T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YIĞINSAL METALİK CAMLARDA BAĞLANMA VE ELEKTRONİK YAPI

BATU HUNCA

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şaban AKTAŞ

EDİRNE-2020

Batu HUNCA ’nın hazırladığı **“Yığınsal Metalik Camlarda Bağlanma ve Elektronik Yapı”** başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından **Fizik** Anabilim Dalında bir **Doktora tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri (Ünvan, Ad, Soyad):	İmza
Prof. Dr. Ş. Erol OKAN	……
Prof. Dr. Şaban AKTAŞ	……
Doç. Dr. Gühergül ULUÇAM	……
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ULAŞ	……
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet YILMAZ	……

Tez Savunma Tarihi: 27/12/2022

Bu tezin Doktora tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Prof. Dr. Şaban AKTAŞ
Tez Danışmanı ……

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. H. R. Ferhat KARABULUT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FIZIK DOKTORA PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

02/12/2022
Batu HUNCA

Doktora Tezi

Yığınsal Metalik Camlarda Bağlanma ve Elektronik Yapı

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik

ÖZET

Vitreloy' un ($Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$) termomekanik özellikleri ve elektronik yapısı ab initio moleküler dinamik (AIMD) simülasyonları ve hesaplamaları kullanılarak araştırılmıştır. 512 atomlu bir model oluşturularak, elektronik yapı ve bağlanma detaylı bir şekilde elde edilmiştir. Modelin yapısı, hesaplanmış deneysel termomekanik özellik verileri ile karşılaştırılarak, mevcut ölçümlerle iyi uyum göstermiştir. Bu çalışmada, geleneksel bağ uzunluğu tanımının metalik camlarda yapısal birimler üzerine tartışmak için her zaman yeterli olmadığı görülmüş ve geometrik değerler düşüncesi üzerine kurulan herhangi bir teorinin benzer şekilde sınırlı uygulamaları olduğu ortaya konulmuştur.

Son olarak, vitreloy gibi çok bileşenli metalik camlarda atomlar arası bağlanmayı karakterize etmek için kuantum mekanik tabanlı bir metrik, toplam bağ mertebesi yoğunluğu (TBOD) ve bunların kısmi bileşenlerinin (PBOD) değerli parametreler olarak kullanılması ortaya konulmuştur.

Yıl : 2022

Sayfa Sayısı : 84

Anahtar Kelimeler : Yığınsal Metalik Camlar, Vitreloy, Elektronik Yapı Hesaplamaları, DFT

Doctorate Thesis

Electronic Structure and Bonding in Bulk Metallic Glasses

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Physics

ABSTRACT

The thermomechanical properties and electronic structure of Vitreloy ($Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$) were investigated using ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations and calculations. By creating a model with 512 atoms, the electronic structure and bonding were obtained in detail. The structure of the model was compared with the calculated experimental thermomechanical data and proven to be in good agreement with the current measurements. In metallic glasses, it has been revealed that the definition of traditional bond length is a limited interpretation, and any theory based on the idea of geometric values to discuss structural units has similarly limited applications.

Finally, we introduced a quantum mechanical based metric, total bond order density (TBOD) and their partial components (PBOD) as valuable parameters to characterize interatomic bonding in multicomponent metallic glasses such as vitreloy.

Year : 2022

Number of Pages : 84

Keywords : Bulk Metallic Glasses, Vitreloy, Electronic Structure Calculations, DFT

TEŞEKKÜRLER

Lisans eğitimime adımımı attığım ilk günden itibaren, yardımları, öğretileri, danışmanlığı ve sabrından dolayı benim için çok değerli olan, danışman hocam Prof. Dr. Şaban AKTAŞ ‘a teşekkür ederim. Aynı şekilde, lisans ve lisansüstü eğitimim süresince yol göstermesi, öğretileri ve sabrı için çok değerli hocam Prof. Dr. Şevket Erol OKAN ‘a teşekkür ederim. Doktora araştırma sürecinde bana yol gösteren ve yardımcı olan, birlikte çalıştığımız saygıdeğer hocam Prof. Dr. Wai-Yim CHING ‘e minnet sunarak teşekkür ederim. Tez İzleme Kurulumda bulunan, bana yol gösteren ve tezime katkıda bulunan Doç. Dr. Gühergül ULUÇAM’ a teşekkürlerimi sunarım. Yine araştırma sürecinde bana yardımcı olan ve sürekli fikir alışverişi yaptığımız Dr. Chamila Chathuranga Dharmawardhana ‘ya teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük katkısı bulunan tüm hocalarıma ve özellikle fizik branşını seçmemde çok emeği geçen sevgili fizik hocam Güner GÜLTEKİN ‘e teşekkür ederim. Bölümde aldığım eğitim süresince yardımlarından ve öğretilerinden dolayı tüm hocalarım ve aynı zamanda meslektaşlarıma teşekkür ederim.

Beni yetiştiren, bugün olduğum kişi yapan annem Ayşegül AYBAR, babam Mustafa Fatih HUNCA ve en önemlisi ananem Fikriye AYBAR ‘a teşekkür ederim.

Bu tez, çok sevdiğim ananem Fikriye AYBAR ‘ın anısına adanmıştır.

“Dünyanın en iyi davranışı, en kutsal güzelliği, insanın insana cömert bir sevgiyle yaklaşımıdır. Dünyada her iyilik unutulur, unutulmaz ya unutulur diyelim, hiçbir zaman, hiçbir insanın unutamayacağı bir güzellik var, o da bir insanın bir insandan gördüğü yürekten bir sevgidir.” – Yaşar KEMAL

İÇİNDEKİLER

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜRLER vi

İÇİNDEKİLER vii

SİMGELER DİZİNİ viii

KISALTMALAR DİZİNİ ix

GRAFİKLER VE ŞEKİLLER DİZİNİ xi

TABLOLAR DİZİNİ xiii

GİRİŞ 1

METOT 9

2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) 11

2.2. Vienna A*b initio* Simülasyon Paketi (VASP) 20

2.3. Mekanik Özellik Hesapları 22

2.4. Atomik Yörüngelerin Dikleştirilmiş Doğrusal Kombinasyonu (OLCAO) 24

2.4.1. Tek Elektron Modeli 24

SONUÇLAR VE TARTIŞMA 33

3.1. Vit-1 Modellerinin Yapı ve Topolojisi 35

3.2. Termal-Mekanik Özellikler 39

3.3. Yığınsal Mekanik Özellikler 42

3.4. Elektronik Yapı ve Bağlanma 44

KAYNAKLAR 61

ÖZGEÇMİŞ 70

TEZ İLE İLGİLİ BİLİMSEL FAALİYETLER 71

SİMGELER DİZİNİ

Tg	: Cam Geçiş Sıcaklığı
T_x	: Kristalleşme Başlangıç Sıcaklığı
T_m	: Erime Sıcaklığı
T_g/T_l	: Camsı Geçiş Sıcaklığının Sıvılaşma Sıcaklığına Oranı
$\widehat{H}$	: Hamiltonyen Operatörü
ψ	: Dalga Fonksiyonu
$n(\boldsymbol{r})$	: Elektron Yoğunluğu
$V_{ext}(\boldsymbol{r})$	: Dış Potansiyel
E_{XC}	: Değiş -Tokuş Korelasyon Enerjisi Fonksiyoneli
V_{XC}	: Değiş-Tokuş Potansiyeli
μ	: Kimyasal Potansiyel
σ_i	: Gerilme Bileşenleri
C_{ij}	: Elastik Tensör
S_{ij}	: Uyum Tensörü
K	: Yığın Modülü
G	: Kesme Modülü
E	: Young Modülü
η	: Poisson Oranı
Q_α^*	: Etkin Yük

KISALTMALAR DİZİNİ

MG	: Metalik Cam
BMG	: Yığınsal Metalik Cam
Vit-1	: Vitreloy ($Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$)
LRO	: Uzun Menzilli Düzen
SRO	: Kısa Menzilli Düzen
MRO	: Orta Menzilli Düzen
GFA	: Camsı Oluşturma Kabiliyeti
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
SANS	: Küçük Açılı Nötron Taraması
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
AIMD	: Ab-*initio* Moleküler Dinamik
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin
H-K	: Hohenberg-Kohn
K-S	: Kohn-Sham
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
PBE	: Perdew, Burke ve Ernzerhof Fonksiyoneli
B3LYP	: Becke3, Lee, Yang, Parr Fonksiyoneli
VASP	: Vienna A*b initio* Simülasyon Paketi
FFT	: Hızlı Fourier Dönüşümü
PAW	: Projektörle Güçlendirilmiş Dalga
SCF	: Kendi Kendine Tutarlı
LCAO	: Atomik Yörüngelerin Doğrusal Kombinasyonu
OLCAO	: Atomik Yörüngelerin Dikleştirilmiş Doğrusal Kombinasyonu
OPW	: Dikleştirilmiş Düzlem Dalga
GTOs	: N Tane Gauss Tipi Kartezyen Yörüngeler
MB	: Minimal Baz
FB	: Tam Baz
EB	: Genişletilmiş Baz

DOS	: Durum Yoğunluğu
TDOS	: Toplam Durum Yoğunluğu
PDOS:	: Kısmı Durum Yoğunluğu
BO	: Bağ Mertebesi
BL	: Bağ Uzunluğu
TBO	: Toplam Bağ Mertebesi
BOD	: Bağ Mertebesi Yoğunluğu
TBOD	: Toplam Bağ Mertebesi Yoğunluğu
RDF	: Radyal Dağılım Fonksiyonu
PRDF	: Kısmı Radyal Dağılım Fonksiyonu
CTE	: Termal Genleşme Katsayısı
EXAFS	: Genişletilmiş X-ışını Emilimli İnce Yapı

GRAFİKLER VE ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Metalik Camlar ve Çoğu metalin atomik düzeyde karşılaştırılması ……1
Şekil 1.2. Bazı MG alaşımlarının uygulanan soğutma hızları ile elde edilen döküm kalınlıkları ……..……..3
Şekil 1.3. Bazı BMG ’lerin üretim yılları ve döküm kalınlıkları …….……4
Şekil 1.4. Malzemelerin mukavemetine karşı Elastik limit karşılaştırması …….……5
Şekil 1.5. Vit-1 için uygulamalar …..……...6
Şekil 2.1.1. DFT içerisinde elektron yoğunluğu yaklaşımı ...…….11
Şekil 2.1.2. Kohn-Sham hesaplamaları için şematik döngü ...……17
Şekil 3.1.1. $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ (vit1) için AIMD hesaplamasıyla elde edilen son konfigürasyonun anlık görüntüsü. Toplam 512 atom için 211 Zr, 71 Ti, 64 Cu, 51 Ni ve 115 Be atomu vardır. Kırmızı, mavi, yeşil, sarı ve gri daireler sırasıyla Zr, Ti, Cu, Ni ve Be'yi temsil eder …….35
Şekil 3.1.2. $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ için toplam radyal dağılım fonksiyonu …….36
Şekil 3.1.3. $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ için kısmı radyal dağılım fonksiyonları ……37
Şekil 3.2.1. 1500K ila 300K arasında vit1 için iç enerjinin sıcaklığa bağımlılığı, iki sıcaklık aralığında düz çizgilere doğrusal olarak uyarlanmıştır. İki çizginin kesişimi 635 K cam geçiş sıcaklığını verir……...39
Şekil 3.2.2. Simülasyon zaman adımına karşı eriyikten oda sıcaklığına kadar her sıcaklıkta hücre hacmindeki dalgalanma ……40
Şekil 3.2.3. Her sıcaklıkta hücrenin ortalama hacmi. 2. dereceden polinom uyumu kırmızı ile gösterilmiştir …….41
Şekil 3.4.1. Vit-1 için Zr, Ti, Cu, Ni ve Be 'nin hesaplanan DOS ve PDOS'u. Yatay eksen üzerinde, 0 eV değeri üzerindeki dikey çizgi Fermi düzeyini gösterir ……44
Şekil 3.4.2. Vit-1 ‘de tüm eşler için bağ mertebesinin bağ uzunluğu ile değişimi …....47
Şekil 3.4.3. Zr ile ilişkili beş çift için bağ mertebesinin bağ uzunluğu ile değişimi …..48
Şekil 3.4.4. Be ile ilişkili beş çift için bağ mertebesinin bağ uzunluğu ile değişimi ….49
Şekil 3.4.5. Ti ile ilişkili beş çift için bağ mertebesinin bağ uzunluğu ile değişimi …..50
Şekil 3.4.6. Cu ile ilişkili beş çift için bağ mertebesinin bağ uzunluğu ile değişimi ….51
Şekil 3.4.7. Ni ile ilişkili beş çift için bağ mertebesinin bağ uzunluğu ile değişimi …..51

Şekil 3.4.8. Vit-1 ‘de tüm eşler için bağ mertebesinin bağ uzunluğu ile değişimi karşılaştırması …….52
Şekil 3.4.9. Farklı çiftler için PBOD yüzdeleri için pasta grafiği ……..54
Şekil 3.4.10. Vit-1 modelinde radyal olarak 4 atomik konum taslağının anlık görüntüleri: (a) Be merkezli (en büyük Be-Be BO ile), (b) Be merkezli (daha küçük Be-Be BO ile), Seçilen Be atomları Be-Be bağ uzunlukları 2.18 Å olanlardır. (c) Zr merkezli (en büyük Zr-Zr BO ile), (d) Zr merkezli (daha küçük Zr-Zr BO ile). Seçilen Zr atomları Zr-Zr bağ uzunluğu 3,07 Å olanlardır. Şekil, Şekil 3.1.1 'de olduğu gibi aynı boyutta ve renkte 2 boyutlu kutuda ilgili bağ uzunluklarında eşit yarıçap içindeki diğer tüm atomları gösterir ….…….56
Şekil 3.4.11. Vit-1 'deki Atom Numarasına karşı farklı atom türleri için Etkin Yükler 58
Şekil 3.4.12. Vit1'deki etkin yük (Q*) dağılımlarının histogram grafiği .....……..59

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Yığınsal Metalik Camların belirgin özellikleri ve uygulama alanları ...……..2
Tablo 1.2. Vit-1 ile diğer alaşımların mekanik özelliklerinin karşılaştırması ……..…6
Tablo 2.1.1. Jacob Merdiveni ...…….…….19
Tablo 3.1. Elde edilen üç model için hücre parametreleri ……..34
Tablo 3.1.1. PDF grafiğinin ilk kabuğundaki çiftler için tepe konumları ……..38
Tablo 3.3.1. $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ için mekanik özellikler ve elastik sabitler …...42
Tablo 3.4.1. Fermi Düzeyinde her bileşen için enerji değerleri ve katkı yüzdeleri …...45

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Amorf metal alaşımlar, camsılar dünyasına göreli olarak yeni girmelerine rağmen katı metaller ile karşılaştırıldıklarında sahip oldukları olağanüstü özellikler (Ashby ve Greer 2006; Greer 1995, 2009) sayesinde araştırmacıların dikkatini çekmeyi başarmışlardır. Bu malzemeler, atomik ölçekli düzensiz bir yapıya sahip, genellikle bir alaşım olan katı bir metalik malzemelerdir.



Şekil 1.1. Metalik Camlar ve Çoğu metalin atomik düzeyde karşılaştırılması

Birçok kompozisyonda ve birleşimde var olabilen metalik camlar (MG) uygulama alanların genişletilmesi adına ilgi alanı haline gelmişlerdir. MG 'lar hakkında dile getirdiğimiz bu özellikler; ağırlıklı olarak Uzun-Menzilli düzen (LRO), Tane Sınırları ve Serbest Hacmin yokluğundan kaynaklanmaktadır. Bunun aksine, MG 'lardaki atomlar arasında Kısa -Menzilli (SRO) ve Orta-Menzilli düzen (MRO) kuvvetli biçimde sergilendiğinden (Luo vd. 2004; Miracle 2004; Sheng vd. 2006; Shi ve Falk 2006) bu

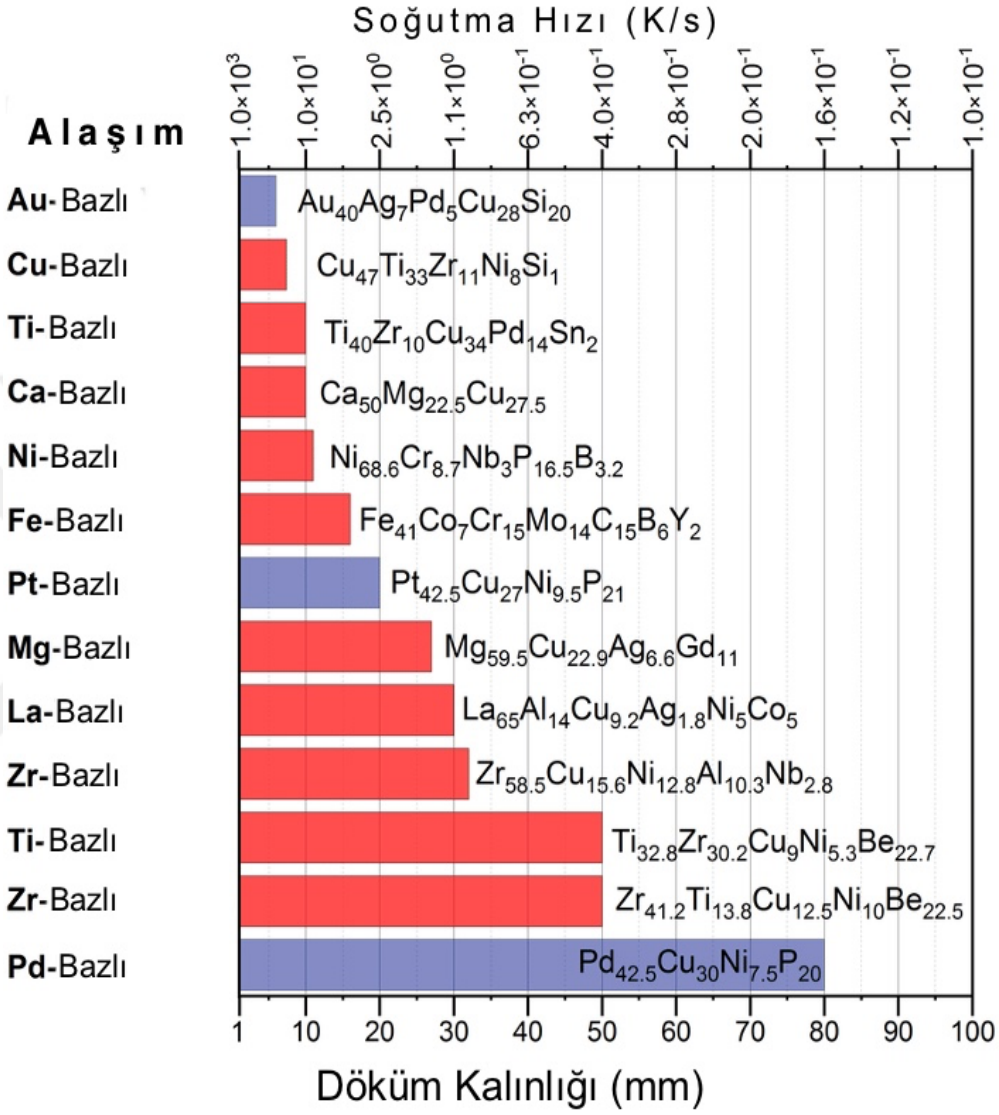
karmaşık yapıya sahip malzemeler eşsiz özelliklere sahiplerdir. MG'lerin bazı özelliklerinin uygulama alanları Tablo 1.1 ile verilmiştir.

Tablo 1.1. Yığınsal Metalik Camların belirgin özellikleri ve uygulama alanları

Özellik	Uygulama alanı
Yüksek güç	Makine yapı malzemeleri
Yüksek sertlik	Kesme malzemeleri
Yüksek kırılma tokluğu	Kalıp malzemeleri
Yüksek yorulma dayanımı	Yapıştırma malzemeleri
Yüksek elastik enerji	Spor malzemeleri
Yüksek korozyon direnci	Korozyona dayanıklı malzemeler
Yüksek aşınma direnci	Cihaz malzemelerinin yazılması
Yüksek yansıma oranı	Optik hassas malzemeler
Yüksek hidrojen depolama	Hidrojen depolama malzemeleri
İyi manyetizma	Yumuşak manyetik malzemeler
Yüksek frekans geçirgenliği	Yüksek manyetostriktif malzemeler
Yüksek viskoz akışkanlık	Kompozit malzemeler
Yüksek akustik zayıflama	Akustik absorpsiyon malzemeleri
Kendiliğinden bilenen özellik	Savunma sanayi
Yüksek aşınma direnci ve üretilebilirlik	Tıbbi cihaz malzemeleri

MG 1960 yılında $Au_{75}Si_{25}$ metalik eriyiklerinin 10^5-10^6 Ks^{-1} soğutma hızları kullanılarak soğutulması sonucunda Duwez (Duwez, Willens, ve Klement 1960; KLEMENT, WILLENS, ve DUWEZ 1960) tarafından keşfedilmiştir. Uygulanan çok yüksek soğutma oranları ile eriyiklerin hızlı bir şekilde soğutulması, ilk günlerde MG'ler için numune kalınlığının ince şeritler ile sınırlı olmasına yol açmıştır. Literatürdeki

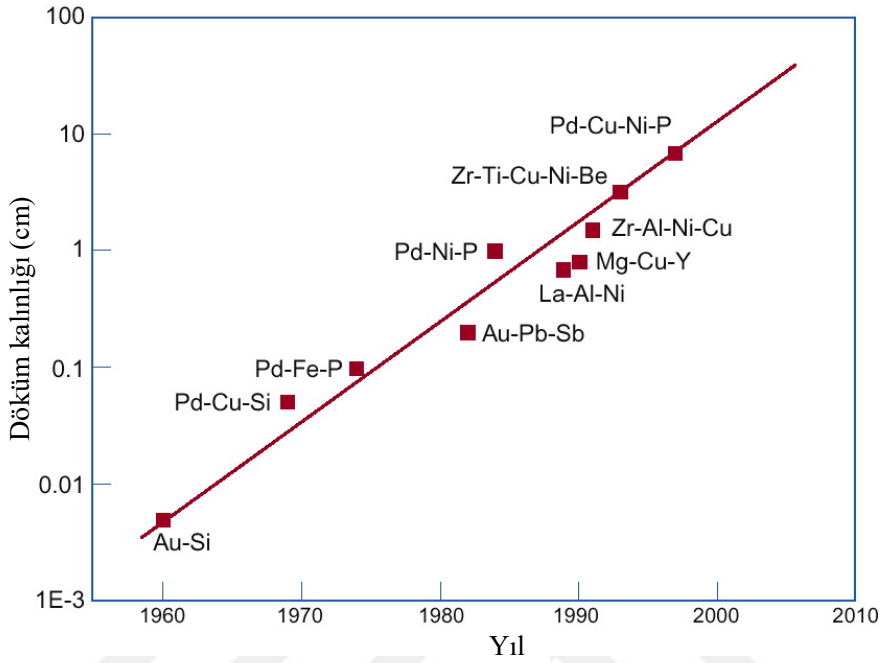
çalışmalara göre bazı farklı bazlara sahip MG'lerin soğutma hızlarına göre elde edilen döküm kalınlıkları Şekil 1.2 ile verilmiştir.



Şekil 1.2. Bazı MG alaşımlarının uygulanan soğutma hızları ile elde edilen döküm kalınlıkları

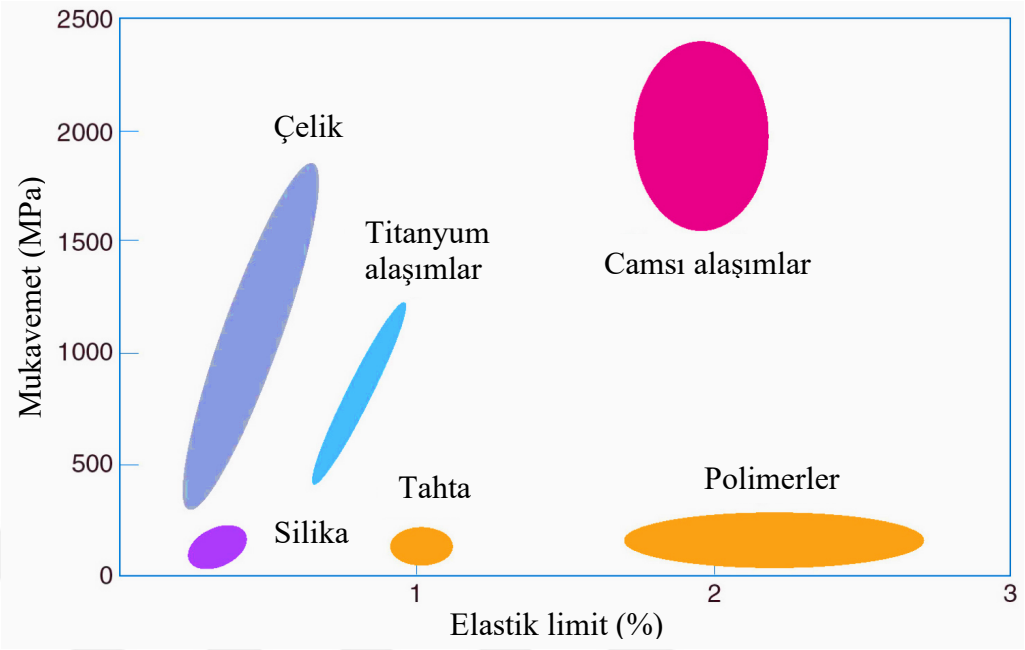
Bu noktadan sonra işleme teknolojisini geliştirmek ve daha düşük kritik soğutma oranlarına sahip, daha iyi MG alaşımları aramak için birçok çaba gösterilmiştir. Bu çabalar, araştırmacıları sıvı halden kristalleşmeye karşı yüksek direnç gösteren yığın halinde aşırı soğutulmuş amorf alaşımları aramaya motive etti. Literatürdeki çalışmalara

göre keşfedilen yeni tür MG'lerin yıllara göre elde edilebilen maksimum döküm kalınlıkları Şekil 1.3 ile verilmiştir.



Şekil 1.3. Bazı BMG 'lerin üretim yılları ve döküm kalınlıkları

İlk yığınsal metalik cam (BMG), Chen (Chen 1974) tarafından basit emmeli döküm kullanılarak hazırlanan Pd bazlı bir alaşımdı. O zamandan beri, kritik soğutma hızları önemli ölçüde düşürüldü (Kui, Greer, ve Turnbull 1984). Bunun sonucu olarak, yığınsal formda döküm yapılabilen Pd bazlı kompozitler ile çok çeşitli ve bileşenli BMG 'lerin (Inoue 2001; Löffler 2003; Schroers 2013; Wang, Dong, ve Shek 2004) döküm işlemi 10 K/s 'den daha düşük soğutma hızları kullanılarak gerçekleştirilebilmiştir. BMG'ler, yüksek viskozite, korozyon direnci, yüksek akma dayanımı, sertlik ve yüksek elastik gerinim limiti vb. gibi olağanüstü fiziksel ve mekanik özelliklere sahiptir. Örnek olarak BMG'nin mukavemet ve elastik limit değerleri çeşitli malzemeler için karşılaştırmalı olarak Şekil 1.4 'de verilmiştir.



Şekil 1.4. Malzemelerin mukavemetine karşı Elastik limit karşılaştırması

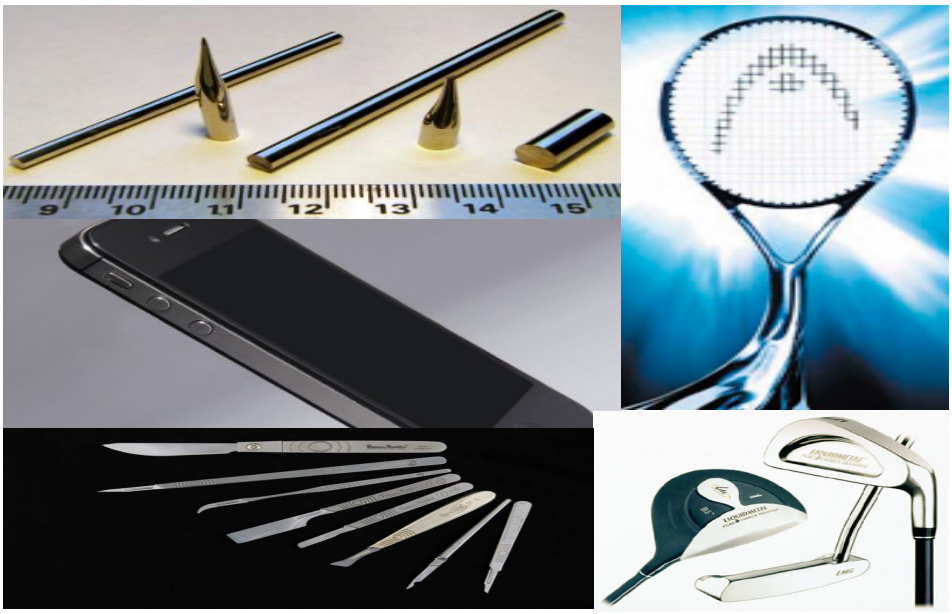
İdeal bir BMG, yapısal uygulamalar için, hem kristalleşmeyi önleyen mükemmel camsı oluşturma yeteneğine (GFA) hem de gevrek kırılmayı en aza indiren içsel sünekliğe sahip olmalıdır (Wang 2009). Önemli ölçüde farklı atom yarıçaplarına sahip metaller, belirli yüzdelerde alaşımlandığında, kristalleşme eğiliminin büyük ölçüde önüne geçilebilmektedir. Bu noktada atomların diziliminin SRO ve MRO ile açıklanması büyük önem taşımaktadır. Bu yüzden BMG'lerin teorik olarak yapısını belirlemek için; kuantum etkilerini de içine alan ab initio moleküler dinamik simülasyonları kullanılmalı ve daha gerçekçi sonuçlar alabilmek için büyük ölçekli modelleme yapılmalıdır.

Çok bileşenli BMG'lerden en ilgi çekici olanlarından biri, 1993'te Peker ve Johnson (Peker ve Johnson 1993) tarafından tanıtılan $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ (Vit-1) vitreloydur. Vit-1 çok farklı atom boyutlarına ve çok çeşitli bileşim oranlarına sahip beşten fazla farklı atom türünden oluşmaktadır. Örneğin, Zr'nin atom yarıçapı Be'den 84% daha büyüktür. Ancak deneysel olarak elde edilen Vit-1'in atomik ölçekte yapısı tam olarak bilinmemektedir ve buna bağlı olarak elektronik özellikleriyle ilgili teorik hesaplama hala yetersizdir.

Vit-1 alaşımı, düşük kritik soğutma hızı (1 Ks^{-1}) (Peker ve Johnson 1993) ve üstün mekanik özellikler (W. L. Johnson ve Samwer 2005a; Ma vd. 2012a) sayesinde olağanüstü bir yüksek cam oluşturma yeteneği (GFA) sergiler. Vit-1 üzerinde, birkaç temel malzeme parametresini karakterize ve optimize etmek için çok sayıda deneysel çalışma yapılmıştır (R Busch vd. 1995; R Busch, Kim, ve Johnson 1995; Ralf Busch vd. 1996; Conner, Johnson, ve Owen 1997; Gerold vd. 1999a; Geyer vd. 1995; Gilbert, Ritchie, ve Johnson 1997; Lu, Ravichandran, ve Johnson 2003b; Schneider, Thiyagarajan, ve Johnson 1996; Waniuk vd. 1998) Vit-1'in deneysel mekanik verileri bazı alaşımlar ile karşılaştırmalı olarak Tablo 1.2 ile verilmiştir. Aynı zamanda son zamanlardaki teknolojik uygulamalarda yer aldığı çeşitli ürünler Şekil 1.5 ile gösterilmiştir.

Tablo 1.2. Vit-1 ile diğer alaşımların mekanik özelliklerinin karşılaştırması

Özellik	Vit-1	Al alaşımlar	Ti Alaşımlar	Çelik Alaşımlar
Yoğunluk (g/cm^3)	6.1	2.6-2.9	4.3-5.1	7.8
Çekme dayanımı (GPa)	1.9	0.10-0.63	0.18-1.32	0.50-1.60
Elastik gerilme limiti	2%	0.5%	0.5%	0.5%
Kırılma tokluğu (MPa $m^{1/2}$)	20-140	23-45	55-115	50-154
Özgül dayanım (GPa $g^{-1}cm^{-3}$)	0.32	<0.24	<0.31	<0.21



Şekil 1.5. Vit-1 için uygulamalar

Vit-1, 623 K'lik bir cam geçiş sıcaklığına (T_g), 705.0 K'lik bir kristalleşme başlangıç sıcaklığına (T_x), 933.0 K'lik bir erime sıcaklığına (T_m), 6.11 g cm^{-3} değerinde bir yoğunluğa ve camsı geçişinin sıvılaşma sıcaklığına oranı (T_g/T_l)ile tanımlanan 0.67 değerinde bir camsı oluşturma yeteneği (GFA) parametresine sahiptir (Lu, Ravichandran, ve Johnson 2003a). Vit-1 üzerinde termodinamik özelliklerini araştırmak üzere gerçekleştirilen bir çalışmada (R Busch, Kim, ve Johnson 1995), termodinamik olarak kararlı kristal fazlar ile aşırı soğutulmuş eriyik arasında Gibbs serbest enerjisindeki farkı değerlendirmek için diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ölçümü kullanılmıştır. Vit-1'in yüksek GFA'sı, diğer MG 'lerde gözlenenlerden farklı olarak, sıvı ve katı hal arasında serbest enerjideki çok küçük bir fark ile açıklanmıştır. Bir başka çalışmada (R Busch vd. 1995) Vit1'in kimyasal ve yapısal homojenliği, atom prob alan iyon mikroskobu (APFIM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda aşırı soğutulmuş sıvı halde faz ayrımı ve Ti, Cu ve Ni konsantrasyonunda olmasa da Be ve Zr için önemli bileşim dalgalanmaları gösterilmiştir. Öte yandan aşırı soğutulmuş sıvı haldeki Vit-1 için Be'nin kendi kendine difüzyon mekanizması (Geyer vd. 1995) araştırılmıştır. Yine Vit-1 için viskozite, erime noktasından cam geçiş sıcaklığına kadar tüm sıcaklık aralığında ölçülmüştür (Ralf Busch vd. 1996). Bu yapıdaki birincil kristalleşme ve ayrışma, küçük açılı nötron taraması (SANS), TEM ve DSC ile incelenmiştir (Schneider, Thiyagarajan, ve Johnson 1996). Gerold ve arkadaşları (Gerold vd. 1999a), yapı faktörlerini elde etmek için geniş açılı nötron saçılım deneylerini kullanarak Vit-1'deki yerel atomik korelasyonları araştırmışlardır. Başka bir çalışmada kırılma tokluğu (Conner vd. 1997; Gilbert, Ritchie, ve Johnson 1997) incelenmiştir. Aşırı soğutulmuş sıvının akış davranışı (Waniuk vd. 1998) üç noktalı izotermal kiriş bükme deneyleri ile incelenmiştir. Son olarak Vit-1'in çok sayıda gerinim oranı ve sıcaklık aralığındaki tek eksenli gerilim-gerilme davranışı Lu (Lu, Ravichandran, ve Johnson 2003) tarafından incelenmiştir.

Araştırmaların simülasyon cephesinde Vit-1'in izotermal olmayan kanal akışını anlamak ve bir akış diyagramıyla karşılaştırarak kayma lokalizasyonuna açıklık getirmek için sonlu eleman modellemesi yapılmıştır (Demetriou ve Johnson 2004). Bunun yanında GFA'larını etkileyen birincil faktörleri ele almak için Vit-1 için bir zaman-sıcaklık-dönüşüm eğrisi çalışılmıştır (Mukherjee vd. 2005). Bununla birlikte, göreceli olarak

küçük, 200 atomdan oluşan bir model üzerinde Hui (Hui vd. 2009b), SRO ağının belirgin geometrik özelliklerini tanımlamıştır ve bu ikozahedral SRO'lardan inşa edilen bir ikozahedral MRO'nun olası oluşumunun, Vit-1'in kararlılığını belirleyen kilit bir faktör olduğunu söylemiştir. Ancak bu analizler sadece geometrik değerlendirmeler göz önünde bulundurularak yapılmıştır.

Günümüzde hala, Vit-1'in SRO ve MRO'su ile ilgili elektronik özellikler ve atomik düzeyde etkileşimler hakkında önemli bilgi ve anlayış eksikliği olduğunu söylemek doğru olacaktır. Bu nedenle, Vit-1 gibi karmaşık bir BMG'nin kararlılığı ve genel mekanik özellikleri üzerindeki iç kimyasal bağların temel rolünün araştırılmasına acil bir ihtiyaç bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında, 512 atomdan oluşan "yeterince büyük" bir model için AIMD hesaplamaları gerçekleştirilerek Vit-1'in termomekanik özelliklerinin ve elektronik yapısının incelenmesine ilişkin sonuçları sunmaktayız.

BÖLÜM 2

METOT

Maddenin elektronik yapısının incelenmesi ve anlaşılmasında kuantum mekaniği ve istatistiksel mekaniğin teorik yöntemleri kullanılır. Bu sebeple çekirdek ve elektronlardan oluşan bir sistemin Hamiltonyeni başlangıç noktamızdır. Kuantum mekaniğinde çok elektronlu zamandan bağımsız Schrödinger denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir,

$$H\psi(\boldsymbol{r_1}, \boldsymbol{r_2}, \dots, \boldsymbol{r_N}) = E\psi(\boldsymbol{r_1}, \boldsymbol{r_2}, \dots, \boldsymbol{r_N}) \quad 2.1$$

$$H = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{e-e} + V_{e-n} \quad 2.2$$

$$T_n = -\sum_{j}^{M} \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 \quad 2.3$$

$$T_e = -\sum_{i}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \quad 2.4$$

$$V_{n-n} = \sum_{j}^{M} \sum_{p>j}^{M} \frac{Z_j Z_p}{|\boldsymbol{R}_j - \boldsymbol{R}_p|} \quad 2.5$$

$$V_{e-e} = \sum_{i}^{N} \sum_{q>i}^{N} \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_q|} \quad 2.6$$

$$V_{e-n} = -\sum_{i}^{N}\sum_{j}^{M}\frac{Z_j e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_j|} \qquad 2.7$$

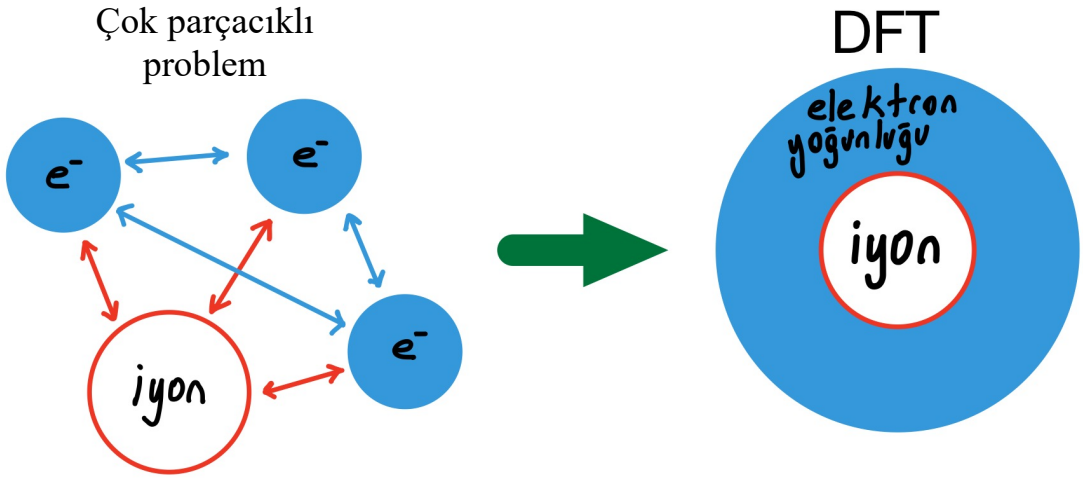
Burada Hamiltonyen H; çekirdek kinetik enerjisi T_n, elektron kinetik enerjisi T_e, çekirdekler arası Coulomb itmesi (V_{n-n}), elektronlar arası Coulomb itmesi V_{e-e} ve elektron ve çekirdek arasındaki Coulomb çekimi V_{e-n} 'nin toplamıdır. i ve q elektronları, j ve p ise çekirdeği ifade eder. m elektronun kütlesini temsil ederken, M_j ve Z_j, j. çekirdek için kütle ve proton sayısıdır. $\boldsymbol{r}_i$ ve $\boldsymbol{R}_j$ sırasıyla elektronların ve çekirdeğin konum vektörleridir. ∇_j^2 ve ∇_i^2, i. elektron ve j. çekirdeğin Laplasyen operatörleridir.

Elektronların ve çekirdeklerin etkileşimini incelediğinden dolayı, Schrödinger denklemini çözmek neredeyse imkansızdır. Bu zorluğu basitleştirmeye çalışan yaklaşımlardan biri, çekirdeğin elektrona kıyasla daha ağır olduğunu ve dolayısıyla çekirdeğin kinetik enerjisini yok sayan ve çekirdekler arasındaki itmeyi sabit kabul eden Born- Oppenheimer'dir. Bu yaklaşım, Schrödinger denkleminin zorluk seviyesini azaltır, ancak buna rağmen yine de çözülmesi zordur. Çok elektronlu Schrödinger denklemi $3N$ değişkenden oluşur ve elektronlar arasındaki Kolumbik itme nedeniyle birden fazla elektron için çözülemez. Şu anlaşılmalıdır ki, teorik çözümlerde elektronların hareketi birbirinden ayrılamaz.

Diğer bir yaklaşım, çok parçacıklı sistemi basitleştirmek için dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğunu kullanan modern yoğunluk fonksiyonel teorisinin (DFT) öncüsü olan Thomas-Fermi modelidir. Bu yaklaşım, problemin çözümünü basitleştirebilir, ancak özellikle kinetik enerji ile enerji alışverişinin yanlış temsilinden ve elektron korelasyonunun ihmal edilmesinden dolayı gerçeklikten uzaktır.

2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), elektronik yapı hesaplaması için kullanılan kuantum mekaniksel bir yöntemdir. Makul doğruluğu, ölçeği ve düşük hesaplama maliyeti nedeniyle, özellikle katı hal fiziği ve kuantum kimyasında popüler bir konuma gelmiştir. DFT, etkileşimli herhangi bir problemin, çözülmesi kolay etkileşimli olmayan bir probleme dönüşümüne ve etkileşimden kaynaklanan bozulmaya yaklaşan bir bileşene ayrışmasına yardımcı olur. Bu teori, elektron yoğunluğu $n(\boldsymbol{r})$ (R.G.Parr; W.Yang 1989) kullanılarak karmaşık N-elektronlu dalga fonksiyonunun ve ilgili Schrödinger denkleminin çözülmesine yardımcı olur. Bu yaklaşım şematik olarak Şekil 2.1.1 ile temsil edilmiştir.



Şekil 2.1.1. DFT içerisinde elektron yoğunluğu yaklaşımı

DFT tarihi, 1920'lerde, Thomas ve Fermi'nin istatistiksel bir yaklaşım kullanarak, çok parçacıklı sistemi temsilen, bir atomdaki elektronların dağılımına benzetimi ile başladı. Thomas, 1927'de "elektronların, bir elektronun altı boyutlu fazında her h3 hacmi için iki oranında hareketi için düzgün bir şekilde dağıldığını" ve oradaki etkin alanın varlığının "nükleer yük ve bu elektronların dağılımı tarafından belirlendiğini" belirtti (R.G.Parr; W.Yang 1989; Thomas 1927). Thomas-Fermi modelinde moleküler bağlanma öngörülmediğinden (Teller 1962), bu modelin hassasiyeti düşüktü. Bu nedenle, Thomas-

Fermi modeli, katı hal fiziği için sayısal tahminler açısından çok fazla gerçek önemi olmayan ilk model olarak kabul edildi. Bununla birlikte, taban durumlar için, Thomas-Fermi modeli, 1964'te Hohenberg ve Kohn tarafından yazılan ve bir dönüm noktası olarak kabul edilen makaleden dolayı, kesin bir teori olan yoğunluk fonksiyonel teorisine ilk adım olarak da kabul edilir.

Hohenberg ve Kohn 1964 makalesi (Hohenberg ve Kohn 1964) DFT'nin geliştirilmesindeki en önemli yayınlardan biridir. İlk Hohenberg Kohn (H-K) teoremi, karakteristikleri tanımlamak için elektron sayısı N ve potansiyel $V(\boldsymbol{r})$ yerine elektron yoğunluğu $n(\boldsymbol{r})$ kullanımına olanak sağlar. "Dış potansiyel $V_{ext}(\boldsymbol{r})$, önemsiz bir katkı sabiti içinde, elektron yoğunluğu $n(\boldsymbol{r})$ tarafından belirlenir." Şimdi, dış potansiyelin elektron yoğunluğuna özgü olup olmadığını kontrol etmek için, bir sabitle farklılık gösteren ve her ikisi de taban durumu için aynı elektron yoğunluğu n 'yi veren iki dış potansiyel, V_{ext} ve V'_{ext} düşünelim. Sırasıyla, farklı normalleştirilmiş dalga fonksiyonları ψ ve ψ' ile aynı taban durum yoğunluklarına sahip iki Hamiltoniyen H ve H' olurdu. Sırasıyla iki Hamiltoniyen H ve H' için iki temel durum enerjisine E_0 ve E'_0 'ne sahip olurduk.

$$E_0 < \langle\psi'|\hat{H}|\psi'\rangle = \langle\psi'|\hat{H}'|\psi'\rangle + \langle\psi'|\hat{H} - \hat{H}'|\psi\rangle$$
$$= E'_0 + \int n(\boldsymbol{r})[V_{ext}(\boldsymbol{r}) - V'_{ext}(\boldsymbol{r})]d\boldsymbol{r} \qquad 2.8$$

$$E'_0 < \langle\psi|\hat{H}'|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{H}' - \hat{H}|\psi\rangle$$
$$= E_0 - \int n(\boldsymbol{r})[V_{ext}(\boldsymbol{r}) - V'_{ext}(\boldsymbol{r})]d\boldsymbol{r} \qquad 2.9$$

(2.1) ve (2.2) denklemleri taraf tarafa eklendiğinde,

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \qquad 2.10$$

elde edilir. Bu çelişkili bir sonuçtur ve taban durumları için aynı n değerini veren iki V_{ext} olamaz (R.G.Parr; W.Yang 1989). İlk H-K teoremi ayrıca elektron yoğunluğunun $n(\boldsymbol{r})$ sistemin taban durum enerjisini ve dalga fonksiyonunu belirleyebileceğini öne sürer.

Herhangi bir dış potansiyel $V_{ext}(\boldsymbol{r})$ için taban durum enerjisi, elektron yoğunluğunun $n(\boldsymbol{r})$ (Hohenberg ve Kohn 1964) fonksiyoneli olarak yazılabilir.

$$E_V[n(\boldsymbol{r})] = \int n(\boldsymbol{r}) V_{ext}(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} + F_{HK}[n(\boldsymbol{r})] \qquad 2.11$$

Burada, $F_{HK}[n(\boldsymbol{r})]$, $n(\boldsymbol{r})$ 'nin evrensel bir fonksiyonelidir. Evrensel fonksiyonel, kinetik enerji fonksiyoneli $T[n(\boldsymbol{r})]$ ile elektron-elektron etkileşim fonksiyonelinin $V_{ee}[n(\boldsymbol{r})]$ toplamıdır. $F_{HK}[n(\boldsymbol{r})]$ evrensel fonksiyon olarak adlandırılır, çünkü eğer biliniyorsa, dış potansiyel $V_{ext}(\boldsymbol{r})$'den bağımsız herhangi bir fiziksel elektron sistemi için kullanılabilir.

$$F_{HK}[n(\boldsymbol{r})] = T[n(\boldsymbol{r})] + V_{ee}[n(\boldsymbol{r})] \qquad 2.12$$

ve

$$V_{ee} = J[n(\boldsymbol{r})] + E_{ncl} \qquad 2.13$$

ile verilir. Burada $J[n(\boldsymbol{r})] = \frac{1}{2}\iint \frac{n(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{r}'$ klasik bir Coulomb itme kısmı ve E_{ncl} elektron-elektron etkileşimine katkıyı temsil eden klasik olmayan bir terimdir ve "değiş-tokuş korelasyon enerjisinin" önemli bir parçasıdır.

İkinci H-K teoremi, varyasyon ilkesi için enerjiyi düzenler. "Bir deneme yoğunluğu $n(\boldsymbol{r})$ için, öyle ki $n(\boldsymbol{r}) \geq 0$ ve $\int n(\boldsymbol{r}) dr = N$, $E_0 \leq E_V[n(\boldsymbol{r})]$ (Hohenberg ve Kohn 1964). Bu teorem, doğru taban durum elektron yoğunluğu $n_0(\boldsymbol{r})$ için enerji fonksiyoneli $E_V[n(\boldsymbol{r})]$ 'ı, E_0 'a minimize eder.

$$E_0 = \int n_0(\boldsymbol{r}) V_{ext}(\boldsymbol{r}) + F_{HK}[n_0(\boldsymbol{r})] \qquad 2.14$$

Ancak, E_{ncl} ve $T[n(\boldsymbol{r})]$ açık biçimleri F_{HK} 'de bilinmemektedir. Evrensel fonksiyonelin tam formu bilinmediğinden, H-K teoremi, bu fonksiyonelin belirlenmesi

için işlev sağlamaz. Kohn ve Sham (K-S), H-K teorisini göz önünde bulundurarak, 1965'te homojen olmayan etkileşimli elektronlar sisteminin ele alınması için bir yaklaşım ortaya koydular. H-K evrensel fonksiyonel $F_{HK}[n(\boldsymbol{r})]$ ile benzer şekilde etkileşimsiz bir sistem kullandılar. Etkileşime girmeyen HK elektron sistem yoğunluğu $n(\boldsymbol{r})$, etkileşimli sisteminki ile aynı kabul edildi. K-S, etkileşmeyen elektron sistemini kinetik enerjiye katkıda bulunan bir faktör olarak kabul etti (Kohn ve Sham 1965).

T_s etkileşmeyen sistemin kinetik enerjisi olarak kabul edilir. K-S önerisine göre evrensel fonksiyonel:

$$F_{HK}[n(\boldsymbol{r})] = T_s[n(\boldsymbol{r})] + J[n(\boldsymbol{r})] + E_{XC}[n(\boldsymbol{r})] \qquad 2.15$$

denklem 2.12 kullanılır ise,

$$E_{XC}[n(\boldsymbol{r})] = \left[T[n(\boldsymbol{r})] - T_s[n(\boldsymbol{r})]\right] + \left[V_{ee}[n(\boldsymbol{r})] - J[n(\boldsymbol{r})]\right] \qquad 2.16$$

denklem 2.13 kullanıldığında ise,

$$E_{XC}[n(\boldsymbol{r})] = \left[T[n(\boldsymbol{r})] - T_s[n(\boldsymbol{r})]\right] + E_{ncl} \qquad 2.17$$

elde edilir.

$T[n(\boldsymbol{r})]$ ve $T_s[n(\boldsymbol{r})]$ arasındaki fark, etkileşmeyen sistemi içermeyen, kinetik enerjinin kalan kısmını verir. $E_{XC}[n(\boldsymbol{r})]$, gerçek kinetik enerjinin kalan küçük kısmından, kendi kendine etkileşimin klasik olmayan katkısından, potansiyel enerjiye katkı yapan değiş-tokuş ve korelasyon etkilerinden oluşan değiş-tokuş korelasyon enerjisi fonksiyonelidir. Gerçek etkileşimli sistem için, denklem (2.15) kullanılarak enerji fonksiyoneli,

$$E_V[n(\boldsymbol{r})] = \int n(\boldsymbol{r}) V_{ext}(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} + T_s[n(\boldsymbol{r})] + J[n(\boldsymbol{r})] + E_{XC}[n(\boldsymbol{r})] \qquad 2.18$$

olur. Burada, $J[n(\boldsymbol{r})] = \frac{1}{2}\iint \frac{n(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'$, olarak tanımlanır. Enerji fonksiyonelini ($E_V[n]$) minimize etmek için, varyasyon ilkesi, durağan ilkenin Euler-Lagrange denklemini veren taban durum yoğunluğu tarafından karşılanmasını gerektirir.

$$\delta\left\{E_V[n(\boldsymbol{r})] - \mu\left[\int n(\boldsymbol{r})dr - N\right]\right\} \tag{2.19}$$

Buradan Euler-Lagrange denklemi elde edilir,

$$\mu = \frac{\delta E_V[n(\boldsymbol{r})]}{\delta n(\boldsymbol{r})} \tag{2.20}$$

burada μ, kimyasal potansiyel olarak da bilinen Lagrange çarpanıdır. (2.18) denklemini kullanarak

$$\mu = V_{ext}(\boldsymbol{r}) + \frac{\delta T_s[n(\boldsymbol{r})]}{\delta n(\boldsymbol{r})} + \int \frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}' + V_{XC} \tag{2.21}$$

elde edilir. Bu denklemi düzenlersek,

$$\mu = V_{eff}(\boldsymbol{r}) + \frac{\delta T_s[n(\boldsymbol{r})]}{\delta n(\boldsymbol{r})} \tag{2.22}$$

şeklinde ifade edebiliriz. Burada $V_{eff}(\boldsymbol{r}) = V_{ext}(\boldsymbol{r}) + \int \frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}' + V_{XC}$ olur. Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli (V_{XC}), aynı zamanda K-S potansiyeli olarak da bilinen yerel bir potansiyeldir ve denklem (2.23) ile verilir.

$$V_{XC}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_V[n(\boldsymbol{r})]}{\delta n(\boldsymbol{r})} \tag{2.23}$$

K-S yaklaşımında, denklem (2.22) ile denklem (2.16) bir dış potansiyel $V_{eff}(\boldsymbol{r})$ içinde hareket eden etkileşimsiz elektronlar sistemine uygulandığında, geleneksel DFT

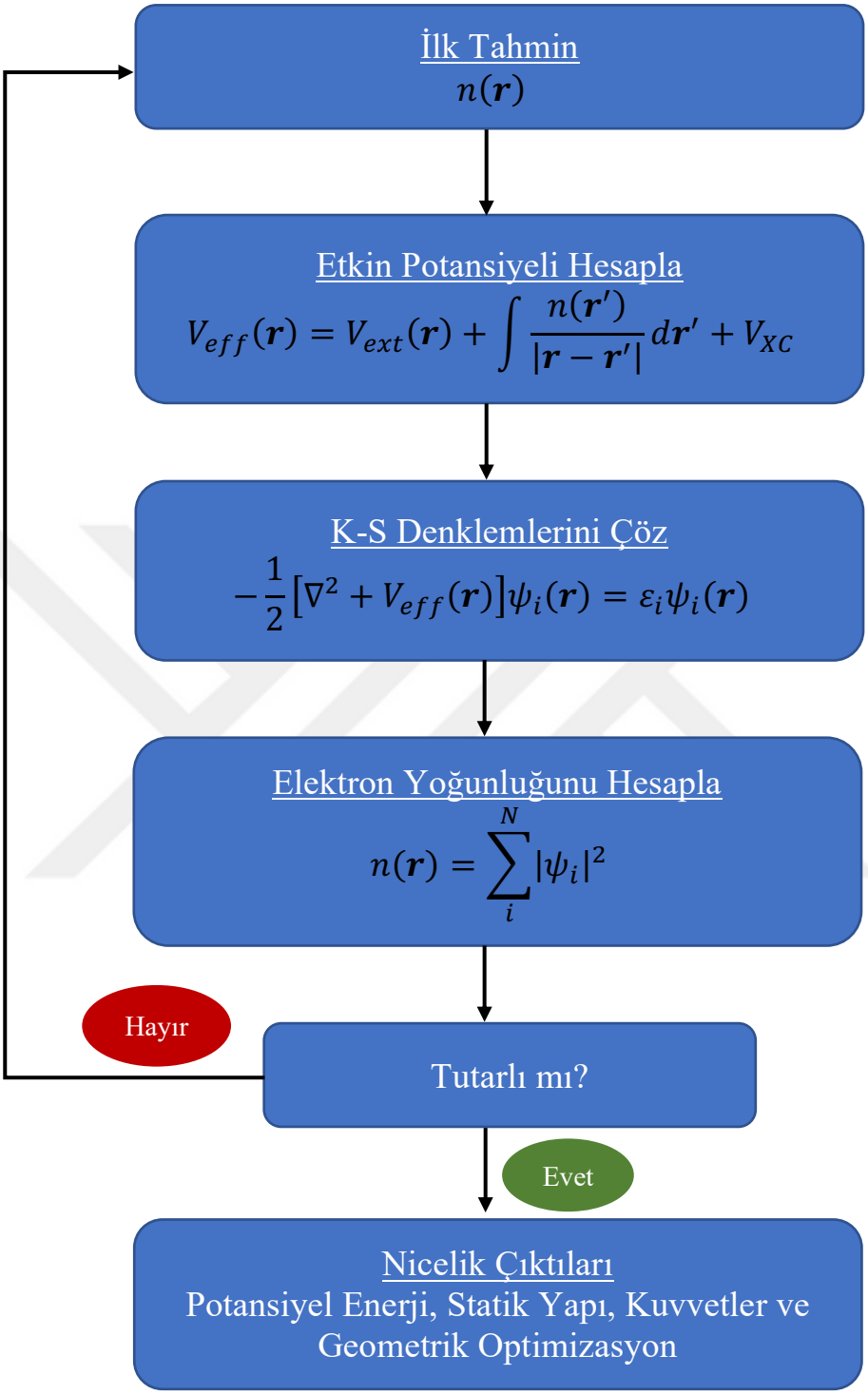
ile aynıdır. Verilen $V_{eff}(\boldsymbol{r})$ için Schrodinger denklemini çözerek, (2.22) eşitliğini sağlayan $n(\boldsymbol{r})$ elde edilir.

$$-\frac{1}{2}\left[\nabla^2 + V_{eff}(\boldsymbol{r})\right]\psi_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r}) \qquad 2.24$$

(2.24) eşitliği yardımı ile hesaplanan $\psi_i(\boldsymbol{r})$ değeri elektron yoğunluğunun elde edilmesi için aşağıdaki ifade uygulanarak hesaplanır,

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_{i}^{N} |\psi_i|^2 \qquad 2.25$$

Denklem $V_{eff}(\boldsymbol{r}) = V_{ext}(\boldsymbol{r}) + \int \frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}' + V_{XC}$ ila (2.25) K-S denklemleridir. İlk olarak, hesaplama prosedürünün başına tahmin edilen bir elektron yoğunluğu $n(\boldsymbol{r})$ değeri konur, daha sonra K-S denklemini çözmek için efektif potansiyel hesaplanır, ardından elektron yoğunluğu hesaplanır. Kendi içinde tutarlıysa, o zaman enerji, kuvvetler vb. gibi diğer nicelikleri hesaplanır. Kendi içinde tutarlı değilse, o zaman tekrar etkin potansiyel hesaplamasına geri dönülür. Bu döngü şematik olarak Şekil 2.1.2 ile ifade edilmiştir. K-S yaklaşımının ele alınması E_{XC} değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin bilinmemesinden dolayı zorluk teşkil eder.



Şekil 2.1.2. Kohn-Sham hesaplamaları için şematik döngü

E_{XC} değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin kesin formu bilinmemektedir. Bu aşamada gerekli hesaplamaların gerçekçi bir biçimde yapılabilmesi için belirleyici özelliğin E_{XC} fonksiyoneli olduğu apaçık ortadadır. Homojen olan elektron gazı hariç, değis-tokus ve korelasyon için kesin fonksiyonellerin bilinmemesi, değis-tokus ve korelasyon etkileşmelerinde DFT teorisi için büyük zorluk teşkil etmektedir. Buna rağmen, sistemlerin gerçeğe yakın hesaplamaları adına yaklaşımlar bulunmaktadır. Değiş-tokuş korelasyon teriminin belirlenmesi, modern yoğunluk fonksiyonel teorisi için bile bir ilgi noktasıdır. Değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli elektronlar arasındaki etkileşimi temsil eder. Elektronların hareketi, kuantum sayılarının yanı sıra Coulomb etkileşiminden de etkilenir. Pauli dışlama ilkesine göre, aynı dört kuantum sayısına sahip iki elektronun aynı anda aynı uzayı işgal etmesi mümkün değildir. Genellikle, değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli E_{XC}, parçalara ayrılır: değiş-tokuş ve korelasyon bölümleri. Değiş-tokuş etkileşimi, Pauli dışlama ilkesi nedeniyle gerçekleşir. Korelasyon enerjisi, zıt spinli elektronlar arasındaki korelasyon hareketinden kaynaklanır.

Değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli için yaklaşımlardan biri de yerel yoğunluk yaklaşımıdır (LDA). Bu yaklaşımda, o noktanın değiş-tokuş korelasyon enerjisini hesaplamak için sadece belirli $\boldsymbol{r}$ noktasındaki yoğunluk gereklidir. Bu yaklaşımda geçen "yerel" teriminin arkasında yatan neden budur. Bu yaklaşıma göre, değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli şu şekilde hesaplanır:

$$E_{XC}\big(n(\boldsymbol{r})\big) = \int n(\boldsymbol{r})\, \varepsilon_{XC}[n(\boldsymbol{r})] d\boldsymbol{r} \qquad 2.26$$

Burada ε_{XC}, yoğunluğu $n(\boldsymbol{r})$ olan homojen bir elektron gazındaki bir elektronun değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. (2.26) denkleminde $E_{XC}(n)$ yerel yoğunluk fonksiyoneli olarak tanımlanır, burada yoğunluk değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini hesaplamak için ana parametre olarak kullanılır. Ancak elektron yoğunluğunun hızla değiştiği durumlarda LDA'nın iyileştirilmesi gerekir. LDA $\boldsymbol{r}$ noktasında tek tip bir elektron yoğunluğunu dikkate alırken, çoğu gerçek sistemde elektron yoğunluğu uzamsal olarak düzensizdir. Bu nedenle, değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonelini belirlemek için elektron yoğunluğunun uzaysal değişimi dahil edilmelidir. Elektron yoğunluğunun uzaysal

değişimi dahil olmak üzere, değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli şu şekilde ifade edilir:

$$E_{XC}^{G}[n(\boldsymbol{r})] = \int dr\, f\big(n(\boldsymbol{r}), \nabla n(\boldsymbol{r})\big) \qquad 2.27$$

burada, integral yerel yoğunluğun $n(\boldsymbol{r})$ ve $n(\boldsymbol{r})$ gradyanının bir fonksiyonudur. (2.27) eşitliği, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) olarak adlandırılır. Perdew, Burke ve Ernzerhof (Perdew, Burke, ve Ernzerhof 1996) tarafından geliştirilen PBE, Becke'in üç parametreli hibrit yöntemi (Becke 1988) ile Lee, Yang ve Parr (Hertwig ve Koch 1997; Lee, Yang, ve Parr 1988) tarafından geliştirilen B3LYP gibi farklı GGA'lar vardır. PBE fizik camiasında, B3LYP ise kimya camiasında daha yaygındır. Tablo 2.1.1 'de Jacob 'un merdiveni gösterilmektedir. Tabloda değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri ile gerçekleştirilen hesaplamalar için isabetlilik ve süre kıyaslaması yapılmıştır.

Tablo 2.1.1. Jacob Merdiveni

1	$E_{XC}\big(n(\boldsymbol{r})\big)$	LDA	Xα, LDA, …
2	$E_{XC}\big[\big(n(\boldsymbol{r})\big), \nabla\big(n(\boldsymbol{r})\big)\big]$	GGA	BLYP, PBE, PW91
3	$E_{XC}\big[\big(n(\boldsymbol{r})\big), \nabla\big(n(\boldsymbol{r})\big), \boldsymbol{\tau}\big]$	meta-GGA	VSXC, TPSS
4	$E_{XC}\big[\big(n(\boldsymbol{r})\big), \nabla\big(n(\boldsymbol{r})\big), \boldsymbol{\tau}, \{\emptyset\}_{\boldsymbol{o}}\big]$	Hybrids[6] ,…	B3LYP, PBE0
5	$E_{XC}\big[\big(n(\boldsymbol{r})\big), \nabla\big(n(\boldsymbol{r})\big), \boldsymbol{\tau}, \{\emptyset\}\big]$	Tamamen yerel olmayan	-

Tabloda, LDA, yerel yoğunluk yaklaşımını; GGA, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımını; τ, kinetik enerji yoğunluğunu; $\{\Phi\}_o$, dolu yörüngeleri ve $\{\Phi\}$, tüm yörüngeleri temsil eder. Burada aşağıya doğru indikçe isabetlilik artar ancak hesaplamalar için gecen sure oldukça hızlı biçimde artmaktadır.

2.2. Vienna A*b initio* Simülasyon Paketi (VASP)

Kresse ve çalışma arkadaşları (Kresse ve Hafner 1993), 1923 yılında Vienna ab initio simülasyon paketini (VASP) geliştirdi. VASP, elektronik yapı ve kuantum moleküler dinamiği hesaplamaları için kuantum mekaniği ilkelerini kullanabilen popüler bir pakettir. VASP (Kresse ve Furthmüller 1996), Kohn–Sham denklemi kullanılarak yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), Roothaan denklemleri kullanılarak Hartree–Fock yaklaşımı ve Hartree–Fock ile DFT'yi birlikte uygulayarak hibrit fonksiyoneller gibi, Schrödinger denklemini çözmek için, farklı yaklaşımlar kullanarak hesaplamalar yapma yeteneğine sahiptir. VASP'da, Green fonksiyonu yöntemleri ve çok cisimli pertürbasyon teorisi de mevcuttur. VASP'da düzlem dalgalar temel seti uygulanır ve bu, Hızlı Fourier Dönüşümü (FFT) tekniği kullanılarak gerçek ve ters uzay arasında dalga fonksiyonları için Hamiltoniyen işlemlerinin verimli bir şekilde dönüştürülmesine izin verir. Pratik olarak, tüm elektron düzlem dalga hesaplamalarını hesaplamak imkansızdır. Bu nedenle, kesin potansiyeller yerine pseudopotansiyel yaklaşım kavramı uygulanır. Genel pseudopotansiyel fikri, bazı çekirdek seviye düğüm özelliklerini görmezden gelmek ve çekirdekten belirli bir mesafede gerçekleşen iki atom arasındaki kimyasal bağların oluştuğu kısmın üstünde yoğunlaşmaktadır. Bazı kesme (cutoff) yarıçaplarındaki pseudopotansiyel, tam potansiyel ile benzerlik gösterecektir.

VASP'da kullanılan üç farklı potansiyel türü vardır. Bunlar, normu koruyan pseudopotansiyel (G Kresse, J Hafner, ve R J Needs 1992), ultra yumuşak Vanderbilt pseudopotansiyelleri (US-PP (G Kresse ve J Hafner 1994; Vanderbilt 1990)) ve projektörle güçlendirilmiş dalga (PAW (Blöchl 1994a; Kresse ve Joubert 1999)) olarak verilir. Çekirdekler bu üç yöntemde de, atomik ortamdaki çekirdek elektronların önceden hesaplamalarında, dondurulur. PAW, düzlem dalgalar bazında ifade edilen PSEUDO parçası kombinasyonunu kullanarak gerçek yörüngeyi hesaba katar ve düğüm (nodal) özelliğini koruyabilen ve hesaplama açısından verimli olan çok ince özellikleri temsil edebilen radyal logaritmik formasyonlarda ifade edilen ek temel lokalize fonksiyonları kullanır.

VASP kendi kendine tutarlı döngüde (SCF), eşlenik gradyan düzeni (Bylander, Kleinman, ve Lee 1990; Teter, Payne, ve Allan 1989), bloke edilmiş Davidson algoritması (Davidson 2012; B. Liu 1978) ve yinelemeli alt uzayın doğrudan tersine çevrilmesiyle artık minimizasyon (RMM- DIIS) gibi yinelemeli matris köşegenleştirme tekniklerini kullanır (D M Wood ve A Zunger 1985; Pulay 1980). Etkili bir matris köşegenleştirmesi için bloke edilmiş Davidson ve RMM-DISS yöntemleri tercih edilmiştir. Hesaplamalarda, RMM-DIIS daha hızlıyken, bloke edilmiş Davidson kararlı ve yavaştır. Her ikisi birleştirilirse, ilk yinelemede bloke Davidson algoritması kullanılır ve ardından RMM-DIIS ile takip edilir. Bu nedenle, büyük sistemler için çok verimlidir. Yük yoğunluğunu verimli bir şekilde karıştırmak için VASP, Broyden ve Pulay karıştırma şemasını kullanır (Blügel 1988; D. D. Johnson 1988; Pulay 1980).

Malzemenin sağlanan ilk yapısı kesin olmayabileceğinden, geometrik optimizasyon, diğer özellikleri hesaplamaya başlamadan önceki önemli adımlardan biridir. VASP geometrik optimizasyon için, iyonların hareketini bir dereceye kadar kontrol etme yeteneğine sahiptir. Geometrik optimizasyonda öncelikle her bir iyon üzerindeki kuvvet ve simüle edilmiş hücrenin stres tensörü hesaplanır. Daha sonra Newton benzeri algoritma, dengeye doğru yönleri araştırmak için kuvvetleri ve stres tensörünü kullanır. Bu algoritma hızlı çalışır ancak ilk yapı güvenilir değilse yapıyı dengesizliğe götürebilir.

VASP temel olarak INCAR, KPOINTS, POSCAR ve POTCAR olmak üzere dört giriş dosyasından oluşur. INCAR dosyası, hesaplamayı kontrol etmek için parametreler içerir. KPOINTS dosyası, hücrenin boyutuna bağlı olarak k-noktası (örgü) sayısından oluşur. POSCAR, örgü vektörlerinden ve atomların kesirli koordinattaki başlangıç konumlarından oluşur. POTCAR dosyası, POSCAR'da belirtilen tüm elementler için potansiyellerden oluşur. POTCAR'daki elementlerin potansiyel sırası, POSCAR'daki sırasını takip etmelidir.

2.3. Mekanik Özellik Hesapları

Malzemelerin potansiyel uygulamaları için davranışlarının anlaşılmasında mekanik özelliklerin hesaplanması çok önemlidir. İleri bilgisayar teknolojisi ve geliştirilmiş metodoloji, sistemin mekanik özelliklerinin daha doğru bir şekilde hesaplanmasını mümkün kılmıştır (An introduction to "Computational Crystallography" 1999). Elastik sabitlerin hesaplanması için kullanılan iki yaklaşım vardır. Bunlardan biri, bir kristalin hacminin veya basıncının bir fonksiyonu olarak toplam enerjisinin analizine dayanır. Kristalin toplam enerjisi $E(V,\varepsilon)$ aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$E(V,\varepsilon) = E(V_0) + V\sum_{i=1}^{6}\sigma_i\varepsilon_i + \frac{V}{2}\sum_{i,j=1}^{6}C_{ij}\varepsilon_i\varepsilon_j + \cdots \qquad 2.28$$

Burada ε_i gerinim bileşenleri, σ_i gerilim bileşenleri ve C_{ij} elastik tensörlerdir. Elastik sabitler, farklı şekil değişimleri altında elde edilen toplam enerjilerin minimum enerjiye yakın bir parabole uydurulması ile elde edilir (Stadler vd. 1996).

İkinci yaklaşım, bir Nielsen ve Martin şeması (Nielsen ve Martin 1983) gibi ab initio gerilme-gerinim ilişkisine dayanmaktadır. Bu yaklaşım her adımda tamamen gevşemiş sisteme küçük bir gerinim büyüklüğü ε uygulayarak sistemin hacmini ve atomik konumunu optimize eder. Daha sonra gerilim bileşenleri Hook yasasını kullanarak,

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^{6}C_{ij}\varepsilon_j \qquad 2.29$$

gibi ifade edilir. Burada gerilme bileşeni σ_i (i=1, 2, 3, 4, 5, 6) uygulanan gerinime ε_j (j=1, 2, 3, 4, 5, 6) küçük bir deformasyon ve elastik bileşenler ile doğrusal olarak bağımlıdır. Eşitlik (2.29) 'den altı gerinim bileşeni ile altı doğrusal denklem seti ve 21 tane elastik sabit ($C_{ij} = C_{ji}$) hesaplanır. Elastik tensör Cij ve uyum tensörü Sij kullanılarak toplu mekanik özelliklerin hesaplanması için üç yaklaşım kullanılır: Voigt yaklaşımı, Reuss yaklaşımı ve Voigt-Reuss-Hill yaklaşımı.

Voigt yaklaşımında (Voigt 1928) yığın modülü K_{Voigt} ve kesme modülünün G_{Voigt} üst sınırı (2.30) ve (2.31) ile hesaplanır.

$$K_{Voigt} = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \quad 2.30$$

$$G_{Voigt} = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} + C_{13} + C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad 2.31$$

Reuss yaklaşımı (Reuss 1929), yığın modülü K_{Reuss} ve kesme modülü G_{Reuss} 'nin alt sınırını (2.32) ve (2.33) ile hesaplar.

$$K_{Reuss} = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})} \quad 2.32$$

$$G_{Reuss} = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \quad 2.33$$

Daha sonra Hill, Voigt ile Reuss yaklaşımlarının ortalamasını alarak, Voight–Reuss–Hill yaklaşımı (R Hill 1952) (VRH) olarak adlandırdı.

$$K = \frac{K_{Voigt} + K_{Reuss}}{2} \quad 2.34$$

$$G = \frac{G_{Voigt} + G_{Reuss}}{2} \quad 2.35$$

$$E = \frac{9KG}{3K + G} \quad 2.36$$

$$\eta = \frac{3K - 2G}{2(3K + G)} \quad 2.37$$

Bu eşitliklerde E Young modülü ve η Poisson oranıdır.

2.4. Atomik Yörüngelerin Dikleştirilmiş Doğrusal Kombinasyonu (OLCAO)

Son yıllarda, malzemelerin temel incelenmesi alanında önemli derecede ilerleme kaydedilmiştir. Bu önemli ilerlemelerin çoğu, büyük ölçüde, elektronik yapı hesabı çalışmalarından etkilenmiştir. Hesaplamalı çalışmaların önemi, öncelikle karmaşık algoritmalara ve giderek daha doğru teorik modellere dayanan çeşitli güçlü hesaplama yöntemlerinin yükselişinden kaynaklanmaktadır. Bu yöntemler modern yoğun madde fiziği ve kuantum kimyasından kaynaklanmaktadır ve şu anda bu yöntemlerin kalbi yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanmaktadır (Hohenberg ve Kohn 1964; Kohn ve Sham 1965).

Yoğunluk fonksiyonel yaklaşımı, tümü malzeme bilimi ve mühendisliği ile yakından bağlantılı olan katı hal fiziği, kimya, yer bilimi ve biyolojinin çok çeşitli alanlarına başarıyla uygulanmıştır. Daha sofistike teoriler ve metodolojiler, araştırmacıların artan karmaşıklıktaki malzemelerle uğraşmalarına ve polimerler ile nano parçacıklardan biyo seramik ve DNA ipliklerine kadar farklı malzeme türlerinde yeni işlevsellikleri keşfetmelerine olanak sağlamıştır. Hesaplamalı çalışmalar, deneysel olarak yapılması çok pahallı ve zahmetli aşırı termodinamik koşullarda malzemelerin davranışlarını tahmin ederek, birçok durumda yeni fiziksel özelliklere sahip yeni malzemelerin keşfedilmesine yol açmıştır.

2.4.1. Tek Elektron Modeli

Bu çalışmada Atomik Yörüngelerin dikleştirilmiş Doğrusal Kombinasyonu (OLCAO) kullanılmıştır. OLCAO paketi, Missouri-Kansas City Üniversitesi'nden Profesör Wai-Yim Ching ve Profesör Paul M. Rulis tarafından geliştirilmiştir (Ching ve Rulis 2012). OLCAO paketi, yoğunluk fonksiyonel teorisinin (DFT) yerel yoğunluk yaklaşımına (LDA) dayanmaktadır. Amorf yapıyı modellemek için VASP kullanıldıktan sonra OLCAO kullanılarak elektronik yapı, bağlanma özellikleri ve mekanik özellikler hesaplanmıştır. OLCAO yönteminde, baz genişletmede atomik yörüngeler kullanılır. OLCAO 'da, VASP ile optimize edilmiş yapı sayesinde, biyomoleküller (Poudel vd. 2017; Poudel ve Ching 2018), camlar (Baral, Li, ve Ching 2017; Ching vd. 2018) ve diğer

karmaşık sistemler (Hasan vd. 2020, 2021) için elektronik özelliklerin hesaplanmasında baz setin ekonomik kullanımı sayesinde başarı ile kullanılmıştır.

OLCAO yöntemi, atomik yörüngelerin doğrusal kombinasyonu (LCAO) yöntemi fikrini kullanır. LCAO yönteminde birçok elektron sisteminin dalga fonksiyonunu oluşturmak için atomik yörüngeler kullanılmıştır. LCAO yönteminin fikirleri, dikleştirilmiş düzlem dalga (OPW) yöntemine yol açmıştır. Conyers Herring (Herring 1940) tarafından geliştirilen OPW yöntemi, ilk kez kristal bant yapı hesaplamalarını yapabilmiştir. OPW yöntemi, LCAO yönteminin kullandığımız OLCAO yöntemine göre geliştirilmesine yardımcı olmuştur. OLCAO yönteminde katıhal dalga fonksiyonu ψ_{nk} Bloch fonksiyonları kullanılarak genişletilir.

$$\psi_{nk}(\boldsymbol{r}) = \sum_{i,\gamma} C_{i\gamma}^{n}(\boldsymbol{k}) b_{i\gamma}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) \qquad 2.38$$

Burada, γ atomların seri numarası, n bant indisi ve $\boldsymbol{k}$ dalga vektörüdür. i ise atomun yörüngesel simetrisini temsil eder. Bloch toplamı $b_{i\gamma}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$,

$$b_{i\gamma}(k,r) = \left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right) \sum_{v} e^{i(\boldsymbol{k}.\boldsymbol{R_v})}\, u_i\left(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R_v} - \boldsymbol{t_\gamma}\right) \qquad 2.39$$

olur. Bu eşitlikte, R_v örgü vektörü, t_γ hücrede bulunan γ. atom pozisyonunun vektör gösterimi ve $u_i\left(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R_v} - \boldsymbol{t_\gamma}\right)$ açısal ve radyal kısımlardan oluşan atomik yörüngeleri temsil eder.

$$u_i(\boldsymbol{r}) = \left(\sum_{j=1}^{N} A_j r^{n-1} e^{-\alpha_j r^2}\right).Y_{lm}(\theta,\phi) \qquad 2.40$$

Yörünge kuantum numarası i kuantum numaraları *n, l* ve *m* 'yi birlikte temsil eder. Radyal kısım $\sum_{j=1}^{N} A_j r^{n-1} e^{-\alpha_j r^2}$, N tane gauss tipi kartezyen yörüngelerin (GTOs) doğrusal kombinasyonudur. $Y_{lm}(\theta,\phi)$ gerçek küresel harmoniklerden oluşan açısal kısımdır. İki GTO, yeni GTO'ya dönüştürülebilir ve bu, yörünge etkileşim integrallerinin

hesaplanmasını basitleştirir. GTO'lar, azalan üsler α_j ile ifade edilir. GTO'lar için N sayısı ve α_j seti deneyime dayalı olarak seçilir. α_j geometrik serilere dağıtılır ve α_{min} ile α_{max} arasında değişir. Periyodik tabloda bulunan her bir element için değerleri değişir. α_{min} 0.1 ila 0.15 arasında, α_{max} 10^6 ila 10^9 ve N 16 dan 30 a kadar değişkenlik gösterebilir. Bu parametreler için bir veri bankası OLCAO içine eklenmiştir. Aynı elementin tüm atomları ve farklı kuantum numarası i 'nin tüm yörüngeleri için aynı α_j setini kullanarak, hesaplama maliyeti düşürülmüştür. Eşitlik (2.40) 'da bulunan u_i yörüngeleri; çekirdek yörüngeler, dolu değerlik yörüngeleri ve değişken sayıda ek işgal edilmemiş yörüngelerden oluşur. OLCAO 'da sistemin büyüklüğüne ve karmaşıklığına bağlı olarak üç baz kullanılır. Bunlar minimal baz (MB), tam baz (FB) ve genişletilmiş bazdır (EB). MB, büyük amorf sistemler için uygundur. MB'de, çekirdek ve atomun değerlik kabuğundaki yörüngeler dolu veya işgal edilmemiş olmasına bakılmaksızın hesaba dahil edilir. FB genelde küçük sistemler için kullanılır ve doğru sonuçlar elde eder. FB'de bir sonraki boş kabuğun ek işgal edilmemiş yörüngeleri MB'ye eklenir. EB spektral hesaplamalar gibi özel durumlar için kullanılır. EB kullanıldığında bir sonraki boş kabuğun ek işgal edilmemiş yörüngeleri FB'ye eklenir.

OLCAO kullanırken, DFT'de olduğu gibi tek elektron K-S denkleminin çözülmesi gereklidir.

$$\left[-\nabla^2 + V_{e-n}(\boldsymbol{r}) + V_{e-e}(\boldsymbol{r}) + V_{xc}[n(\boldsymbol{r})]\right]\psi_{nk}(\boldsymbol{r}) = E_n(\boldsymbol{k})\psi_{nk}(\boldsymbol{r}) \qquad 2.41$$

Eşitlik (2.41) 'in sol tarafındaki ilk terim kinetik enerjiyi temsil ederken, $V_{e-n}(\boldsymbol{r})$ elektron-çekirdek, $V_{e-e}(\boldsymbol{r})$ elektron-elektron Coulomb ve $V_{xc}[n(\boldsymbol{r})]$ değiş-tokuş korelasyon potansiyellerini temsil ederler. Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli dolu durumlar üzerinden toplam ile elde edilen elektron yoğunluğuna $n(\boldsymbol{r})$ bağlıdır.

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_{occ} |\psi_{nk}(\boldsymbol{r})|^2 \qquad 2.42$$

V_{xc} potansiyelinin değiş-tokuş korelasyon kısmı, değiş-tokuş korelasyon enerjisi $E_{xc}(\boldsymbol{r})$ için değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli ε_{xc} ile,

$$E_{xc} = (\boldsymbol{r}) \int n(\boldsymbol{r}) \varepsilon_{xc}[n(\boldsymbol{r})] d\boldsymbol{r} \qquad 2.43$$

elde edilir. Böylelikle $V_{xc}(\boldsymbol{r})$,

$$V_{xc}(\boldsymbol{r}) = \frac{d(n\varepsilon_{xc}[n])}{dn} = -\frac{3}{2}\alpha \left[\frac{3}{\pi} n(\boldsymbol{r})\right]^{\frac{1}{3}} \qquad 2.44$$

K-S tarafından α değerinin $\frac{2}{3}$ olarak tahmin edildiği eşitlik (2.44) ile hesaplanır.

OLCAO'da kristal yük yoğunluğu $n_{cry}(\boldsymbol{r})$ ve tek elektron kristal potansiyeli $V_{cry}(\boldsymbol{r})$ gausyenlerden oluşan atom merkezli fonksiyonlardır.

$$n_{cry}(\boldsymbol{r}) = \sum_{A} n_A (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{t_A}) \qquad 2.45$$

Burada,

$$n_A(\boldsymbol{r}) = \sum_{j-1}^{N} B_j e^{-\beta_j r^2} \qquad 2.46$$

ile verilir. Elektron-çekirdek ve elektron-elektron Coulomb etkileşimi V_{Coul} ve değiş-tokuş korelasyon potansiyeli V_{xc},

$$V_{Coul}(\boldsymbol{r}) = V_c(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{t_A}) \quad 2.47$$

$$V_{xc}(\boldsymbol{r}) = \sum_A V_x\,(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{t_A}) \quad 2.48$$

eşitlikleriyle verilir. Bu eşitliklerde,

$$V_c(\boldsymbol{r}) = -\frac{Z_A}{r} e^{-\zeta r^2} - \sum_{j=1}^{N} D_j e^{-\beta_j r^2} \quad 2.49$$

ve

$$V_x(\boldsymbol{r}) = \sum_{j=1}^{N} F_j\, e^{-\beta_j r^2} \quad 2.50$$

eşitlikleri ile ifade edilir. Burada $V_c(\boldsymbol{r})$ için ilk terim çekirdek civarındaki potansiyel ve Z_A bu bölgede bulunan atomun, atom numarasıdır. Kristal potansiyeli, atom merkezli potansiyellerin toplamıdır.

$$V_{cry}(\boldsymbol{r}) = \sum_A V_A\,(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{t_A}) \quad 2.51$$

OLCAO'nun etkinliğini arttırmak için, (2.45) ila (2.50) arası verilen eşitlikler içinde yer alan katsayılar kümesinin β_j aynısını gausyen açılımı içinde kullanırız. Her atom için β_j önceden belirlenmiştir, ancak B_j, D_j ve F_j katsayıları kendi-kendine tutarlı

yinelemelerin her döngüsünde güncellenir. Geometrik bir dağılıma sahip olan β_j, β_{min} ila β_{max} aralığında değişir. β_{min}, β_{max} ve N terim sayısı, atom numarası Z ve çalışılan sisteme bağlıdır.

K-S denklemini (2.41) çözmek için Bloch eşitliğini (2.39) kullanarak aşağıdaki eşdeğer denklemi elde ederiz.

$$\left|H_{i\gamma,j\delta}(\boldsymbol{k}) - S_{i\gamma,j\delta}(\boldsymbol{k})E(\boldsymbol{k})\right| = 0 \qquad 2.52$$

Buradaki $S_{i\gamma,j\delta}(\boldsymbol{k})$ ve $H_{i\gamma,j\delta}(\boldsymbol{k})$ sırasıyla, örtüşme ve Hamiltonyen matrisleridir.

$$S_{i\gamma,j\delta}(\boldsymbol{k}) = \left\langle b_{i\gamma}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})\middle|b_{j\delta}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})\right\rangle \qquad 2.53$$

$$H_{i\gamma,j\delta}(\boldsymbol{k}) = \left\langle b_{i\gamma}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})\middle|H\middle|b_{j\delta}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})\right\rangle \qquad 2.54$$

Büyük ve karmaşık sistemlerin çözümü için (2.52) denklemi uzun hesaplama süresi ve büyük bellek gerektirecektir. Genellikle, en yüksek işgal durumlarında yaklaşık -30 eV'den daha düşük çekirdek enerji durumları daha az öneme sahiplerdir. Örneğin, oksijen 2s yörüngesinden daha düşük enerjiye sahip yörüngeler, komşularıyla zayıf bir şekilde etkileşime girecektir. Hesaplama bu sayede, FB veya EB açılımında merkezde olmayan değerlik elektron ve işgal edilmemiş durumlara indirgenebilir. (2.52) denkleminin boyutu dikleştirme işlemi (Ching ve Rulis 2012) ile küçültülebilir.

(2.53) denkleminin Bloch toplamları arasındaki matris elemanları üç kısma ayrılabilir: (i) çekirdek-çekirdek, (ii) çekirdek-değerlik, değerlik-çekirdek ve (iii) değerlik-değerlik. Basite indirgemek için, merkezde olmayan tüm yörüngeleri içeren "değerlik" terimini kullanırız. Farklı konumlardaki çekirdek Bloch toplamları arasındaki matris elemanı sıfır kabul edilirek ve diklik koşulu kullanılarak matris denkleminin boyutu azaltılabilir. Dikleştirilmiş Bloch değerlik toplamı $b_{i\alpha}^{v'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$, dikleştirilmemiş orijinal elemanlar yardımı ile,

$$b_{i\alpha}^{v'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) = b_{i\alpha}^{v}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) + \sum_{j,\gamma} C_{j\gamma}^{i\alpha}\, b_{j\gamma}^{c}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) \qquad 2.55$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada v ve c üstsimgeleri değerlik ve Bloch toplamlarının çekirdek kısmı için ifade edilmiştir. Üstsimge v' ise, dikleştirilmiş değerlik Bloch toplamlarını belirtmek için kullanılır. Katsayılar,

$$C_{j\gamma}^{i\alpha} = \left\langle b_{j\gamma}^{c}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) \middle| b_{i\alpha}^{v}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) \right\rangle \qquad 2.56$$

$$C_{j\gamma}^{i\alpha^*} = \left\langle b_{i\alpha}^{v}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) \middle| b_{j\beta}^{c}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) \right\rangle \qquad 2.57$$

eşitlikleri ile ifade edilir. Diklik koşulu ise,

$$\left\langle b_{j\beta}^{c}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) \middle| b_{i\alpha}^{v'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) \right\rangle = \left\langle b_{i\alpha}^{v'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) \middle| b_{j\beta}^{c}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) \right\rangle = 0 \qquad 2.58$$

denklemi ile yazılır. Dikleştirme işlemi, diyagonal olmayan elemanları ortadan kaldırarak merkez ve değerlik yörüngeleri için bloklar oluşturur ve sonuç olarak ayrı ayrı çözülebilen matrise dönüştürür. Bu sayede özellikle büyük sistemler için gerçekleştirilen hesaplamalarda hesaplama maliyeti düşürülecektir.

Elektronik yapı ve atomlar arası bağ hesaplamalarımız için OLCAO paketi kullanıldı. OLCAO hesaplamasında, durum yoğunluğu (DOS) hesaplamaları için yeterli sayıda k-noktası ağı kullanılmıştır. Durum yoğunluğu (DOS) $G(E)$, kristaldeki birim enerji başına elektron durumlarının sayısını temsil eder. DOS şu şekilde ifade edilebilir:

$$G(E) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\frac{d}{dE}\int_{BZ} dk = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int\left(\frac{dS}{|\nabla E|}\right) \quad 2.59$$

Burada, Ω birim hücrenin hacmi, S overlap matrisi ve integral BZ içinde sabit enerji yüzeyini içermektedir. Toplam DOS (TDOS), farklı atomik ve yörüngesel bileşenlerin kısmi DOS'una (PDOS) bölünebilir. Bu, eleştirel analiz yapmamıza ve maddenin özelliklerinin temellerini anlamamıza yardımcı olur. Bu çalışmada, DOS hesaplaması için FB kullandık. Baz açılımda kullanılan yerel atomik yörüngeler ile OLCAO yöntemi, hem kristal hem de kristal olmayan özellikle karmaşık yapılara sahip farklı tiplerdeki malzemeler için atomlar arası bağ hesaplamalarında oldukça etkilidir (Baral, Li, ve Ching 2017; Ching vd. 2018; Poudel vd. 2017; Poudel ve Ching 2018).

OLCAO, normalize edilmiş $\psi_m(\boldsymbol{r})$ durumda α. atomdaki, i. yörünge için fraksiyonal $\rho_{i,\alpha}^m$ yükünü Mulliken popülasyonu analiz şemasını kullanarak tanımlar.

$$1 = \int |\psi_m(\boldsymbol{r})|^2\, d\boldsymbol{r} = \sum_{\boldsymbol{i},\boldsymbol{\alpha}} \rho_{i,\alpha}^m \quad 2.60$$

$$\rho_{i,\alpha}^m = \sum_{j,\beta} C_{i\alpha}^{m^*} C_{j\beta}^m S_{i\alpha,j\beta} \quad 2.61$$

Burada $S_{i\alpha,j\beta}$ α. atomdaki i. yörüngesi ile β. atomdaki, j. Yörüngeleri arasındaki örtüşme integralleri ve $C_{j\beta}^m$ ise β. atomdaki, j. yörüngesi ve m. bandın özvektör katsayılarıdır. Böylece fraksiyonal yük, amorf sistemdeki düzensizliğin mertebesini tanımlayan başka bir lokalizasyon indeksinin (LI) tanımlanmasına yardımcı olur.

$$L_m = \sum_{i,\alpha}\left[\rho_{i,\alpha}^m\right]^2 \quad 2.62$$

Yukarıdaki eşitlikte L_m, m durumunun olasılık yoğunluğudur. Burada, her atomun her yörüngesinde dağılan fraksiyonal yük tanımlanır. L_m, 1 ile N^{-1} arasında yer alır; burada N, modeldeki toplam elektron durumu sayısıdır. L_m, tamamen yerelleştirilmiş durum için 1'dir ve yük tek bir yörüngeyle sınırlıdır, oysa L_m, tamamen serbest durum için N^{-1}'dir.

Mulliken şemasındaki fraksiyonal yüke dayalı olarak, iki diğer önemli parametre etkin yük (Q^*) ve Bağ Mertebesi (BO) hesaplanır. Q^* atomla ilişkili elektronik yüklerin sayısıdır. OLCAO hesaplamasında Q^* ve BO'nun hesaplanması için MB kullanılır.

$$Q_\alpha^* = \sum_i \sum_{n.occ} \sum_{j,\beta} C_{i\alpha}^{m^*} C_{j\beta}^m S_{i\alpha,j\beta} \qquad 2.63$$

Burada Q_α^* α atomu üzerindeki etkin yüktür. Yük transferi ya da kısmı yük $\Delta Q_\alpha^* = Q_\alpha^0 - Q_\alpha^*$ aynı atom üzerindeki etkin yükün nötr halden değişimidir. BO, herhangi bir atom çifti (α, β) arasındaki örtüşme popülasyonudur $\rho_{\alpha\beta}$ ve kurulan bağın gücünü tanımlar.

$$\rho_{\alpha\beta} = \sum_{n.occ} \sum_{i,j} C_{i\alpha}^{*n} C_{j\beta}^n S_{i\alpha,j\beta} \qquad 2.64$$

Yukarıdaki eşitlikte $S_{i\alpha,j\beta}$, α. atomdaki i. yörünge ile β. atomdaki j. yörünge arasındaki örtüşme integralleridir ve $C_{j\beta}^n$ ise β. atomdaki j. yörünge ile n. bandın öz vektör katsayılarıdır. Sistemdeki tüm BO'ları toplanırsa toplam BO'yu (TBO) hesaplanır ve bu toplamın hacme göre normalleştirilmesi toplam bağ mertebesi yoğunluğunu (TBOD) verir. Kristaldeki kararlılık ve iç kohezyonu değerlendirmek için TBOD tek bir ölçümdür (C. C. Dharmawardhana, Misra, ve Ching 2014). TBOD, özellikle çok bileşenli karmaşık sistemler için, tıpkı kütle yoğunluğu gibi malzemelerin özelliklerini açıklamaya yardım eden bir ölçüt olarak kullanılabilir. TBOD, yapısal bir birimde farklı tipteki atomik çiftlerinin veya atom gruplarının kısmi bileşenlerine, kısmi bağ mertebesi yoğunluğuna (PBOD) ayrılabilir.

BÖLÜM 3

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

MG ‘ların benzersiz fiziksel ve mekanik özelliklerinin keşfinden bu yana, bu yeni malzeme ailesini geliştirmeye ve anlamaya yönelik artan bir ilgi vardır. Bu tez çalışmasında, AIMD simülasyonları kullanılarak $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ (Vit-1) için atomik düzeyde yapısal hesaplamalar gerçekleştirildi. Vit-1 alaşımının simülasyonunun başlangıç durumu için, kütle yoğunluğu ile tutarlı olacak şekilde, 2.0292 × 2.0292 × 2.0292 nm^3 boyutlarında periyodik bir kübik süper hücrede 512 atomu (211 Zr, 71 Ti, 64 Cu, 51 Ni ve 115 Be) rastgele yerleştirerek simülasyon başlangıç konfigürasyonu oluşturuldu. Daha sonra, bu rastgele oluşturduğumuz başlangıç yapı modeli, Viyana ab initio simülasyon paketi (VASP) (Kresse ve Furthmüller 1996b; Kresse, G.; Furthmüller 1996; Kresse ve Hafner 1993b) kullanılarak tavlama ve sonra optimizasyon işlemlerine tabi tutuldu. AIMD, sabit basınç ve sıcaklıkta (NPT) aşağıdaki spesifikasyonlarla birlikte kullanıldı:

(1) Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) (Perdew 1985) içindeki PAW-PBE potansiyelleri (Blöchl 1994b);

(2) 400 eV enerji kesim değeri ile 10^{-4} eV'ye ayarlanmış elektronik yakınsama kriteri;

(3) 3 fs'lik zaman adımı; ve

(4) Tek bir Γ nokta örneklemesi.

AIMD simülasyonları, 400 eV’den yüksek enerji kesme değerlerinde de test edildi, buna rağmen sonuçlarımızda önemli bir farklılık gözlemlenmedi. NPT simülasyonlarında sıcaklık ve basınç kontrolü için VASP 5.3'te uygulanan bir Langevin termostatı kullanıldı. Bu aşamada, iyonik yakınsama ve toplam simülasyon süresini

optimize etmek amacıyla literatürden (Allen ve Tildesley 1987) uygun termostatik sönüm katsayıları seçilmiştir.

Gerçekleştirdiğimiz AIMD simülasyonları iki aşamada tamamlandı. Öncelikle, 512 atomdan oluşturduğumuz modeli erime sıcaklığının (932 K) (Lu, Ravichandran, ve Johnson 2003) üzerindeki sıcaklıklarda erittik. İkinci olarak, erimiş model, ortalama 6×10^{13} $K|s^{-1}$ soğutma hızıyla ve sekiz aşamada 1500'den 300 K'ya kademeli olarak soğutuldu. Soğutmanın her aşamasında, model, birim zaman adımı başına 2 fs olacak şekilde 600 zaman adımı boyunca ilgili sıcaklıklarda tutuldu ve gerçekçi bir simülasyon yürütmek adına termodinamik dalgalanmalar yakından izlendi. Son gevşemenin gerçekleştirildiği 300 K'de 600 adımlık moleküler dinamik döngüsünden anlık görüntüler seçildi.

Bu işlemden sonra en son elde ettiğimiz optimize yapıyı bu sefer sabit bir hacimde moleküler dinamik optimizasyonu yapılarak en uygun modeller elde edildi. Elde edilen modeller için 300 K 'da hesaplanan 6.055 g/cm^3 yoğunluk değerinin, 6.11 g/cm^3'lük (Conner, Johnson, ve Owen 1997) deneysel yoğunlukla iyi bir uyum içinde olduğu gözlemlendi. Deney ile hesaplamamız arasındaki küçük yoğunluk farkının sebebinin, AIMD simülasyonları için kullanılan soğutma hızının deneylerde uygulanan soğutma hızlarından çok daha yüksek olmasından kaynaklanan daha büyük bir cam hacmi hesaplamamızdan kaynaklandığı düşünmekteyiz.

Uygulanan bu prosedür (C. C. Dharmawardhana vd. 2013), istenilen sıcaklıkta yapıyı en iyi temsil eden modeli elde etmemizi sağlar. Bu prosedür kullanılarak üç cam modeli elde edildi. Elde edilen bu üç modelin yapısal parametreleri Tablo I'de verilmiştir.

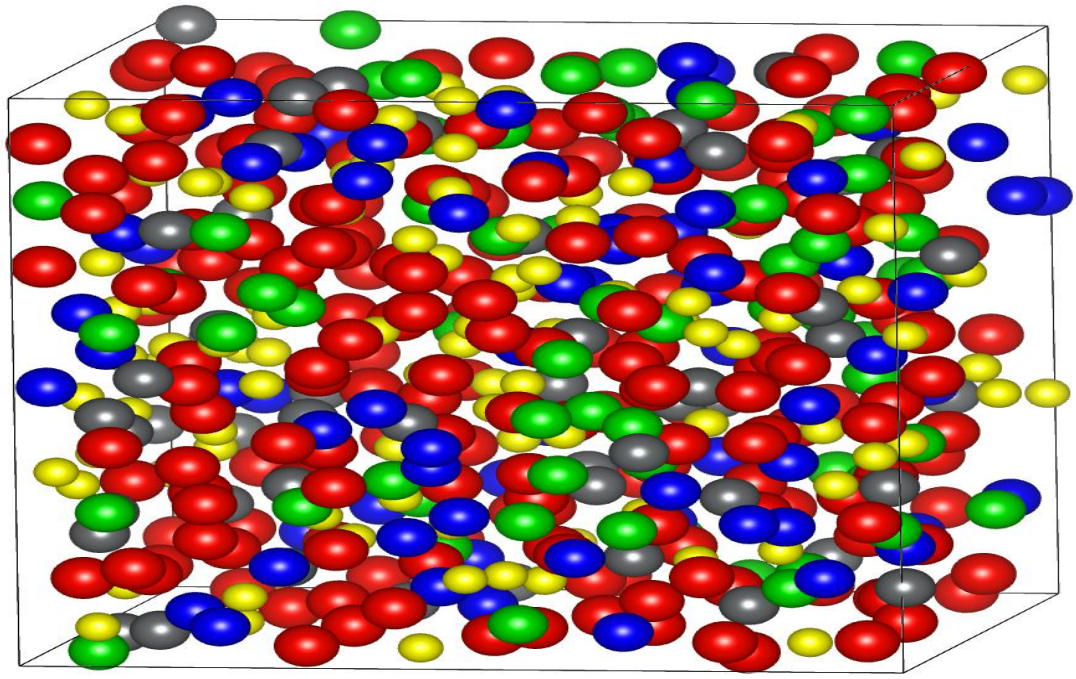
Tablo 3.1. Elde edilen üç model için hücre parametreleri

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha(derece)$	$\beta(derece)$	$\gamma(derece)$
Model 1	18.5544	20.9830	21.9667	95.6	88.7	82.4
Model 2	18.5633	19.8353	23.1185	87.6	95.0	84.3
Model 3	18.5619	19.8354	23.1161	87.6	95.0	84.3

2. Model, en düşük toplam enerjiye sahip olduğundan, çalışmanın devamında gerçekleştirilecek elektronik yapı hesaplamalar için seçildi.

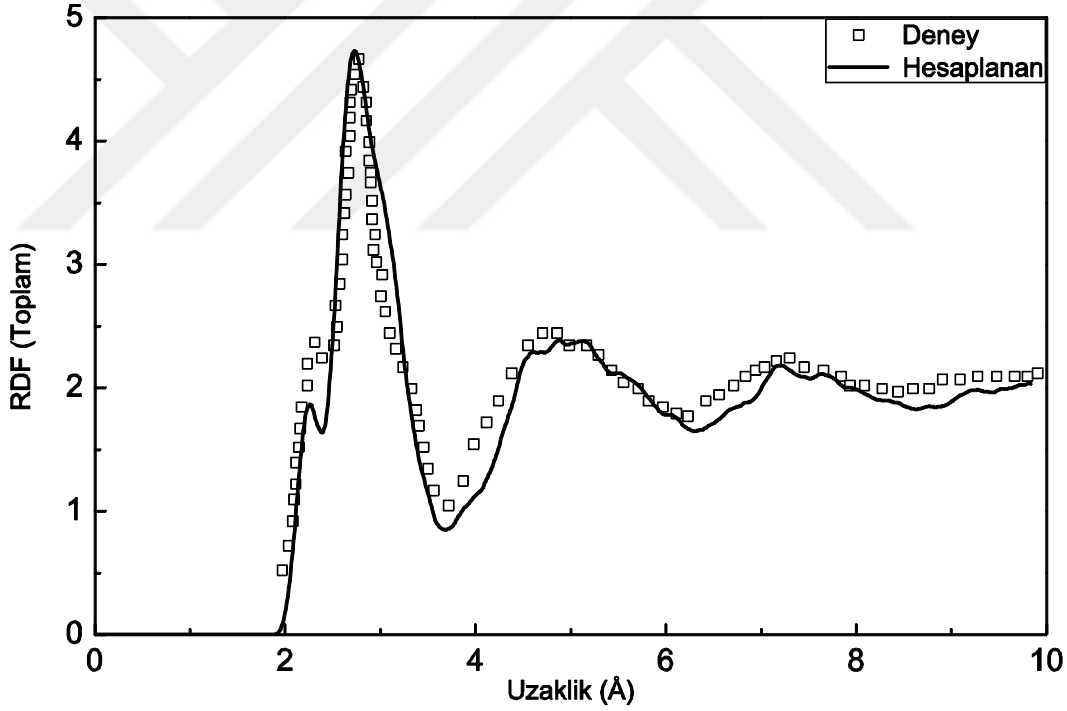
3.1. Vit-1 Modellerinin Yapı ve Topolojisi

Kovalent sistemlerden farklı olarak, metalik sistemler, özellikle amorf hallerde, belirgin bir yapısal birime sahip değillerdir, çünkü metalik bağlar çok daha esnektir ve dolayısıyla yerel kimyasal sınırlamalar ile kısıtlanmaz. Bu nedenle, metalik sistemlerde bulunan kısa menzilli yerel atomik yapıları anlamak, kovalent sistemlerdeki yapılarla karşılaştırıldığında biraz daha zorlu ve karmaşık hale gelir. Bu temel problemi incelemek ve açıklayabilmek için çok sayıda deneysel ve teorik çalışma yapılmıştır. Periyodik bir yapıya sahip olmaması nedeniyle, kristaller için hesaplanan RDF'lerde tipik olarak gözlenen keskin pikler, incelediğimiz amorf yapılarda ortaya çıkmaz. Kristal modelde keskin kırınım noktaları görülebilirken, amorf modelde sadece geniş tepeler gözlenir. Bununla birlikte, geniş tepelerin mevcudiyeti, amorf madde içerisinde bulunan atomlar arasında belirli bir korelasyonun varlığının da göstergesidir. Hesaplanan model için son konfigürasyonun anlık bir görüntüsü Şekil 3.1.1 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1.1. $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ (vit1) için AIMD hesaplamasıyla elde edilen son konfigürasyonun anlık görüntüsü. Toplam 512 atom için 211 Zr, 71 Ti, 64 Cu, 51 Ni ve 115 Be atomu vardır. Kırmızı, mavi, yeşil, sarı ve gri küreler sırasıyla Zr, Ti, Cu, Ni ve Be'yi

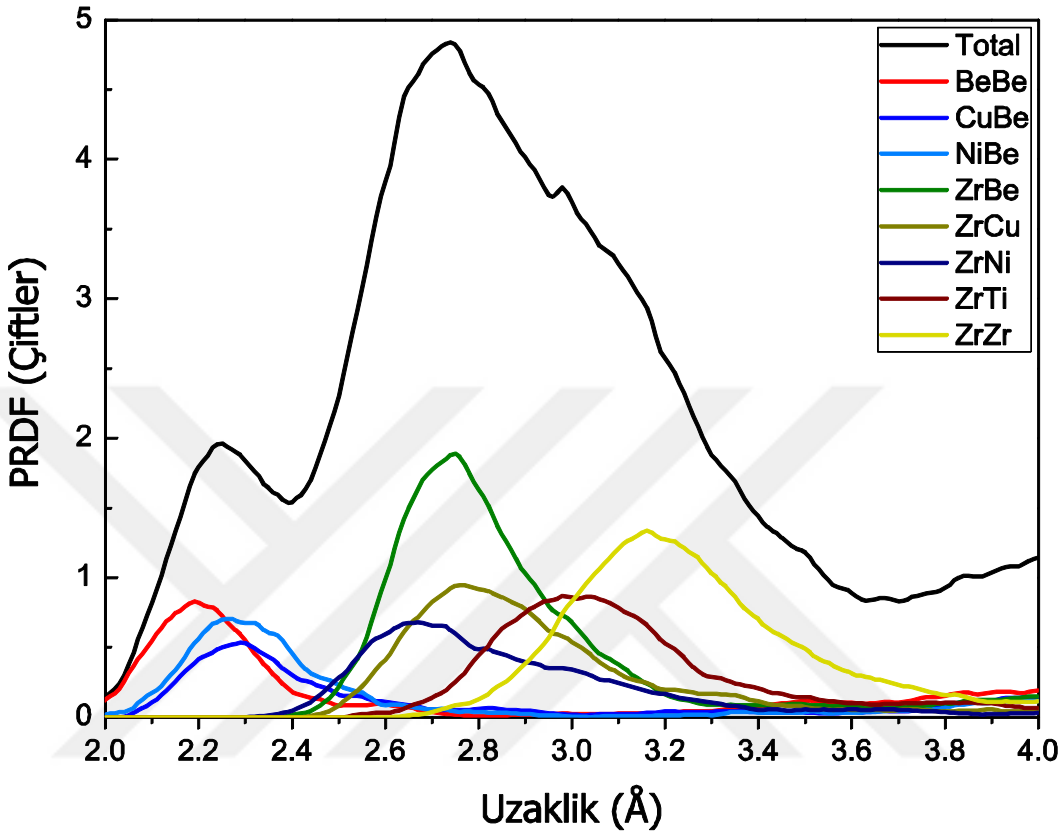
Vit-1 için yerel atomik yapı, gerçekleştirilen simülasyonlar sonucunda elde edilen verilerin radyal dağılım fonksiyonu (RDF) analizi ile araştırıldı. Radyal dağılım fonksiyonu (RDF), bir atomun, ortalama bir merkez atomdan r uzaklığında bulunma olasılığını gösteren bir çift korelasyon fonksiyonudur. RDF, gerçel uzayda tanımlandığından dolayı, sadece dağılıma bakarak bile bilgi sahibi olmamızı sağlar ve sıvılar ile amorf katıların yapısal özelliklerini karakterize etmek için yaygınca kullanılır. $Zr_{41.2}Ti_{13.8}C_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ için modelimizin toplam radyal dağılım fonksiyonu (RDF) Şekil 3.1.2 'de gösterilmektedir. Burada Y eksenindeki deneysel verilerle hizalamak için bir normalleştirme katsayısı kullanılmıştır. Sonuçlar, deneysel RDF (Gerold vd. 1999b) verileri ile çok iyi bir uyum sağlayarak modelimizi doğrulamaktadır. Deneysel dataları kullanarak, çok bileşenli bir BMG'de, toplam RDF'yi kısmi bileşenlere ayrıştırmak oldukça zordur. Özellikle beş farklı bileşene sahip Vit-1 için göz korkutucu bir durumdur.



Şekil 3.1.2. $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ için toplam radyal dağılım fonksiyonu

Öte yandan, bu bilgi, modellediğimiz yapıdan kolayca elde edilebilir. Şekil 3.1.3, Vit-1'deki en baskın sekiz çiftin toplam PRDF'ye katkılarını gösterir. 2.3 Å ‘deki ilk belirgin tepe noktasının deneysel gözlemi aslında Be-Be, Ni-Be ve Cu-Be çiftlerinin

katkılarından oluşur. 2.75 Å merkezli ana geniş tepe, birçok çiftin (Zr-Be, Zr-Cu, Zr-Ni ve Zr-Ti) katkılarından oluşur.



Şekil 3.1.3. $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ için kısmı radyal dağılım fonksiyonları

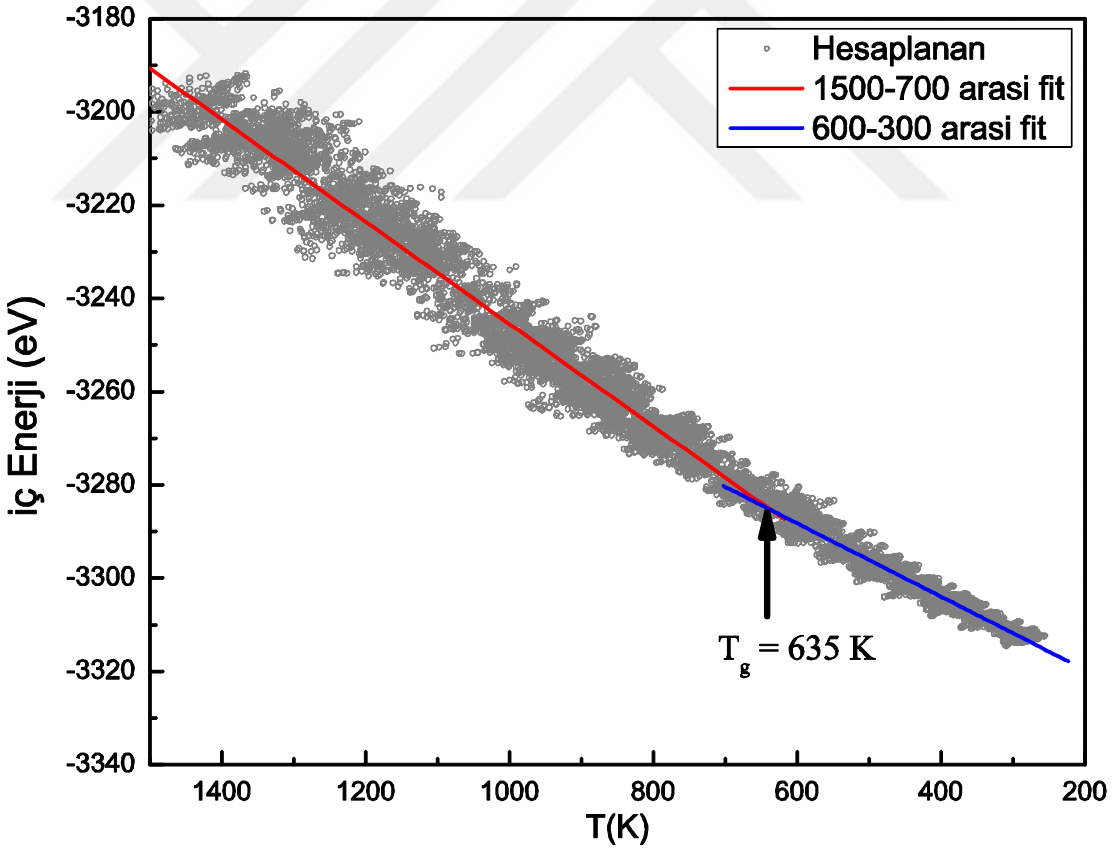
PRDF 'miz, bu ana tepe noktasına baskın katkının Zr-Be ve Zr-Cu çiftlerinden geldiğini, oysa 2.98 Å civarında gözlenen hafif omuzun, aradaki Zr-Ti çiftinin sebebiyet verdiği Zr-Zr çiftlerinden geldiğini gösterir. 2.98 Å değerindeki Zr-Ti çiftlerinin, deneysel verilere kıyasla PRDF 'yi, deneyde hesaplananda fazla tahmin etme eğiliminde olduğu görülmektedir. Hesaplanan PRDF 'de ilk derin minimum 3.7 Å uzaklığında görülmektedir ve uzaklık olarak tanımlanan birinci kabuğun, bu çok bileşenli amorf camda, yoğun bir şekilde paketlendiği açıkça görülmektedir. İlk kabuktaki PRDF için tepe konumları Tablo 3.1.1 'de listelenerek, deneysel tahminler (Gerold vd. 1999) ve toplam 256 atom sayısı kullanılarak elde edilen Hui 'nin sonuçları (Hui vd. 2009) ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 3.1.1. PDF grafiğinin ilk kabuğundaki çiftler için tepe konumları

	BeBe	NiBe	CuBe	ZrNi	ZrCu	ZrBe	ZrTi	ZrZr
Deneysel (Gerold vd. 1999)	2.23	2.33	2.39	2.74	2.83	2.87	3.04	3.19
Hui (Hui vd. 2009)	2.19	2.28	2.29	2.68	2.82	2.73	2.98	3.15
Hesaplanan	2.19	2.27	2.29	2.67	2.76	2.75	2.98	3.16

3.2. Termal-Mekanik Özellikler

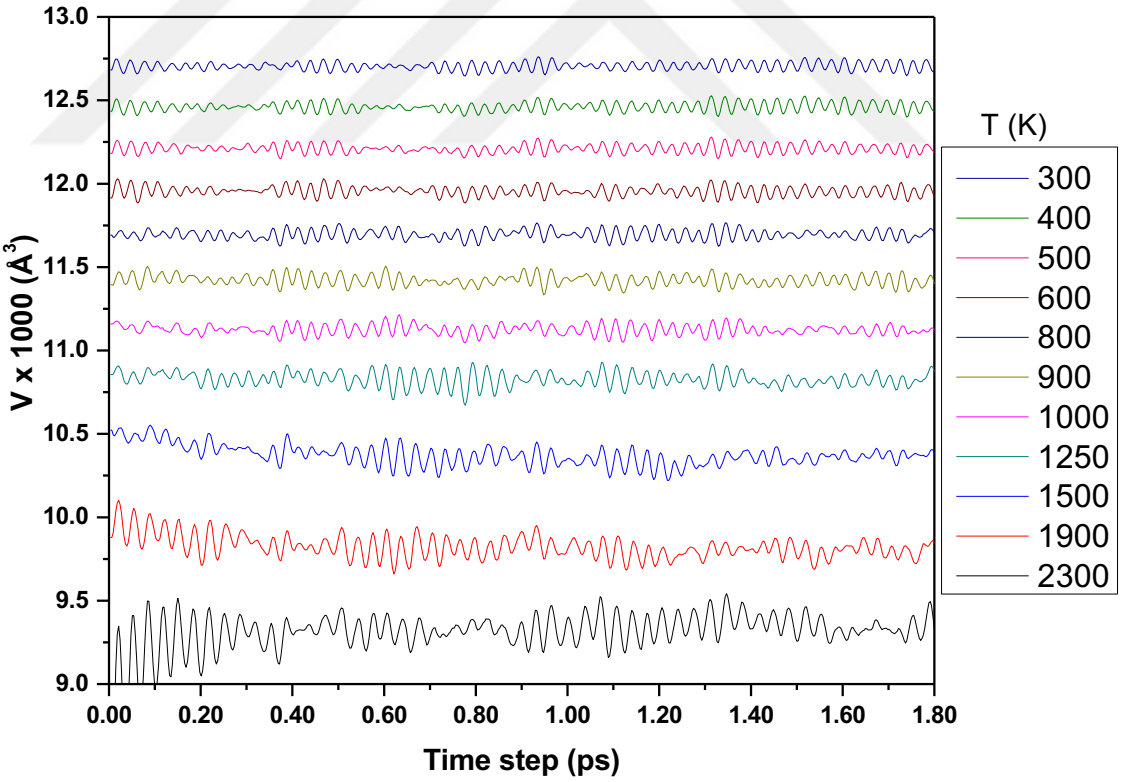
Cam geçiş sıcaklığı T_g, camsı oluşumunun etkinliğini karakterize etmek için önemli bir parametredir. AIMD kullanarak uyguladığımız metot ile T_g elde edildi. Şekil 3.2.1 'de, iç enerji, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilmiştir ve veriler, 1500 ile 700 K ve 600 ila 300 K arasındaki sıcaklık aralıklarına doğrusal olarak fitlenmiştir. Bu iki düz çizginin kesişme noktası 635 K olarak hesaplandı. Elde ettiğimiz bu teorik değer, 20 K/dk 'lık bir soğutma hızına tabi tutularak DSC deneyi ile ölçülen deneysel değere 623 K (Lu, Ravichandran, ve Johnson 2003) çok yakındır. Hesapladığımız bu değer, gerçekleştirilen diğer simülasyon çalışmalarıyla da çok iyi uyum sağlamaktadır (Hui vd. 2009; Yang, Mota, ve Ortiz 2006). Hesapladığımız T_g 'nin deneyle iyi uyumda olması, bu çalışmada benimsenen tavlama protokolümüzü ve Vit-1 için elde ettiğimiz son modeli tekrar doğrular.



Şekil 3.2.1. 1500K ila 300K arasında Vit-1 için iç enerjinin sıcaklığa bağımlılığı, iki sıcaklık aralığında düz çizgilere doğrusal olarak uyarlanmıştır. İki çizginin kesişimi 635 K cam geçiş sıcaklığını verir

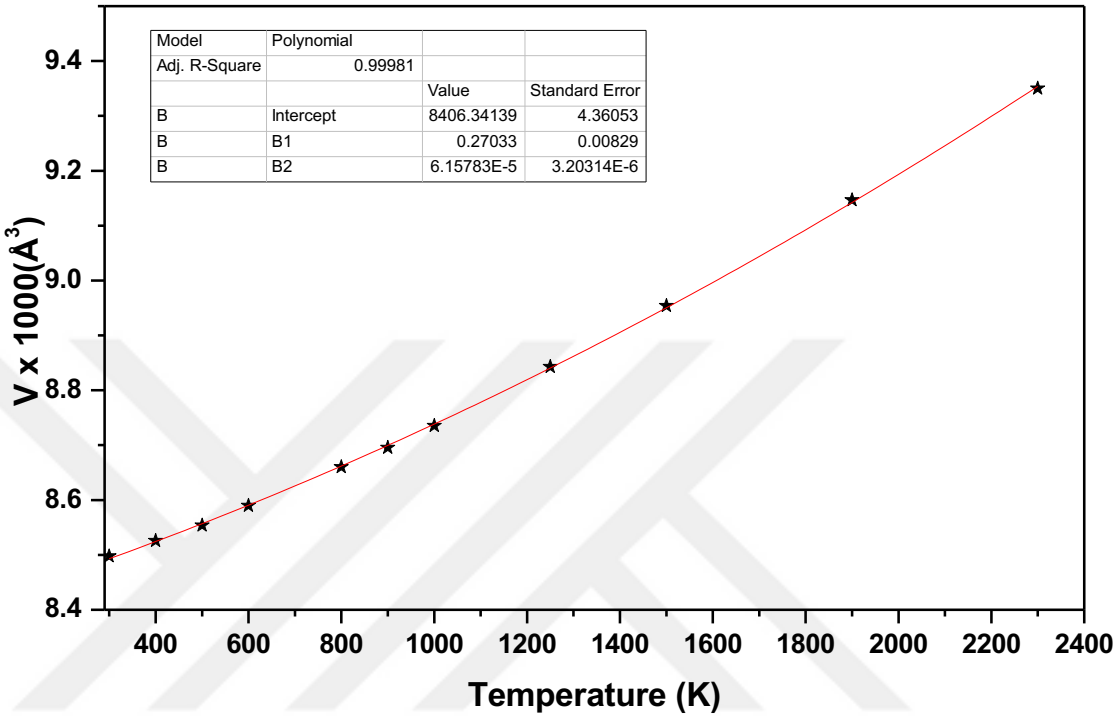
Kristallerin termal genleşmesi esas olarak atomik titreşimlerin uyumsuzluğundan kaynaklanır. BMG'de deneysel olarak termal genleşme katsayısının (CTE) hesaplanabilmesi, atomik ölçekte kristal olmayan düzensizlik, serbest hacmin varlığı, boşluk kinetiği, cam geçiş sıcaklığı, cam oluşturma yeteneği ve atomlar arası bağın doğası hakkında net olmayan bilgiler ve belirli düzensizliklere ilişkili olarak termal genişlemeye fazladan soru işaretleri doğurur (Jiang vd. 2015). Bu nedenle, BMG 'deki CTE'nin AIMD doğrudan yöntemi (C. C. Dharmawardhana vd. 2013) ile hesaplanması BMG sistemi hakkında önemli bilgiler sağlayabilir

Şekil 3.2.2, simüle edilmiş tavlama işlemi sırasında her sıcaklık için hacim dalgalanmasını gösterir. Burada her tavlama adımından sonra sıcaklık sabit tutularak, simülasyon hücresinin dengelenmesi için yeterli zaman tanındı. Bununla birlikte, CTE 'yi doğru bir şekilde değerlendirmek için AIMD simülasyonunda termal özelliklerin dalgalanması dikkatle izlenmelidir.



Şekil 3.2.2. Simülasyon zaman adımına karşı eriyikten oda sıcaklığına kadar her sıcaklıkta hücre hacmindeki dalgalanma

Şekil 3.2.3, 300K ila 2400K arasındaki sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ortalama hacmin grafiğini göstermektedir. Düzgün değişim, dalgalanmanın oldukça küçük ve kabul edilebilir bir limit dahilinde olduğunu gösterir.



Şekil 3.2.3. Her sıcaklıkta hücrenin ortalama hacmi. 2. dereceden polinom uyumu kırmızı ile gösterilmiştir

İzotropik CTE, aşağıdaki formül (C. C. Dharmawardhana vd. 2013) yardımıyla hesaplanabilir.

$$\alpha_V = \frac{1}{V_0}\frac{dV}{dT} \tag{3.1}$$

Burada V_0, oda sıcaklığında (300 K) denge hacmidir. Şekil 3.2.2' deki verileri, V_T $(512\ atoma\ normalize\ edilmiş) = 8406.34 + 0.27xT + 6.16x10^{*5}xT^2Å^3$ 'nin 2. derece polinomuna uydurduk. Deneysel olarak 298K'de ölçülen CTE, $4.0x10^{-5}$ K^{-1} (Yang, Mota, ve Ortiz 2006) değeri, bizim hesaplamamızda $3.61x10^{-5}$ K^{-1} olarak hesaplanmıştır.

3.3. Yığınsal Mekanik Özellikler

BMG 'ler, kristal alaşımlarla karşılaştırıldığında dikkate değer bir yüksek mukavemet ve yüksek elastik gerilme limiti gösterir. Öte yandan, çoğunlukla esnekliğini etkileyen serbest hacmin varlığına bağlı olarak gevşeme kaynaklı kırılganlık meydana gelebilir.

Poisson oranı (ν) ve Yığın modülü oranı G/K, malzemenin sertliğini ölçmek için anahtar parametrelerden bazılarıdır. Kayma modülü G ve yığın modülü K bir malzemenin kayma akışına ve hacim genişlemesine direncini temsil ederken, Young modülü E, genişlemeye dik yöndeki daralmayı açıklar. Vit-1 için hesaplanan elastik katsayıdan türetilen mekanik parametreler, Tablo 3.3.1 'de sunulmuştur.

Tablo 3.3.1. $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ için mekanik özellikler ve elastik sabitler

	K (Gpa)	*G (Gpa*	*E (Gpa)*	*ν*	*G/K*
Deney (Lewandowski, Wang, ve Greer 2005)	114.7	37.4	101.3	0.341	0.324
Deney (W. L. Johnson ve Samwer 2005)	111.2 114.1	35.9 34.1	97.2 95.0	0.354 0.352	0.369 0.299
Hesaplanan (Hill)	108.2	29.1	80.2	0.376	0.269
Hesaplanan (Voigt)	108.2	29.2	80.3	0.376	0.270
Hesaplanan (Russ)	108.1	29.1	80.0	0.377	0.269
Elastik sertlik sabitleri					
C_{11}	146.8	C_{44}	28.8	C_{12}	88.3
C_{22}	148.3	C_{55}	29.1	C_{13}	88.2
C_{33}	146.5	C_{66}	29.4	C_{23}	89.4

Hesaplanan K, G, E değerleri ve Poisson oranı ν, deneysel veriler ve diğer çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılmıştır (Johnson ve Samwer 2005; Lewandowski, Wang, ve Greer 2005; Ma vd. 2012). Diğer teorik çalışmalara göre bizim sonuçlarımız deneysel dataya daha yakın çıktığı görülmüştür. Deneysel data ile oluşan küçük farkın

ise, simüle edilmiş camsımızın biraz daha düşük ağırlık yoğunluğuna veya nispeten daha büyük bir molar hacme sahip olmasından kaynaklandığını düşünüyoruz.

Zr tabanlı BMG 'ler kullanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda (Chunyan Li; Shengzhong Kou; Yanchun Zhao; Guangqiao Liu; Yutian Ding 2012; Jing Zhang; ShuJie Pang; Tao Zhang 2010; Z. Y. Liu vd. 2011), eriyiğe yavaşça belirli sabit bir hızda su verilerek yapı soğutulur. Ancak teorik çalışmalarda işlem maliyetinden dolayı deneydekinden daha hızlı soğutma yapılması sonucunda; teorik sonuçlar deneydekinden daha büyük molar hacme sahip olur ve nispeten daha düşük elastik özellikler gösterir. Buna rağmen, teorik çalışmadan çıkan sonuçlar, bir çekme-gerilme yaklaşımı kullanan hesaplamalar için beklediğimiz değer aralığının içindedir.

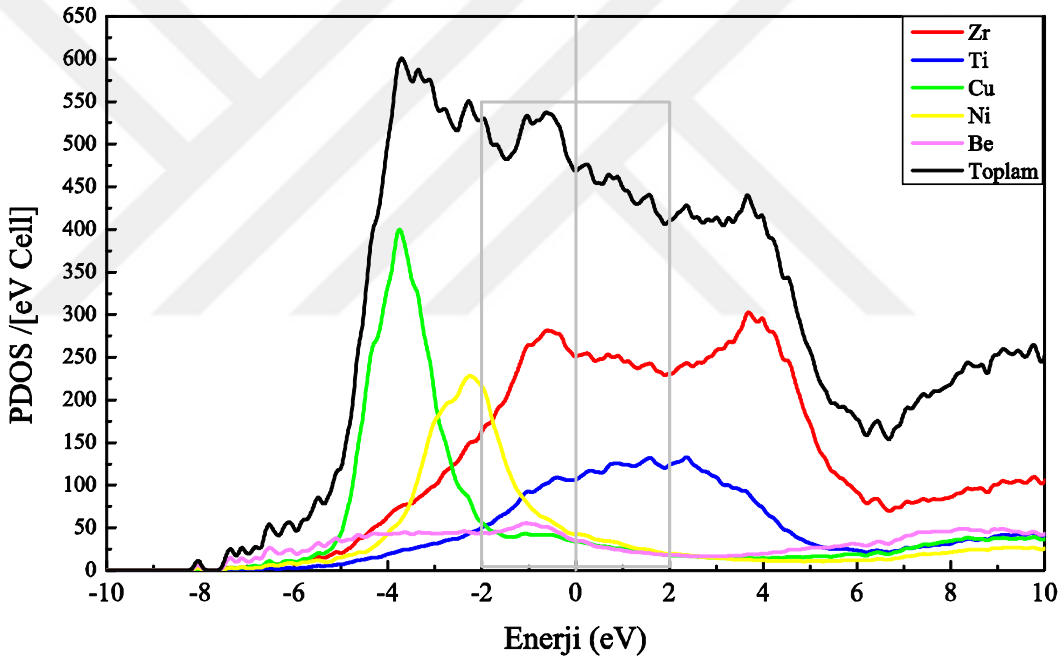
Sertlik için iyi bir ölçüt, G/K ile hesaplanan Pugh modülü oranıdır. Düşük bir Pugh modülü oranı tipik olarak incelenen modelin sünekliği betimler (Greaves vd. 2011; de Jong vd. 2015; Niu vd. 2012; Pugh 1954). Vit-1 için bizim elde ettiğimiz modelin, Lewandoski (Lewandowski, Wang, ve Greer 2005) ve Johnson (W. L. Johnson ve Samwer 2005) tarafından hesaplananlardan biraz daha sünek bir BMG olduğunu görülmektedir.

Eriyiği söndürmek için yüksek soğutma hızı kullanılması nedeniyle, modelimiz, deneysel dataya göre nispeten daha düşük bir yoğunluk ve daha yüksek bir molar hacme sahip olmuştur. Deneysel çalışmalardan (Chunyan Li; Shengzhong Kou; Yanchun Zhao; Guangqiao Liu; Yutian Ding 2012) anlaşılacağı üzere; soğutma hızı ne kadar yüksek olursa, Zr tabanlı BMG 'nin daha fazla plastiklik özelliği sergilediği gözlemlenmektedir. Sonuçlarımız bu bulgularla uyum içerisindedir.

Kristal olmayan camlar için teorik sonuçlarımız ile deneysel elastik sabitlerin yaklaşık izotropik yapısı karşılaştırılmalı olarak Tablo 3.3.1 ile verilmiştir. Bu aynı zamanda, çok sayıda atom (512) kullanılarak sistemin elastik özelliklerinin daha iyi tahminini sağlayan modelimizi doğrular.

3.4. Elektronik Yapı ve Bağlanma

Giriş bölümünde bahsedildiği gibi, kompozisyon atom sayısı yüksek BMG modellerinde ab initio yöntemleri kullanılan, hassas elektronik yapı hesaplamaları çok pahalıdır ve nadiren yapılır. Hatta bu büyüklükte bir model için, söz edilen hesaplamalar Vit-1 için mevcut değillerdir. Çok yönlü OLCAO yöntemi ve AIMD kullanılarak oluşturulan 512 atomlu süper hücre modeline dayalı Vit-1'deki elektronik yapı ve atomlar arası bağ hakkında ayrıntılı bilgi elde edildi. Şekil 3.4.1, hesaplanmış toplam durum yoğunluğunu (TDOS) ve beş farklı bileşenden oluşan yapımızın PDOS'a ayrışmasını -10 ile 10 eV aralığında gösterir (Fermi seviyesi 0.0 eV' ye ayarlanmıştır).



Şekil 3.4.1. Vit-1 için Zr, Ti, Cu, Ni ve Be 'nin hesaplanan DOS ve PDOS'u. Yatay eksen üzerinde, 0 eV değeri üzerindeki dikey çizgi Fermi düzeyini gösterir

Burada, TDOS 'un ana özelliği, -4 eV'de yüksek uçtan 4 eV'de alt uca kadar eğimli bir plato gibi davranmasıdır. -4.0 eV 'deki en yüksek DOS değeri, daha çok Cu-3*d* durumlarının yerel katkılarından kaynaklanır. Literatür incelendiğinde, Fermi seviyesinde TDOS 'da yerel bir minimumun varlığının metalik alaşımların kararlılığına katkıda bulunan bir faktör olduğu öne sürülmüştür (S. R. Nagel; J. Tauc 1975).

Modelimizden hesaplanan sonuçlara ilk bakışta, E_F 'nin, Vit-1 'in kararlılığını doğruladığı görülen TDOS 'ta yerel bir minimumun yakınında konumlandığı görülüyor. Bununla birlikte, böyle bir sonuç, aşağıdaki nedenlerden dolayı kesin bir kanaat oluşturmamaktadır.

(1) E_F 'den çok uzak olmayan birçok yerel minimum ve maksimum olduğundan ve asıl sorunun yerel minimumun E_F 'ye ne kadar yakın tanımlanması gerektiğinin kesin olarak bilinmiyor olmasından, hesaplanan minimum belirleyici olmayabilir. Bu, nadiren incelenen önemli bir sorudur.
(2) Hesaplama, süper hücrede, 512 atomlu kompozisyon için üç modele dayanmaktadır. Bu, yapılmış en büyük ab initio hesaplaması olmasına rağmen, sonuç kolaylıkla modelin boyutuna ve onu oluşturan atomların dağılımlarının örneklenmesine bağlı olabilir.
(3) BMG 'nin kararlılığı, sadece kompozisyondan başka, soğutma hızı ve söndürme işlemi sırasında atomlar arası bağdaki değişiklik gibi kinetikle ilgili diğer birçok faktöre bağlı olduğundan, tek bir $N(E_F)$ parametresine bağlayabilen kesin bir teori yoktur.

Metalik sistemlerde, $N(E_F)$ ve bileşenlerinin değerleri, elektrik iletkenliği ve taşıma gibi diğer özellikler için önemli parametrelerdir. $N(E_F)$ için birim hücredeki birim başına 468.7 durum (veya her bir atom içim birim eV başına 0.916 durum) olarak hesaplanmıştır. Tablo 3.4.1 'de kompozisyonumuzda kullanılan beş atom türünün $N(E_F)$ ‘ye katkılarını listeledik.

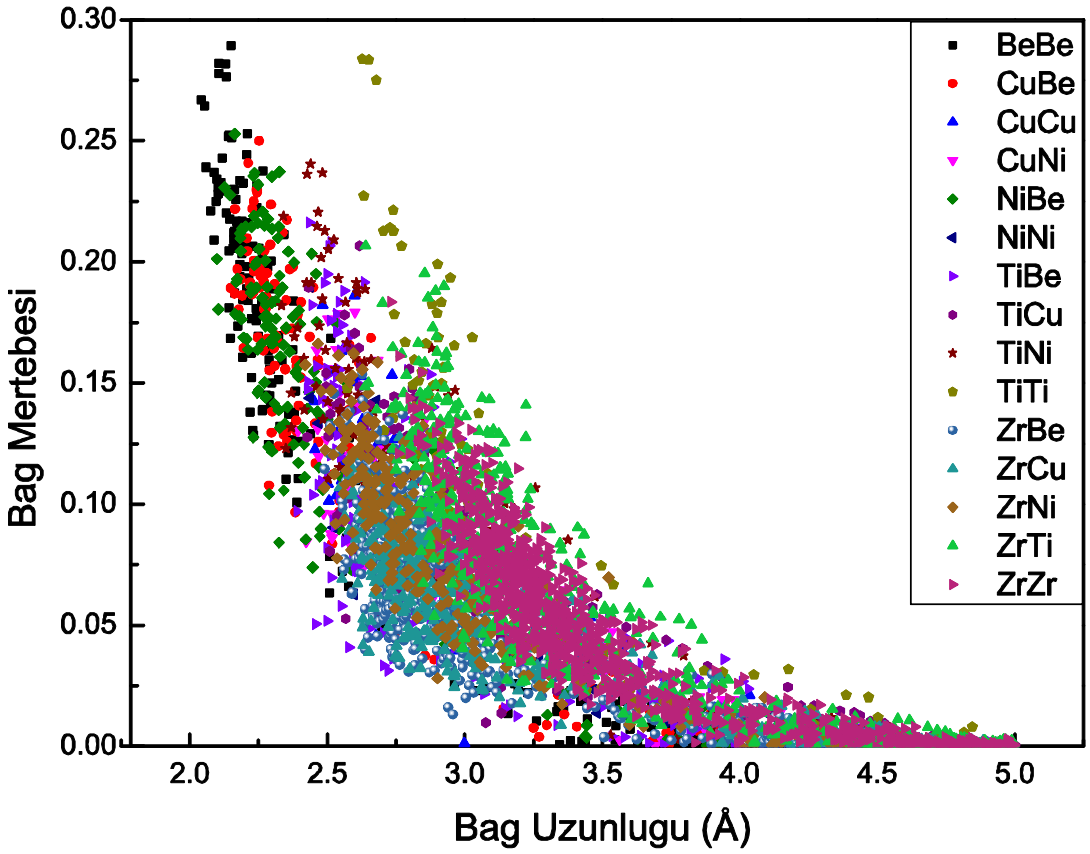
Tablo 3.4.1. Fermi Düzeyinde her bileşen için enerji değerleri ve katkı yüzdeleri

	Zr	Ti	Cu	Ni	Be	Total
PDOS Durumlar [eV Hücre]	250.969	106.455	33.9444	42.519	34.8595	468.748
TDOS ‘a Katkı (%)	53.54	22.71	7.24	9.07	7.44	100

$N(E_F)$ ‘ye en büyük katkı, büyük bir atomik yüzdeye sahip olduklarından dolayı, Zr-4*d* ve Ti-3*d* yörüngelerinden gelmektedir. Vit-1 'de 22,5% atom yüzdesine sahip olmasına rağmen Be, işgal edilmiş *d* elektronu olmadığı için $N(E_F)$ 'ye yalnızca 7,44% 'lük minimal bir katkı sunar. Hem Cu hem de Ni 'nin 3*d* yörüngeleri vardır, ancak bu durumlar Fermi seviyesinin altındaki enerji düzeylerinde oluştuğu için $N(E_F)$ 'ye fazla katkı sunmazlar.

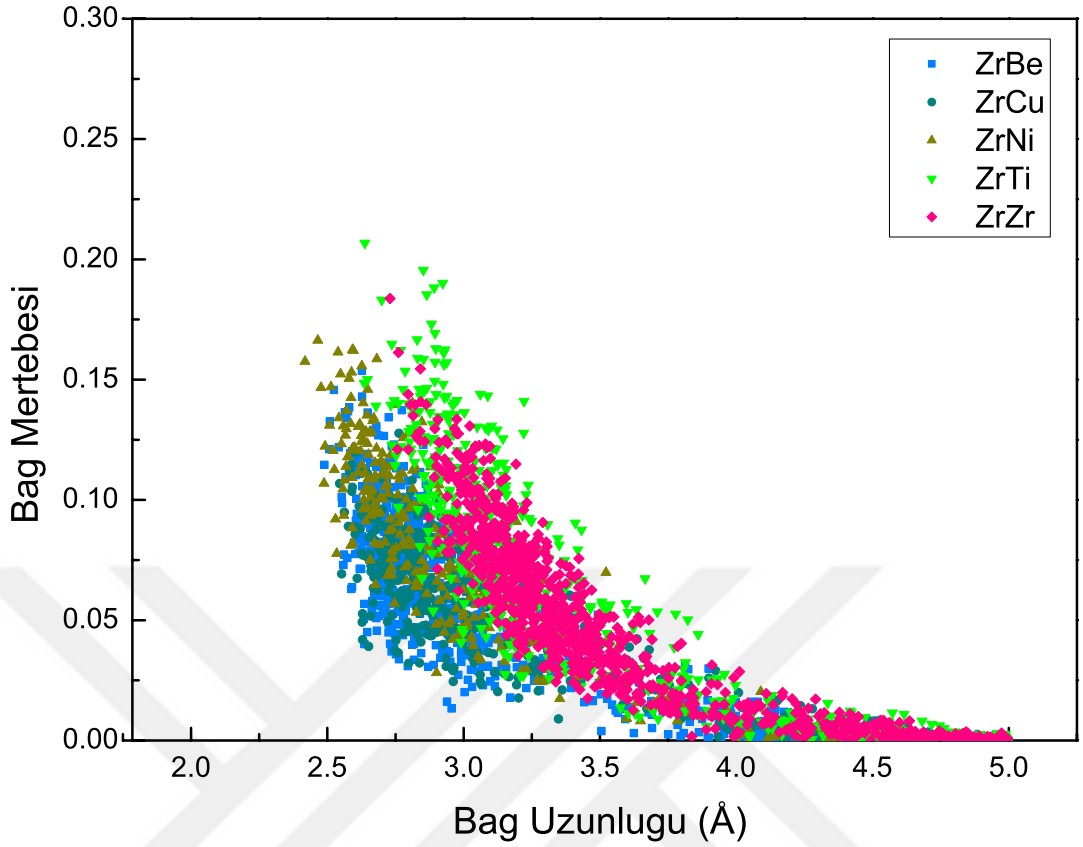
Atomlar arası bağlar hakkında bilgi, tüm malzemelerde olduğu gibi BMG 'ler için de son derece önemlidir. İnorganik malzemelerdeki kovalent veya iyonik bağın aksine, BMG 'deki atomlar arası bağ tam olarak tanımlanamamaktadır. Kristal yapılarda var olan "bağ uzunluğunun" (BL) spesifik bir tanımının BMG ‘lerde olmamasının nedeni; hedef atomun etrafında farklı uzaklıklardaki tüm yakın atomların metalik bağlanmasından kaynaklanır. Bu engel, BMG 'lerdeki bağlanma karakterinin metalik doğasına ek olarak tanımlanması zor olan “serbest hacim” sebebi ile açıklanması daha da zor bir hale gelir.

Modeldeki tüm atom çiftleri için, 5 Å ayırma mesafesine kadar bağ mertebesi (BO) değerlerini hesapladık. Bağ mertebesine karşı Bağ uzunluğu grafiği, kompozisyondaki 15 farklı olası çift için Şekil 3.4.2 ‘de verilmiştir. Şekil 3.4.3, Zr ile ilişkili beş çiftin ve şekil 3.4.4, Be ile ilişkili beş çift için BO-BL grafiğini göstermektedir Burada Zr, beş atom türünün en büyüğü Be ise en küçüğüdür. Şekil 3.4.5, Ti ile ilişkili beş çiftin, Şekil 3.4.6, Cu ile ilişkili beş çiftin ve Şekil 3.4.7, Ni ile ilişkili beş çiftin BO-BL grafiğini göstermektedir. Bunlar çok yoğun grafiklerdir ve ana gözlemler şu şekilde özetlenebilir:



Şekil 3.4.2. Vit-1 ‘de tüm eşler için bağ mertebesinin bağ uzunluğu ile değişimi

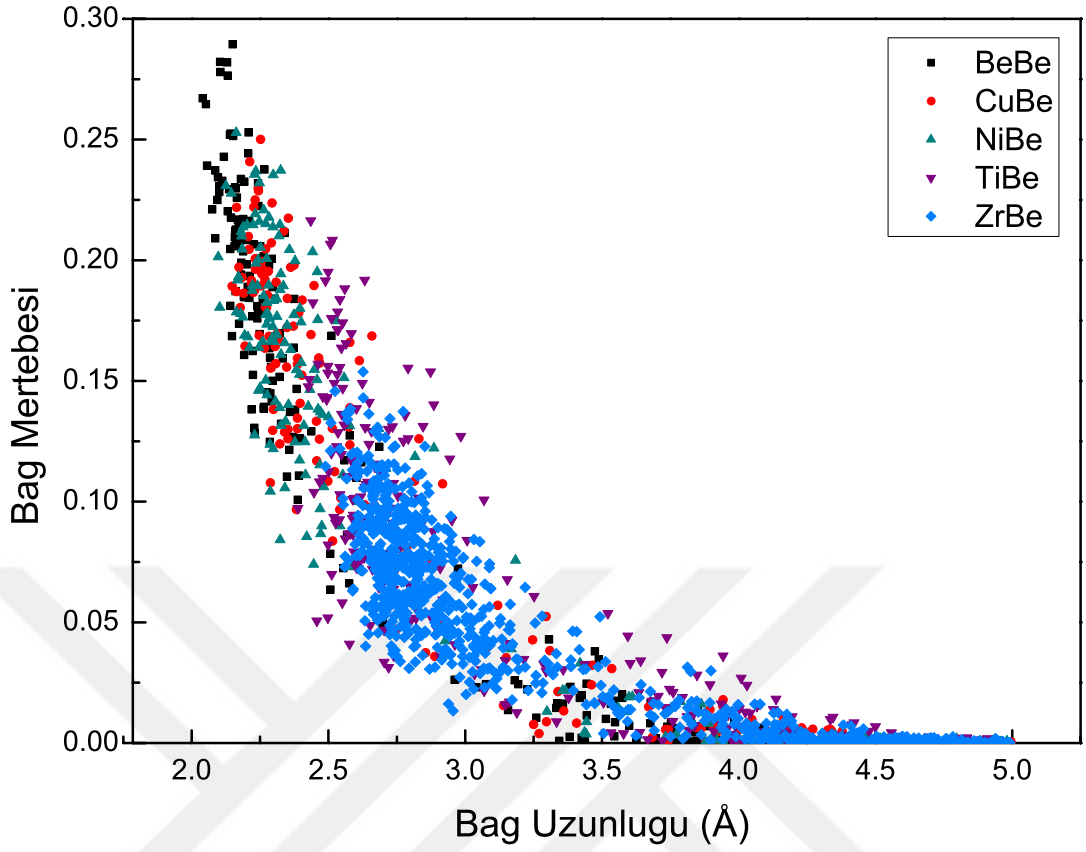
Bağ mertebesine karşı Bağ uzunluğu grafiklerindeki dağınık eğilim genel olarak azalan düzendedir. Buna rağmen, sabit bir BL değerine sahip belirli bir atom çifti ele alındığında, BO için geniş bir değer aralığı görülmektedir. Bununla beraber sabit bir BO değeri için de oldukça geniş bir BL dağılımı kapsadığı görülmektedir. Bu sebeple BMG 'deki BL ‘nin kesin bir değeri tanımlanamadığından ve yapının açıklanmasında bir metrik olarak kullanılamayacağı anlaşılmadır.



Şekil 3.4.3. Zr ile ilişkili beş çift için bağ mertebesinin bağ uzunluğu ile değişimi

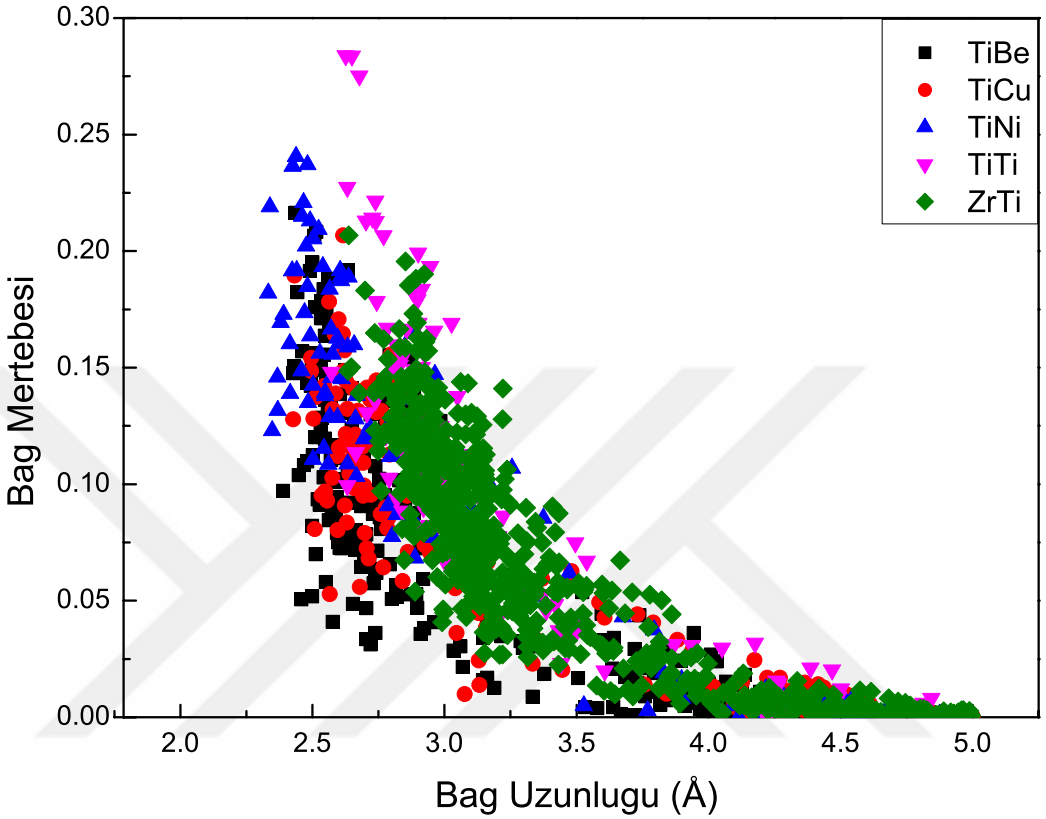
Büyük boyuttaki Zr atomları içeren Zr-Cu ve Zr-Be BO 'ları, diğer çiftler arasında en küçükleridir. Ni-Be çiftleri ise, yüksek BO değerleri ile sonuçlanan küçük BL'ye sahiptir.

Şekil 3.4.4 'de Vit-1 oluşumundaki en yüksek BO değerleri kısa bir ayrım aralığına sahip olan Be-Be çiftlerinden gelir. Bu, küçük çaplı Be atomlarının bağlanma yapısı içerisinde oynadığı baskın rolü gösterir. Be-Be, Cu-Be ve Ti-Ti çiftleri sırasıyla 0,290, 0,250 ve 0,284'e kadar BO değerleri ile güçlü bağlara sahiplerdir. Bu değerlere göre, Vit-1 kompozisyonunda Ti yüzdesi düşük olmasına rağmen, diğer bileşenlerle güçlü bağlar oluşturarak yapıda kilit rol oynar.



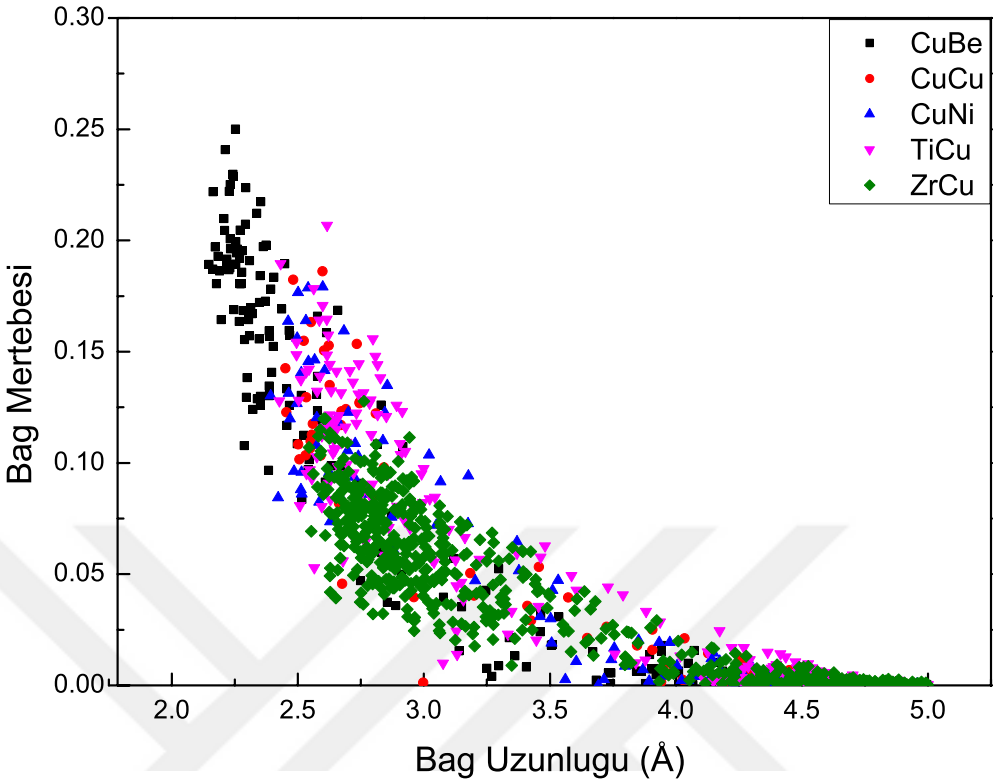
Şekil 3.4.4. Be ile ilişkili beş çift için bağ mertebesinin bağ uzunluğu ile değişimi

Şekil 3.4.5 ‘de Vit-1 alaşımındaki Ti ile ilişkili beş çift için bağ mertebesinin bağ uzunluğu ile değişimi gösterilmiştir

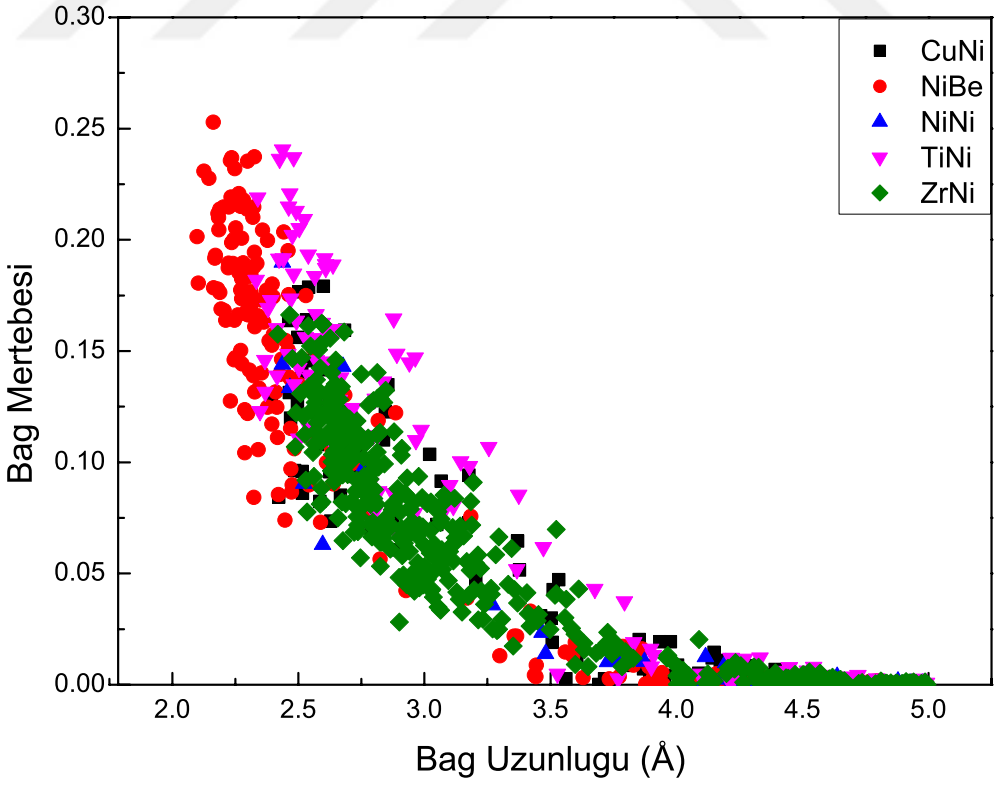


Şekil 3.4.5. Ti ile ilişkili beş çift için bağ mertebesinin bağ uzunluğu ile değişimi

Şekil 3.4.6 ve Şekil 3.4.7‘de sırasıyla Vit-1 alaşımındaki Cu ve Ni ile ilişkili beş çift için bağ mertebesinin bağ uzunluğu ile değişimi gösterilmiştir

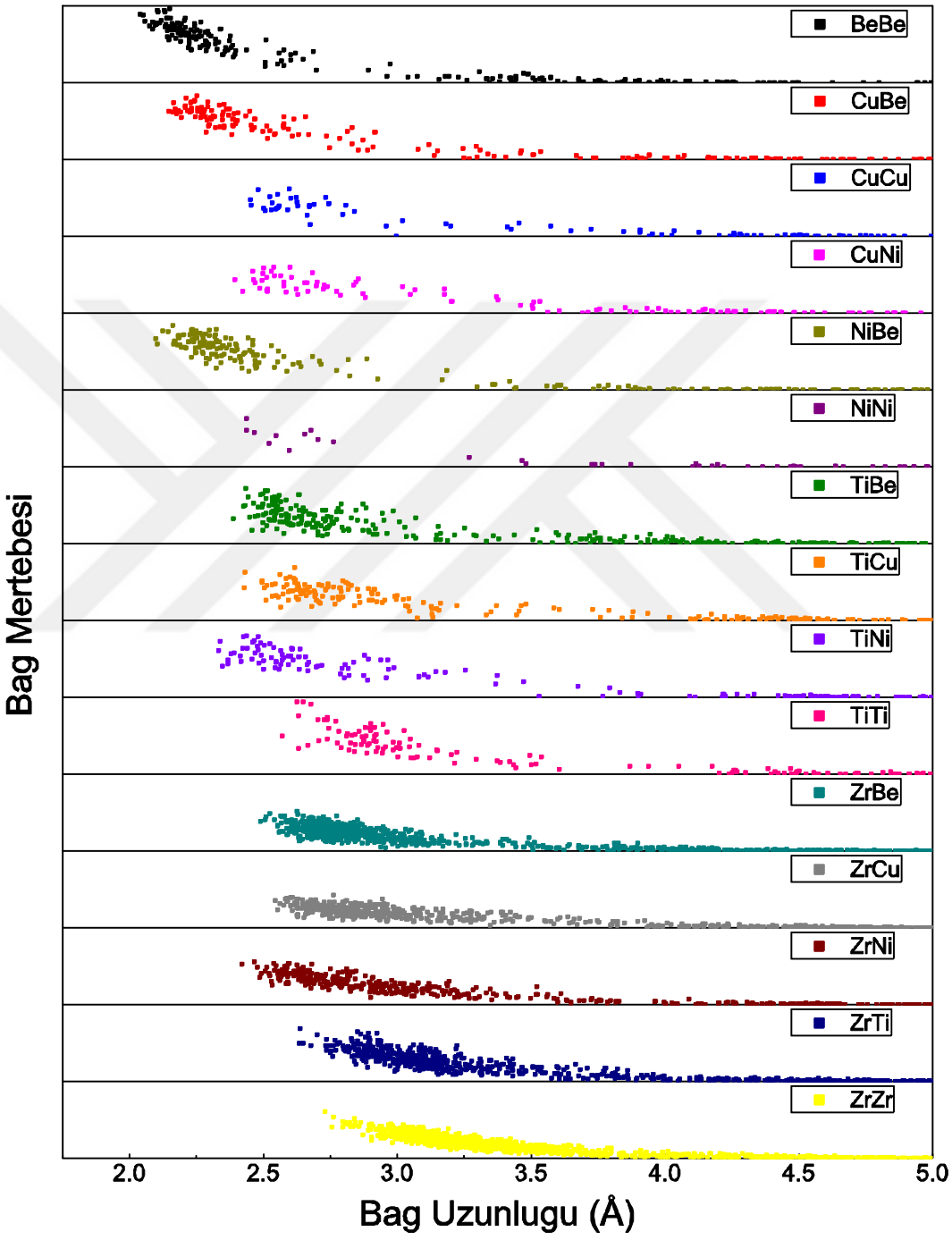


Şekil 3.4.6. Cu ile ilişkili beş çift için bağ mertebesinin bağ uzunluğu ile değişimi



Şekil 3.4.7. Ni ile ilişkili beş çift için bağ mertebesinin bağ uzunluğu ile değişimi

Şekil 3.4.8'de Vit-1'de bulunan tüm eşler için bağ mertebesinin bağ uzunluğu ile değişimi aynı grafik üzerinde gösterilmiştir. Bu şekil çiftlerin değişken bağ uzunluğu- bağ mertebesi değerlerini anlamada önemlidir.



Şekil 3.4.8. Vit-1 'de tüm eşler için bağ mertebesinin bağ uzunluğu ile değişimi karşılaştırması

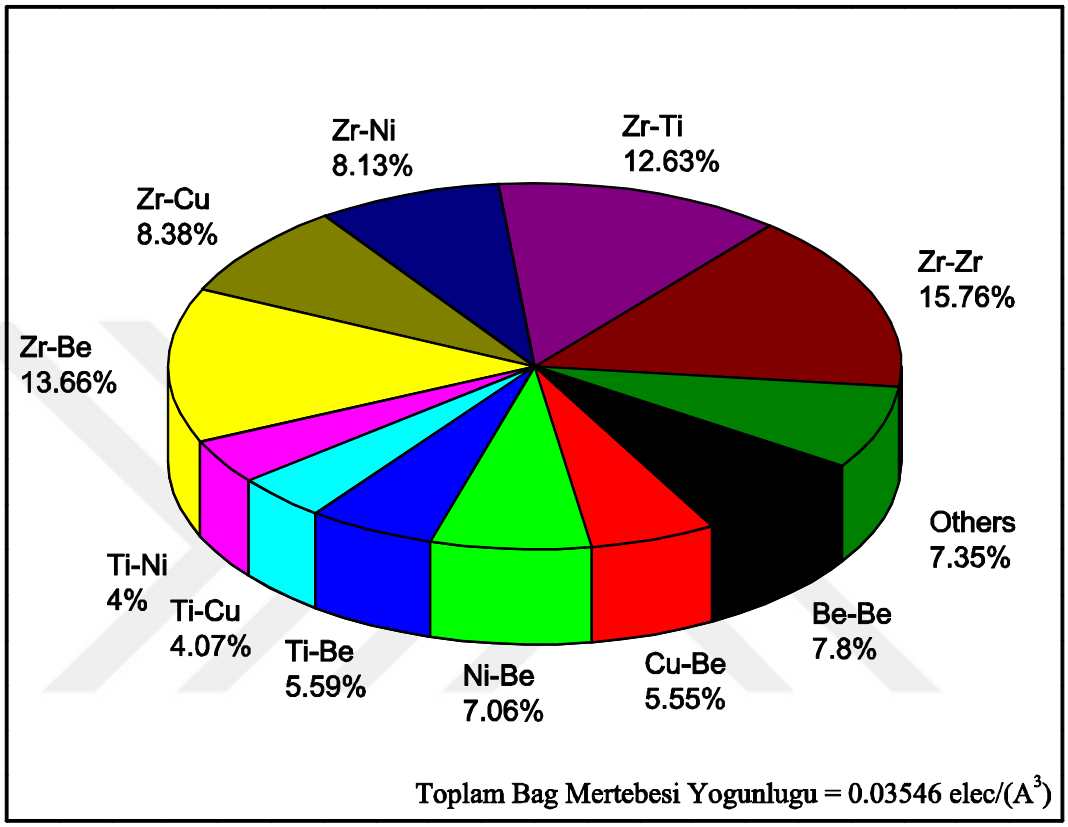
Genel olarak konuşursak, BO değerleri, Şekil 3.1.2 ‘de gösterildiği gibi 3,7 Å 'nın (RDF 'deki ilk minimum değeri) üzerinde hızla azalır. Bu uzaklıktan sonraki bazı küçük BO değerleri ise ikinci “en yakın komşu” atomlardan gelir, ancak ihmal edilebilir değildir ve TBOD 'ye önemli katkılar yapabilirler. Genel olarak BO-BL grafiklerindeki dağılımlar, deneysel veriler de içeren Şekil 3.1.2 'deki RDF ile iyi bir uyum sergilemektedir. Yani, ilk tepe Be-Be, Be-Ni ve Be-Cu çiftlerinden oluşmaktadır. İkinci tepe Zr-Be, Zr-Ni, Zr-Cu ve Zr-Ti çiftlerinden oluşur ve 2.98 Å civarındaki omuza Zr-Zr çiftleri neden olur.

Tüm atom çiftleri için BO değerlerini toplayarak, o atom çifti için toplam bağ mertebesini hesaplayabilir ve hücre hacmine göre normalize ederek, bağ mertebesi yoğunluğunu (BOD) hesaplayabiliriz. Tüm atom çiftleri için BOD’lar toplandığında, mevcut durumda bir kristalin veya bir camsının atomlar arası kohezyonunu en iyi tanımlayan tek bir kuantum mekanik metrik olan, toplam bağ mertebesi yoğunluğunu (TBOD) hesaplayabiliriz (C. Dharmawardhana vd. 2016; C. C. Dharmawardhana, Misra, ve Ching 2014). Sistemin hacmi metriğin bir parçası olduğundan farklı malzeme türlerini karakterize etmede, TBOD kullanımı savunduğumuz yeni bir kavramdır. Örneğin, farklı bileşimlere sahip bir BMG 'nin kararlılığını belirlemek için kullanılabilir.

Şekil 3.4.9 'da, farklı çiftler için, Vit-1 'de TBOD 'ye yüzdelik katkısı bir pasta grafik şeklinde gösterilmiştir. Zr-Be ve Zr-Zr 'nin en fazla atom sayısı ve en fazla BOD yüzdeleri ile TBOD 'ye en büyük katkıyı yaptığı görülmektedir (Sırasıyla 13,65% ve 15,75%). Bu çizelge hem kompozisyonun etkisini hem de bağların gücünü hesaba katarak, sadece kompozisyonu veya atomların boyutunu kullanmaktan daha yüksek bir öngörü seviyesi içerir.

BO–BL dağılımının önemi, Ma (Ma vd. 2012) ve Antonowics (Antonowicz vd. 2016) tarafından yürütülen deneysel EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) çalışmalarında çok yakın zamanda gözlemlenmiştir. Ma bu deneysel gözlemler sonucunda, BMG 'deki bu "en zayıf bağlantıya" katkıda bulunan çözücü-çözücü etkileşiminin önemli bir rolü olduğunu ve bunun Young modülü ile Kayma modülünü tanımladığını düşünmüştür. Daha zayıf Zr-Zr bağı ile çözünen merkezli kümelerinin

çevresi etrafındaki çözücülerin konsantrasyonundaki göreceli değişimin bu BMG 'lerin genel uyumluluk derecesini belirlediğini savundular. Bu argümanı desteklemek için, Zr-Zr karışımının entalpi değerlerini, X 'in çözünen bileşen olduğu Zr-X 'inkilerle karşılaştırdılar.



Şekil 3.4.9. Farklı çiftler için PBOD yüzdeleri için pasta grafiği

Antonowics kısa süre önce, 38.6 GPa 'ya kadar hidrostatik basınç altında bulundurulan $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ metalik camı için bir deneysel EXAFS çalışması gerçekleştirdi. Onlar, daha yumuşak Zr-Zr bağının esasen MG ‘ın sıkıştırılabilirlik derecesini kontrol ettiğini belirlediler. Bununla birlikte, daha uyumlu Zr-Zr bağlarının Bağ uzunluğundaki büyük değişimi gözlemleyebildiler. Zr-Zr BL istatistikleri, hidrostatik sıkıştırmaya karşı oldukça hassastır, öyle ki, cam içindeki stres yerleşimini ölçmek için kullanılabilir.

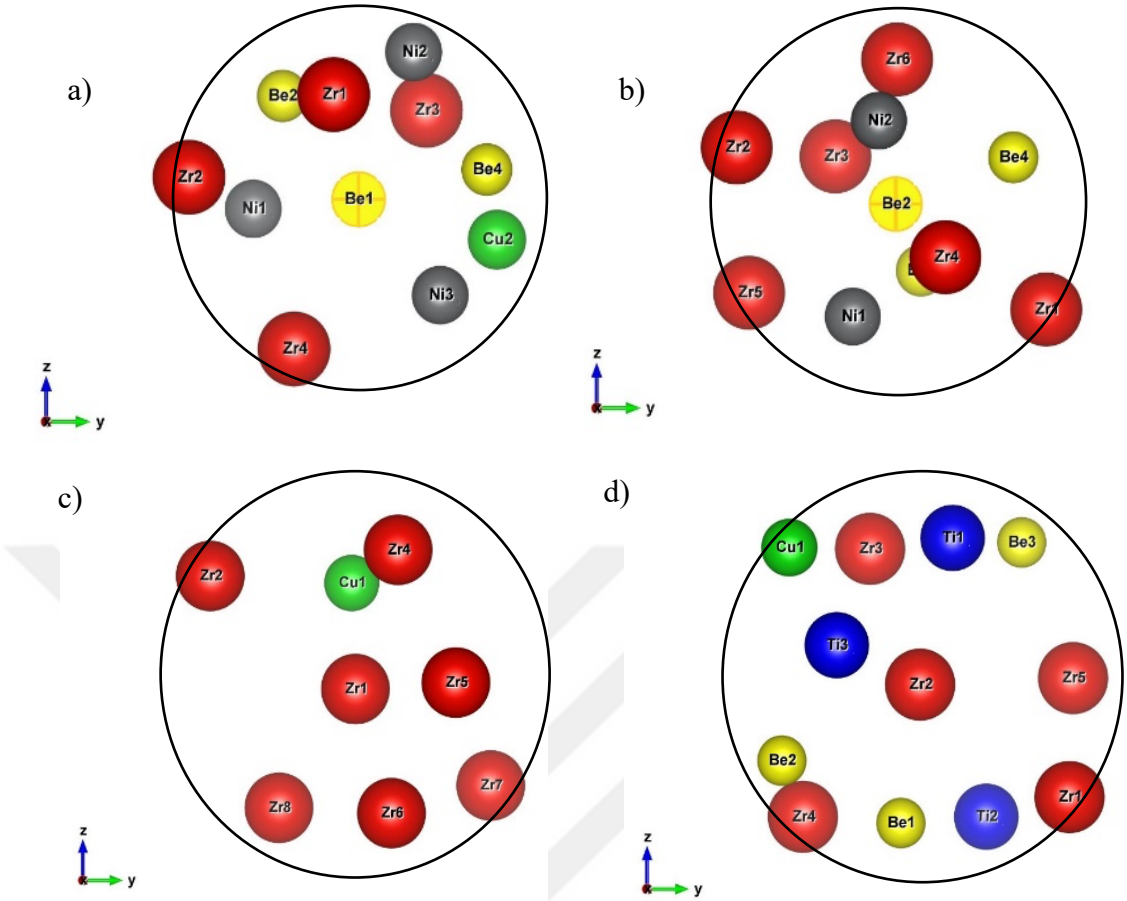
Bu bağlamda, BO–BL verilerimizin bu temel çift-bağ istatistikleri ve özellikle deformasyon sırasında Vit-1 içindeki çift-bağ dinamikleri hakkında daha kapsamlı ve nicel bir değerlendirmeye olanak sağlayabileceğini özellikle vurgularız.

Örneğin, Zr-Zr için beklenen ortalama BO'nun gerçekten de Zr-X 'inkinden nispeten daha küçük olduğu görülebilir. Şekil 3.4.9 'daki pasta grafiğinde gösterildiği gibi, Zr-Zr çiftleri camsı yapı içinde BOD'nin en büyük bileşenlerinden birini temsil eder. Ayrıca, BMG yapısı içindeki bireysel çiftlerin Kartezyen 3D haritalaması ile birleştirilmiş BO-BL verilerimizi kullanarak, muhtemelen daha uyumlu Zr-Zr çözücü-çözücü bağlarının yakınlık derecesi ile bu tür bağların deformasyon sırasındaki dinamiğini tam olarak değerlendirebiliriz.

Önceki çalışmalar (Falk ve Lenger 1998; Johnson ve Samwer 2005; Langer 2004), BMG 'lerde gelişmiş bir plastiklik sağlamak için serbest hacim oluşumu (Cohen ve Turnbull 1959; Turnbull ve Cohen 1970) sayesinde kolaylaşan ve kayma dönüşüm bölgeleri (STZ) olarak adlandırılan atomik kümelerin yardımcı kayma hareketi varlığına işaret etmişti.

Kayma hareketlerini serbest kılmak için bir ön koşulun, böyle bir resimli açıklaması çok net olsa da, deformasyon sırasında camsının içindeki bağlanma dinamikleri hakkında eşzamanlı bir açıklama, BMG 'lerin genel mekanik özelliklerini daha da iyileştirme çabalarında oldukça faydalı olacaktır.

BO değerlendirmesinin önemini daha fazla vurgulamak için, Şekil 3.4.10 'daki merkez atomlarla radyal mesafelerine dayalı olarak Vit-1 modelindeki atomik konumların dört taslağının anlık görüntüsünü aldık. Yani, (a) Be Merkezli (en büyük Be-Be Bağ mertebesi ile) ve (b) Be Merkezli (daha küçük Be-Be Bağ mertebesi ile) gösterilmektedir. Seçilen Be atomları, Be-Be Bağ uzunluğu 2.18 Å 'de sabit olanlardır. (c) 'de, Zr merkezli (en büyük Zr-Zr Bağ mertebesi ile) ve (d) Zr merkezli (daha küçük Zr-Zr Bağ mertebesi ile) kümeler radyal olarak temsil edilir.



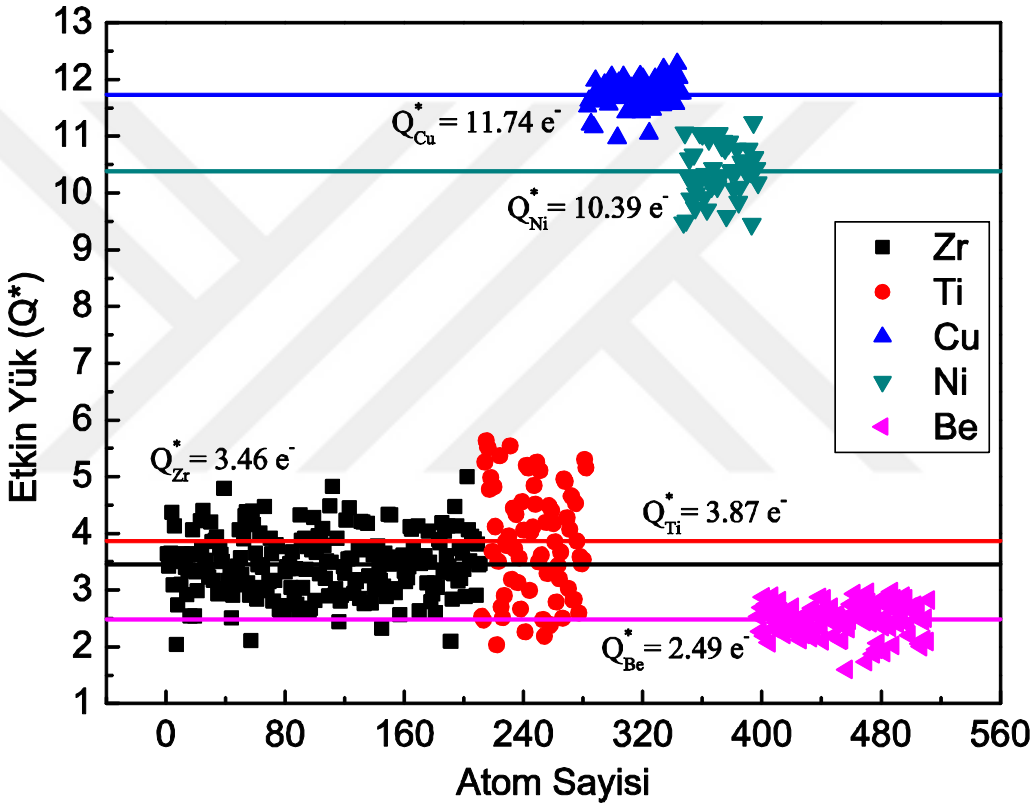
Şekil 3.4.10. Vit-1 modelinde radyal olarak 4 atomik konum taslağının anlık görüntüleri: **(a)** Be merkezli (en büyük Be-Be BO ile), **(b)** Be merkezli (daha küçük Be-Be BO ile), Seçilen Be atomları Be-Be bağ uzunlukları 2.18 Å olanlardır. **(c)** Zr merkezli (en büyük Zr-Zr BO ile), **(d)** Zr merkezli (daha küçük Zr-Zr BO ile). Seçilen Zr atomları Zr-Zr bağ uzunluğu 3,07 Å olanlardır. Şekil, Şekil 3.1.1 'de olduğu gibi aynı boyutta ve renkte 2 boyutlu kutuda ilgili bağ uzunluklarında eşit yarıçap içindeki diğer tüm atomları gösterir

Bunun, her bir küme tipinin ortalama bir paketlenmesi anlamına gelmediğini, bunun yerine, yalnızca, eşleştirilmiş bağların varlığına dayalı olarak, merkez atomların çevresindeki, çevreleyen atomların yansıtılan radyal örneklemesini göstermek için olduğuna dikkat etmek gerekir. Seçilen Zr atomları, Zr-Zr Bağ uzunluğu 3.07 Å değerinde olanlardır.

(a), (b), (c) ve (d) 'deki benzer bağ uzunluğuna rağmen, merkez atomu çevreleyen komşu atomlara göre büyük bir heterojenlik olduğu ortadadır. Bu nedenle, yalnızca Bağ uzunluğu ve bağlı çiftlerin kullanımına dayanan bir kararlılık analizi, bağların gücüne

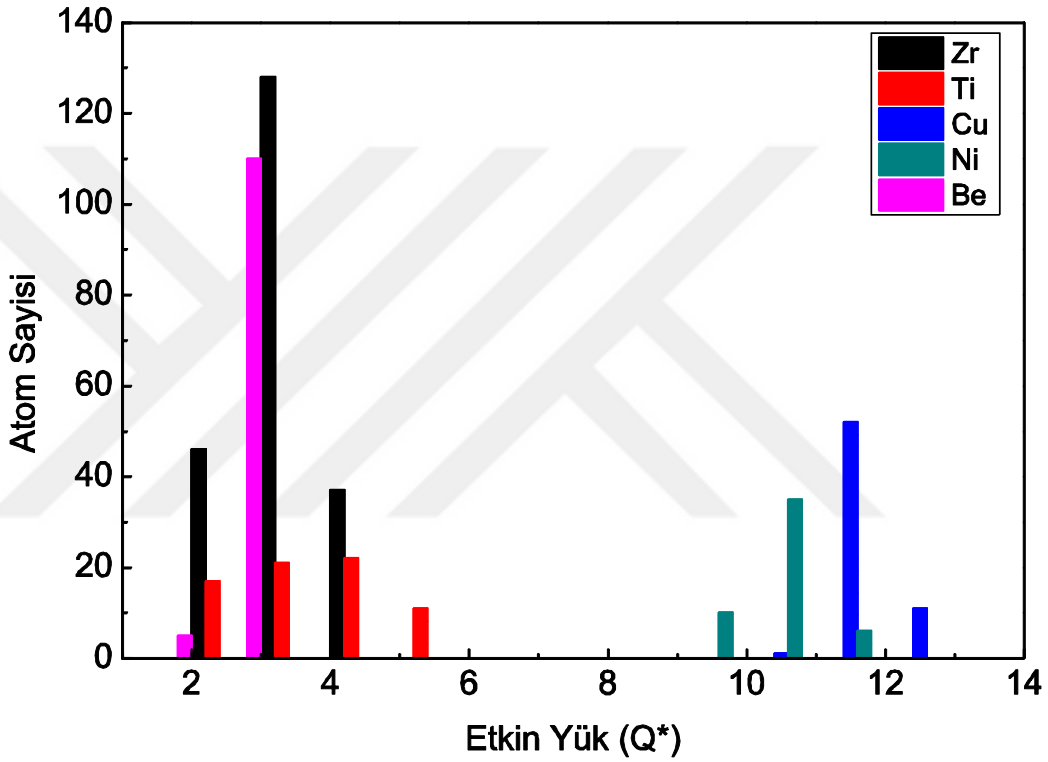
katkıda bulunan çok parçacıklı etkileşimlerinin rolünü kesinlikle kaybedecektir. Bu karmaşık yapıların doğasında bulunan çok merkezli bağlanma özelliği, kesinlikle hem kararlılıklarına hem de genel mekanik özelliklere daha kapsamlı bir kuantum mekaniği yaklaşımını garanti etmektedir. Burada en önemli sonuç, MG 'larda bağ uzunluğunun geleneksel tanımının geçerli bir anlamı olmadığı ve yapısal birimler veya kısa menzil ve orta menzil düzenleri üzerine tartışma için değerlerinin geometrik olarak değerlendirilmesine dayanan herhangi bir teorinin sorgulanabilir hale gelmesidir. Bu nedenle, Vit-1 gibi çok bileşenli camsılarda atomlar arası bağı karakterize etmek için kuantum mekanik tabanlı Toplam Bağ Mertebesi Yoğunluğu (TBOD) ve bunların kısmi bileşenleri (PBOD) gibi metriklerin, değerli parametreler olarak kullanılması gerektiğinin önemini bir kez daha vurgulamaktayız.

Şekil 3.4.11 ‘de Vit-1 modelimiz için hesaplanan (Q*) etkin yük sonuçları sunulmuştur. Şekil 3.4.12 'de etkin yük dağılımlarının histogram biçimindeki dağılım grafiği gösterilmiştir. Atom tipleri için ortalama Q* değerlerinin, Zr için 3.46 e^-, Ti için 3.87 e^-, Cu için 11.74 e^-, Ni için 10.39 e^- ve Be için 2.49 e^- olduğu görülmektedir. Bu atomlar için nötr bir atomdaki değerlik kabuğu elektronları şunlardır: Zr (4), Ti (4), Cu (11), Ni (10) ve Be (2). Yani ortalama olarak Zr ve Ti sırasıyla 0.54 e^- ve 0.13 e^- elektronu kaybederken, Cu, Ni ve Be sırasıyla 0.74 e^-, 0.39 e^- ve 0.49 e^- miktarında elektron kazanır.



Şekil 3.4.11. Vit-1 'deki Atom Numarasına karşı farklı atom türleri için Etkin Yükler

Her bir atom tipi için etkin yüklerin histogram dağılımı, daha geniş bir Q* aralığına sahip olan Ti dışında Gauss dağılımı biçiminde makul bir aralığı gösteren Şekil 3.4.12 'de gösterilmektedir. Bununla birlikte, ortalama değerlerinden farklı elektron kaybedebilen veya kazanabilen atom tipinde atomlar olabilir. Bu, belirli bir atom tipinin nötr hallerinden elektron kazandığı veya elektron kaybettiği inorganik camların durumundan tamamen farklıdır.



Şekil 3.4.12. Vit1'deki etkin yük (Q*) dağılımlarının histogram grafiği

Yük transferindeki fark, BMG içindeki süneklik derecesine yönelik derin bir etkiye sahip olabilir. Örneğin, Rouxel ve Yokoyama (Rouxel ve Yokoyama 2015), yakın zamanda, MG ‘daki sünekliğin küçük net bir yük transferi ve zayıf-bağ yönlülüğü ile yakından bağlantılı olabileceğini göstermişlerdir. Sonuçlarımız, camsı modelimizin bu özellikleri gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Ayrıca, nispeten sünek BMG 'leri aramak için, Şekil 3.4.11 'da gösterildiği gibi net etkin yükün tam bir haritasına kesinlikle ihtiyaç duyulacaktır. Bu gerçek, MG ‘larda,

özellikle Vit-1 gibi çok bileşenli BMG 'lerde atomlar arası bağın karmaşık yapısını daha da ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

Allen, M.P, ve D.J Tildesley. 1987. "Allen,Tildesley,_Computer_Simulation_of_Liquids,1991.Pdf".

"An Introduction to 'Computational Crystallography'". 1999. 214(9): 506-27. https://doi.org/10.1524/zkri.1999.214.9.506.

Antonowicz, J vd. 2016. "Atomic-Level Mechanism of Elastic Deformation in the Zr-Cu Metallic Glass". *Physical Review B* 93(14): 144115. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.144115.

Ashby, M F, ve A L Greer. 2006. "Metallic Glasses as Structural Materials". *Scripta Materialia* 54(3): 321-26. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646205006111.

Baral, Khagendra, Aize Li, ve Wai-Yim Ching. 2017. "Ab Initio Modeling of Structure and Properties of Single and Mixed Alkali Silicate Glasses". *The Journal of Physical Chemistry A* 121(40): 7697-7708. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b06530.

Becke, A D. 1988. "Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior". *Physical Review A* 38(6): 3098-3100. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098.

Blöchl, P E. 1994. "Projector Augmented-Wave Method". *Physical Review B* 50(24): 17953-79. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953.

Blügel, Stefan. 1988. *First Principles Calculations of the Electronic Structure of Magnetic Overlayers on Transition Metal Surfaces*. Publikationen vor 2000.

Busch, R, Y J Kim, ve W L Johnson. 1995. "Thermodynamics and Kinetics of the Undercooled Liquid and the Glass Transition of the Zr41.2Ti13.8Cu12.5Ni10.0Be22.5 Alloy". *Journal of Applied Physics* 77(8): 4039-43. https://doi.org/10.1063/1.359485.

Busch, R, S Schneider, A Peker, ve W L Johnson. 1995. "Decomposition and Primary Crystallization in Undercooled Zr41.2Ti13.8Cu12.5Ni10.0Be22.5 Melts". *Applied Physics Letters* 67(11): 1544-46. https://doi.org/10.1063/1.114487.

Busch, Ralf, Andreas Masuhr, Eric Bakke, ve William L Johnson. 1996. “Strong Liquid Behavior of Zr-Ti-Cu-Ni-Be Bulk Metallic Glass Forming Alloys”. *MRS Proceedings* 455: 369. https://www.cambridge.org/core/article/strong-liquid-behavior-of-zrticunibe-bulk-metallic-glass-forming-alloys/FAC269E4E50A08A63472558F70FE7C7C.

Bylander, D M, Leonard Kleinman, ve Seongbok Lee. 1990. “Self-Consistent Calculations of the Energy Bands and Bonding Properties of B12C3”. *Physical Review B* 42(2): 1394-1403. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.42.1394.

Chen, H S. 1974. “Thermodynamic Considerations on the Formation and Stability of Metallic Glasses”. *Acta Metallurgica* 22(12): 1505-11. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616074901126.

Ching, Wai-Yim vd. 2018. “First-Principles Study in an Inter-Granular Glassy Film Model of Silicon Nitride”. *Journal of the American Ceramic Society* 101(7): 2673-88. https://doi.org/10.1111/jace.15538.

Ching, Wai-Yim, ve Paul Rulis. 2012. “Electronic Structure Methods for Complex Materials: The Orthogonalized Linear Combination of Atomic Orbitals”. https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199575800.001.0001.

Chunyan Li; Shengzhong Kou; Yanchun Zhao; Guangqiao Liu; Yutian Ding. 2012. “Effect of Cooling Rate on Plastic Deformation of Zr-Based Bulk Metallic Glasses”. *Progress in Natural Science: Materials International* 22(1): 21-25.

Cohen, Morrel H, ve David Turnbull. 1959. “Molecular Transport in Liquids and Glasses”. *The Journal of Chemical Physics* 31(5): 1164-69. https://doi.org/10.1063/1.1730566.

Conner, R D, W L Johnson, ve D M Owen. 1997. “Fracture Toughness Determination for a Beryllium-Bearing Bulk Metallic Glass”. *Scripta Materialia* 37(9): 1373-78.

D M Wood, ve A Zunger. 1985. “A New Method for Diagonalising Large Matrices”. *Journal of Physics A: Mathematical and General* 18(9): 1343. https://dx.doi.org/10.1088/0305-4470/18/9/018.

Davidson, Ernest R. 2012. 113 *Methods in Computational Molecular Physics*. Springer Science & Business Media.

Demetriou, Marios D, ve William L Johnson. 2004. “Shear Flow Characteristics and Crystallization Kinetics during Steady Non-Isothermal Flow of Vitreloy-1”. *Acta*

Materialia 52(12): 3403-12. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645404001818.

Dharmawardhana, C C, A Misra, ve Wai-Yim Ching. 2014. "Quantum Mechanical Metric for Internal Cohesion in Cement Crystals". *Scientific Reports* 4(1): 7332. https://doi.org/10.1038/srep07332.

Dharmawardhana, C. C., R. Sakidja, S. Aryal, ve W. Y. Ching. 2013. "Temperature Dependent Mechanical Properties of Mo-Si-B Compounds via Ab Initio Molecular Dynamics". *APL Materials* 1(1).

Dharmawardhana, Chamila, Morayo Bakare, Anil Misra, ve Wai-Yim Ching. 2016. "Nature of Interatomic Bonding in Controlling the Mechanical Properties of Calcium Silicate Hydrates". *Journal of the American Ceramic Society* 99(6): 2120-30. https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jace.14214.

Duwez, Pol, R H Willens, ve W Klement. 1960. "Continuous Series of Metastable Solid Solutions in Silver-Copper Alloys". *Journal of Applied Physics* 31(6): 1136-37. https://doi.org/10.1063/1.1735777.

Falk, M L, ve J S Langer. 1998. "Dynamics of Viscoplastic Deformation in Amorphous Solids". *Physical Review E* 57(6): 7192-7205. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.57.7192.

G Kresse, ve J Hafner. 1994. "Norm-Conserving and Ultrasoft Pseudopotentials for First-Row and Transition Elements". *Journal of Physics: Condensed Matter* 6(40): 8245. https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/6/40/015.

G Kresse, J Hafner, ve R J Needs. 1992. "Optimized Norm-Conserving Pseudopotentials". *Journal of Physics: Condensed Matter* 4(36): 7451. https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/4/36/018.

Gerold, U. vd. 1999a. "Local Atomic Correlations of Bulk Amorphous ZrTiCuNiBe Alloys". *Nanostructured Materials* 12(5): 605-8.

———. 1999b. 12 Nanostructured Materials *Local Atomic Correlations of Bulk Amorphous ZrTiCuNiBe Alloys*.

Geyer, U vd. 1995. "Atomic Diffusion in the Supercooled Liquid and Glassy States of the Zr41.2Ti13.8Cu12.5Ni10Be22.5 Alloy". *Physical Review Letters* 75(12): 2364-67. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.75.2364.

Gilbert, C J, R O Ritchie, ve W L Johnson. 1997. “Fracture Toughness and Fatigue-Crack Propagation in a Zr–Ti–Ni–Cu–Be Bulk Metallic Glass”. *Applied Physics Letters* 71(4): 476-78. https://doi.org/10.1063/1.119610.

Greaves, G N, A L Greer, R S Lakes, ve T Rouxel. 2011. “Poisson’s Ratio and Modern Materials”. *Nature Materials* 10(11): 823-37. https://doi.org/10.1038/nmat3134.

Greer, A Lindsay. 1995. “Metallic Glasses”. *Science* 267(5206): 1947-53. https://doi.org/10.1126/science.267.5206.1947.

———. 2009. “Metallic Glasses…on the Threshold”. *Materials Today* 12(1): 14-22. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702109700379.

Hasan, Sahib, Puja Adhikari, Khagendra Baral, ve Wai-Yim Ching. 2020. “Conspicuous Interatomic Bonding in Chalcogenide Crystals and Implications on Electronic, Optical, and Elastic Properties”. *AIP Advances* 10(7): 75216. https://doi.org/10.1063/5.0013345.

Hasan, Sahib, Khagendra Baral, Neng Li, ve Wai-Yim Ching. 2021. “Structural and Physical Properties of 99 Complex Bulk Chalcogenides Crystals Using First-Principles Calculations”. *Scientific Reports* 11(1): 9921. https://doi.org/10.1038/s41598-021-89281-6.

Herring, Conyers. 1940. “A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals”. *Physical Review* 57(12): 1169-77. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.57.1169.

Hertwig, Roland H, ve Wolfram Koch. 1997. “On the Parameterization of the Local Correlation Functional. What Is Becke-3-LYP?” *Chemical Physics Letters* 268(5): 345-51. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261497002078.

Hohenberg, P, ve W Kohn. 1964. “Inhomogeneous Electron Gas”. *Physical Review* 136(3B): B864-71. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864.

Hui, X. vd. 2009. “Atomic Structure of Zr41.2Ti13.8Cu12.5Ni10Be 22.5 Bulk Metallic Glass Alloy”. *Acta Materialia* 57(2): 376-91.

Inoue, Akihisa. 2001. “Bulk Amorphous and Nanocrystalline Alloys with High Functional Properties”. *Materials Science and Engineering: A* 304-306: 1-10. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509300015513.

Jiang, M. Q. vd. 2015. “Thermal Expansion Accompanying the Glass-Liquid Transition and Crystallization”. *AIP Advances* 5(12). http://dx.doi.org/10.1063/1.4939216.

Jing Zhang; ShuJie Pang; Tao Zhang. 2010. “Effect of the Cooling Rate on Plastic Deformability of a Zr-Based Bulk Metallic Glass”. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy* 53: 415-18.

Johnson, D D. 1988. “Modified Broyden’s Method for Accelerating Convergence in Self-Consistent Calculations”. *Physical Review B* 38(18): 12807-13. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.38.12807.

Johnson, W L, ve K Samwer. 2005. “A Universal Criterion for Plastic Yielding of Metallic Glasses with a (T/Tg)^2/3 Temperature Dependence”. *Physical Review Letters* 95(19): 195501. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.195501.

de Jong, Maarten vd. 2015. “Charting the Complete Elastic Properties of Inorganic Crystalline Compounds”. *Scientific Data* 2: 1-13.

KLEMENT, W, R H WILLENS, ve P O L DUWEZ. 1960. “Non-Crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys”. *Nature* 187(4740): 869-70. https://doi.org/10.1038/187869b0.

Kohn, W, ve L J Sham. 1965. “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”. *Physical Review* 140(4A): A1133-38. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133.

Kresse, G.; Furthmüller, J. 1996. “Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set”. *Computatıonal Materıals Scıence* 6(1): 15-50.

Kresse, G, ve J Furthmüller. 1996. “Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set”. *Physical Review B* 54(16): 11169-86. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169.

Kresse, G, ve J Hafner. 1993. “Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals”. *Physical Review B* 47(1): 558-61. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.558.

Kresse, G, ve D Joubert. 1999. “From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method”. *Physical Review B* 59(3): 1758-75. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1758.

Kui, H W, A L Greer, ve D Turnbull. 1984. “Formation of Bulk Metallic Glass by Fluxing”. *Applied Physics Letters* 45(6): 615-16. https://doi.org/10.1063/1.95330.

Langer, J S. 2004. “Dynamics of Shear-Transformation Zones in Amorphous Plasticity: Formulation in Terms of an Effective Disorder Temperature”. *Physical Review E* 70(4): 41502. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.70.041502.

Lee, Chengteh, Weitao Yang, ve Robert G Parr. 1988. “Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density”. *Physical Review B* 37(2): 785-89. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785.

Lewandowski, J. J., W. H. Wang, ve A. L. Greer. 2005. “Intrinsic Plasticity or Brittleness of Metallic Glasses”. *Philosophical Magazine Letters* 85(2): 77-87.

Liu, B. 1978. “‘The Simultaneous Expansion Method for the Iterative Solution of Several of the Lowest-Lying Eigenvalues and Corresponding Eigenvectors of Large Real- Symmetric Matrices,’”. Içinde *Numerical Algorithms in Chemistry: Algebraic Methods*, , 49-53.

Liu, Z. Y. vd. 2011. “Cooling Rate Effect on Young’s Modulus and Hardness of a Zr-Based Metallic Glass”. *Journal of Alloys and Compounds* 509(7): 3269-73.

Löffler, Jörg F. 2003. “Bulk Metallic Glasses”. *Intermetallics* 11(6): 529-40. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979503000463.

Lu, J, G Ravichandran, ve W L Johnson. 2003. “Deformation Behavior of the Zr41.2Ti13.8Cu12.5Ni10Be22.5 Bulk Metallic Glass over a Wide Range of Strain-Rates and Temperatures”. *Acta Materialia* 51(12): 3429-43. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645403001642.

Luo, W K vd. 2004. “Icosahedral Short-Range Order in Amorphous Alloys”. *Physical Review Letters* 92(14): 145502. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.145502.

Ma, D. vd. 2012. “Elastic Moduli Inheritance and the Weakest Link in Bulk Metallic Glasses”. *Physical Review Letters* 108(8): 1-5.
https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.085501.

Miracle, Daniel B. 2004. “A Structural Model for Metallic Glasses”. *Nature Materials* 3(10): 697-702. https://doi.org/10.1038/nmat1219.

Mukherjee, Sundeep, Jan Schroers, William l. Johnson, ve Won Kyu Rhim. 2005. “Influence of Kinetic and Thermodynamic Factors on the Glass-Forming Ability of Zirconium-Based Bulk Amorphous Alloys”. *Physical Review Letters* 94: 245501.

Nielsen, O., ve R.M. Martin. 1983. “First-Principles Calculation of Stress”. *Physical Review Letters* 50(9): 697.

Niu, Haiyang vd. 2012. “Extra-Electron Induced Covalent Strengthening and Generalization of Intrinsic Ductile-to-Brittle Criterion”. *Scientific Reports* 2: 1-6.

Peker, A, ve W L Johnson. 1993. “A Highly Processable Metallic Glass: Zr41.2Ti13.8Cu12.5Ni10.0Be22.5”. *Applied Physics Letters* 63(17): 2342-44. https://doi.org/10.1063/1.110520.

Perdew, John P. 1985. “Accurate Density Functional for the Energy: Real-Space Cutoff of the Gradient Expansion for the Exchange Hole”. *Physical Review Letters* 55(16): 2370.

Perdew, John P, Kieron Burke, ve Matthias Ernzerhof. 1996. “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. *Physical Review Letters* 77(18): 3865-68. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865.

Poudel, Lokendra, ve W Ching. 2018. “Interaction between Capsid Coat Protein and MS2 Bacteriophage SSRNA with Different Loop Motif for Virus Assembly Process”. *Biophysical Journal* 114: 252a.

Poudel, Lokendra, Candan Tamerler, Anil Misra, ve Wai-Yim Ching. 2017. “Atomic-Scale Quantification of Interfacial Binding between Peptides and Inorganic Crystals: The Case of Calcium Carbonate Binding Peptide on Aragonite”. *The Journal of Physical Chemistry C* 121(51): 28354-63. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10004.

Pugh, S F. 1954. “XCII. Relations between the Elastic Moduli and the Plastic Properties of Polycrystalline Pure Metals”. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 45(367): 823-43. https://doi.org/10.1080/14786440808520496.

Pulay, Péter. 1980. “Convergence Acceleration of Iterative Sequences. the Case of Scf Iteration”. *Chemical Physics Letters* 73(2): 393-98. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261480803964.

R Hill. 1952. “The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate”. *Proceedings of the Physical Society. Section A* 65(5): 349. https://dx.doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307.

Reuss, A. 1929. “Berechnung Der Fließgrenze von Mischkristallen Auf Grund Der Plastizitätsbedingung Für Einkristalle”. *ZAMM - Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* 9(1): 49-58.

R.G.Parr; W.Yang. 1989. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press.

Rouxel, T, ve Y Yokoyama. 2015. “Elastic Properties and Atomic Bonding Character in Metallic Glasses”. *Journal of Applied Physics* 118(4): 44901. https://doi.org/10.1063/1.4926882.

S. R. Nagel; J. Tauc. 1975. “Nearly-Free-Electron Approach to the Theory of Metallic Glass Alloys”. *Physical Review Letters* 35(6): 380-83. https://medium.com/@arifwicaksanaa/pengertian-use-case-a7e576e1b6bf.

Schneider, S, P Thiyagarajan, ve W L Johnson. 1996. “Formation of Nanocrystals Based on Decomposition in the Amorphous Zr41.2Ti13.8Cu12.5Ni10Be22.5 Alloy”. *Applied Physics Letters* 68(4): 493-95. https://doi.org/10.1063/1.116377.

Schroers, Jan. 2013. “Bulk Metallic Glasses”. *Physics Today* 66(2): 32-37. https://doi.org/10.1063/PT.3.1885.

Sheng, H W vd. 2006. “Atomic Packing and Short-to-Medium-Range Order in Metallic Glasses”. *Nature* 439(7075): 419-25. https://doi.org/10.1038/nature04421.

Shi, Y, ve M L Falk. 2006. “Does Metallic Glass Have a Backbone? The Role of Percolating Short Range Order in Strength and Failure”. *Scripta Materialia* 54(3): 381-86. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646205006135.

Stadler, R vd. 1996. “Ab Initio Calculations of the Cohesive, Elastic, and Dynamical Properties of CoSi2 by Pseudopotential and All-Electron Techniques”. *Physical Review B* 54(3): 1729-34. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.1729.

Teller, Edward. 1962. “On the Stability of Molecules in the Thomas-Fermi Theory”. *Reviews of Modern Physics* 34(4): 627-31. https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.34.627.

Teter, Michael P., Michael C. Payne, ve Douglas C. Allan. 1989. “Solution of Schrödingers Equation for Large Systems”. *Physical Review B* 40(18): 12255-63.

Thomas, L H. 1927. “The Calculation of Atomic Fields”. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 23(5): 542-48.

https://www.cambridge.org/core/article/calculation-of-atomic-fields/ADCA3D21D0FACD7077B5FDBB7F3B3F3A.

Turnbull, David, ve Morrel H Cohen. 1970. “On the Free-Volume Model of the Liquid-Glass Transition”. *The Journal of Chemical Physics* 52(6): 3038-41. https://doi.org/10.1063/1.1673434.

Vanderbilt, David. 1990. “Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism”. *Physical Review B* 41(11): 7892-95. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.7892.

Voigt, W. 1928. *Lehrbuch Der Kristallphysik (Mit Ausschluss Der Kristalloptik)*. Nachdruck. Leipzig: B.G. Teubner.

Wang, W H. 2009. “Bulk Metallic Glasses with Functional Physical Properties”. *Advanced Materials* 21(45): 4524-44. https://doi.org/10.1002/adma.200901053.

Wang, W H, C Dong, ve C H Shek. 2004. “Bulk Metallic Glasses”. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 44(2): 45-89. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X04000300.

Waniuk, T A, R Busch, A Masuhr, ve W L Johnson. 1998. “Equilibrium Viscosity of the Zr41.2Ti13.8Cu12.5Ni10Be22.5 Bulk Metallic Glass-Forming Liquid and Viscous Flow during Relaxation, Phase Separation, and Primary Crystallization”. *Acta Materialia* 46(15): 5229-36. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645498002420.

Yang, Q., A. Mota, ve M. Ortiz. 2006. “A Finite-Deformation Constitutive Model of Bulk Metallic Glass Plasticity”. *Computational Mechanics* 37(2): 194-204.

ÖZGEÇMİŞ

İlköğretimi Nurettin Teksan İlköğretim okulunda, ortaokul ve liseyi Özel Kalamış Lisesinde tamamlamıştır. Eylül 2000 tarihinde Trakya Üniversitesi Fizik Bölümünde lisans eğitimine başlamıştır. Bunun ardından, Eylül 2008 tarihinde Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda "ERGİMİŞ MCl3 (M=Al, La, Y) SİSTEMLERİNİN YAPISI VE RAMAN SPEKTRASI" isimli yüksek lisans tezini yazarak 2011 yılında mezun olmuştur.

Halen, Aralık 2008 tarihinde atanmış olduğu Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığının kadrosuna bağlı Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır. Yaklaşık 20 yıldır faal olarak amatör futbol oynamaktadır. Evinde 2 labrador ve 4 tane kedi bakmaktadır.

2021 yılının ağustos ayında eşi Asena HUNCA ile evlenmiştir.

TEZ İLE İLGİLİ BİLİMSEL FAALİYETLER

Hunca, B., Dharmawardhana, C., Sakidja, R., & Ching, W.-Y. (2016). Ab initio calculations of thermomechanical properties and electronic structure of vitreloy Z r 41.2 T i 13.8 C u 12.5 N i 10 B e 22.5. *Physical Review B*, *94*(14), 144207. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.144207