E_p (eV)	E_k (meV)	E_t (kJ/mol)	H(kJ/mol)	a (Å)	V (Å^3)	MSD (Å^2)	B(GPa)
0	-3,77	38,9	-359	-359	4,12	17,4	3,29	0,01
0,5	-3,77	38,9	-360	-354	4,11	17,4	3,18	87
1	-3,77	38,9	-360	-349	4,11	17,3	3,04	86,5
1,5	-3,77	38,9	-360	-344	4,10	17,2	2,92	172
2,5	-3,77	38,9	-360	-334	4,09	17,1	2,72	142,5
5,0	-3,77	38,9	-360	-309	4,07	16,8	2,33	210
7,5	-3,77	38,9	-360	-285	4,05	16,6	2,07	207,5
10,0	-3,76	38,9	-359	-260	4,03	16,4	1,87	205
15,0	-3,74	38,9	-357	-212	4,00	16,0	1,57	266
20,0	-3,71	38,9	-354	-165	3,98	15,7	1,33	280

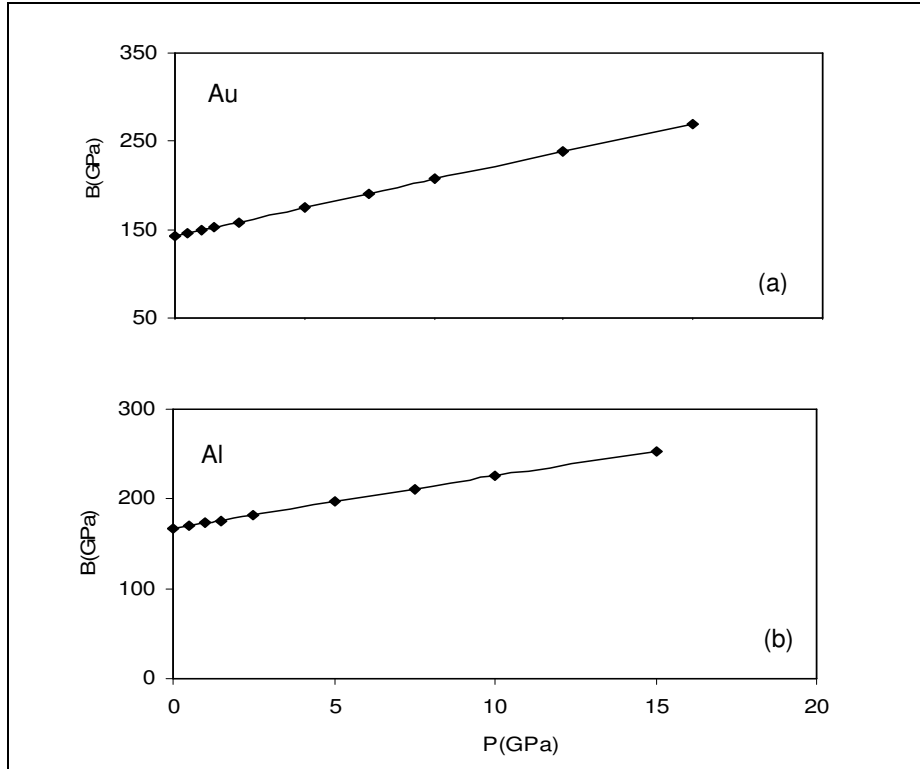


Şekil 3.10. Saf Al için 300K sabit sıcaklıkta basit termodinamik niceliklerin basınçla değişimi a) potansiyel enerji, b) toplam enerji c) entalpi d) hacim.



Şekil 3.11. Saf Au için $T=300\text{K}$ sabit sıcaklıkta basit termodinamik niceliklerin basınçla değişimi a) potansiyel enerji b) toplam c) entalpi d) hacim.

Aşağıdaki grafiklerde Bulk hacim modülünün $T=300\text{K}$ 'de farklı basınç değerleri altındaki davranışları gösterilmiştir. Her iki grafikten de görüldüğü gibi zaman içinde artan basınç değerleri ile birlikte Bulk modülü değerlerinde bir artış olduğu gözlenmektedir. Bu olayın sebebi ise artan basınç ile birlikte hacminde artmış olmasıdır. Atomik hareketlilikte artış oluşmaktadır.



Şekil 3.12. $T=300\text{K}$ sabit sıcaklıkta Bulk modülünün basınçla değişimi.

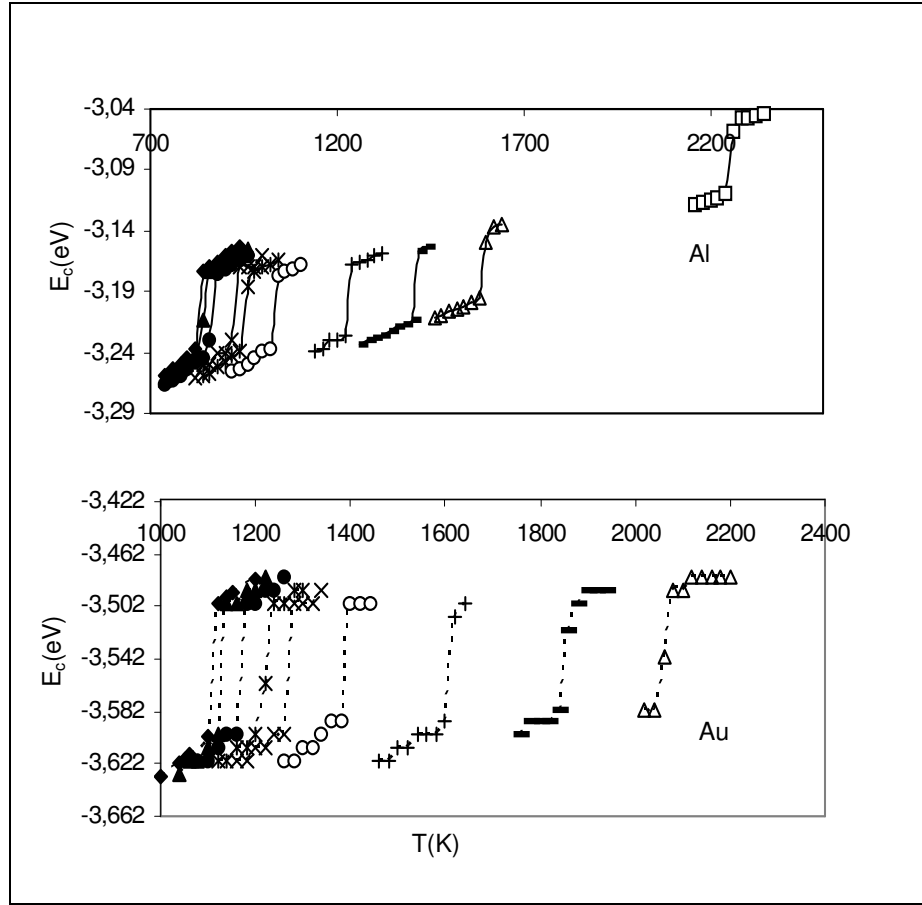
3.4. Al ve Au Atomları İçin Erime Sıcaklığının Basınçla Değişimi

Bir kristalin erime sıcaklığını belirlenirken çeşitli yollar kullanılabilir. En yaygın olarak MD benzetimleri kullanılmaktadır. Çeşitli sıcaklıklarda incelenen sistemin kohesif enerjisini belirleyerek sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilir. Böylece, kohesif enerjinin süreksiz olduğu sıcaklık erime sıcaklığı olarak kabul edilir. Gerçekte, metallerin termodinamik erime noktası, katı ve sıvı fazların serbest enerjilerinin eşit olduğu sıcaklık değeri olarak alınmalıdır. Bununla birlikte serbest enerjinin doğru olarak hesaplanması için entropi teriminin bilinmesi gereklidir. MD simülasyonlarından entropi niceliği doğrudan hesaplanamaz ve bazı yaklaşımlar sonucunda hesaplamalar yapılabilir [1]. Erime noktasının belirlenmesinde kullanılan diğer bir yöntem ise; katı-sıvı arayüzey benzetim yoludur [26]. Bu yöntemde erime sıcaklığı, ara yüzey parçacık hızlarının sıfıra gittiği sıcaklık olarak alınır ve kalorik eğri yaklaşımına göre daha doğru sonuçlar üretir. EAM ile yapılan simülasyon çalışmaları, merkezi etkileşme potansiyelleri kullanılarak yapılan çalışmalara göre yaklaşık iki kat daha fazla bilgisayar zamanı gerektirir. Ayrıca, çalışma zamanı parçacık sayısının karesi ile doğru orantılı olarak yükselmektedir.

EAM yaklaşımlarının hacimsel sayılabilecek sayıda parçacıklar için yapılan erime sıcaklığı hesaplamalarından, deneysel sonuçlara göre düşük değerler sağladığı, ancak bağ yönelimine göre düzeltilen EAM yaklaşımının çok daha doğru sonuçlar ürettiği, Au sistemi üzerine yapılan çalışmalarda belirtilmektedir [27]. Sonuç olarak; erime sıcaklığının atomik ölçekte incelenmesinde, yüksek dereceden anharmonik etkiler yanında, artan sıcaklıkla birlikte atomlar arası bağların yönelimine bağlı özellikler kazanmasının da dikkate alınması gerekmektedir.

Farklı basınç değerleri için sıcaklık değerleri her bir basınç değeri için ± 20 yaklaşıklıkla program çalıştırılmıştır. Kohesif enerjinin farklı basınç değerleri için farklı sıcaklıklarda çizilmiş olan grafiği Al ve Au için Şekil 3.13.'de verilmiştir. Bu değişimlerden sıfır basınç altında belirlenen erime sıcaklığı değerleri Al için $T_{m,Al}=820 \pm 20$ K ve Au içinse $T_{m,Au}=1100 \pm 20$ K şeklinde bulunur. Çizelge 1.'de

verilen deneysel erime sıcaklıkları olan $T_{m,Al}=933,5K$ ve $T_{m,Au}=1337 K$ değerleri ile karşılaştırılırsa; Au için 21 % hata payıyla Al içinse 11% hatayla bulunmuştur. Bu sonuçlarında literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 3.13. Kohesif enerjinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi; sembollere karşılık gelen basınç değerleri sırasıyla; $\blacklozenge, \blacktriangle, \bullet, \times, \times, \circ, +, -, \Delta, \square$ 0,0- 0,25- 0,5- 1,0- 1,5-2,5- 5,0-7,5,-10,0- 20,0 GPa (a) Al, (b) Au'dur.

Aşağıdaki çizelgelerde ise Au ve Al atomlarının elastik sabitlerinin bu çalışmadaki değerleri diğer referans değerlerle karşılaştırılmış ve teorik olarak bulunan değerlerin referans değerler ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Elastik örgü sabitlerinin basınçla değişimleri de verilmiş olup yine bulunan sonuçlar deneysel sonuçlarla uyum göstermiştir.

Çizelge 3.9. Au için elastik örgü sabitlerinin ve basınçla değişimi (P=0 GPa).

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	$(\partial C_{11}/\partial P)_T$	$(\partial C_{12}/\partial P)_T$	$(\partial C_{44}/\partial P)_T$	$(\partial B/\partial P)_T$
Bu çalışma	195,43	163,67	44,56	7,99	3,98	4,02	4,02
[28]	192,9	162,8	41,5	5,72	4,96	1,52	4,66
[29]	192,2	162,8	42,0	7,01	6,14	1,79	6,43

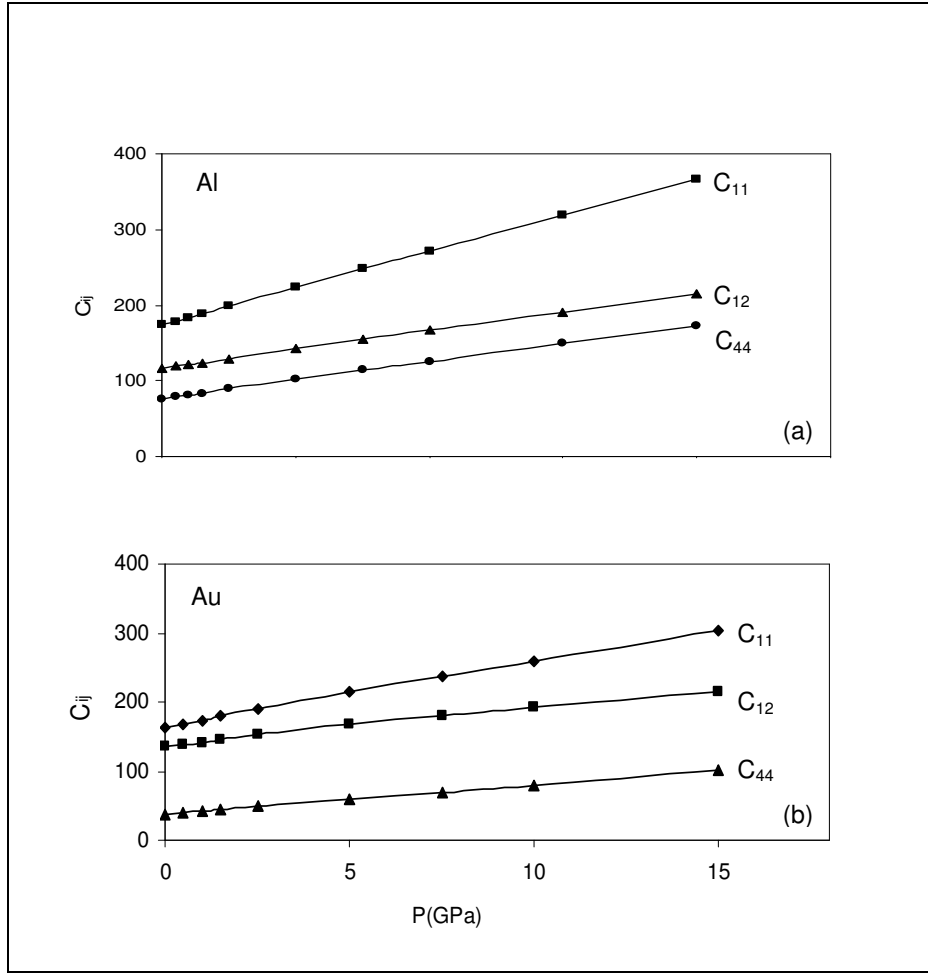
Çizelge 3.10. Al için bu çalışma sonucu elde edilen farklı basınç değerlerinde elastik sabitlerinin basınçla değişimi.

P (GPa)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
0	191,746	126,0327	87,59983
5	240,1086	150,5888	112,217
10	287,5069	174,5621	136,3028
15	334,1963	198,1135	159,9966
20	380,3367	221,3411	183,3841
25	426,0329	244,3021	206,5227
30	471,3378	267,0492	229,4533
35	518,126	290,5129	253,1067
40	562,9268	312,9674	275,7445
45	607,4387	335,2641	298,2444

Çizelge 3.11. Au için bu çalışma sonucu elde edilen farklı basınç değerlerinde elastik sabitlerinin basınçla değişimi.

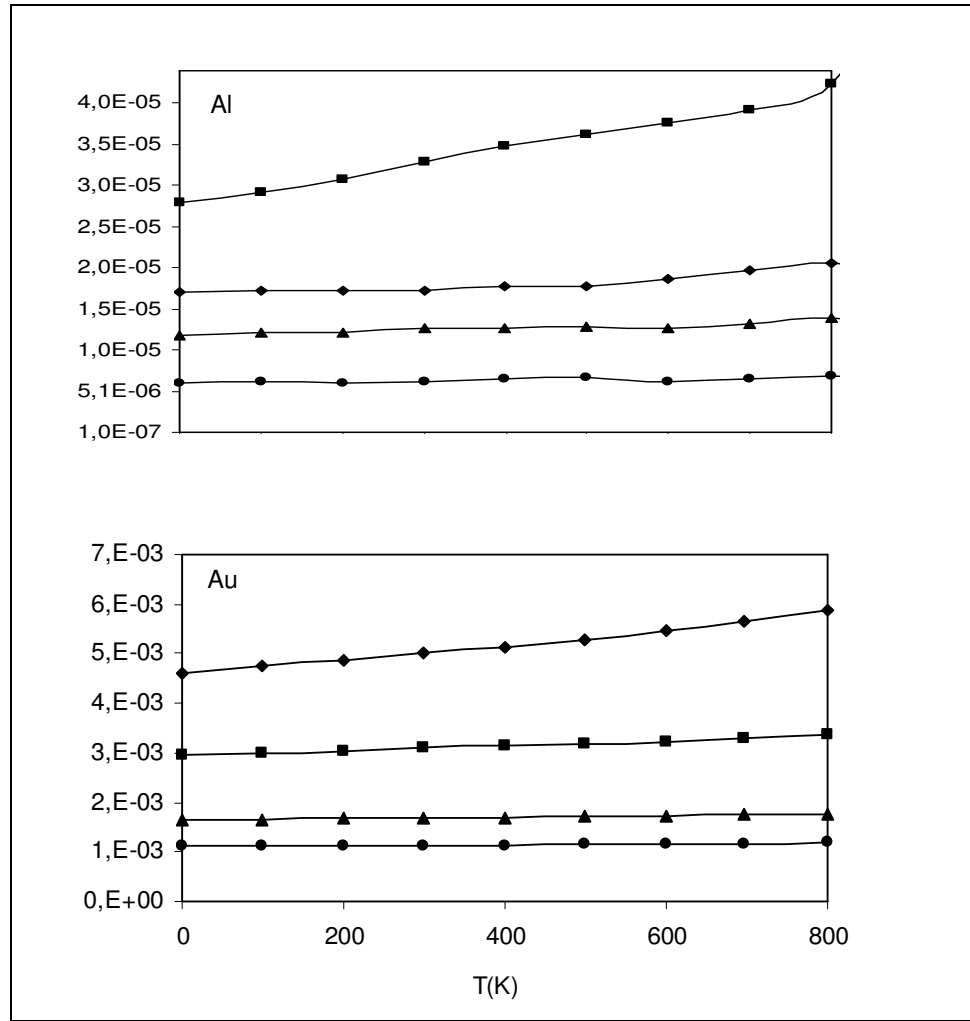
P (GPa)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
0	195,4389	163,6744	44,56075
5	237,3715	185,2681	65,26833
10	278,4417	206,1705	85,72124
15	318,8939	226,5651	105,9947
20	358,8978	246,5884	126,1382
25	398,5576	266,3228	146,1862
30	437,9508	285,83	166,1637
35	477,1793	305,1785	186,0892
40	517,3751	324,569	206,228
45	556,3588	343,665	226,1006

Aşağıdaki Şekil 3.14.'de $T=300K$ sıcaklığında farklı basınç değerlerine karşı elastik sabitlerinin değişimi verilmiştir. Hem Al hem de Au için olan şekillerde artan basınç değerleriyle birlikte elastik sabitlerinde de artış olduğu görülmektedir. Bu artış da lineer bir artış şeklindedir.



Şekil 3.14. Elastik sabitlerin hacimle değişimi a)Al b)Au.

T=0, 500, 800 K'de Al ve Au atomları için farklı basınç değişimlerinde α 'nın değişimleri Şekil 3.15.'de incelenmiştir. Her iki atom için sıcaklık ve basınç artışıyla birlikte α değerinin arttığı görülmektedir. Bunun sebebi ise sıcaklık artışı ile birlikte atomik hareketliliğin artması, aynı zamanda da hacimde bir genişlemenin meydana gelmesidir.



Şekil 3.15. Farklı sıcaklık ve farklı basınç değerleri için a)Al ve b)Au için α değerlerinin sıcaklıkla değişimi.(Al için; ◆, ■, ▲, ● sırasıyla P=10,20,40,60 GPa ve Au için; ■, ◆, ▲, ● sırasıyla P=0,10,20,40 GPa).

3.5. Al ve Au Atomlarının Faz Yapılarının Belirlenmesi

Katı ve sıvı fazların yapısal özelliklerinin belirlenmesinde radyal dağılım fonksiyonlarından yararlanılır. 1372 atomlu saf Al ve Au sisteminin 1000K sıcaklığa kadar olan radyal dağılım fonksiyonu (RDF) eğrilerinin değişimi Şekil 3.16. ve 3.17.'de verilmiştir. Bu değişimlerden Al sistemin 700K sıcaklığa kadar RDF eğrileri üzerinde belirgin piklerin olduğu görülmektedir. Au için olan Şekil 3.17.'de ise 900K'den sonra piklerin kaybolduğu gözlenmektedir. Bu piklerden yatay eksen üzerinde olan ilk pik değeri “atomlar arasındaki en yakın komşu uzaklık” değeridir.

İlk pik değeri Al için $2,87 \text{ \AA}$ ’dır ve Au için; $2,88 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. İkinci pik değeri ise “örgü parametresi ” olarak adlandırılır. Ancak, PEF parametresinin belirlenmesinde statik durum (0K) dikkate alındığından; çıkan hata değerleri önemsiz olarak kabul edilecektir ve deneysel değer ile tam uyumlu olduğu kabul edilebilir. İdeal *fcc* örgüye sahip katı sistemler için radyal dağılım eğrisi, r_0 değerinin katları olmak üzere $1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{5}$ uzunluklarda keskin piklere sahiptir.

Au için deneysel değerler aşağıdaki değerlerdedir;

$$1.\text{komşuluk uzaklığı } r_1 = \frac{\sqrt{2}a_0}{2} = \frac{\sqrt{2} \times 4,079}{2} = 2,88 \text{ \AA}$$

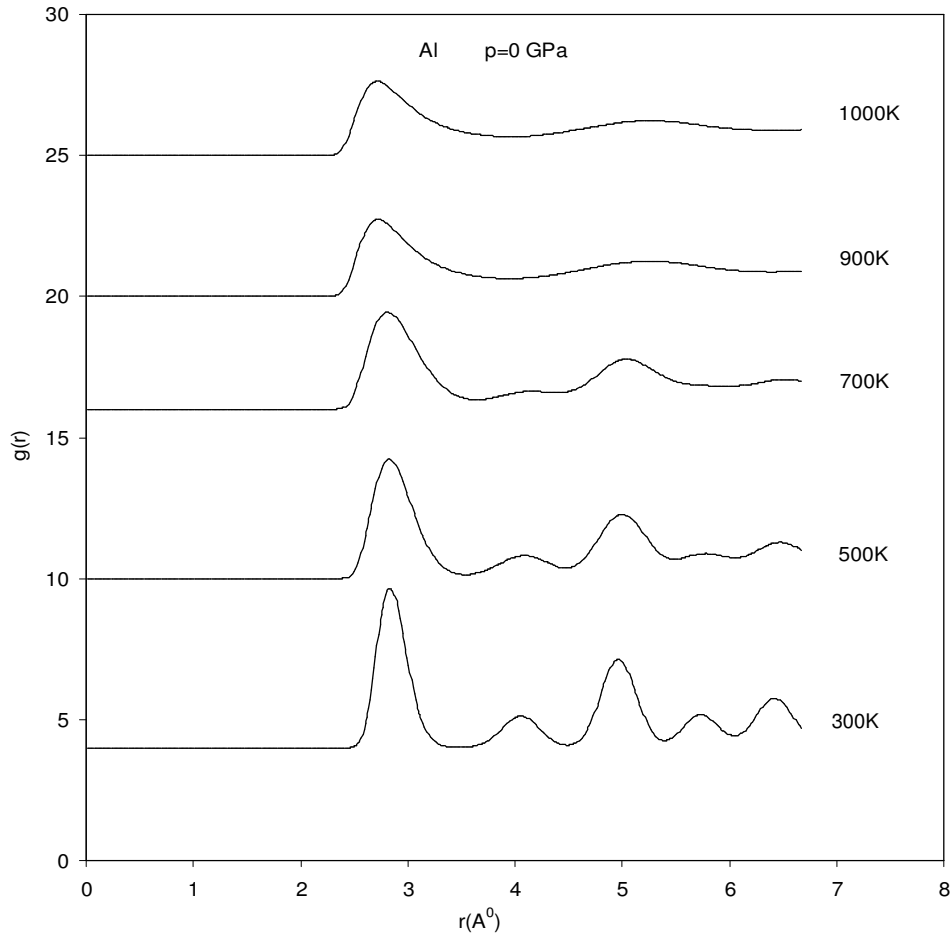
$$2.\text{komşuluk uzaklığı } r_2 = a_0 = 4,079 \text{ \AA}$$

Au için Şekil 3.17.'de görülen pik konumları teorik olarak; T=300K'de ilk pik değeri $2,90751 \text{ \AA}$ dir. Eş 3.2.' den %0,8 olarak hata değeri hesaplanır. İkinci pik değeri ise; $r_2=4,14459 \text{ \AA}$ dur. 1,5% hata değeriyle deneyle uyumlu olduğu görülür. Al için deneysel değerler aşağıdaki şekildedir;

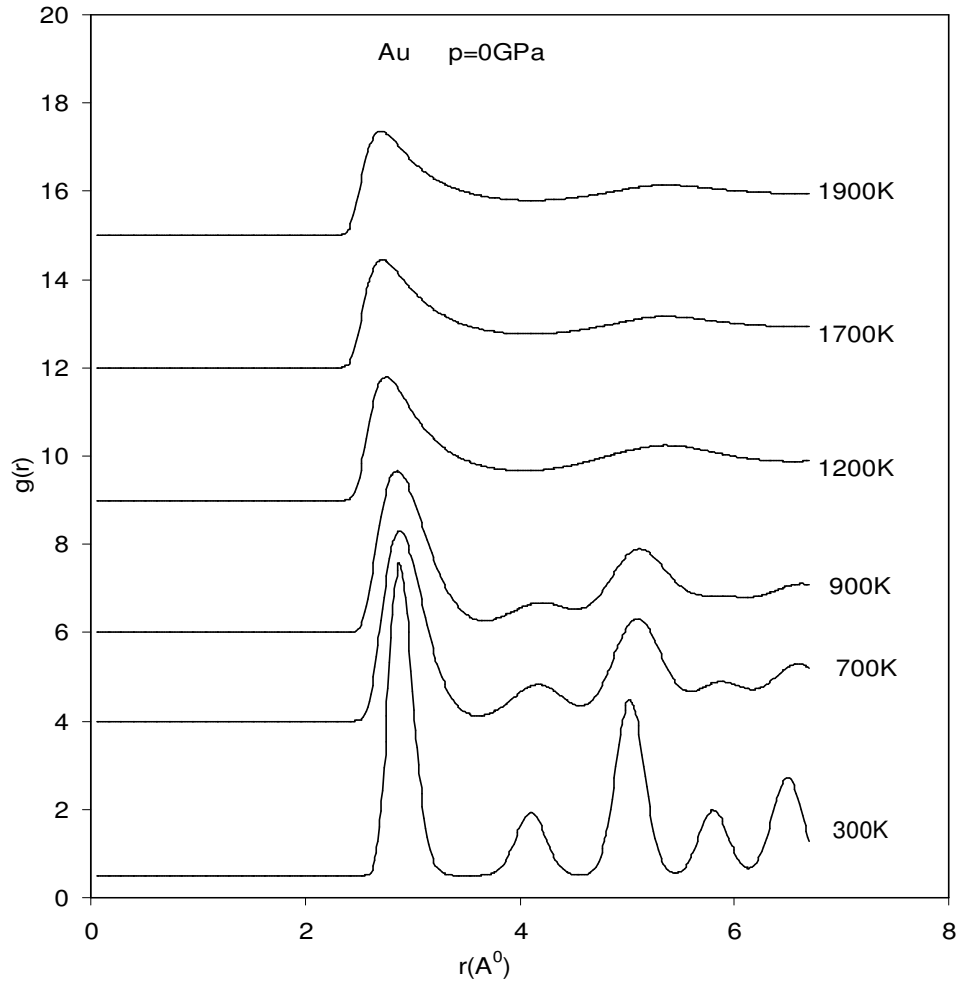
$$1.\text{komşuluk uzaklığı } r_1 = \frac{\sqrt{2}a_0}{2} = \frac{\sqrt{2} \times 4,05}{2} = 2,86 \text{ \AA}$$

$$2.\text{komşuluk uzaklığı } r_2 = a_0 = 4,05 \text{ \AA}$$

Al için aşağıdaki Şekil 3.16.'den teorik olarak; $T=300\text{K}$ 'de ilk pik değeri $2,87 \text{ \AA}$ dur. Eş 3.2.' den % 0,3 olarak hata oranı hesaplanır. İkinci pik değeri ise; $r_2=4,089 \text{ \AA}$ dur. 0,95% hata değeriyle deneyle uyumlu olduğu görülür. Sıcaklığın artması ile ilk pik konumunun önce sağa doğru ilerlediği ve erime ile birlikte daha sola doğru kaydığı görülmektedir. İkinci pik noktası ise sıcaklıkla sola doğru belirgin bir kayma göstermiş ve erime ile birlikte kaybolduğu görülmüştür. Bunun sebebi; sıvı fazda atomların birbirleri etrafında kümелendiği, ancak ikinci komşulukların daha uzaklaştığını göstermektedir. Bunun nedeni ise, basınç artışıyla birlikte hacimde bir daralmanın olmasından kaynaklanmaktadır.

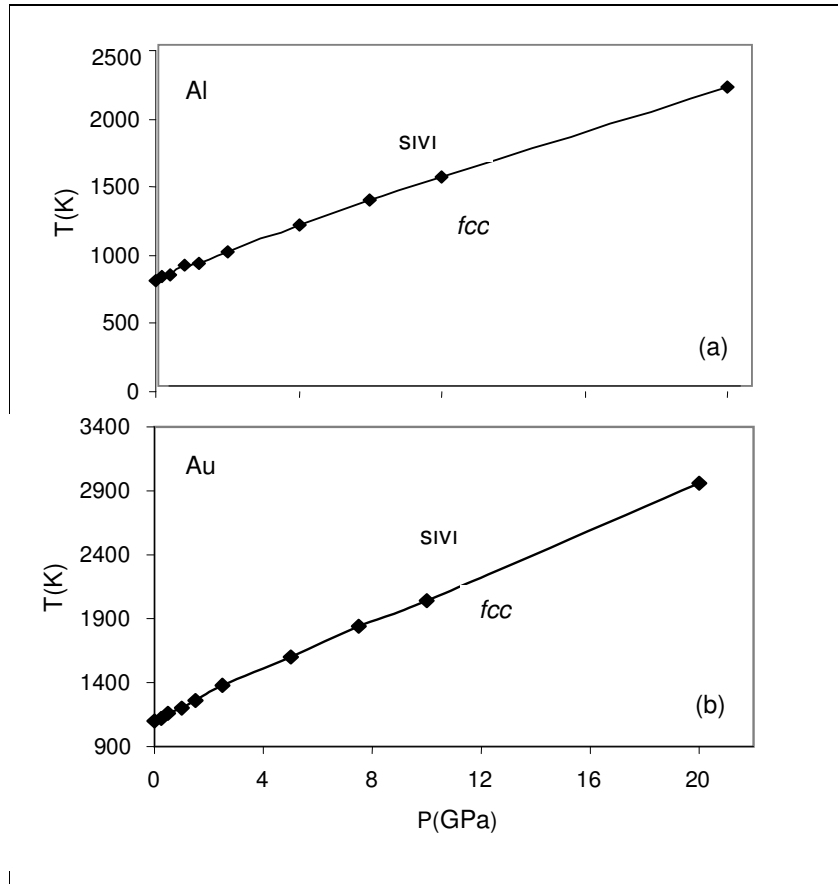


Şekil 3.16. Saf Al için $P=0 \text{ GPa}$ sabit basınçta radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi.



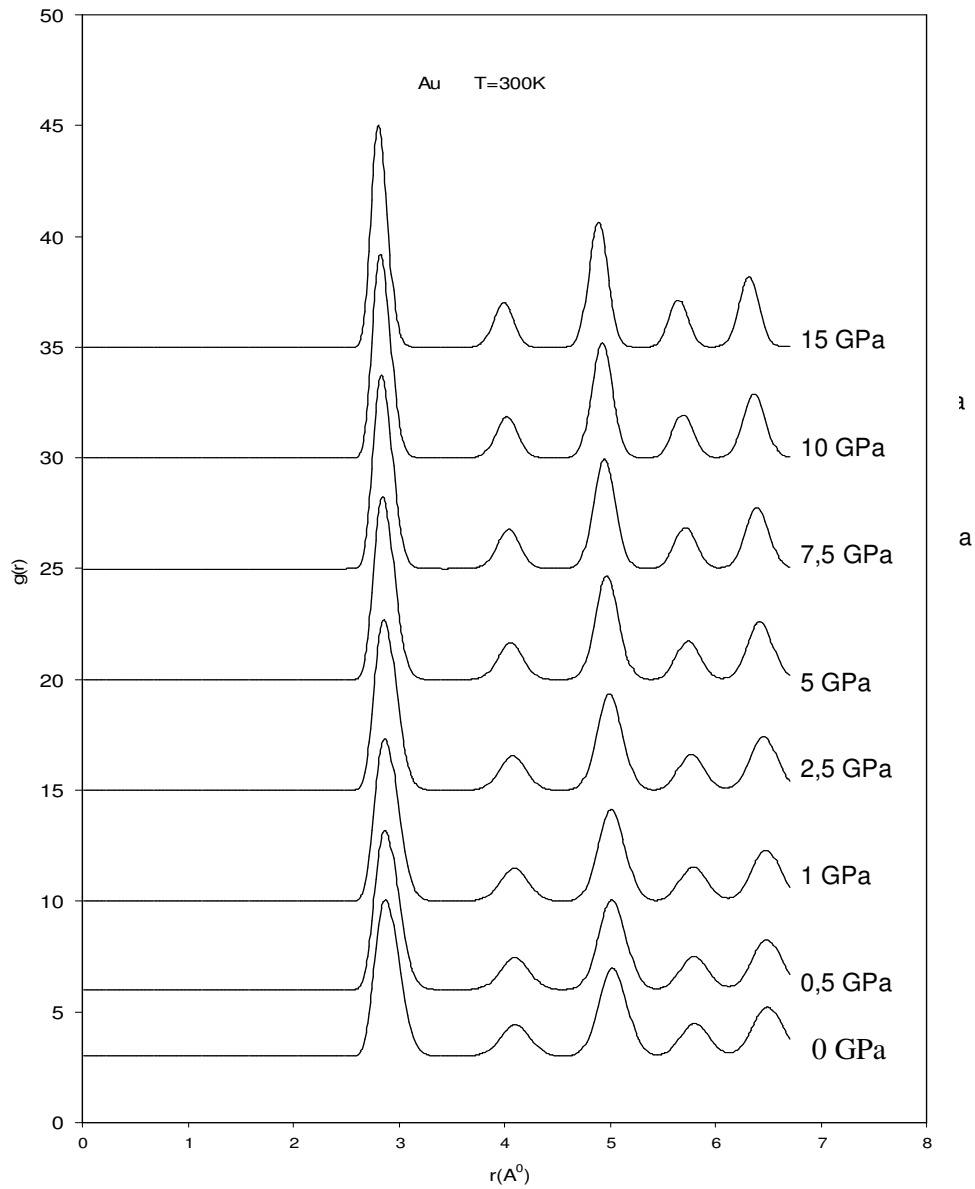
Şekil 3.17. Saf Au için $P=0$ GPa sabit basınçta radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi.

Katı faz analizlerinde *fcc* dışında farklı bir faza rastlanmadığından, P - T diyagramlarının çizilmesinde Şekil 3.13.'den elde edilen erime sıcaklığı değerleri kullanılmıştır. Bunun sonucunda çizilen P - T diyagramları aşağıda Şekil 3.19.'de verilmiştir. Metalik sistemlerde bağ enerjileri yoğunluğun artmasıyla birlikte artar. Ancak yüksek sıcaklıklarda yoğunluktaki artış titreşim entropisinin aşırı yükselmesine neden olur. Gibbs serbest enerjisi daha az yoğun olan *bcc* yapıya sahip fazlar için minimum hale gelir. Böyle bir durumda, sistemin katı-katı faz dönüşümüne uğrayarak *bcc* yapıya dönmesi beklenir. Bu çalışmadaki simülasyonlarda böyle bir faz dönüşümüne rastlanmamıştır.

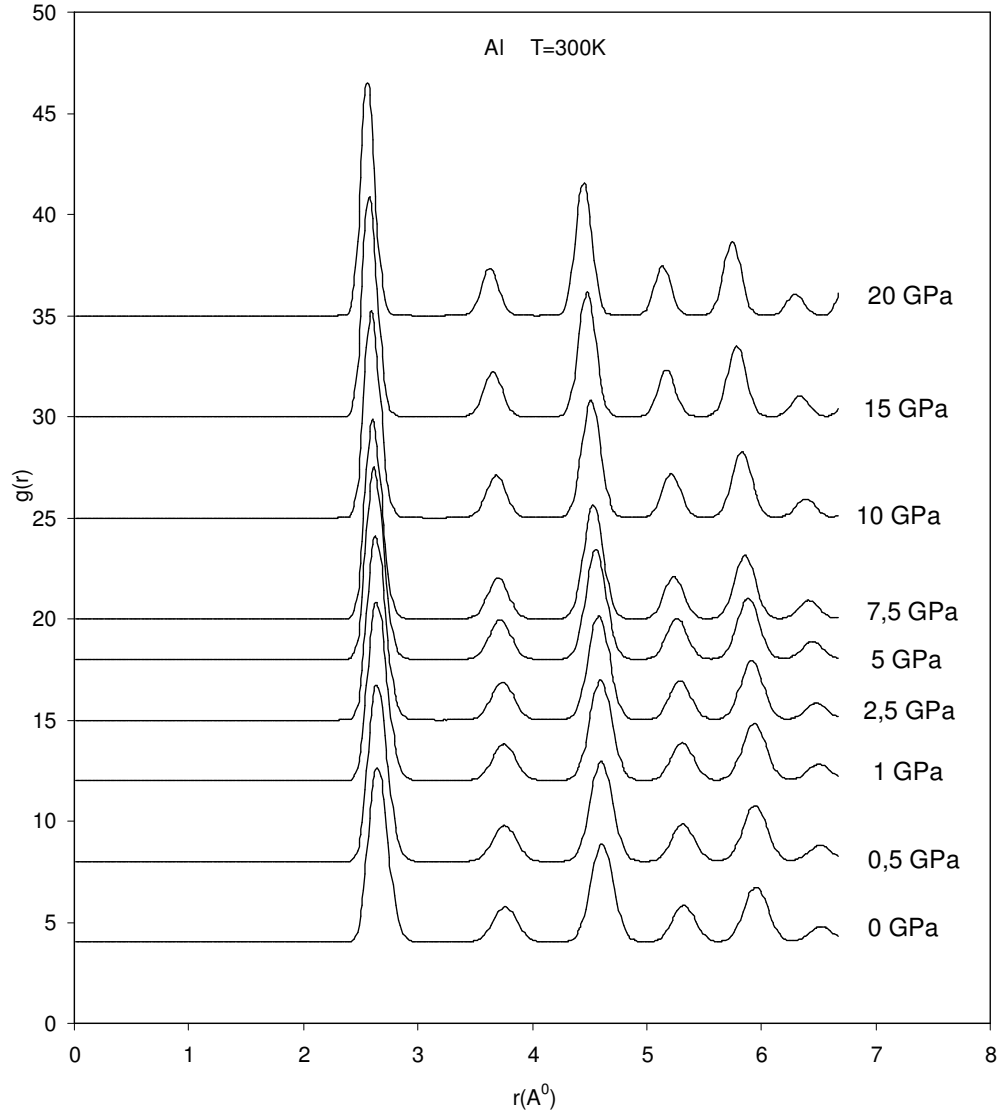


Şekil 3.18. P - T diyagramları a)Al b)Au.

Şekil 3.19.'de Au ve Şekil 3.20.'de Al için RDF eğrilerinin basınçla değişimleri gösterilmiştir. 300K sabit sıcaklıkta elde edilen bu eğrilerden düşük basınç değerlerinde RDF piklerinin daha geniş olduğu, basınç değerlerindeki artışla birlikte de pik genişliklerinin azaldığı görülmektedir. Bu olay, basıncın artmasıyla atomik hareketlerin daha dar bölgelerde gerçekleştiği, yani hareketlerin atomik hareketlerin engellendiği görülmektedir. Ayrıca, basınç artışıyla birlikte bütün pik konumlarının sola doğru kaydığı görülür.



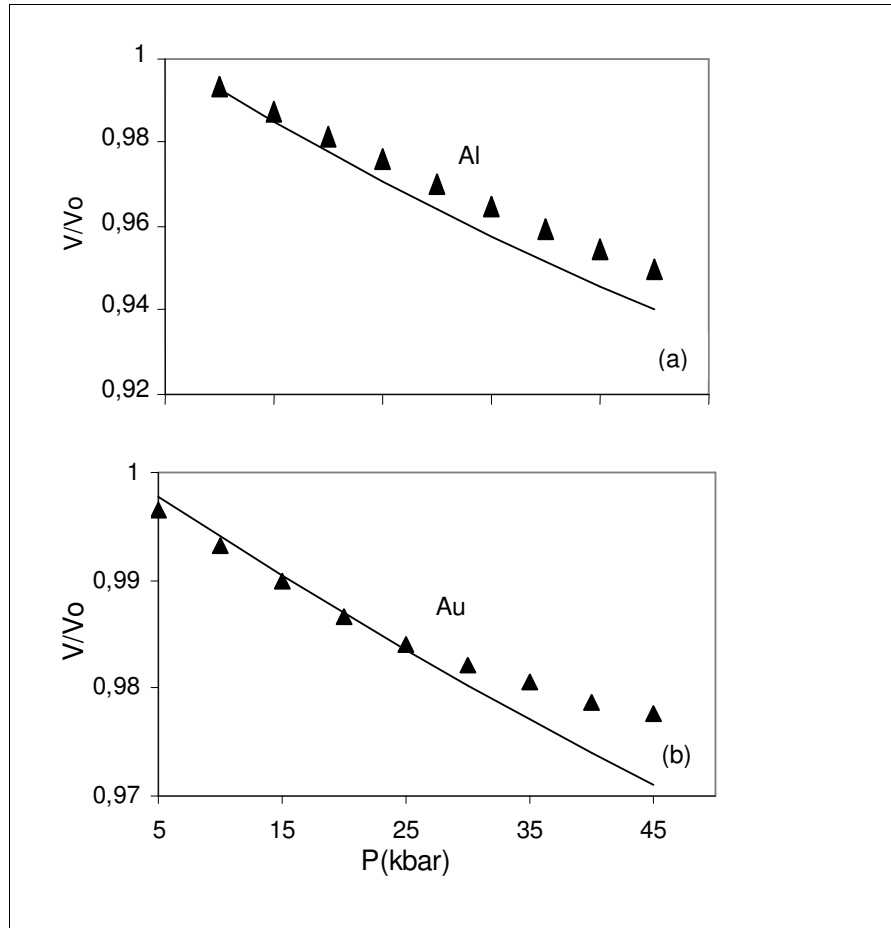
Şekil 3.19. Saf Au için T=300K’de radyal dağılım fonksiyonunun basınçla değişimi.



Şekil 3.20. Saf Al için T=300K’de radyal dağılım fonksiyonunun basınçla değişimi.

3.6. Molar Hacmin Basınçla Değişimi

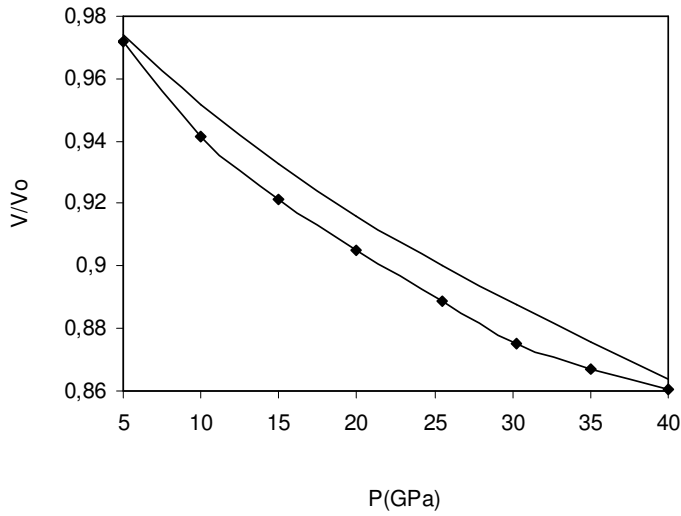
Şekil 3.21.'de Al ve Au Atomları için P - V/V_0 değişimleri verilmiştir. Bu çalışmada bulunan teorik sonuçlar diğer çalışmalarla karşılaştırılmış ve bu çalışma sonucu elde edilen hacim oranlarının deneysel sonuçlarla da uyumlu olduğu grafiklerde de görülmüştür. Artan basınç değerleri ile birlikte hacim oranında da bir azalış olduğu görülmüştür.



Şekil 3.21.(a)Al ve (b)Au atomları için P - V/V_0 değişimleri. Katı çizgi bu çalışmadaki teorik sonucu, $\blacktriangle$ ise Ref [43] den alınan deneysel değerdir.

Çizelge 3.12. Farklı basınç değerlerinde hacim değişimleri karşılaştırılması.

P(GPa)	V/V ₀ (teorik)	V/V ₀ [32]
5	0,973889	0,972
10	0,951876	0,9406
15	0,932858	0,92
20	0,916131	0,9052
25	0,901213	0,8869
30	0,887763	0,8748
35	0,875526	0,867
40	0,863811	0,8606



Şekil 3.22. Au için P - V/V_0 değişimleri. Katı çizgi bu çalışmadaki teorik sonucu, ▲ ise Ref [43] den alınan deneysel değerdir.

Daha yüksek basınç değerlerinde hacim oranlarının değişimleri Au için incelenmiş olup bu çalışma sonucunda elde edilen basınç oranları ile deneysel olarak yapılmış çalışma sonuçları karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucu bulunan değerlerin [32] çalışmasıyla uyumlu olduğu görülmektedir. Artan basınç değerleri ile birlikte basınç oranlarında bir azalış gözlemlenmiştir.

3.7. Al ve Au İçin Farklı Hızlarda Isıtma ve Soğutmalar

Metalik yapıların; sıvı alaşımları çok hızlı soğutulduğunda oluşan amorf katı evreler çok sayıda fiziksel özellik içermektedir. Hem temel yapı hem uygulama açısından bu yarı kararlı (metastable) maddelerin yapısının ve termal dengesinin anlaşılması çok önemlidir [33-34]. Asıl önemli olan kararlılık (denge) halindeki sistemin yapısını ve atomik özelliklerini tarif edebilmektir [35-36]. Bunların kararlılığı ve oluşumu, elektronik etkileri [37], metal alaşımın kimyası ve düşük ergime ısıları yapıları ile ilişkilidir [38].

Metallerin ısıtma ve soğutma işlemleri sırasında metalik camsı yapılar ilk kez; 1960 yıllarında, Caltech'teki Duwez grubu tarafından incelenmiştir [39]. Bu çalışmada kolay eriyen; 10^6 K/s hızıyla CuAg soğutulularak incelenmiştir. Camsı oluşumunu sağlayacak bir alaşımın önceden hazırlanma faktörleri anlayışı, Johnson ve diğerlerinin [40] TiZr tabanlı metal camsı yapıları yalnızca 1K/s'lik soğutma hızlarında incelemeleriyle birlikte oldukça gelişti. Soğutma sırasında rol oynayan önemli faktörler; atomik büyüklükler bakımından uyumlu değildirler ve bağ karakterinde de uyumsuzdurlar. Bu şekildeki amorf metal camsı yapıların çok iyi özellikleri vardır; örneğin, son derece yumuşak ve aşınmaya (paslanmaya) dayanıklıdır [41]. TiZr tabanlı amorf metalleri (şu anda ticari alanda kullanılmaktadır) üretmedeki ilerlemeye rağmen, her biri sayısız kullanım kolaylığı sağlayacak olan Fe, Al, Cu' ya dayalı amorf metal camsı yapılar geliştirmek mümkündür.

Moleküler dinamik simülasyonları, daha önceleri Lennard-Jones sisteminde ve bir çok değişik güç alanlı gerçekçi sistemlerde sıvı fazdan geçiş sırasında camsı yapı oluşumunu incelemek için kullanıldı [37-38]. Bunlar arasında; sodyum, potasyum, rubidyum, nikel ve demir gibi saf metaller ve camsı yapının iyi olarak gözlemlendiği; Ni-Zr, Ti-Al, $Ni_{33}Y_{67}$ ikili metal alaşımları bulunmaktadır.

Ergime, kristalizasyon ve camsı yapı oluşumu ile ilgili daha önceki simülasyonlarda, örnek potansiyeller kullanılmıştır. Yakın geçmişteki çalışmalarda; çoğu değişim

metallerinin yapısal özelliklerinde ve doğru olarak termodinamik parametreleri üretmede gerekli ampirik ve yarı ampirik çoklu potansiyellerin gelişmesinde, büyük ilerlemeler sağlanmıştır [42]. Daha basit olan ikili etkileşim potansiyellerine göre, çoklu potansiyellerin başlıca avantajı, metalik sistemlerin bazı temel özelliklerini daha iyi üretmesidir. Ayrıca çoklu potansiyellerin bir özelliği de bilgisayar simülasyonlarının yapılmasındaki kolaylıktır.

Bu bölümde yapılan ısıtma ve soğutma işlemlerinde atomların katı fazdan sıvı faza geçiş esnasındaki camı yapıya geçişleri gözlemlenmiştir. Her iki atoma da ısıtma ve soğutma işlemleri farklı hız değeriyle uygulanmıştır. Al ve Au için ısıtma soğutma hızları aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır.

Al; 1MD adımı: $2,83 \times 10^{-15}$ s ve Au; 1 MD adımı: $7,87 \times 10^{-15}$ s şeklindedir.

Au için hız değerleri;

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \Gamma_{Au} = 1,5833 \times 10^{13} \text{ K/s ve } \frac{\Delta T}{\Delta t} = \Gamma_{Au} = 1,5883 \times 10^{12} \text{ K/s}$$

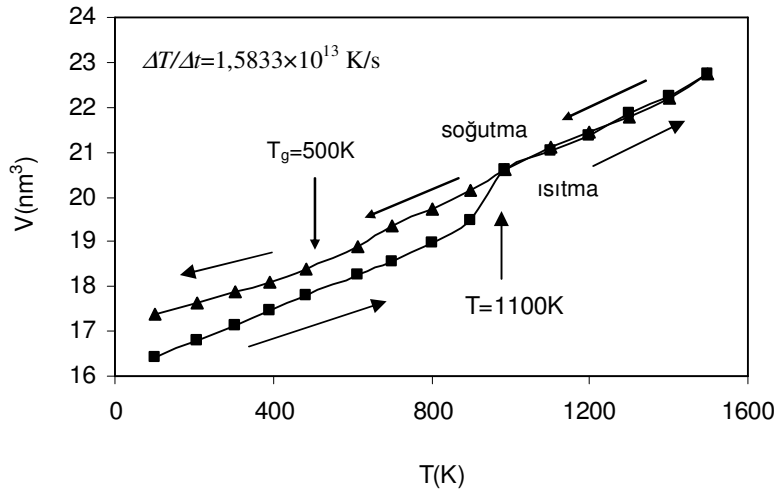
Al için hız değerleri;

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \Gamma_{Al} = 4,44 \times 10^{13} \text{ K/s ve } \frac{\Delta T}{\Delta t} = \Gamma_{Al} = 4,416 \times 10^{12} \text{ K/s}$$

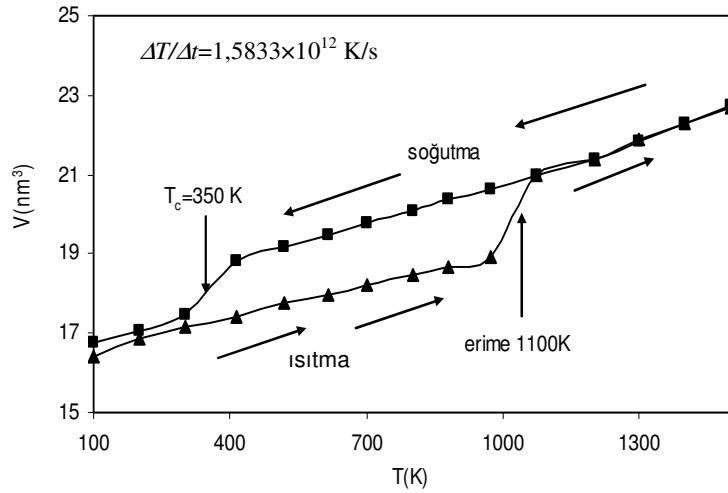
Au için Şekil 3.23. ve 3.24. ve Al için Şekil 3.25. ve 3.26.'de sırasıyla sıcaklığın fonksiyonu olarak hacim değişiklikleri; farklı soğuma ve ısınma oranlarında gösterilmiştir. Burada görüldüğü gibi, ısıtma ve soğutma sırasında ani bir sıçrama vardır. Bu ani çıkış ve düşüş ergime ve kristalleşme gibi birincil evre geçişten kaynaklanmaktadır. Au' nun deneysel erime noktası 1337 K'dir ve çalışma sonucu elde edilen değer $1100\text{K} \pm 20\text{K}$ deneysel değerle uyumlu kabul edilebilir. Al için ise erime sıcaklığı $820\text{K} \pm 20\text{K}$ olarak bulunmuş ve bu değerde deneysel değer 933,5K ile uyumludur.

Erime ısı değerinin deneysel erime değerinden düşük olmasının nedenleri; sistemin hiç boş yüzey olmaksızın homojen olarak kabul edilmesi ve bizim simülasyona kusursuz bir kristalle başlamış olmamızdır. Sistem dengeli bir bozukluk dağılımını yeniden düzenlemek için zaman bulamamış olabilir. Bu sebepten erime ısısının deneysel değerlerden farklı olmasına yol açmış olabilir. Sistemin erime ısısı, büyük ölçüde sistemin büyüklüğüne bağlıdır. Sistemin büyüklüğü arttıkça ısı artar. Erime noktası, aynı zamanda, sistemin serbest yüzeyinin bulunup bulunmamasına da bağlıdır. Bu çalışmanın daha önceki bölümlerinde de hesaplanan tüm fiziksel özellikler yaklaşık olarak aynı erime noktasında sonuç vermiştir.

Aşağıdaki $\Delta T/\Delta t=1,5833 \times 10^{13}$ K/s hızıyla yapılan ısıtma-soğutma Şekil 3.23.'de Au için 500K'de faz değişimi görülmektedir ve camsı(glass) yapıya geçiş $T_g=500K$ olarak bulunur. Soğutma ve ısıtmanın birbirine paralel olduğu da ortaya çıkmıştır. Şekil 3.24.'de $(\Delta T/\Delta t=1,5833 \times 10^{12}$ K/s) hızında Au için kristalizasyon sıcaklığı $T_c=350K$ değerindedir.



Şekil 3.23. Isıtma ve soğutma Au ($\Delta T / \Delta t = 1,5833 \times 10^{13} \text{ K/s}$) hızıyla.

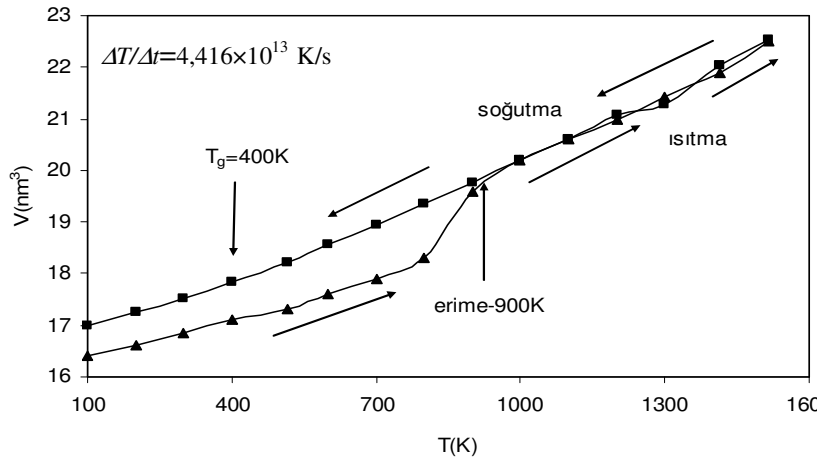


Şekil 3.24. Isıtma ve soğutma Au ($\Delta T / \Delta t = 1,5833 \times 10^{12} \text{ K/s}$) hızıyla.

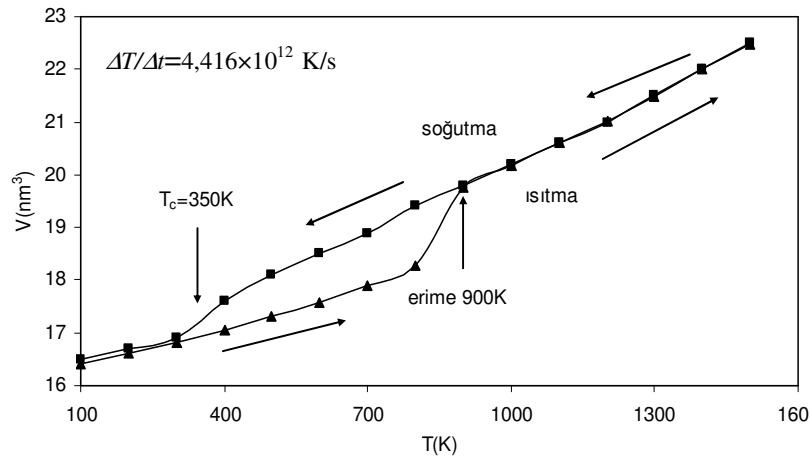
Isınmanın tersine, soğumanın devamlı bir hacim değişikliğine yol açtığı görülmektedir. Ancak, hacim-ısı eğrisinin eğimi Au için farklı soğutma hızlarında 500K' ve 350K'nin altında Al içinse 400K ve 350K'nin altında azaldığı görülür. Bu camsı yapı oluşumunun bir göstergesidir. Camsı yapı donmuş bir sıvı olduğu için, konumsal entropideki değişiklikler kaybolur. Bu yüzden, basınca göre entropinin türevi sıcaklığa göre hacmin türevidir.

Al için Şekil 3.25.'deki ($\Delta T/\Delta t=4,44 \times 10^{13}$ K/s) hızıyla yapılan soğutma grafiğinde camsı yapıya geçiş $T_g=400$ K'de gerçekleşmiştir. Şekil 3.26.'da ise ($\Delta T/\Delta t=4,416 \times 10^{12}$ K/s) hızıyla yapılan soğutma işlemi sırasında ise; kristalizasyon sıcaklığı $T_c=350$ K olarak bulunmuştur.

Bu sonuçlar Au için Şekil 3.27.'de ve Al için Şekil 3.28.'de toplanmıştır. Bu şekillerde camsı yapı geçişleri daha ayrıntılı olarak görülmektedir. Artan sıcaklık değerleri ile birlikte farklı hızlardaki soğutma işlemindeki hacim artışlarında da



Şekil 3.25. Isıtma ve soğutma Al ($\Delta T/\Delta t=4,44 \times 10^{13}$ K/s) hızıyla.

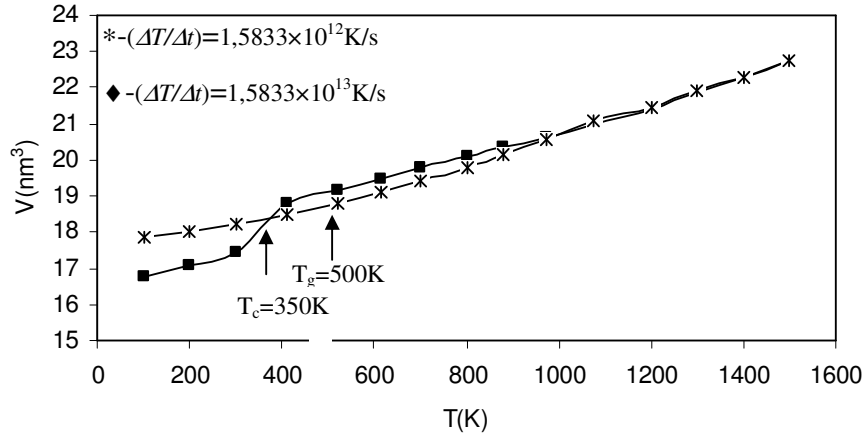


Şekil 3.26. Isıtma ve soğutma Al ($\Delta T/\Delta t=4,416 \times 10^{12}$ K/s) hızıyla.

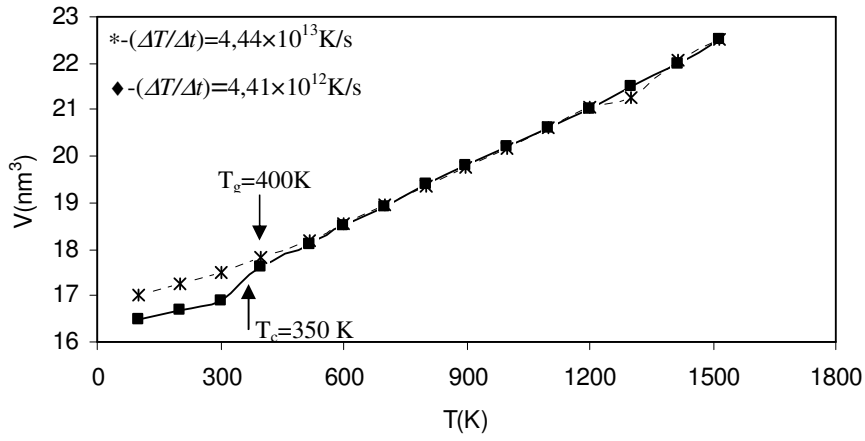
Farklı hızlarda ısıtma ve soğutma grafiklerinden soğutma sırasında 400K' den 300K'e geçiş sırasındaki faz değişimi görülmektedir. Isıtma sırasında ise erime noktası 800K ile 900K arasında bulunmuştur.

Farklı soğutma hızlarında ve ısıtma işlemleri sırasında radyal dağılım fonksiyonları Al ve Au üzerine soğutma hızlarının etkilerinin araştırılması için farklı hızlarda incelenmiştir. Her iki şekilde radyal dağılım fonksiyonları; $(\Delta T/\Delta t)_{Au}=1,583 \times 10^{13}$ K/s ve $(\Delta T/\Delta t)_{Al}=4,44 \times 10^{13}$ K/s ile yapılan soğutma hızlarında sert bir çıkış göstermektedir. Aynı zamanda bu hızda camsı yapıya geçişlerde gözlenmiştir. Daha yavaş hızlarda; $(\Delta T/\Delta t)_{Au}=1,583 \times 10^{12}$ K/s ve $(\Delta T/\Delta t)_{Al}=4,44 \times 10^{12}$ K/s hızlarında ise kristalizasyon olayı gözlenmiştir. İncelenen sistemin bu hızlarda soğutulmasından sonra, sistem tekrar kristalleşir ve ısıtma evresinde gözlemlenen aynı yapıyı gösterir. Diğer soğutma hızında sistemde camsı yapı oluştuğu gözlenmektedir. Ayrıca daha hızlı soğutma oranları camsı yapı oluşumuna yol açar, yani; Al için 340K yada 420K de hacim grafiklerinde bir azalış vardır ve buda metalik camsı yapının özelliğidir.

Camsı yapıya geçiş ve kristalleşme sıcaklıkları; büyük ölçüde seçilen soğutma hızlarına bağlıdır. Kristalize olan sistemlerde simülasyonun uzun zaman aralıklarına ihtiyacı vardır. Isıtma ve soğutma işlemleri sırasında difüzyon katsayıları da hesaplanabilir. Soğutma ve ısıtma işlemleri sonucunda elde edilen erime noktasının deneysel değerlerle uyum içinde olması da güzel bir sonuçtur. Simülasyon sisteminin zamanındaki artışla birlikte sistemin kristalleşme sıcaklığında da bir artış beklenebilir. Bu çalışmalar sonucu elde edilecek olan sonuçlarla; sıvı, kristal yada camsı yapıların temel özellikleri daha kolay ve daha iyi anlaşılabilir. Bu sonuçlar aynı zamanda gerçek potansiyel sistemleri geliştirmek için yol gösterirler.

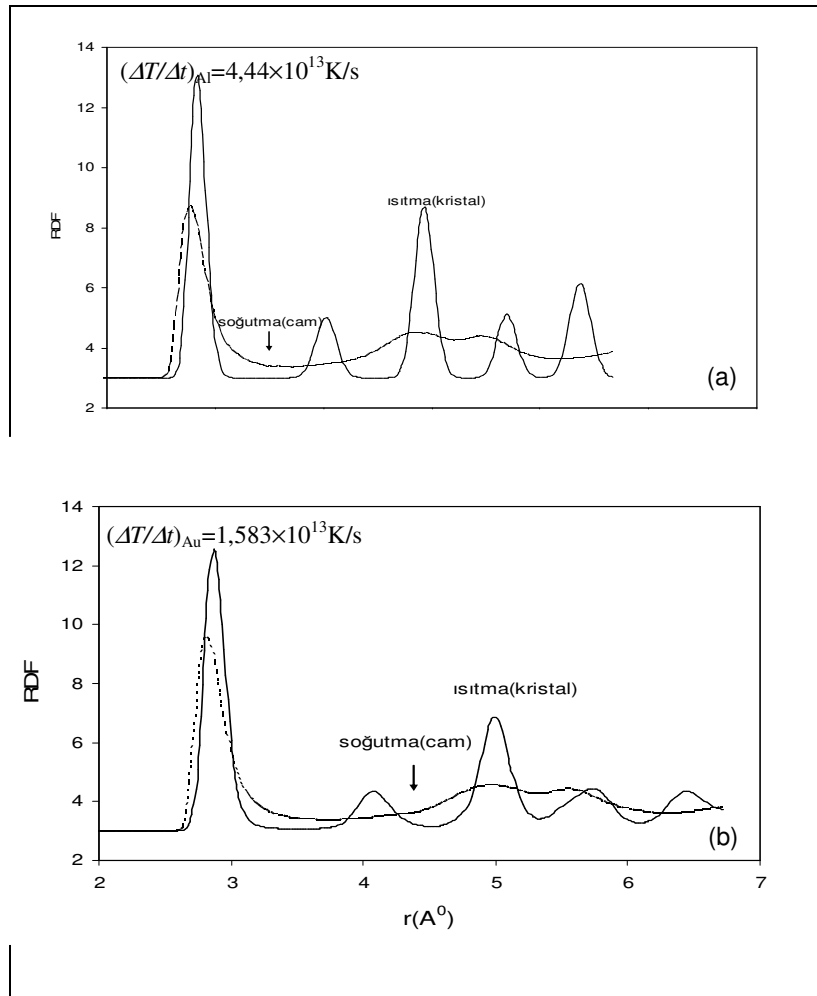


Şekil 3.27. Au' nun farklı hızlarda soğutmada sıcaklıkla birlikte hacim değişimleri.



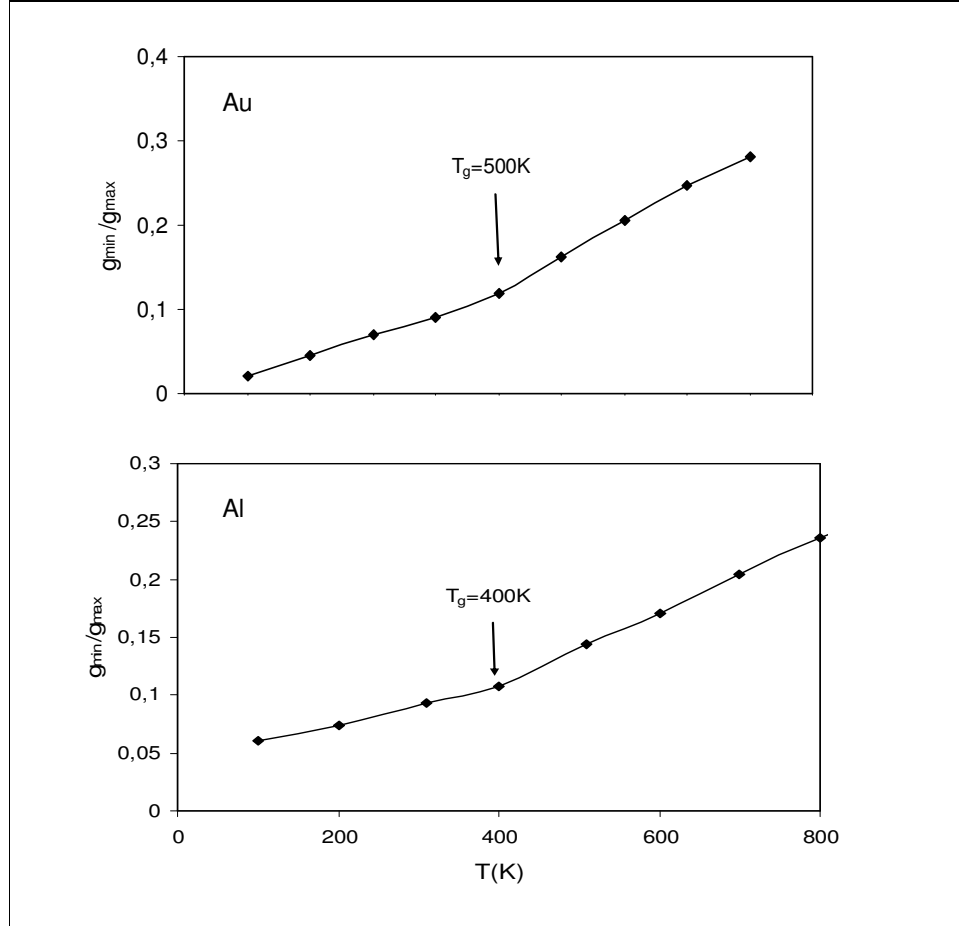
Şekil 3.28. Al' nun farklı hızlarda soğutmada sıcaklıkla birlikte hacim değişimleri.

Şekil 3.29.'da Au ve Al için ısıtma ve soğutma işlemleri esnasındaki radyal dağılım fonksiyonları verilmiştir. Radyal dağılım fonksiyonları da *fcc* yapı özelliğini taşımaktadır. Isıtma sırasındaki radyal dağılım fonksiyonu T=300K de yapılan ve Au için Şekil 3.16. ve Al için Şekil 3.17.'deki radyal dağılım fonksiyonuyla benzerdir. Soğutma işlemi sonucunda sadece ilk pik değerinde bir ani çıkış olduğu görülmektedir. RDF grafiklerinde görülen ikinci pik ise camı yapının karakteristik özelliğini taşımaktadır.

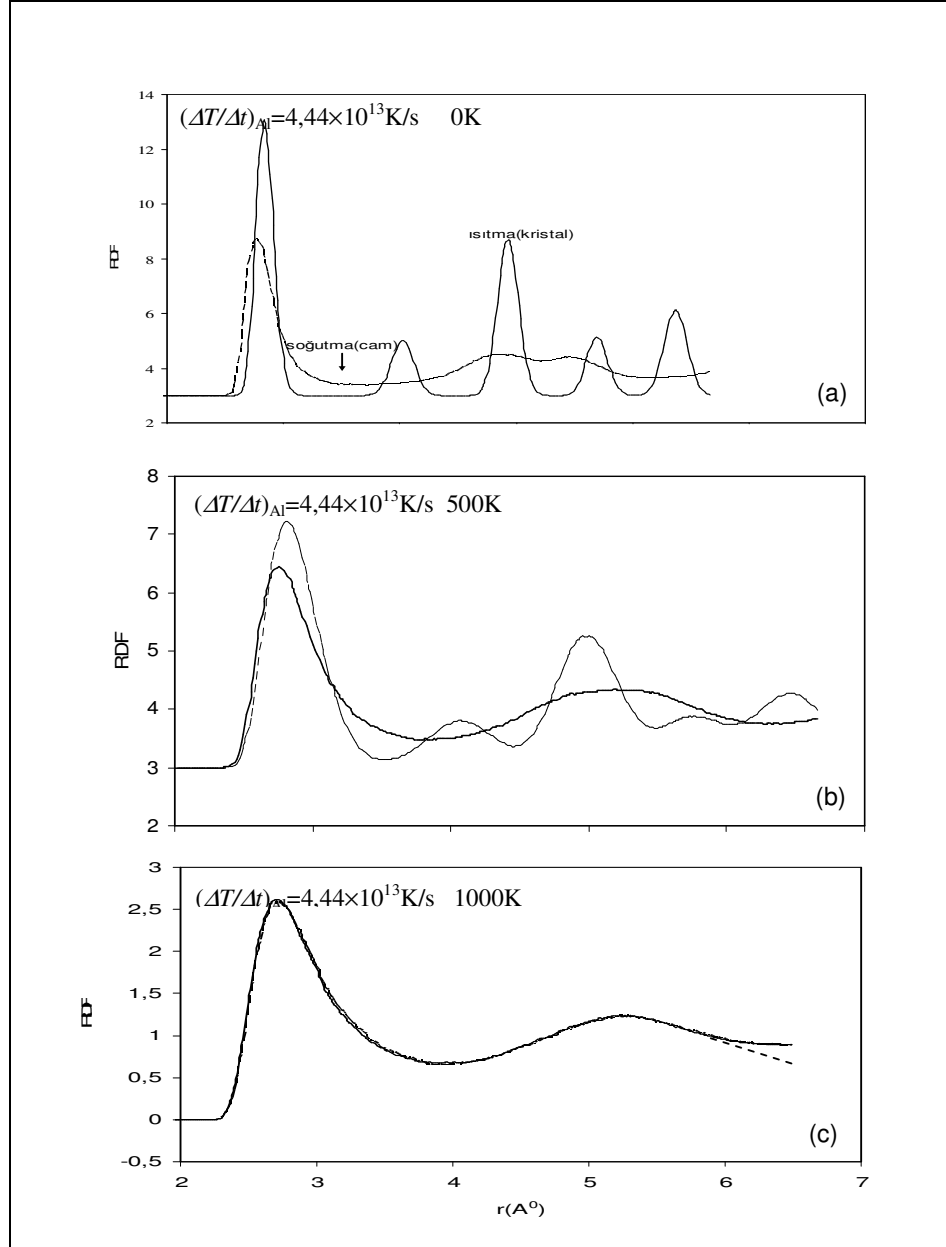


Şekil 3.29. a)Al ve b)Au için farklı soğutma hızlarında radyal dağılım fonksiyonları.

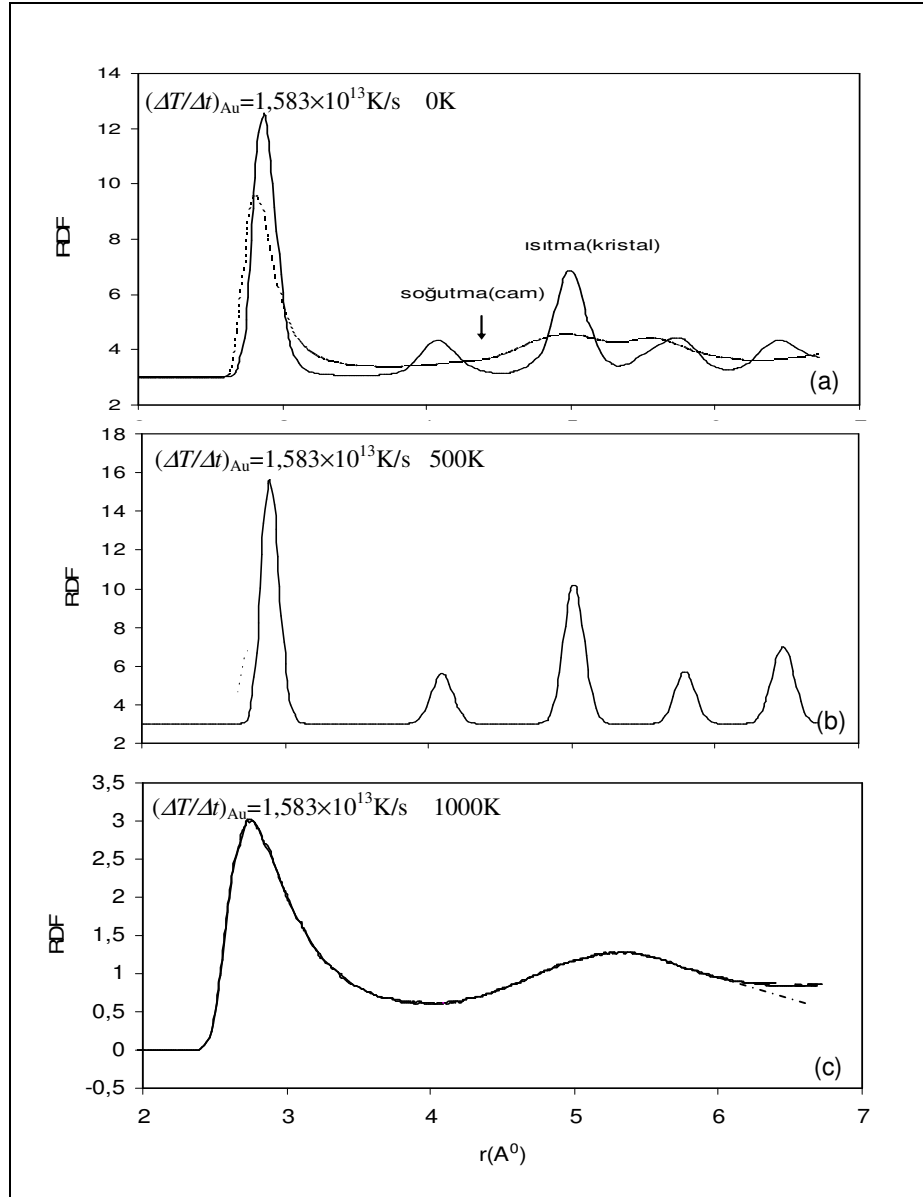
Şekil 3.30.'da $g_{\min}/g_{\max}$ değerlerinin sıcaklıkla değişimleri verilmiştir. Al için camı yapıya geçiş sıcaklığı $T_g=400\text{K}$ 'de gözlenmiştir. Au için ise $T_g=500\text{K}$ 'de bulunmuştur. Bu değerler hacim-sıcaklık değişim grafiklerindekiyle aynı sonuçları vermiştir.



Şekil 3.30. Au ve Al için $g_{\min}/g_{\max}$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 3.31. Al için $(\Delta T/\Delta t)_{Al} = 4,44 \times 10^{13} \text{ K/s}$ hızında (0,500,1000K sıcaklık değerleri) radyal dağılım fonksiyonları.



Şekil 3.32. Au için $(\Delta T/\Delta t)_{Au}=1,583 \times 10^{13}$ K/s hızında (0,500,1000K sıcaklık değerleri) radyal dağılım fonksiyonları.

Şekil 3.31.'de Al için 0,500,1000 K'de $(\Delta T/\Delta t)_{Al}=4,44 \times 10^{13}$ K/s hızı ve Şekil 3.32.'de Au için ise $(\Delta T/\Delta t)_{Au}=1,583 \times 10^{13}$ K/s ısıtma ve soğutma hızında radyal dağılım fonksiyonları grafikleri incelenmiştir. 0K sıcaklıkta ısıtma ve soğutma işlemleri sırasındaki farklılık belirgin bir şekilde görülmektedir. Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça 500K'de olduğu gibi faz geçişleri birbirine benzer özellikler göstermektedir. Nitekim

1000K sıcaklık değerinde görüldüğü gibi; artık hem soğutma hem de ısıtma esnasında aynı kristal yapıların gözleendiğı görülmüştür. Atomik hareketlilik yüksek sıcaklık değerlerinde maksimum değerlerine ulaşmaktadır. Erime sıcaklık değerlerine ulaşılmış olunmaktadır.

4. SONUÇLAR

Bu tezde yapılan çalışmaları aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz. Sistemin P - V diyagramları *Bulk* modülünün analizi için değerlendirildi. Örgü sabitinin sıcaklıkla değişim grafiklerinden lineer termal genleşme katsayısı α elde edildi. Entalpinin sıcaklıkla değişim grafiğinden; c_p öz ısı hesaplanmıştır. Sistemin yapısal özelliklerini değerlendirebilmek için katı ve sıvı fazdaki radyal dağılım fonksiyonları değerlendirildi. Sistem üzerine artan farklı basınç değerlerine karşı farklı sıcaklık değerleri için; sistemin erime sıcaklığı tayin edilmiştir. Elastik sabitleri ve Bulk modülünün sıcaklıkla birlikte değişimleri incelenmiştir. Farklı hızlardaki ısıtma ve soğutma işlemleri sırasında camsı yapıya geçişler gözlenmiştir.

Atomik hacimdeki değişim 300K sabit sıcaklıkta $P=0$ -20 GPa'ya kadar artan basınç değerlerinde $B_{m,Al}=88,4$ GPa için 18% hata değeri ile ve $B_{m,Au}=174,3$ GPa 3,4% hata oranında elde edilmiştir. Bu sonuçların Çizelge 1.'de verilen deneysel değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür. Lineer genleşme katsayısı α ise; 100-1000K sıcaklık aralığında $P=0$ GPa basınç altında incelenmiştir. Al için $\alpha_{Al}= 3,09 \times 10^{-5} (A^{-1})$ ve 23% hatayla ve $\alpha_{Au}=2,57 \times 10^{-5} (A^{-1})$ ve 36,98% hata payında bulunmuştur. Bu değerlerin Çizelge 3.1.'deki değerlerden büyük olduğu görülür. MD uygulamalarında termal genleşme katsayıları genellikle büyük çıkması bilinen ve beklenen bir durumdur.

$P=0$ GPa altında entalpinin sıcaklıkla 0-1000K aralığındaki değişim grafiklerinden C_p öz ısıları hesaplandı. $C_{p,Al}=29,62$ (K/mol.K), $C_{p,Au}=28,2$ (K/mol.K) şeklinde bulunmuştur ve değerler :Çizelge 3.1.'deki değerler ile karşılaştırılırsa Au için 9,8% hata ve Al için de 17,7% hata değerindedir.

Kristal bir yapının erime sıcaklığının belirlenmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden en yaygın kullanılan MD simülasyon yöntemidir. Değişik sıcaklık değerlerinde MD simülasyonu sisteme uygulanır ve farklı

sıcaklıklarda model sistemin kohesif enerjisini belirleyerek sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilir. Al ve Au sistemlerinin erime grafikleri Şekil 3.13.'de verilmiştir.

Şekil 3.13.'de görüldüğü gibi kohesif enerjinin süreksiz olduğu sıcaklık erime sıcaklığı olarak alınır. Bir diğer yöntem ise kalorik eğri grafikleridir. Kinetik enerjiye karşı toplam enerji değişimleri şeklinde çizilen grafikleridir. Serbest enerjinin doğru olarak hesaplanabilmesi için entropi değerinin de bilinmesi gereklidir. Ancak entropi değeri MD simülasyonlarından direkt olarak ölçülebilen bir büyüklük değildir. Bunun için bazı yaklaşımlar yapılabilir. Erime noktasını hesaplamamanın bir diğer yolu sıvı-katı arayüzey benzetimi yapmaktır. Bu çalışmada ise çeşitli basınç değerlerine karşı sıcaklık değiştirilerek elde edilen kohesif enerji değişimleri verilmiştir. Şekil 3.13.'de Al ve Au için erime sıcaklıkları $T_{m,Al}=820 \pm 20$ K ve $T_{m,Au}=1100 \pm 20$ K değerindedir. Bu sonuçların Çizelge 3.1. ve diğer hesaplamalarla da uyum içinde olduğu görülür. Al için 11 % hata ve Au içinse 21 % hata değerindedir.

Katı ve sıvı fazların yapısal özelliklerinin incelenmesinde radyal dağılım fonksiyonlarından yararlanılır. Şekil 3.16. ve Şekil 3.17.' de Al ve Au için katı ve sıvı fazlarda radyal dağılım eğrileri verilmiştir.

Farklı basınç değerleri altındaki erime sıcaklıkları çizilmiş olan P - T grafikleri Şekil 3.18.'da verilmiştir. Artan sıcaklık değerleri ile birlikte metalin bağ enerjisinin azaldığı görülmektedir. Erime noktasının yakınındaki yüksek sıcaklıklarda; Gibbs serbest enerjisinin faz geçişi ile birlikte düşmesi beklenir. Sistem yüksek enerjiye sahip bir örgü yapısından; yüksek sıcaklıklarda daha az enerji ile başka bir faz yapıya (*bcc* gibi) geçiş gösterir.

Ayrıca metallerdeki camı yapı oluşumunu kontrol eden faktörleri daha iyi anlamak için, kristalizasyon ve camı yapı oluşumu arasındaki dengeyi kontrol eden faktörleri açıklayabilecek bir atomik simülasyon programı hazırlanmıştır ve incelenen atomlarının faz geçişleri esnasındaki camı yapıları incelenmiştir. Isıtma hızlarında yapılacak olan hız artışıyla birlikte camı faza geçiş sıcaklığının da arttığı gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Haile, J.M., "Moleküler Dynamics Simulation Elementary Methods 2nd ed.", *John Wiley & Sons Inc.*, Canada, 452-458 (1992).
2. Rapaport, D.C., "The Art Of Molecular Dynamics Simulation", *Cambridge Univ. Press*, England, 400-402 (2002).
3. Daw, M.S., Baskes, M.I., "Embedded atom method: derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals", *Phys. Rev. B*, 12: 6443-6453 (1984).
4. Finnis, M.W., J.E., Sinclair, "A simple empirical N body potential for transition metals", *Philos. Mag. A*, 50 (1) : 45-55 (1984).
5. Erkoç, Ş., "Empirical many-body potential energy functions used in computer simulations of condensed matter properties", *Physics Reports*, 278: 79-105 (1997).
6. Karimi, M., Stapan, G., Kaplan, T., Mostaller, M., "Temperature dependence of the elastic constants on Ni: reliability of EAM in predicting thermal properties", *Modelling Simul. Mater. 2nd ed*, *Sci. Eng.*, England, 337-346 (1997).
7. Cebe, M., "Fizikokimya 3", *Uludağ Üniversitesi Basımevi*, Tekirdağ, 115-120, (1995).
8. Haasen, P., "Physical Metallurgy 2nd ed.", *Cambridge Univ. Press*, UK., 192-200 (1992).
9. Porter, D.A., Easterling, K.E., "Phase Transformation In Metals And Alloys 1 2nd ed.", *Press Padstow*, UK., 57-62 (1992).
10. Kittel, C., "Introduction To Solid State Physics", *Wiley*, New York, 142-149 (1986).
11. Parrinello, M., Rahman, A., "Crystal structure and pair potential : a molecular dynamics study", *Phys. Rev. Lett.*, 45: 1196-1206, (1970).
12. Parrinello, M., Rahman, A., "Polymorphic transition in single crystals : a new molecular dynamics method", *J. Appl. Phys.*, 52 (12): 7182-7190 (1981).
13. Pearson, W.B., "Handbook Of Lattice Spacing And Structure of Metals And Alloys", *Springer*, Berlin, 123-128 (1991).
14. Simmons R.O., Wang, H., "Single Crystal Elastic Constants And Calculated Aggregate Properties: A Handbook", *MIT Press*, Cambridge, 223-236, (1991).

15. Morris, J.R., and Ho, K., "Calculation accurate free energies of solids directly from simulations", *Phys. Rev. Lett.*, 74: 940-944 (1995).
16. Porter, D.A., Easterling, K.E., "Phase Transformations In Metals And Alloys 1st ed.", *Press Padstow Ltd*, UK, 103-109 (1992).
17. Barrea, G.D., Tandler, R.H., "Simulation of metals and alloys using quasi-harmonic lattice dynamics, computer", *Phys. Comm.*, 105: 159-168 (1997).
18. Sutton, A.P., Chen, Y., "Long range Finnish-Sinclair potentials", *Philos. Mag.* 61: 139-146 (1990).
19. Özgen, S., "Sayısal Hesaplama Yöntemlerinin Şekil Hatırlamalı Alaşımlarda Difüzyonsuz Faz Dönüşümlerine Uygulanması", Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 11-25 (1997).
20. Alper, H.E. and Politzer, P., "Molekuler dynamics simulation of the temperature dependent behavior of solid copper", *J.Molec Struct.*, 478: 117-125 (1999).
21. Rose, J.H., Smith, J.R., Guinea, F., Ferrante, J., "Universal features of the equation of state of metals", *Phys. Rev. B*, 29 (6): 2963-2969 (1984).
22. Daw, M.S., Baskes, M.I., "Semi empirical quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals", *Phys. Rev. A*, 50 (17): 1285-1288 (1983).
23. Daw, M.S., Baskes, M.I., "Embedded atom method; derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals", *Phys. Rev. B*, 29 (12): 6443-6453 (1984).
24. Cai, J., Ye, Y.Y., "Simple analytical embedded atom potential model including a long range for fcc", *Phys. Rev. B*, 54 (12): 8398-8410 (1996).
25. Verma, M.L., Rathore, R.P.S., "Lattice dynamics of some fcc f-shell metals", *Phys. Status Solidi.*, 185: 677-695 (1994).
26. Karimi, M., Stapay, G., Kaplan, T., Mostoller, M., "Temperature dependence of the elastic constants of Ni: reliability of EAM in predicting thermal properties", *Modelling Simul. Mater.*, 5: 337-346 (1997).
27. Shim, J.H., Lee, B.J., Cho, Y.W., "Thermal stability of unsupported gold: a molecular dynamics study", *Surface Science Paper*, 512: 262-268 (2002).
28. Hiki, Y., Granato, A., "Anharmonicity in noble metals; higher order elastic constants" *Phys. Rev. A*, 144: 411-419 (1966).
29. Daniels, W.B., Smith, C.S., "Pressure derivatives of elastic constants of copper, silver and gold to 10000 bars" *Phys. Rev. B*, 111: 713-721 (1958).

30. Tsuchiya, T., Kawamura, K., "First principles electronic thermal pressure of metal Au and Pt", *Phys. Rev. B*, 66: 115-118 (2002).
31. Duffy, T.S., Shen, G., Heinz, D.L., Shu, J., Ma, Y., Hemley, R.J., Mao, H.K., "Lattice strains in gold and rhenium to 37 GPa", *Phys. Rev. B*, 60: 15063-15073 (1999).
32. Grover, R., Getting, I.C., Kennedy, G.C., "Simple compressibility relation for solids", *Phys. Rev. B*, 7: 567-571 (1973).
33. Guntherodt, H.I., Beck, H., "Glassy Metals I", *Springer*, New York, 256-263 (1981).
34. Guntherodt, H.I., Beck, H., "Glassy Metals II", *Springer*, Heidelberg, 113-124 (1994).
35. Götze, W., Sjögren, L., "Relaxation process in supercooled liquids", *Rep. Prog. Phys.*, 55: 241-376 (1992).
36. Ediger, M.D., Angell, C.A., Sidney, R., "Supercooled liquids and glasses", *J. Phys. Chem.*, 100: 13200-13212 (1996).
37. Nagel, S.R., Tauc, J., "Nearly free electron approach to the theory of metallic glasses" *Phys.Rev.Lett.*, 35: 380-383 (1975).
38. Hafne, J., "Theory of the formation of metallic glasses", *Phys. Rev. B*, 21: 406-426 (1980).
39. Duwez, P., Willens, R.H., "Characteristics of laser surface melted aluminum alloys", *J. Appl. Phys.*, 31: 1137-1148 (1960).
40. Peker, A., Johnson, W.L., "Time-temperature transformation diagram of highly processable metallic-glass", *Materials Science And Engineering A*, 179: 173-175 (1994).
41. Choi-Yim, H., Johnson, W.L., "Bulk metallic glass matrix composites", *Applied Physics Letters*, 71 (26): 3808-3810 (1997).
42. Raxi, H.T., Sutton, A.P., "Modelling the nano-scale phenomena in, condensed matter physics via computer-based numerical simulations" *Physics Reports*, 325: 239-310 (2000).
43. Baria, J.K., Jani, A.R., "Comprehensive study of lattice mechanical properties of some fcc transition metals" *Physica B*, 328: 317-335 (2003).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : İĞNEK (UĞURLUOĞLU), Nesrin
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 10.04.1977 Denizli
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (535) 728 33 99
 e-mail : nesrinu@bilge.com.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	-
Lisans	Sakarya Üniversitesi/ Fizik Bölümü	1999
Lise	Afyon Anadolu Öğretmen Lisesi	1995

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2004- ...	Fako İlaçları	Tıbbi Satış Mümessili
2001-2002	Afyon Kocatepe Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
1999-2000	Sakarya Atatürk Ortaokulu	İngilizce Öğretmenliği
1994-1995	Sakarya İ.H.Lisesi	Fizik Öğretmenliği (Staj)

Bilgisayar Bilgileri

Milli Eğitim Onaylı Bilgisayar İşletmenliği Sertifikası
 Özel Bilge Eğitim Seminerleri Temel Bilgisayar Eğitimi Kurs Bitirme Sertifikası

Deneyim Sahibi Olunan Bilgisayar Programları

Microsoft Office Yazılımları (Word, Excel, Powerpoint, Outlook),
 Netsis-Link Muhasebe Entegrasyon Programları. İnternet Yazılımları.

Konferans ve Kurslar

Brion Tracy International Üstün Satış Teknikleri Eğitim Programı	Kasım 2004
Fako İlaçları Eğitim Seminerleri	Nisan 2004
Pfizer İlaçları Kardiyovasküler Faz 1 Eğitimi (6 Hafta Medikal Eğitim, 2 Hafta Satış Pazarlama Eğitimi)	Eylül 2003
Sakarya Üniversitesi Pedagojik Formasyon Belgesi	
Gazi Üniversitesi Fizik Bölüm Seminerleri	
1.Türk - Yunan Fizik Kongresi	

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Afyon Kocatepe Üniversitesi Mekanik Laboratuvarı Kitabı