

4249

**MOLEKÜLER KRİSTALLERİN ERİMESİNİN POPLÉ-KARASZ
MODELİYLE İNCELENMESİ**

ŞÜKRÜ ÖZGAN

4249

**Erciyes Üniversitesi
Fen Bilimler Enstitüsü'ne
Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi Olarak
Sunulmuştur.**

Eylül - 1988

**T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi**

Erciyes Üniversitesi

Fen Bilimler Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik anabilim dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

19/ 9/ 1988

Başkan : Doç.Dr. Mehmet GÜNDÜZ

Üye : Yrd.Doç.Dr. Coşkun ÖNEM

Üye : Yrd.Doç.Dr. Yılmaz DAĞDEMİR

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

20.9.1988
Enstitü Müdürü V.
T.R. D. D.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Şükrü Özgan
Baba Adı : Kazım
Ana Adı : Döne
Dogum Yeri : Pazarcık / Kahramanmaraş
Dogum Tarihi : 1961

İlk öğrenimini köyünde, orta öğrenimini Gaziantep'de, lise öğrenimini Kahramanmaraş'da tamamladı. Yüksek öğrenimini Atatürk Üniversitesi, Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi, Fizik Anabilim Dalında yaptı. Dicle Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fizik Eğitimi Anabilim Dalında Araştırma Görevliligi görevinde bulundu. 1988 yılında Erciyes Üniversitesi, Fen - Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak girdi. Halen bu görevde devam etmektedir.

TEŐEKKÜR

Bana tez çalıŐma konusunu veren, çalıŐmalarım sűresince ilgi ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeęer hocam Doç. Dr. Mustafa KESKİN'e teŐekkűr, minnet ve Őűkranlarımı sunarım. Ayrıca tez yazımında yardımcı olan Sabahat Hıfzı Gűzűbűyűk ortaokulu műdűrű sayın M. Cemil YAŐAR'a ve imkanlarını kullandıęım Erciyes Ŭniversitesi Bilgi İŐlem Merkezine teŐekkűr ederim.

ÖZET

MOLEKÜLER KRİSTALLERİN ERİMESİNİN POPLER-KARASZ MODELİ İLE İNCELENMESİ

Ş. Özgan

Moleküler kristallerin erime teorisi Lennard-Jones ve Devonshire modelinin geliştirilmiş şekli olan Pople ve Karasz modeli ile incelendi. Modelin denge durumu özellikleri en düşük yaklaşimli kümesel değişim metoduyla tespit edildi ve ayrıca konum (Q) ve yönelim (S) düzen parametrelerinin davranışı, farklı çiftlenim oran sabitleri için ν , indirgenmiş sıcaklığın fonksiyonu olarak verildi. Düzen parametrelerinin kararlı ve yarı kararlı çözümleri yanısıra, her hangi bir sistemin yarı kararlı durumda "donma" olayını teorik olarak açıklamada önemli rol oynayan kararsız çözümleri de elde edildi. Model plastik ve aynı zamanda sıvı kristallara uygulanabilindiginden, plastik ve sıvı kristallerin bazı özellikleri verildi.

Erime noktası yakınlarında sistemin davranışını daha genel olarak incelemek için, iki farklı metod kullanıldı.

- 1) Serbest enerji yüzeyleri kontur haritaları şeklinde elde edilmesiyle.
- 2) Meijer ve Keskin'in detail balance şartını uygulayarak, elde

ettikleri dinamik denklemlerin çözümleri akış diyagramları şeklinde verilmesiyle.

Her iki metodla da, V 'nin bazı değerleri için, konum düzen parametresinin kararsız çözümünün birisi, yönelme düzen parametresinin yarı kararlı çözümüyle S-Q düzleminde birleştiğinde, beraberce yarı kararlı durumu oluşturduğu bulundu. Son olarak, her iki metodla bulunan sonuçlar karşılaştırıldı ve metodların avantaj ve dezavantajları kısaca tartışıldı.



ABSTRAC

STUDYING THE MELTING OF MOLECULER CRYSTALS WITH THE POPLE AND KARASZ MODEL

Ş. Özgan

The theory of fusion of molecular crystals has been studied by the Pople and Karasz model which is the extension of the Lennard-Jonnes and Devonshire model. The equilibrium properties of the model was determined by means of the lowest approximation of the cluster variation method and also the behaviour of the positional (Q) and the orientational (S) order parameters as a function of the reduced temperature was given for different values of the ratio of coupling constant ν . Beside the stable and metastable solutions of the order parameters, we found also the unstable solutions which play the important role to explain how to a system frozen-in in the metastable state, theoretically. Since the model can be applied plastic as well as liquid crystals, we gave the some basic properties of plastic and liquid crystals.

In order to study more general behavior of the system near the melting temperature, two different methods were used.

1) Constructing the free energy surfaces in the form of the contour mapping.

2) Solving the dynamic equations, which were constructed by Meijer and Keskin introducing the detailed balancing condition directly, by means of the flow diagrams.

From the both methods, we find that if one of the unstable solutions of the positional order parameter meets the metastable solutions of the positional order parameter in the $S-Q$ plane, they become together as a metastable state for a certain values of ν . Finally, the results obtained from the both methods were compared and the advantages and disadvantages of the methods were discussed briefly.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
BÖLÜM I. GİRİŞ	1
BÖLÜM II. METODUN TANIMI	8
II.1. Metod Hakkında Genel Bilgiler	8
II.2. Tek Boyutta Ising Modeline Uygulanması	9
BÖLÜM III. MODELİN TANIMI	16
BÖLÜM IV. DENGE DURUMUNUN İNCELENMESİ	20
IV.1. Denge Durumu Denklemlerinin Çıkarılması	20
IV.2. Denge Durumu Çözümleri	23
IV.3. Plastik ve Sıvı Kristaller	26
BÖLÜM V. SERBEST ENERJİ YÜZEYLERİ VE DİNAMİK DAVRANIŞ	38
V.1. Serbest Enerji Yüzeyleri	38
V.2. Basit Dinamik Davranış İncelenmesi	40
BÖLÜM VI. SONUÇ VE TARTIŞMA	50
KAYNAKLAR	55
EKLER	
Ek-1. Öz Bağlılık Denklem Sisteminin Çözüm Programı	59
Ek-2. Serbest Enerji Yüzeyleri Kontur Haritalarını veren program	61
Ek-3. Akış Diyagramları Programı	64

BÖLÜM I

I. GİRİŞ

Madde bilindiği kadarıyla katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç halde görülmektedir*. Her üç halin oluşmasında da atomlar veya atomlardan teşekkül eden moleküller sorumludur. Atomlar yada moleküller değişik vaziyetler alarak katı, sıvı ve gaz hallerini oluşturuyorlar. Bizim ilgimizi çeken problem ise katı-sıvı dönüşümü yada erime olayı ve erimenin olduğu kritik sıcaklık altındaki bölgede sistemin davranışını incelemektir. Erime olayının temel ve basit izahı şu şekildedir.

Mutlak sıfır sıcaklığında katının (kristal) molekülleri konum ve yönelim bakımından düzenlidir. Bu durumda katı en düşük enerjiye sahiptir. Katıya ısı verilirse atomları yada molekülleri bir osilatör (titreşim) hareketi yapmaya başlar. Belli bir sıcaklığa erişildiğinde ki biz bu sıcaklığa kritik sıcaklık diyoruz, moleküllerin bir kısmı bulunduğu örgü konum ve yöneliminden daha yüksek enerjiye sahip örgü konum ve yönelimlere geçmeye başlar. Bu geçiş, düzenin tamamen bozulmasına kadar devam eder.

*Bu durumların dışında bir de plazma durumu vardır ki pozitif ve negatif gaz iyonlarının karışımlarından meydana gelen bir durumdur. Çok yüksek sıcaklıktaki yıldızlar plazma durumuna bir örnektir.

Katıdaki molekülün konum ve yönelimde tam düzensiz hale geldiğinde madde sıvı faza geçmiştir ki maddenin katı fazdan sıvı faza geçmesine erime olayı diyoruz. Maddenin katı ile sıvı fazları arasındaki temel farkı belirlemek üzere bir çok farklı modeller geliştirilmiştir. Fakat geliştirilen teorilerden hiçbirisi erime olayını yeterli bir şekilde açıklayamamaktadır. Geliştirilen bu teoriler hakkında ayrıntılı bilgiler bir çok derleme makalelerinde [1] ve kitaplarda [2] kapsamlıca anlatılmıştır.

Sıvı ve katı arasındaki en temel fark, kristal yapılarıdaki uzun mesafe düzen parametresinin kaybolmasıdır. Erime olayı üzerine geliştirilen teorilerden en önemlisi ve aynı zamanda basit ve dikkate değer çalışma Lennard-Jones ve Devonshire (LJD) 'nin geliştirdiği modeldir [3,4]. Bunlar teorilerini konum uzun mesafe düzeni (positional long range order) parametresi üzerine bina etmişlerdir. LJD atomların yada moleküllerin (atom grubu) iç içe girmiş ve birbirine göre simetrik olan A ve B gibi iki çeşit örgü konumlarından (sites) birisinde yerleştiği postülatından giderek modellerini kurdular. Şayet bütün moleküller aynı çeşit örgüde yerleşmişler ise (diyelim A örgüsünde) enerji en düşüktür ve tam bir düzenli duruma karşılık gelir. Dolayısıyla madde katı kristal fazdadır. Sıcaklık yükseldikçe anormal B konumlarındaki atom sayısı artmaya başlar ve bu artma her iki çeşit konumdaki atom sayısı eşit oluncaya kadar devam eder. A ve B konumlarındaki atom sayısı eşit olduğunda, uzun mesafe düzen parametresi sıfır olur. A ve B konumlarının yarısı dolu yarısı boş ise madde sıvı fazdadır. Bu durumda atomların bir konumdan diğerine geçmesinde bir enerji engeli yoktur ve geçiş tamamen serbesttir.

LJD modeli inert gaz kristalleri için deneysel olarak iyi sonuç vermektedir. Çünkü modelde yönelme düzen parametresi olmadığından yalnız küresel ve küresele yakın moleküller için deneyle

uyumlu sonuçlar vermektedir. Yukarıda dolaylı olarak değinildiği gibi LJD modeli, yönelme düzen parametresinin önemli olduğu küresel olmayan moleküller için iyi sonuç vermemektedir. Çünkü moleküller kristallerin erimesi hakkındaki termodinamik verilerden iki çeşit moleküller kristalin olduğunu görmekteyiz. Birisi erime sıcaklığının altında yönelme düzen parametresiyle ilgili faz dönüşümünün meydana gelmesidir. Yani sıcaklık yükselince önce yönelme düzen parametresi daha sonra konum düzen parametresi sıfır olur. İkinci sınıf ise, yönelme ve konum geçişinin birlikte olduğu durumdur.

Pople-Karasz (PK) [5,6], LJD modelindeki konum düzen parametresine bir de yönelme düzen parametresini ekleyerek, LJD modelini her çeşit moleküller kristallere uygulanacak hale getirdiler. PK her bir konumdaki molekül, iki yönelimden birisini alabileceğini kabul ettiler. Bu durumda A_1 , A_2 , B_1 ve B_2 gibi dört ihtimal karşımıza çıkmaktadır. Tam düzen durumu veya mutlak sıfırdaki katı durumu, bütün moleküllerin aynı konuma ve yönelime sahip olduğu duruma karşılık gelmektedir (örneğin A_1). Dört ihtimalin eşit sayıda meydana gelmesi halinde, tam düzensiz durum ve sıvı faz oluşmaktadır. Burada yalnız konum düzenin olduğu ve yönelim düzenin olmadığı veya bunun tersi durumlarında olabileceği açıktır. Model küçük yönelme engelleri için, dönme değişimini takip eden erime değişimi olmak üzere iki değişim belirtir. Daha büyük yönelme engelleri için, iki değişim birlikte olur. Daha da büyük engeller için, önce konumsal erime daha sonra dönmesel erime meydana gelir. Böylece nematik kristal faza benzeyen bir ara faz meydana gelir. Nematik sıvı kristal, yönelim düzenine sahip konum düzenine sahip değildir. Yönelme engel parametresi ν ile gösterilecektir, ve genel olarak çiftlenim oranı sabiti diye de adlandırılır. $\nu = z'w'/zw$ dir ki herhangi bir yönelime sahip molekülün tersi yönelime dönmesi

(diyelim A_1 den A_2 ye) için gereken enerjinin, molekülün bulunduğu örgüden başka bir örgüye geçmesi (diyelim A dan B ye) için gereken enerjiye oranıdır. z' , W' , z ve W terimlerinin anlamı Bölüm III 'de verilecektir.

Chandrasekhar, Sahashidhar ve Tara [7], PK modelindeki moleküllerin anormal konumlara yayılması için gerekli enerji PK modelinde olduğu gibi v^{-4} şeklinde değiştiğini, fakat yönelme engelini v^{-3} şeklinde değiştirerek PK modelini modife ettiler. Bulunan sonuçların deneysel verilerle daha iyi uyum içerisinde olduğunu göstermişlerdir. Chandrasekhar, Shashidhar ve Tara [8], yine kaynak [7] deki modife ettikleri PK modelini termodinamik katı-katı ve erime dönüşümlerine uyguladılar. Şimdiye kadar yapılan bütün bu çalışmalarda model Bragg- Williams [9] metoduyla çözülmüştür. Chandrasekhar ve Shashidhar [10], ilk modeli Bethe metodu veya yarı kimyasal metod [9,11] ile çözerek PK modelini sıvı kristal dönüşümlere uyguladılar.

Amzel ve Becka [12] ise, PK modelinde moleküllerin yalnız iki yönelime sahip olmasının suni olduğu düşüncesinden giderek D tane mücade edilmiş yönelim sayısı aldılar. $D \gg 2$ dir ve D örgülerin ve moleküllerin simetrisinden faydalanarak bulunur. Amzel ve Becka yönelme parametresinin D ye karşı çok hassas olduğunu (özellikle düşük çiftlenim oran sabiti değerlerinde) buldular. Buna karşılık konum uzun mesafe düzen parametresinin D ye karşı hassas olmadığını tesbit ettiler. D yönelim sayısı dikkate alınınca deneysel sonuçlarla daha fazla uygunluk olduğunu buldular.

Meijer ve Keskin [13] ise, direk relaksasyon metodu ve path probability metodunu [14] kullanarak ilk defa iki özel durum

için PK modelinin dinamik davranışını incelediler. Meijer ve Keskin, PK modelinin dengeli davranışını Bragg-Williams yaklaşımına denk olan en düşük dereceli kümesel değişim metodunu [15,16,17,18] kullanarak incelediler.

Bu tezin amacı, en düşük kümesel değişim metodunu Pople-Karasz modeline uygulayarak denge durumunu incelemek ve özellikle erime noktası civarında meydana gelen kararlı, yarı kararlı ve kararlı durumları incelemektir. Bunun için önce düzen parametreleri Q ve S 'in belirli, ν , çiftlenim oran sabiti için indirgenmiş sıcaklık (kT/zW) ile değişimi incelendi. S ve Q 'nun kararlı, yarı kararlı ve kararlı çözümleri elde edildi. Dolayısıyla T_d düşük kararlılık limit sıcaklığı ve T_y yüksek kararlılık limit sıcaklığı da bulunmuş oldu.

Özellikle ν 'nin küçük değerleri için S ve Q , sıcaklık arttıkça sürekli bir şekilde (önce S sonra Q) $1/2$ ye gitmektedir. ν 'nin daha büyük değerleri için, S ve Q sıcaklık arttıkça sürekli bir şekilde $1/2$ ye gitmektedir. Belli bir S ve Q değerinde iken birden $1/2$ değerine atlar ki bu sıcaklık "yüksek kararlılık limit sıcaklığı" diye adlandırılır, T_y . Düşük kararlılık limit sıcaklığı T_d ise, sıcaklık arttırılırken S ve Q 'nun birden $1/2$ atladığı değerden, sıcaklık düşürüldüğünde S ve Q ikisi veya sadece birisi sürekli olarak $1/2$ değerine iner ki bu sıcaklık T_d sıcaklığıdır.

Daha büyük ν değeri için, S ve Q sıcaklığın artmasıyla azalırken Q birden $1/2$ ye atlar, S belli bir değerdedir ve daha sonra sürekli bir şekilde $1/2$ değerine iner. Daha da büyük ν değerleri için S ve Q sürekli bir şekilde (önce Q sonra S) $1/2$ olmaktadır. Bu atlama civarında sistemin davranışı yalnız iki durum için Meijer ve Keskin [13] modelin dinamik davranışını inceleyerek bu işi yapmışlardır. Bu tezin gayesi ise, Meijer ve Keskinin yalnız

iki durum için inceledikleri sistemin basit dinamik davranışını daha kapsamlıca incelemek ve yine ν değerlerinin bu önemli sıcaklıkları civarında sistemin davranışını, serbest enerji yüzeyleri kontur haritalarını elde ederek incelemek ve her iki metodu karşılaştırmaktır.

Burada bunu da belirtelim ki, S ve Q 'nun belirli sıcaklıkta sahip olduğu değerden birden $1/2$ düştüğü sıcaklığın hemen altında çözümler vardır. Bu çözümler kararsız çözümler diye adlandırılır. Belirli modellerde bu çözümler sistemin dengeli durumunu belirleyen denklem sisteminin nümerik çözümü ile elde edilemediği halde [19,20,21,22] de bu modelde elde edilebilmektedir.

Kararsız çözümler, bazı fiziksel olayları açıklamada kullanılabilir. Örneğin, teorik olarak kararsız durum çözümü olduğu zaman sistem ya kararlı yada yarı kararlı durumda rahat olmaktadır. Son zamanlarda aşırı hızlı soğutma ile camı metallere elde edilmesine çalışılmaktadır [23,...26]. Camı metallere kararlı durumda değil yarı kararlı durumdadır. Bu yolla elde edilen camı metallere, paslanmazlıkları, çok sert olmaları, hafiflikleri ve magnetik özelliklerinden dolayı endüstride çok önemli maddeler sınıfına girerler. Dolayısıyla bu gibi basit maddelerle, teorik olarak bir maddenin nasıl yarı kararlı durumda buluna bileceği açıklanabilmektedir.

Burada bunu da belirtelim ki, ν 'nin çok küçük $\nu \leq 0.3$ değerlerinde çözümler plastik kristallere ve $\nu \geq 0.975$ için sıvı kristallere tekabül eder. Plastik kristaller ve sıvı kristaller katı-sıvı dönüşümünde ara fazlardır. Plastik ve sıvı kristallerin bazı özellikleri kısaca verilmiştir.

Bu giriş bilgilerden sonra, Bölüm II'de en düşük dereceli kümesel değişim metodu tek boyutta Ising modeline uygulanarak,

metod hakkında kısaca bilgi verildi. Bölüm III'de Pople ve Karasz modeli kısaca tanıtıldı. Bölüm IV'de denge durumu incelendi. Bölüm V'de ise, erime noktaları civarlarında sistemin davranışını daha kapsamlıca incelemek için, serbest enerji yüzeyleri kontur haritaları şeklinde elde edildi. Buna ilaveten sistemin basit dinamik davranışını veren denklem sisteminin çözümleri ise, akış diyagramları şeklinde verilerek incelendi. Son bölümde ise tartışma ve sonuçlar verildi.



BÖLÜM II

II. METODUN TANIMI

II. Metod Hakkında Genel Bilgiler

Çalışmamızda kullandığımız metod, en düşük kümesel değişim metodudur. Bu kümesel değişim metodu, kapalı form yaklaşımlarının en önemlisi ve son zamanlarda kullanılanlardan birisidir. Kümesel değişim metodu, uzun mesafe düzen (long range order) parametresi kavramı üzerine bina edilen Bragg-Williams metodu [9] ile, uzun mesafe düzen parametresiyle birlikte, kısa mesafe düzen (short range order) parametreleri kavramları üzerine kurulan Bethe metodunun [9,11] geliştirilmiş şeklidir. Metod değişik fiziksel olayları açıklamada kullanılır. Mesela, donma, magnetik düzenlilik, faz dönüşümleri, düzenli düzensiz geçişler v.s. gibi bir çok fiziksel kooperatif olayların incelenmesinde iyi sonuç verir.

Bu metod ilk defa Kikuchi tarafından tanımlanmıştır [15,16]. Daha sonra bu metod Kikuchi ve çalışma gurubunun [17,18] müşterek çalışmalarıyla daha da geliştirilmiştir. Metod'un diğer önemli bir tarafı da zamana bağlı durumlara geliştirilmiş olmasıdır [16]. Bundan dolayı kümesel değişim metodu daha genel ve kullanışlı bir metoddur.

Kümesel değişim metodunun kullanımında aşğıdaki sıra takip edilir.

- a) İlk olarak küme diye adlandırılan zayıf etkileşen sistemler topluluğu tanımlanır.
- b) Alınan kümenin konfigrasyonu (görünüm, şekillenim) iç değişkenler cinsinden ifade edilir.
- c) Konfigrasyon ve iç enerji ifadeleri yardımıyla entropi, serbest enerji ifadeleri elde edilir ve serbest enerji minimize edilerek sistemin denge durumu incelenir.

Burada bu noktaya dikkat etmeliyiz; verilen bir kristal örgüde şayet kümesel büyüklük nokta seçilirse, metod en düşük dereceli kümesel değişim metodu olarak adlandırılır ve molekül alan yaklaşımı veya Bragg-Williams (sıfırinci yaklaşım) yaklaşımına denktir. Kümesel büyüklük en yakın komşu çift seçilirse, Bethe veya yarı kimyasal yaklaşımına karşılık gelir ki metod pair yaklaşımı olarak da adlandırılır. Şayet kümesel büyüklük kare aę seçilirse, metod yüksek dereceli kümesel değişim metodu olarak adlandırılır.

II. Tek Boyutta Ising Modeline Uygulanması

Kullanacağımız en düşük dereceli kümesel değişim metodunu tek boyutta Ising modeline uygulayarak inceleyelim. Ising modeli basit bir kabüle dayanır. N örgü noktası bulunan bir sistemde yerleşmiş parçacıkların spinleri, ya aşağı doğru yada yukarı doğru yönelirler. Yukarı doğru yönelen spinler (+), aşağı doğru yönelen spinler (-) ile gösterilir. Modelde verilen bir spinin en yakın komşu spinlerle oluşturduğu spin çiftleri (++) veya (--) yada (+-) ile gösterilir. (+-) ile (-+) gösterimi arasında fark yoktur. Aynı yönetime sahip spin çiftleri (yani ++ yada -- çiftler) arasındaki etkileşme enerjisi $- \epsilon$ kadar sistemin enerjisini azaltır. Farklı yönelmiş spin çiftleri (yani +- yada -+)

arasındaki etkileşme enerjisi $+ \xi$ kadar sistemin enerjisini artırır. Spinlerin tamamen yada ekserisinin aynı yönde yönelmesi halinde, sistem en düşük enerjiye sahip olur ki bu durumda sistem kararlıdır.

Daha genel bir inceleme yapmak için sistemi bir magnetik alan içerisinde olduğunu kabul edelim. Yukarı doğru yönelme ihtimali X_1 , aşağı doğru yönelme ihtimali X_2 ile gösterelim. X_1 ve X_2 iç değişkenler, nokta veya durum değişkenler diye adlandırılır. X_i 'ler için normalizasyon şartı ;

$$\sum_{i=1}^2 X_i = 1 \quad (2.1)$$

dir. Yukarı yönelen moleküllerin sayısı $X_1 N$, aşağı yönelen moleküllerin sayısı $X_2 N$ dir. N molekül, N örgü noktasına Ω tane farklı şekilde yerleşebilir. Burada ;

$$\Omega = \frac{N!}{(X_1 N)! (X_2 N)!} \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir. Sistemin entropisi Ω ağırlık faktörüne bağlı olarak

$$S = k_B \ln \Omega \quad (2.3)$$

şeklinde verilir. k_B Boltzman sabitidir. (2.2) ifadesini (2.3) de yazıp, Stirling formülü ($\ln N! = N \ln N - N$) uygulanırsa entropi

$$S = -Nk_B \sum_{i=1}^2 X_i \ln X_i \quad (2.4)$$

şeklinde yazılır.

Sistemin iç enerjisi, yönelimlere bağlı olarak aşağıdaki şekilde yazılır [9].

$$E = - \sum_{\langle ij \rangle} \epsilon_{ij} X_i X_j - B \sum_{i=1}^N X_i \quad (2.5)$$

Burada B dış magnetik alan sabiti ve $\langle ij \rangle$ semboli spinlerin en yakın komşu çiftlerini gösterir. $\langle ij \rangle$ ile $\langle ji \rangle$ arasında fark yoktur. $i=1,2,\dots,N$ dir. $\langle ij \rangle$ üzerinden toplam $\gamma N/2$ terimini içine alır. γ verilen bir örgü konumuna en yakın komşuların sayısı. Çeşitli örgü tipleri için γ 'nin değerleri tablo-2.1 de verilmiştir. İzotropik etkileşme durumunda $\epsilon_{ij} = \epsilon$ dir.

Örgü Türü	γ
Lineer Zincir	2
2-D Bal Petegi Ağı	3
2-D Kare Ağı	4
Basit Kübik Örgü (Sc)	6
Cisim Merkezli Kübik Örgü (bcc)	8
2-D Üçgen Ağı	6
Yüzey Merkezli Kübik Örgü (fcc)	12
Altıgen Yoğun Paketlenmiş Örgü	12

Tablo-2.1. Örgü türüne göre verilen bir molakülün en yakın komşu sayısı γ yi gösteren tablo.

Sistemin iç enerjisi ;

$$E = -1/2 \gamma N \epsilon (x_1 x_1 - x_1 x_2 - x_2 x_1 + x_2 x_2) - B \sum_{i=1}^N x_i \quad (2.6.a)$$

şeklindedir. (2.6.a) daha düzenli olarak ;

$$E = -1/2 \gamma N \epsilon (x_1 - x_2)^2 - B \sum_{i=1}^N x_i \quad (2.6.b)$$

şeklinde yazılır.

Sistemin serbest enerjisi ;

$$F = E - T S \quad (2.7)$$

ile verilir. (2.4) ve (2.6) ifadeleri (2.7) denkleminde yerine yazılıp düzenlenirse, molakül başına serbest enerji ;

$$\begin{aligned} \Phi = \frac{\beta F}{N} = & -1/2 \beta \gamma \epsilon (x_1 - x_2)^2 - \frac{\beta B}{N} \sum_{i=1}^N x_i + \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i \\ & + \beta \lambda \left(1 - \sum_{i=1}^2 x_i\right) \end{aligned} \quad (2.8)$$

şeklinde ifade edilir. Burada β , k_B Boltzman sabiti, T sıcaklık olmak üzere $\beta = 1/k_B T$ dir. λ normalizasyon sabitidir.

(2.8) denklemindeki $(x_1 - x_2)$ 'i uzun mesafe düzen parametresidir.

Dolayısıyla uzun düzen parametresi,

$$Q = x_1 - x_2 \quad (2.9)$$

ile verilir. İç değişkenler, (2.1) ve (2.9) dan düzen parametresi cinsinden ;

$$\begin{aligned} X_1 &= 1/2 (1+Q) \\ X_2 &= 1/2 (1-Q) \end{aligned} \quad (2.10)$$

şeklinde bulunur. (2.6.a) daki $\sum_{i=1}^N X_i = NQ$ eşittir. (2.10) denklemini (2.8) yerine yazılırsa, serbest enerjinin Q düzen parametresi cinsinden ifadesi elde edilir.

$$\Phi = \frac{\beta F}{N} = -\beta \left(\frac{1}{2} \gamma \epsilon Q^2 + BQ \right) + \frac{1}{2}(1+Q) \ln \frac{1}{2}(1+Q) + \frac{1}{2}(1-Q) \ln \frac{1}{2}(1-Q) \quad (2.11)$$

Serbest enerjinin (2.11) ifadesinden diğer termodinamik fonksiyonlar örneğin öz ısı, kritik sıcaklık, mıknatıslanma v.s. kolayca elde edilir. (2.11) denklemini Q 'ya göre türevi alınıp sıfıra eşitlenir, yani denklem minimize edilir.

$$\ln \frac{1+Q}{1-Q} = 2\beta (\gamma \epsilon Q + B) \quad (2.12)$$

ifadesi elde edilir. (2.12) denklemini değişik bir şekilde şu şekilde yazılır.

$$Q = \tanh \left(\frac{B}{k_B T} + \frac{\gamma \epsilon Q}{k_B T} \right) \quad (2.13)$$

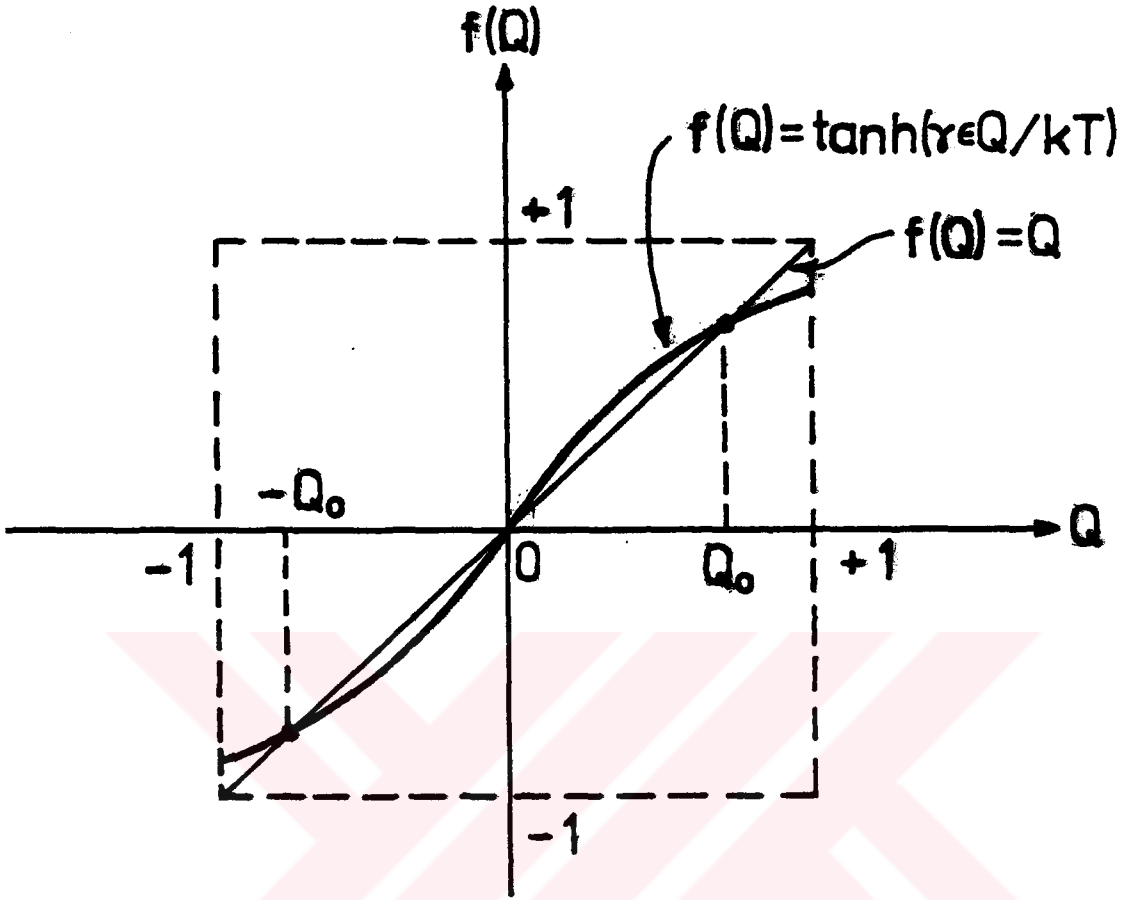
Şimdi örnek olarak kritik sıcaklığı bulalım. Bunun için sistemi etkileyen dış magnetik alanı sıfır ($B=0$) almalıyız. Bu durumda (2.12) denklemini şu şekilde yazılır.

$$\ln \frac{1+Q}{1-Q} = 2B \gamma \epsilon Q \quad (2.14)$$

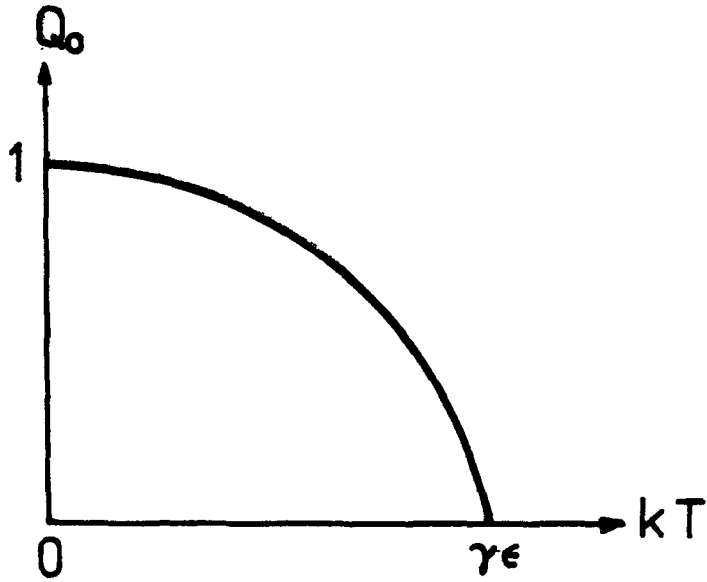
$Q \rightarrow 0$ giderken kritik sıcaklık (Curie sıcaklığı),

$$T_c = \gamma \epsilon / k_B \quad (2.15)$$

elde edilir. $Q \rightarrow 0$ 'a gitmesi uzun mesafe düzen parametresinin sıfıra gitmesi demek olduğundan, sistem düzensizliğe gider. $B=0$ olması halinde (2.13) denkleminin grafiksel çözümü Şekil-2.1 de, Q 'nun T ye göre değişimi Şekil-2.2 de verilmiştir. $\gamma \epsilon$ kritik sıcaklığı göstermektedir.



Şekil-2.1. Denklem (2.13) 'ün grafiksel çözümü.



Şekil-2.2. Q 'nun kT ye göre değişimi.

BÖLÜM III

III. MODELİN TANIMI

Girişte hülâsa edildiği gibi erime olayı üzerine geliştirilen teorilerden en önemli birisi Lennard-Jones ve Devonshire 'nin geliştirdiği modeldir. LJD modeli, konum uzun mesafe düzen parametresi üzerine bina edilmiştir. Katı ile sıvının birinden diğerine geçişi, bu düzen parametresinin değişimi ile ifade ederler. LJD atomların yada molekülünün, iç içe girmiş ve birbirine göre simetrik olan A ve B gibi iki tür örgüde yerleştiği postulatından giderek modellerini kurdular. Şayet molekül aynı tip örgüde yerleşmiş ise (diyelim A) sistem düzenlidir ve bir kristal katıya tekabül eder. Her iki örgüde eşit sayıda molekül yerleşmişse, sistem düzensizdir ve bir sıvıya tekabül eder. LJD modeli inert gaz kristalleri için deneysel olarak iyi sonuç vermektedir. Yani küresel veya küresele yakın moleküle sahip maddelerde uygulanabilmektedir.

Moleküler kristallerin erimesi üzerine önemli bir çalışma, Pople

ve Karasz modelidir. Pople-Karasz (PK), LJD modelindeki konum düzen parametresine bir de yönelim düzen parametresini ekleyerek, LJD modelini her çeşit moleküller kristale uygulayacak hale getirdiler. PK, moleküller her bir konumda iki yönelimden birisini alabileceğini, yani ya aşağı doğru yada yukarı doğru yöneleceğini kabul ettiler. Bu durumda A_1 , A_2 , B_1 ve B_2 gibi dört ihtimal karşımıza çıkmaktadır. Bütün moleküller aynı tür konum ve yönelimde ise (diyelim A_1), tam düzen mevcuttur ve bir kristal katıya karşılık gelir. Dört ihtimalin eşit sayıda meydana gelmesi halinde, tam düzensizlik vardır ve bir izotropik sıvıya karşılık gelir. Sistem kararlı iken en düşük enerjiye sahiptir. Sıcaklık arttırılırsa maddenin moleküllerinin bir kısmı daha yüksek enerjiye sahip konum ve yönelimlere geçerek düzensizliği oluştururlar.

Her bir A konumunu çevreleyen B konumlarının sayısı z dir. Aynı şekilde her bir B örgü konumunu çevreleyen A konumlarının sayısı z dir. Her bir A konumunu çevreleyen A konumlarının sayısı z' dir. Aynı şekilde her bir B konumunu çevreleyen B konumunun sayısı da z' dir. A konumundaki bir molakülü B konumuna ötelemek için W pozitif enerjiye (A ve B arasındaki itme enerjisidir), A_1 yönelimini A_2 yönelimine (yada B_1 yönelimini B_2) döndürmek için W' ikinci bir pozitif enerjiye ihtiyaç vardır. W konum potansiyel enerji, W' 'ne de yönelim potansiyel enerji denilir, W ve W' her ikisinde hacmin fonksiyonu şeklinde ifade edilir.

Böyle sistem iki alt örgülü (sublatice) spin-1 Ising sistemine

benzemektedir. Çünkü spin-1 Ising modelinde üç durum vardır ki +1, 0, -1 dir. İki yönelme ortalama spin değerlerinin +1 ve -1 olma ihtimaline karşılık ve sıfır olma ihtimali de boş konuma karşılık gelir. Dolayısıyla bu sistemde X_1, X_2, \dots, X_6 gibi altı tane ihtimaliyatımız var ki bunlar iç değişkenler, nokta veya durum değişkenleri diye adlandırılır. Bunlardan ilk üç değişken birinci alt örgüye, diğer üç değişken ikinci alt örgüye karşılık gelir. Bu iç değişkenler Q ve S uzun mesafe düzen parametrelerine aşağıdaki şekilde bağlıdır.

$$\begin{aligned} X_1 &= QS ; & X_2 &= (1-S)Q ; & X_3 &= (1-Q) \\ X_4 &= (1-Q)S ; & X_5 &= (1-Q)(1-S) ; & X_6 &= 0 \end{aligned} \quad (3.1)$$

İç değişkenler normalizasyon şartını sağlarlar. Her iki iç değişken gurubu için normalizasyon şartı şu şekilde verilir.

$$\sum_{i=1}^3 X_i = 1 ; \quad \sum_{i=4}^6 X_i = 1 \quad (3.2)$$

Bu çalışmada her iki grup için Q ve S değerleri aynı alındı. İlk grup için alınan Q ve S değerleri, ikinci grup için alınan Q ve S değerlerinden farklı alınabilirdi. (3.1) ifadelerinden kolayca görülebildiği gibi X_3 ve X_6 iç değişkenleri diğer değişkenlerden farklıdır. Bunun sebebi ise moleküllerin, o konumda bulunmama durumunu göstermesidir. Bundan dolayı bu iki iç değişken, iç enerji ifadesinde yer almazlar. Yalnızca entropi teriminde yer alırlar.

Böyle bir sistem için iç enerji, iç değişkenlere bağlı olarak aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$E = N \left[z(x_1 x_4 + x_1 x_5 + x_2 x_4 + x_2 x_5) W + z'(x_1 x_2 + x_4 x_5) W' \right] \quad (3.3)$$

Daha kısa bir şekilde ;

$$E = N \left[z(x_1 + x_2) (x_4 + x_5) W + z'(x_1 x_2 + x_4 x_5) W' \right] \quad (3.4)$$

denklemleriyle ifade edilir. Burada N molekül sayısıdır.



BÖLÜM IV

IV. DENGE DURUMUNUN İNCELENMESİ

IV. Denge durumu Denklemlerinin Çıkarılması

Bu kısımda, Bölüm II'de anlattığımız en düşük dereceli kümesel değişim metodunu Pople-Karasz modeline uygulayarak, sistemin denge durumundaki davranışını belirleyen lineer olmayan cebirsel denklemler sistemini elde edeceğiz. Bunun için ilk olarak sistemde moleküllerin kaç değişik şekilde yerleşebileceğini gösteren Ω ağırlık faktörünü, (3.10) de tanımladığımız iç değişkenlere bağlı olarak nasıl ifade edilebileceğini bulmaktır. Ω 'nin X_i lere

$$\Omega = \frac{(N!)^2}{\prod_{i=1}^3 (X_i N!) \prod_{i=4}^6 (X_i N!)} \quad (4.1)$$

şeklinde bağlı olduğu kolayca görülür. (4.1) ifadesi (2.3) de yerine yazılıp Stirling formülü ($\ln N! = N \ln N - N$) kullanılıp

gerekli düzeltmeler yapılırsa, entropi ;

$$S = -k_B N \sum_{i=1}^6 X_i \ln X_i \quad (4.2)$$

şeklinde bulunur. Burada k_B Boltzman sabiti ve N molekül sayısıdır.

Serbest enerji, iç enerji ve entropiye bağlı olarak denklem (2.7) de verilmiştir. (3.4) ve (4.2) ifadeleri (2.7) de yerine konulup gerekli düzenleme yapılırsa, molekül başına serbest enerji ;

$$\Phi = \frac{\beta F}{N} = \beta E + \sum_{i=1}^6 X_i \ln X_i + \beta \lambda_1 \left(1 - \sum_{i=1}^3 X_i\right) + \beta \lambda_2 \left(1 - \sum_{i=4}^6 X_i\right) \quad (4.3)$$

elde edilir. λ_1 ve λ_2 normalizasyon sabitleri, $\beta = 1/k_B T$, k_B Boltzman sabiti ve T mutlak sıcaklıktır.

Sistem dengede ise serbest enerji minimum olacağından, serbest enerji ifadesinin X_i lere göre türevi alınıp sifıra eşitlemek gerekir. Bu ise matematiksel olarak ;

$$\frac{\partial \Phi}{\partial X_i} = 0 \quad (4.4)$$

denklemini şeklinde gösterilir. (4.3) ve (4.4) denklemlerinden öz bağıllık (self consistent) denklemleri ;

$$\begin{aligned} z(X_4 + X_5)W + z'X_2W' + \ln X_1 - \beta \lambda_1 &= 0 \\ z(X_4 + X_5)W + z'X_1W' + \ln X_2 - \beta \lambda_1 &= 0 \\ z(X_1 + X_2)W + z'X_5W' + \ln X_4 - \beta \lambda_2 &= 0 \\ z(X_1 + X_2)W + z'X_4W' + \ln X_5 - \beta \lambda_2 &= 0 \\ \ln X_3 - \beta \lambda_1 &= 0 \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\ln X_6 - \beta \lambda_2 = 0$$

elde edilir. Sistemin davranışı Q ve S cinsinden incelendiğinden, öz bağıllık denklemlerinin Q ve S cinsinden elde edilmesi gereklidir. Bunun için (3.1) ve (4.3) denklemlerinden düzen parametreleri cinsinden serbest enerji ifadesi ;

$$\Phi = \frac{\beta F}{N} = \beta [z Q(1-Q) W + z' S(1-S) (1-2Q+2Q^2) W'] + [2Q \ln Q + 2(1-Q) \ln(1-Q) + (1-S) \ln(1-S) + S \ln S] \quad (4.6)$$

şeklinde elde edilir. Öz bağıllık denklemlerinin Q ve S cinsinden ifadeleri için (4.6) denklemi Q ve S göre minimize edilir. Matematiksel olarak ;

$$\frac{\partial \Phi}{\partial Q} = 0 \quad \frac{\partial \Phi}{\partial S} = 0 \quad (4.7)$$

(4.6) ve (4.7) denklemlerini kullanarak öz bağıllık denklemleri ;

$$\ln \frac{Q}{1-Q} = \beta [1/2 z W - z' W' S(1-S)] (2Q-1) \quad (4.8.a)$$

$$\ln \frac{S}{1-S} = \beta z' W' (1-2Q+2Q^2) (2S-1) \quad (4.8.b)$$

şeklinde elde edilir.

(4.8) denklemlerinde $W' = 0$ yazılırsa kaynak [4] ile verilen Lennard-Jones ve Devonshire teorisindeki denklem (9A) ya tekabül etmektedir. $W' = 0$ olması sistemde moleküllerin yönelimlerine bir engel olmadığını, yani tercihli bir yönelmeye sahip olmadığını gösterir.

(4.8) denklemini çözmek için $\nu = z'W'/zW$ parametresi tanımlanır.

(4.8) denklemi ν ye bağılı olarak şu şekilde yazılır.

$$\ln \frac{Q}{1-Q} = \frac{z W}{k_B T} [1/2 - \nu S(1-S)] (2Q-1) \quad (4.9.a)$$

$$\ln \frac{S}{1-S} = \frac{\nu z W}{k_B T} (1-2Q+2Q^2) (2S-1) \quad (4.9.b)$$

Çiftlenim oran sabiti diye adlandırılan $\nu = z'W/zW$ parametresi PK modelinde kilit parametredir. Herhangi bir yönelime sahip molekülün tersi bir yönelime dönmesi (diyelim A_1 den A_2 ye) için gereken enerjinin, molekülün bulunduğu örgüden başka bir örgüye ötelenmesi (diyelim A dan B ye) için gereken enerjiye oranıdır. Serbest enerji ifadesi elde edildikten sonra diğer termodinamik fonksiyonlar kolayca elde edilir. Bunlar diğer kaynaklarda [3,8] verildiğinden biz bunlar üzerinde durmayacağız. Özellikle erime noktası civarlarında meydana gelen kararlı, yarı kararlı ve kararsız çözümler üzerinde duracağız.

IV.2. Denge Durumu Çözümleri

Öz bağıllık denklemlerini çeşitli ν çiftlenim oran sabiti için $k_B T/zW$ ye bağılı olarak çözdük. Q ve S düzen parametrelerinin $k_B T/zW$ ile değişimi incelendi (bak şekil-4.a,.....,g). Genel olarak yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda $Q=S=1/2$ olan tek çözüm vardır. $Q=S=1/2$ olması sistemin düzensiz durumda olduğunu gösterir. Şekillerdeki 1 indisi kararlı çözümleri, 2 indisi yarı kararlı durum çözümleri ve 3 indisi (kesikli çizgiler) kararsız durum çözümlerini göstermektedirler.

Sıcaklık artarken S ve Q 'nun birden $1/2$ ye atladığı sıcaklık, yüksek kararlılık limit sıcaklığı T_y ve S ve Q sıfıra atladıktan sonra, sıcaklık düşürülerek elde edilen S ve Q değerlerinin beraber (Şekil-4.b) veya birisinin daha önce (Şekil-4.c,....f) sürekli olarak azalıp $1/2$ olduğu sıcaklık düşük kararlılık limit sıcaklığıdır, T_d ile gösterilir. Başka bir deyişle kararsız çözümlerin başladığı sıcaklık T_d ve son bulduğu sıcaklık T_y dir. T_d ile T_y arasında her zaman üç çözüm aynı anda bulunur.

Şekillerdeki T_d ile T_y arasındaki S_f ve Q_f değerleri, yarı kararlı durum diye de adlandırılmaktadır [27]. Biz bu çalışmamızda bu çözümleri kararlı durum diye adlandırdık. Çünkü $S=Q=1/2$ çözümünden daha kararlıdır. İkinci bir yarı kararlı durum diye de adlandırılabilir. 0 zaman birden fazla yarı kararlı durum elde edilmiş olur, bu ise aşırı hızlı soğutma deneylerinde gözlenmektedir [23].

Şekil-4.a, $\nu=0.2$ değeri için Q ve S 'in $k_B T/zW$ ye göre değişimini gösterir. Q ve S değerleri $k_B T/zW$ artmasıyla sürekli olarak (önce S sonra Q) $1/2$ değerine gider. Bu grafikte büyük $k_B T/zW$ değerlerinde $Q=S=1/2$ olan sadece kararlı çözüm vardır. Daha küçük $k_B T/zW$ değerlerinde $Q \neq 1/2$, $S=1/2$ olan bir kararlı çözüm, ve $Q=S=1/2$ olan bir de yarı kararlı çözüm olmak üzere iki çözüm vardır.

Şekil-4.b de $\nu=2/3$ için grafik çizildi. Yine büyük $k_B T/zW$ değerlerinde, yani T_y den büyük değerler için $Q=S=1/2$ olan

sadece kararlı çözüm vardır. T_y ile T_d arasında kararlı, yarı kararlı ve kararlı olmak üzere üç çözüm de birlikte bulunmaktadır. Kararsız çözümler eğer noktasını (saddle point) oluştururlar. Bu durumda sistem ya kararlı yada yarı kararlı durumda rahat olur. Sistemin yarı kararlı durumda rahat olması halinde, dış bir etki olmaksızın kararlı yada kararlı durumlara geçmez. Bu durumdaki bir madde sonsuz bir ömre sahip olabilir. T_d den daha düşük sıcaklıklarda, $Q \neq S = 1/2$ de bir çözüm, $Q = S = 1/2$ de bir çözüm olmak üzere iki çözüm bulunmaktadır. Bunlar sırasıyla kararlı ve yarı kararlı durumlara tekabül eder. Bu sıcaklık bölgesinde kararlı çözüm yoktur. Kararsız çözümlerin olmadığı durumlarda sistem daima kararlı durumda rahat olur.

Grifiklerden ν değeri büyüdükçe ($2/3$ değerinden uzaklaştıkça) yüksek kararlılık limit sıcaklığı T_y ile düşük kararlılık limit sıcaklığı T_d arasındaki bölge küçülüyor. Başka bir ifadeyle kararlı, kararlı ve yarı kararlı çözümlerin üçünü birden bulunduran sıcaklık aralığı küçülmektedir. Bu durum Şekil-4.b,...,f 'de açıkça görülmektedir.

Şekil-4.e de, Q ve S ,in $k_B T/zW$ ile değişimi çizilmiştir. Görüldüğü gibi yeteri kadar $k_B T/zW$ değerlerinde $S=Q=1/2$ olan sadece kararlı çözüm vardır. $k_B T/zW$ küçülürken $S \neq 1/2$, $Q=1/2$ de kararlı çözüm ve $S=Q=1/2$ de yarı kararlı çözüm olmak üzere iki çözüm mevcuttur. $k_B T/zW$ değeri daha da küçülürken, yüksek kararlılık limit sıcaklığı T_y ile düşük kararlılık limit sıcaklığı T_d arasında üç çözümünde var olduğu görülmektedir. T_d daha küçük

sıcaklıklarda yine $Q \neq S = 1/2$ kararlı çözüm ve $Q = S = 1/2$ yarı kararlı çözüm vardır. Şekil-4.g 'de, Q ve S kgT/zW 'nin değişmesiyle sürekli olarak (önce Q sonra S) $1/2$ değerine gitmektedir. Bu çözümlerin hangilerinin plastik kristallere, hangilerinin sıvı kristallere tekabül ettiğini Bölüm VI 'da temas edilecektir. Kararlı, kararsız ve yarı kararlı durumlar hakkında daha iyi bilgi verilebilmesi için Bölüm V 'de serbest enerji yüzeyleri kontur haritaları ve basit dinamik davranış akış diyagramları ile incelenenecektir. Örneğin, Şekil-5.2 ve 3 'de Q 'nun $1/2$ ye yakın değerindeki kararsız çözüm, S 'nin yarı kararlı çözümü ile $S-Q$ düzleminde birleştiğinde yarı kararlı çözüm şeklinde davranışını kontur haritalarından veya akış diyagramlarından görebilmekteyiz. Dolayısıyla bu gibi davranışların bu şekillerden kapsamlıca anlaşılması mümkün olmaktadır.

IV.3. Plastik ve Sıvı Kristaller

Bu kısımda plastik kristaller ve sıvı kristaller hakkında temel bilgiler verilerek, plastik kristaller (PC : Plastic Crystals) ile sıvı kristallerin (LC : Liquid Crystals) bazı özellikleri verilerek, kısaca mukayese edilecektir. PC ve LC 'ler hakkında çok sayıda derleme ve araştırma çalışmaları yapılmış ve yapılmaktadır. Derleme çalışmalarından en önemlilerinden birisi Simth 'in [28] yaptığı çalışmadır. PC ve LC için temel kavramları ve aralarındaki farkları verelim. Bir kristal katı, üç boyutta hem uzun mesafe konum düzenine (long range positional order) hemde uzun mesafe yönelim düzenine (long range orientational order)

sahiptir. İzotropik sıvı hiç birine sahip değildir. Bir plastik kristal, uzun mesafe konum düzenine sahip, fakat yönelimde tamamen düzensizdir. Yani yönelim düzen parametresi tamamen etkisini kaybeder. Bir sıvı kristal ise yönelim düzenine sahip, konum düzenine sahip değildir.

PC ve LC 'ler katı ile sıvı arasında oluşan ara fazlardır. Moleküler boyutta PC ile LC arasındaki temel fark, birisinin geometrisinin büyüklüğüdür. LC molekülleri genelde uzun ve katı, PC molekülleri yoğun ve küreseldir. Tabiki bu genelleme tam kesin olamaz. PC 'lerde moleküllerin yönelimini değiştirmek için gereken enerji E_R küçüktür. LC 'lerde E_R büyüktür. Buna rağmen moleküllerin yerdeğiştirme (difüzyonel) hareketi için gereken enerji E_D , PC 'lerde büyük LC 'lerde küçüktür.

PC ve LC 'lerin deneysel incelenmesinde kullanılan metodların bazıları şunlardır. X- ışınları saçılımı, Nükleer Magnetik Rezonans (NMR), ışık saçılımı, dielektirik incelemeler ve ultrasonik incelemelerdir. Şimdi PC ve LC 'lerin bazı özelliklerini verelim.

A) Plastik kristallerin özellikleri

Smith derleme yayınında plastik kristallerin çok önemli özelliklerini özetlemiştir. Şimdiye kadar incelenmiş çoğu plastik kristaller organik moleküler kristallerdir. Bununla beraber inert gazlar, metal hegzafloüridler, bazı metaller ve diğer inorganik bileşenler plastik kristal faz şeklinde olabilir. Plastik kristallerin makroskopik ve mikroskopik özelliklerini kısaca verelim.

i) Makroskopik Özellikler

Erime entropisi gaz sabitinin 2.5 katından daha azdır ($S \ll 2.5 R$). Bozulabilir veya sıkılabilir, kendi ağırlığı altında akabilir ve dokunulduğunda yapışması muhtemeldir. Erime hacmi genellikle küçüktür. Bu gerçek, küçük erime entropisini gösterir ki plastik kristallerin düzen derecesi sıvı fazından çok büyük olmasıdır. Buhar basıncı, moleküler akışkanlığın yüksek bir derecesini gösteren adi bir katıninkinden daha yüksektir. Optiksel davranışı, kübik kristal yapıda olduğundan izotropiktir. Üçlü nokta (veya erime noktası) sıcaklığı plastik olmayan izomerlerden çok yüksektir. Bu PC'nin erimeyle şekilleniminde, katı halde iken yüksek düzensizlik derecesine varmasının sonucudur. Çoğu plastik kristallerin erime noktası altında bir veya bir çok faz değişimlerinde yönelimsel düzen kaybolur (entropide hissedilir bir artış ile). Bununla beraber inert gazlar gibi tek atomlu sistemlerde sıcaklığın bir bölgesi üzerinde plastikliği tadcicek artır.

ii) Mikroskopik Özellikler

X- ışınları ve diğer incelemelerden bir PC molekülü az veya çok yoğun ve küresel olduğu bilinir. Örgü genellikle kübiktir veya bazen de kristalografik incelemelerden bulunduğu gibi hegzagonaldir. Moleküllerin yönelimleri düzensizdir. PC'lerde boşlukların varlığı X- ışınlarıyla bulunur.

B) Sıvı Kristallerin Özellikleri

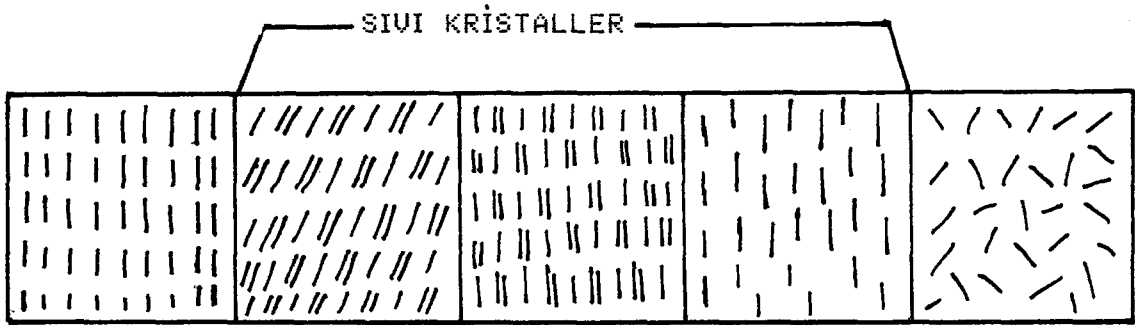
Katıdan sıvıya geçiş birden bire olmaz. Bir kısım ara fazlardan geçer ki sıvı kristal fazlar diyoruz. LC'ler moleküler yönelim

düzenine sahip, fakat öteleme düzeni sıfırdır. LC 'ler oluşumu biçimine bağlı olarak iki gurupda toplanır.

i) Temotropik sıvı kristaller

ii) Lyotropik sıvı kristaller

Her iki gurup için de moleküllerin çubuksu ve ortam içerisinde belirli bir yönelmeye sahip olması ortak özelliktir. Birinci grup LC 'lerin oluşumunda ana unsur *sıcaklık*, ikinci grup LC 'lerin oluşmasında ana unsur *konsantrasyon* dur. Termotropik LC 'ler saf organik bileşiklerdir. Termotropik LC 'lerin gözlenebilecek bazı ana fazları Şekil-4.h 'da şematik olarak verilmiştir. Yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda numune özdeş sıvı, daha düşük sıcaklıklarda nematik, daha da düşük sıcaklıklarda semektik-A ve daha da küçük sıcaklıklarda diğer semektikler oluşur (semektik-B,C,D,H).



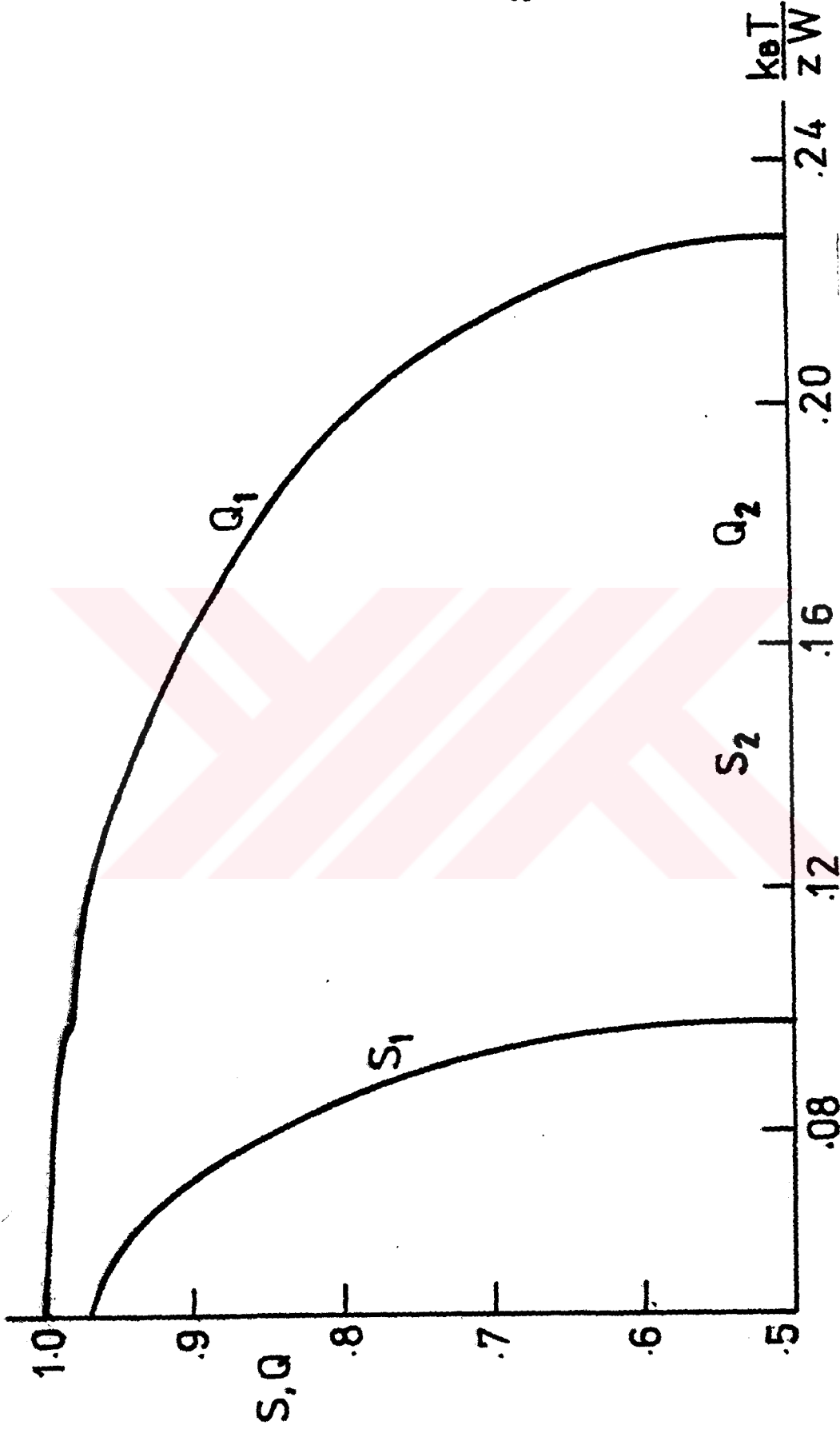
Katı(kristal) Semektik-C Semektik-A Nematik Sıvı(izotropik)

Şekil-4.h Termotropik sıvı kristallerin şematik gösterilişi.

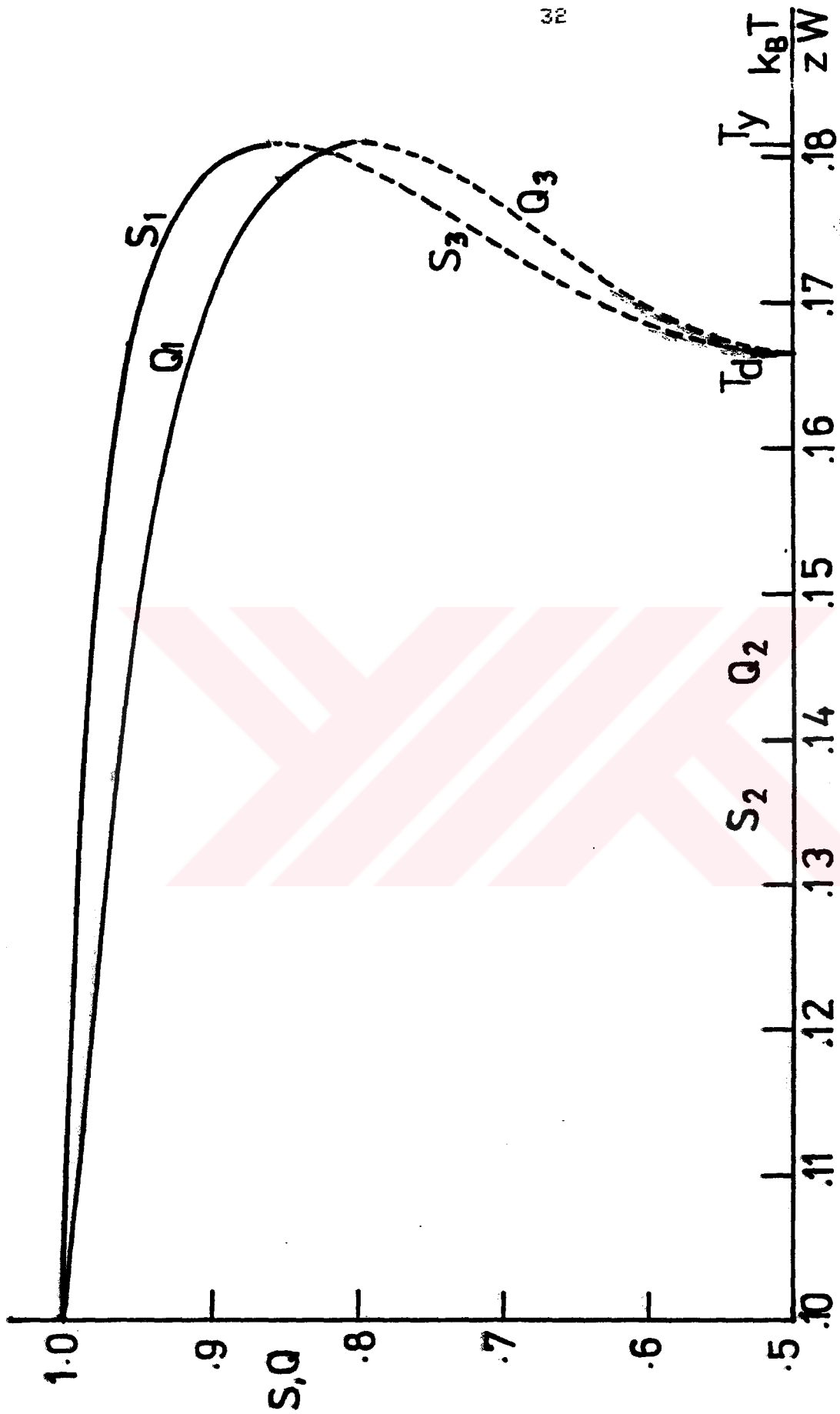
Lyotropik LC 'ler genellikle birisi polar karakterde iki veya daha fazla bileşenden yapılır. Lyotropik LC 'lere örnek, su içerisinde

sabunun çözülmüş halidir [30]. Liyotropik LC 'lerin hayat mekanizmasındaki görevi henüz yeni farkedilmiş olup, çalışmalar yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Tütün mozaik virüsü (TMV), Deoksiribonukleik asit (DNA) gibi bazı çubuksu yapıdaki virus ve makro moleküllerin su ve hücre sıvısı içerisindeki durumları Lyotropik LC 'lere örnek olarak gösterilebilir. LC 'ler teknolojiye de önemli rol oynamaktadır [31].

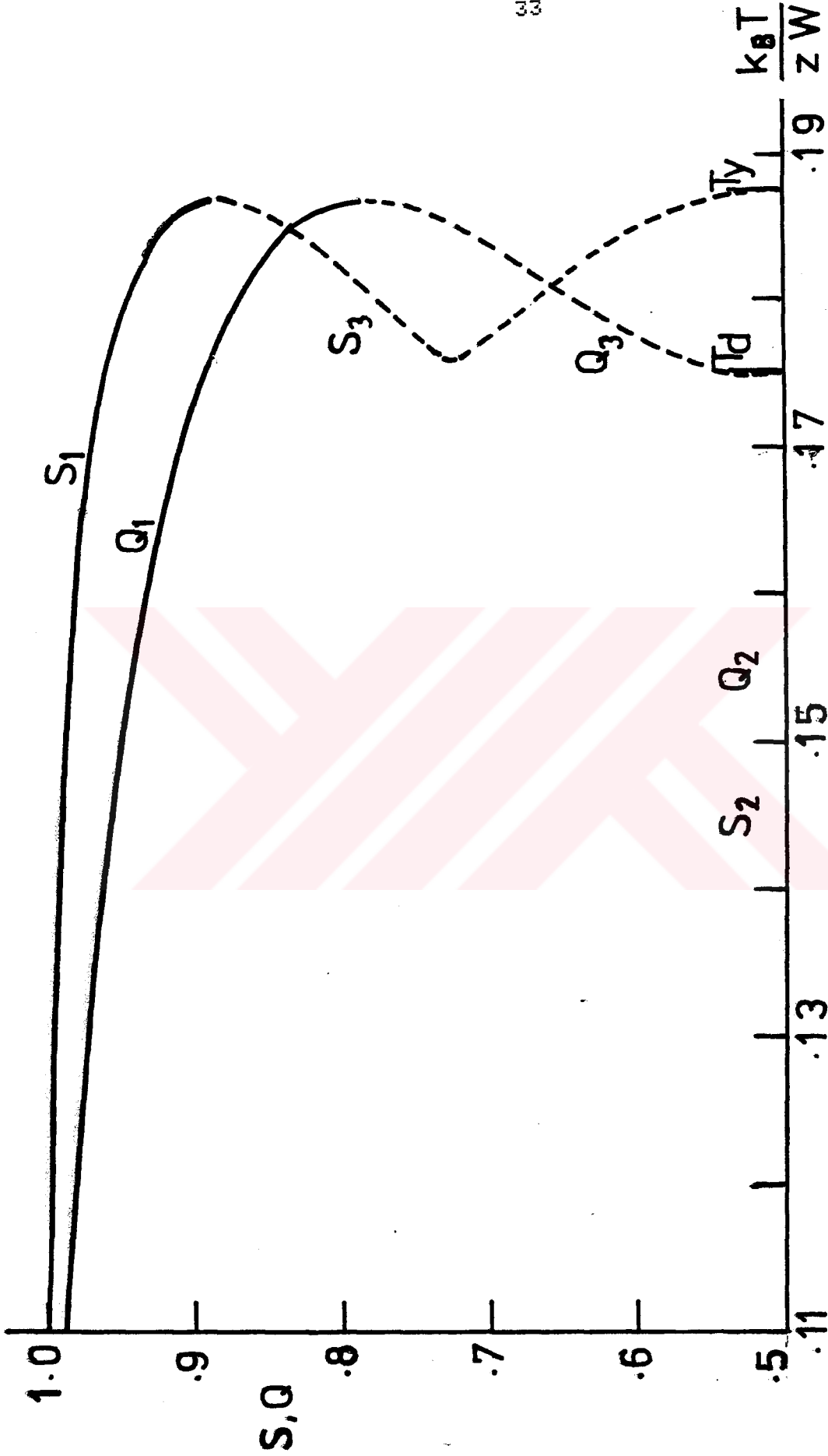
- a) Elektronik gösterge (display) sistemlerinde, kol saati yüzeylerinde, taşınabilir hesap makinalarında,
- b) Tibbi termografi, roket bileşenlerinin ısısal tahripizasyon denemeleri, bir silikon içerisindeki entegre devrelerin yapısal çatlaklarının tayininde kullanılmaktadır.



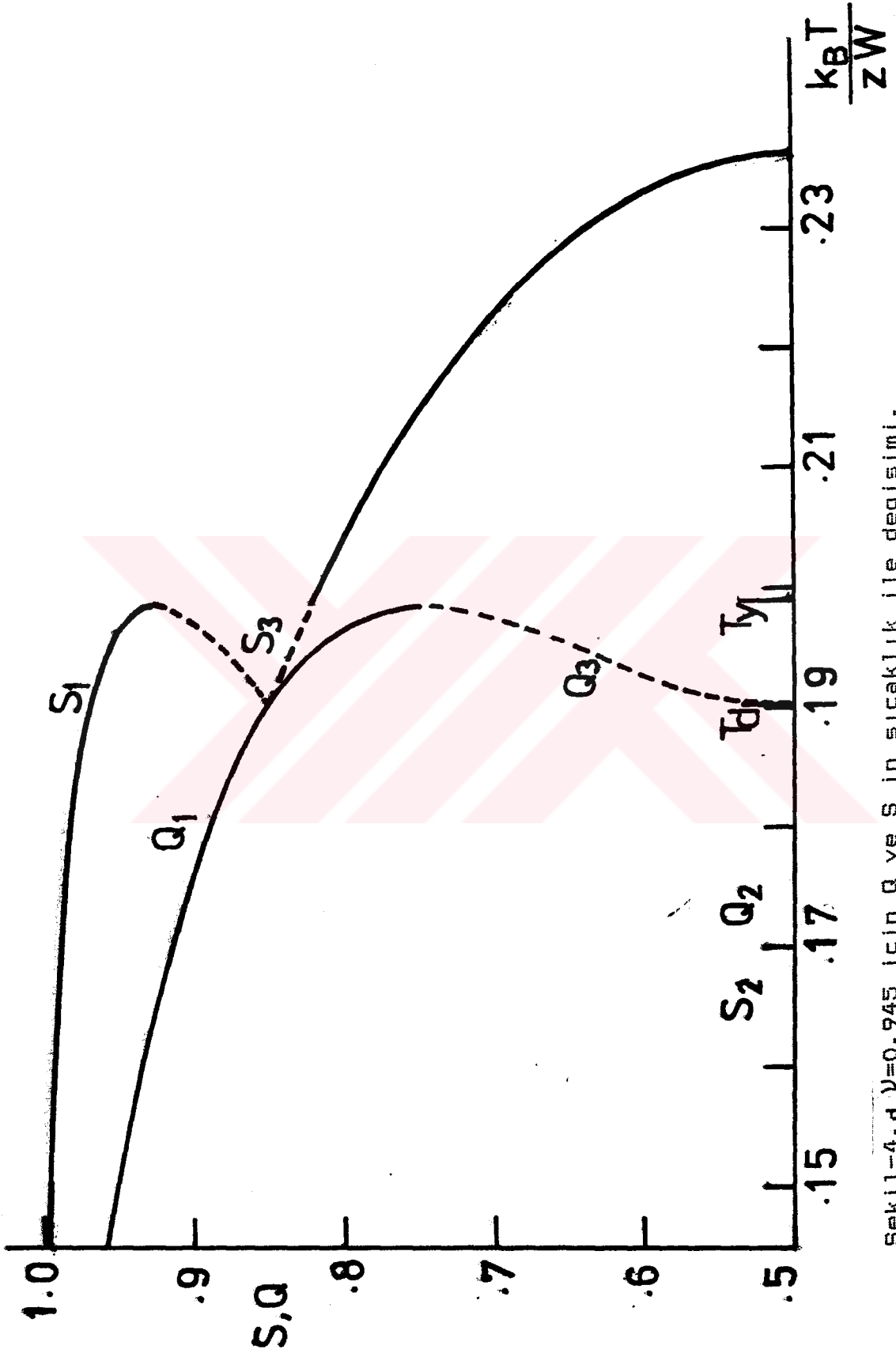
Şekil-4.a Konum düzen parametresi 0 ve yönelim düzen parametresi S' in sıcaklık ile değişimi, 1 indisi kararlı durumu, 2 indisi yarı kararlı durumu göstermektedir. $v=0.2$



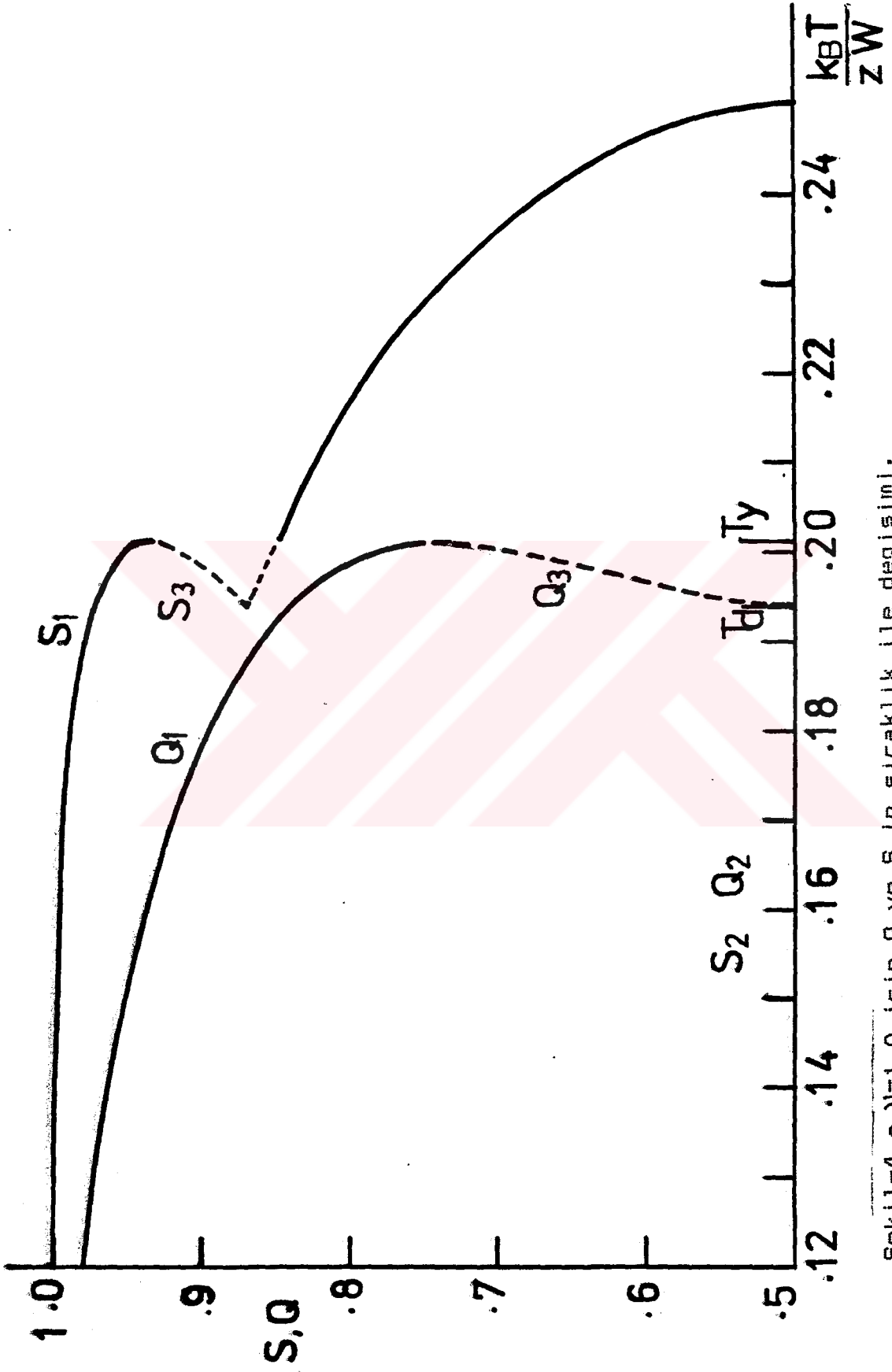
Şekil-4.b Düzen parametreleri Q ve S 'in sıcaklık ile değişimi. 1 kararlı, 2 yarı kararlı, 3 kararsız durumu göstermektedir. $v=2/3$



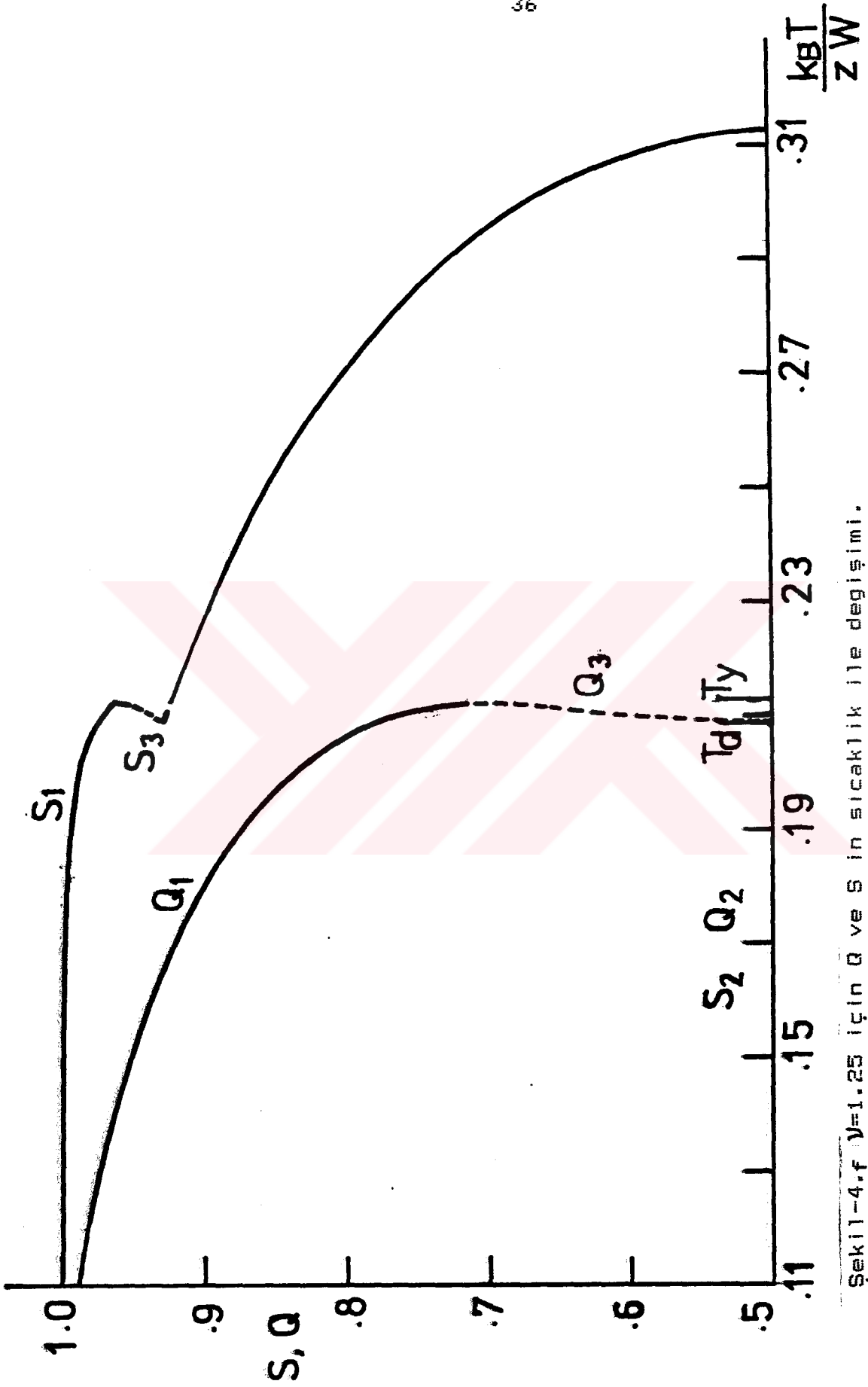
Şekil-4. c Düzen parametreleri Q ve S ' in sıcaklık ile değişimi. 1 kararlı, 2 Yarı kararlı, 3 kararlız durumu göstermektedir. T_d ve T_y düşüğe yüksek limit sıcaklığı. $\gamma=0.75$



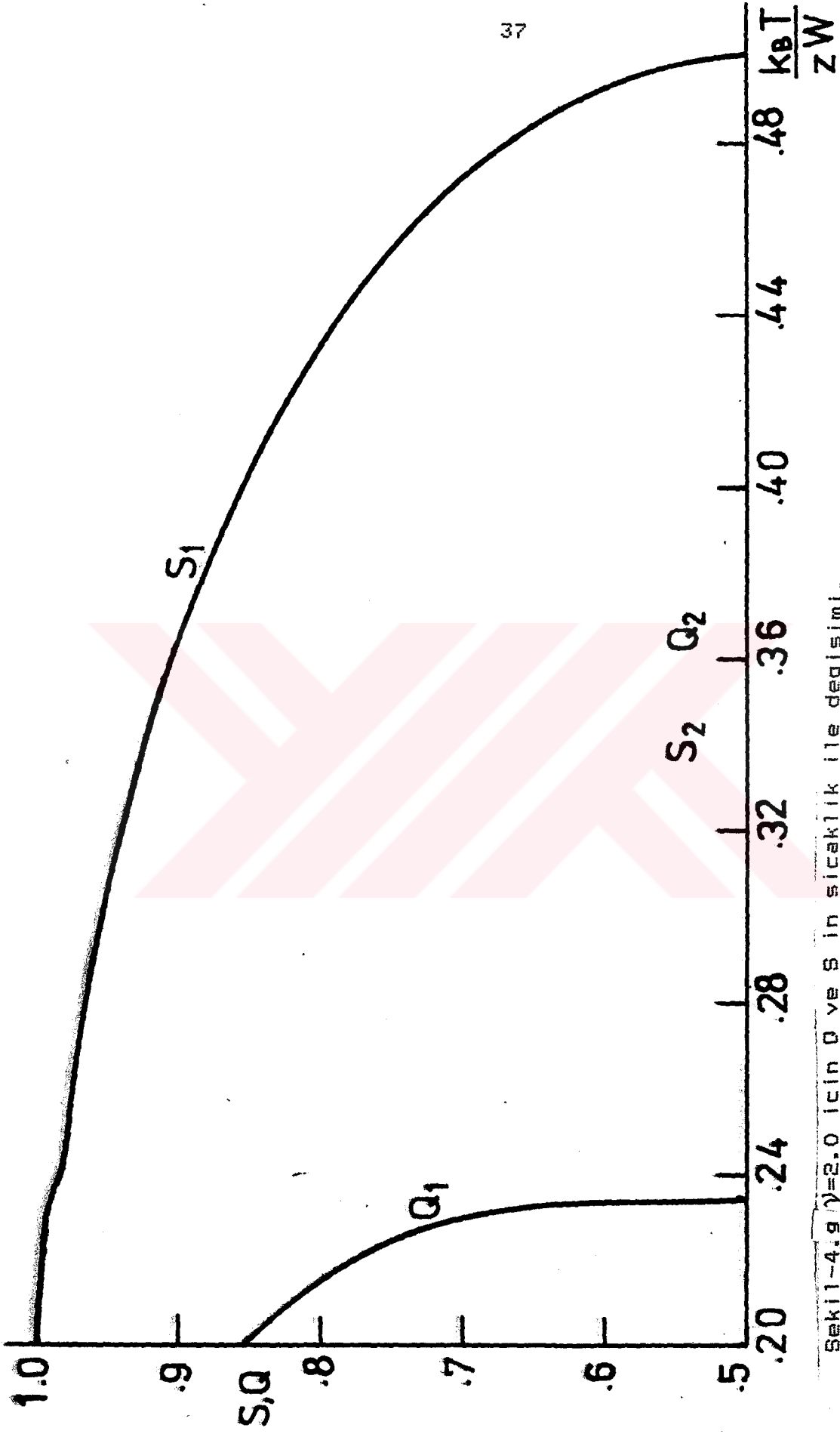
Şekil 1-4. $\nu=0.945$ için Q ve S in sıcaklık ile değişimi.



Şekil-4.e $\nu=1.0$ için Q ve S in sıcaklık ile değişimi.



Şekil-4.f $\nu=1.25$ için Q ve S in sıcaklık ile değişimi.



Şekil 4.9 $\nu=2.0$ için Q ve S in sıcaklık ile değişimi.

BÖLÜM V

V. SERBEST ENERJİ YÜZEYLERİ VE DİNAMİK DAVRANIŞ

V.1. Serbest Enerji Yüzeyleri

Bölüm IV 'de değişik çiftlenim oran sabiti , ν , değerleri için düzen parametrelerinin indirgenmiş sıcaklığa göre değişimi incelendi. S ve Q 'nun kararlı, yarı kararlı ve kararsız çözümleriyle beraber T_d ve T_y sıcaklıkları elde edilmiş ve şekillerle gösterilmişti. Kesim IV.2 'nin sonunda kısaca belirtildiği gibi, bu şekillerden sistemin özellikle erime noktası civarında kapsamlıca anlaşılması mümkün olamamaktadır. Bunun için erime noktası civarında sistemin davranışını daha iyi anlayabilmek için, önce serbest enerji yüzeyleri kontur haritaları şeklinde elde edilecek ve daha sonra da dinamik davranış incelenecektir.

Kontur haritaları şu şekilde elde edildi. Denklem (4.6) da serbest enerji, Q ve S uzun mesafe düzen parametreleri cinsinden ifade edilmişti. Q uzun mesafe düzen parametresi bir koordinat, ve S uzun mesafe düzen parametresi ikinci bir koordinat alınarak serbest enerji yüzeyleri iki boyutta çizilir.

Bazı ν ve $k_B T/zW$ değerleri için kontur haritaları çizdik. Bütün çizimlerde, kararlı çözümler içi boş yuvarlak, kararsız çözümler içi dolu yuvarlak ve yarı kararlı çözümler içi dolu kare ile gösterilmiştir.

Şekil-5.1.a 'da $\nu=2/3$ ve $k_B T/zW=0.1740341$ için kontur haritası çizildi. Üç çözümün de bulunduğu ve çözümlerin hangi Q ve S değerlerine tekabül ettiği görülmektedir. Üç çözümün birlikte bulunmasının sebebi, $k_B T/zW=0.1740341$ değerinin yüksek kararlılık limit sıcaklığı T_y ile düşük kararlılık limit sıcaklığı T_d arasında kalmasındandır. Şekil-5.1.b 'de $\nu=2/3$ ve $k_B T/zW=0.164993$ için çizilen kontur haritasında, sadece kararlı ve yarı kararlı durum vardır. Kararsız durum yoktur, dolayısıyla sistem daima kararlı durumda dinlenir.

Şekil-5.2 ile Şekil-5.3 daha özel bir durum arz etmektedir. Şekil-5.2 'de $S=0.659265$ ve Şekil-5.3 'de $S=0.861764$ kararsız çözüm olduğu halde, Q ile $S-Q$ düzleminde birleştiklerinde yarı kararlı çözüm şeklinde hareket etmektedirler. Zaten S lerin bu çözümleri kararlı çözümlere yakın bir çözüm olduğu Şekil-4.c ve Şekil-4.e 'den kolayca görülmektedir. $Q=1/2$ 'ler ise Şekil-4.c-e 'de belirtildiği gibi yarı kararlı durum çözümlü şeklinde davranmaktadır. Kararlı, yarı kararlı ve kararsız durumları gösteren çözümleri birleştiren çizgi serbest enerji yüzeylerinin vadilerini oluşturur. Kontur haritalarında iki türlü hareket vardır. Birisi serbest enerji yüzeyleri vadilerine doğru, diğeri vadiler boyunca, Q ve S verilmesi halinde hangi duruma gideceği belirlenebilir. Mesela Şekil-5.3 'de $Q=0.95$ ve $S=0.80$

başlangıç değeri alınırsa, sistem bu değerlerin belirttiği yerde durmaz ve daha düşük serbest enerji değerlerine akmaya başlar. Kararlı durum geldiğinde ki burası serbest enerjinin en düşük değerine sahiptir, sistem burada dinlenir. Bir başka örnekte, başlangıç noktası $Q=0.95$ ve $S=0.70$ alırsak, sistem daha düşük enerji değerlerine akarak, yarı kararlı durumda dinlenir. Yarı kararlı durumda dinlenen bu sisteme, dış bir etki olmaksızın kararsız veya kararlı durumlara geçmesi mümkün değildir. Bu örnekleri çoğalta biliriz. Her hangi bir başlangıç S ve Q değerinde, sistemin hangi durumda dinleneceği, başlangıç noktasından serbest enerji yüzeyleri vadilerine dikler inilerek bulunabilir.

U.2. Basit Dinamik Davranışın İncelenmesi

Moleküler kristallerin erimesinde kullandığımız Pople-Karasz modelinde sistemi denge durumunda düzen parametreleri Q ve S 'in $k_B T / zW$ ile değişimi, ve sistemin biraz daha kapsamlı davranışı serbest enerji yüzeyleri kontur haritaları şeklinde elde edilerek incelendi. Bu kısımda ise, özellikle erime noktası civarında sistemin davranışı hakkında daha da kapsamlı bilgi elde etmek için, sistemin erime noktası civarında basitçe dinamik davranışı verilecektir.

Bunun için Meijer ve Keskin'in [11] detail balance şartını uygulayarak elde ettikleri, lineer olmayan differansiyel denklem sistemi (oran denklemleri) kullanılacak. Bu denklemler,

$$\frac{dQ}{k_1 dt} = -Q \exp\left(\frac{1}{2} \beta \frac{\partial E}{\partial Q} - \beta \lambda_1\right) + (1-Q) \exp\left(\frac{1}{2} \beta \frac{\partial E}{\partial Q} - \beta \lambda_2\right)$$

$$\frac{dS}{k_2 dt} = -S \exp(1/2 \beta \frac{\partial E}{\partial S}) + (1-S) \exp(1/2 \beta \frac{\partial E}{\partial S}) \quad (5.1)$$

formundadır. Burada k_1 konum düzen parametresiyle ilgili, k_2 yönelim düzen parametresiyle ilgili oran sabitleridir. Sistemin iç enerjisi, (3.1) ve (3.4) denklemlerinden ;

$$E = N [z Q(1-Q) W + z' S(1-S) (1-2Q+2Q^2) W'] \quad (5.2)$$

şeklinde yazılır. Denklem (5.2) deki iç enerji ifadesinin düzen parametreleri Q ve S göre türevleri,

$$\frac{\partial E}{\partial Q} = - N [z W - 2 z' S(1-S)W'] (2Q-1) \quad (5.3)$$

$$\frac{\partial E}{\partial S} = - N z' W' (1-2Q+2Q^2) (2S-1)$$

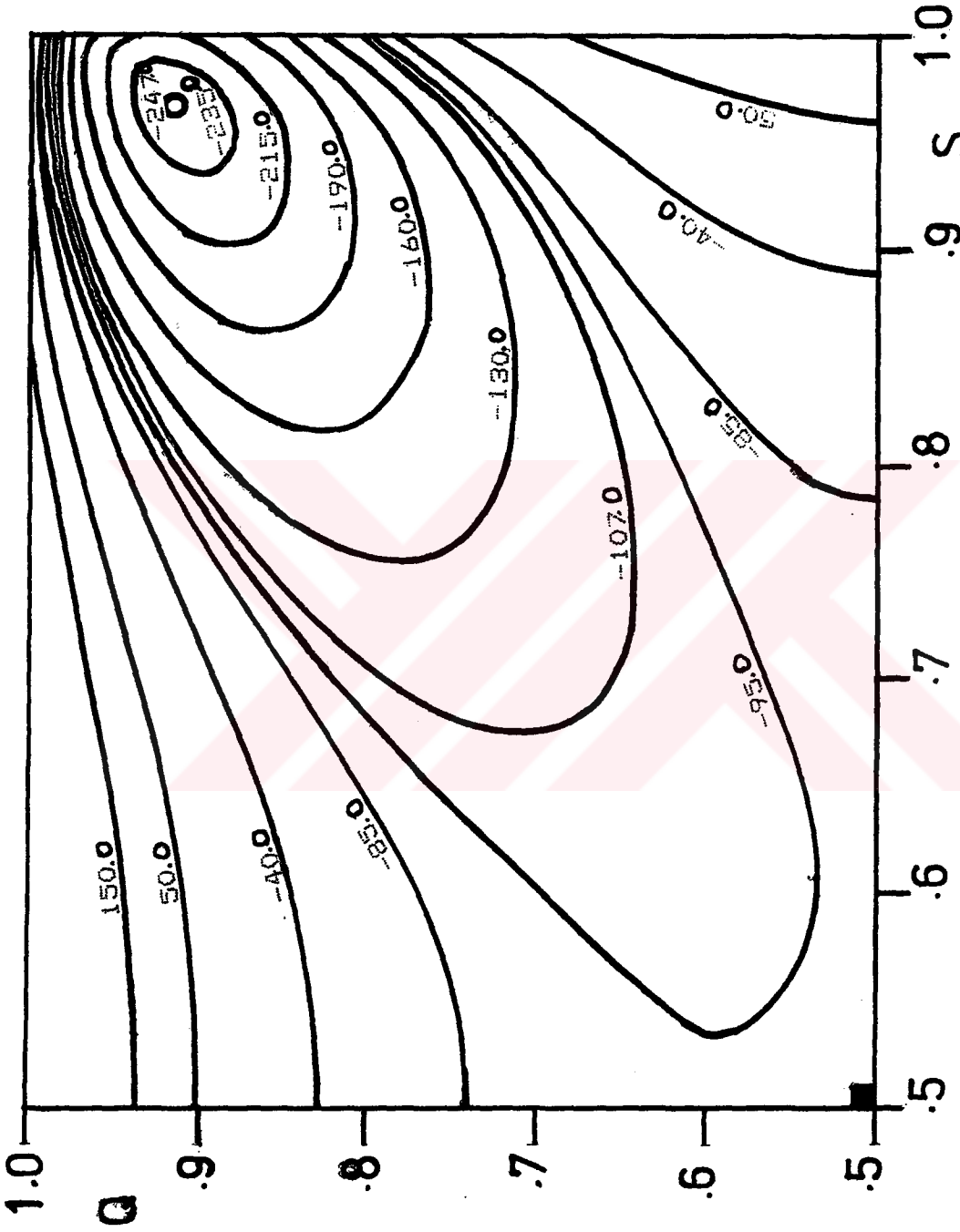
şeklinde dir. Denklem (4.5) den de

$$\exp(-\beta \lambda_1) = 1/Q \quad ; \quad \exp(-\beta \lambda_2) = 1/(1-Q) \quad (5.4)$$

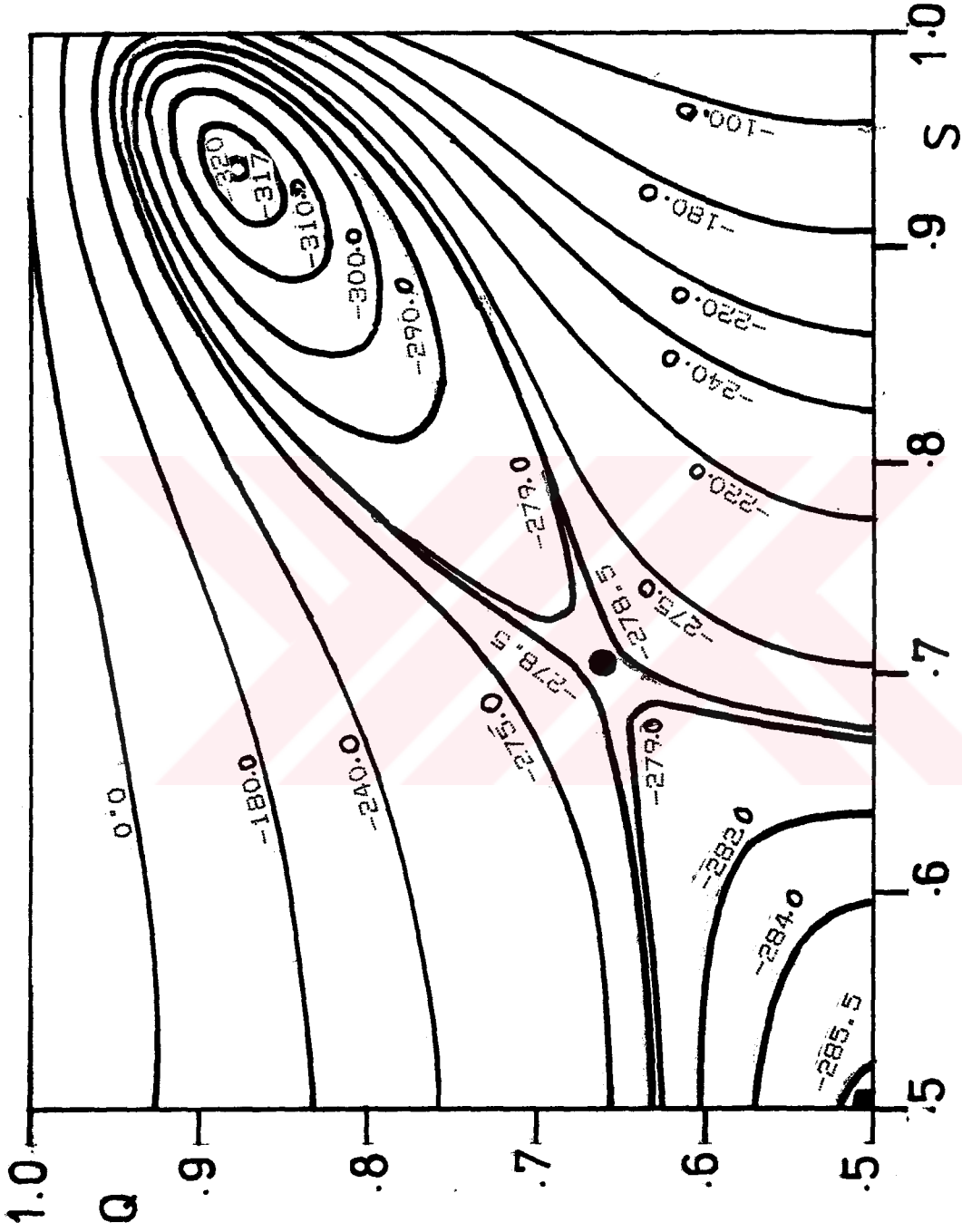
olduğu görülmüştür. Dinamik denklemlerin çözümü olan akış diyagramlarını çizmeye, S ve Q 'nun başlangıç değerlerine yakın değerleri alınıp ve sonra zaman ilerledikçe (verilen küçük adımlarla) S ve Q 'nun yeni değerleri hesaplandı. Hesaplanan bu değerlerden S ve Q düzleminde akış diyagramları çizildi. Bütün akış diyagramlarında, kararlı durumlar içi boş yuvarlak, kararlı durumlar içi dolu yuvarlak ve yarı kararlı durumlar içi dolu kare ile gösterilmiştir. Çiftlenim oran sabiti ν ve $k_B T / zW$ 'nin çeşitli değerleri için akış diyagramları çizdik.

Şekil-5.4.a 'da $\nu = 2/3$ ve $k_B T/zW = 0.164993$ için akış diyagramı çizildi. Sadece kararlı ve yarı kararlı durumların olduğu görülmektedir. Bu çözüm Şekil-1.b 'de $\nu = 2/3$ ve $k_B T/zW = 0.164993$ değerleri için çizilen kontur haritasıyla tam bir uyum içerisindedir. Şekildeki sürekli çizgiler $k_1 = 1.0$ ve $k_2 = 1.0$, ve kesikli çizgiler $k_1 = 1.0$ ve $k_2 = 10.0$ alınarak çizilmiştir. k oran sabitlerinin değişimi ile çözümlerin yerleri değişmez. Vadilere doğru ve vadiler boyunca olan hareket açıkça görülmektedir. Çoğu sistemlerde $k_2 > k_1$ olmaktadır.

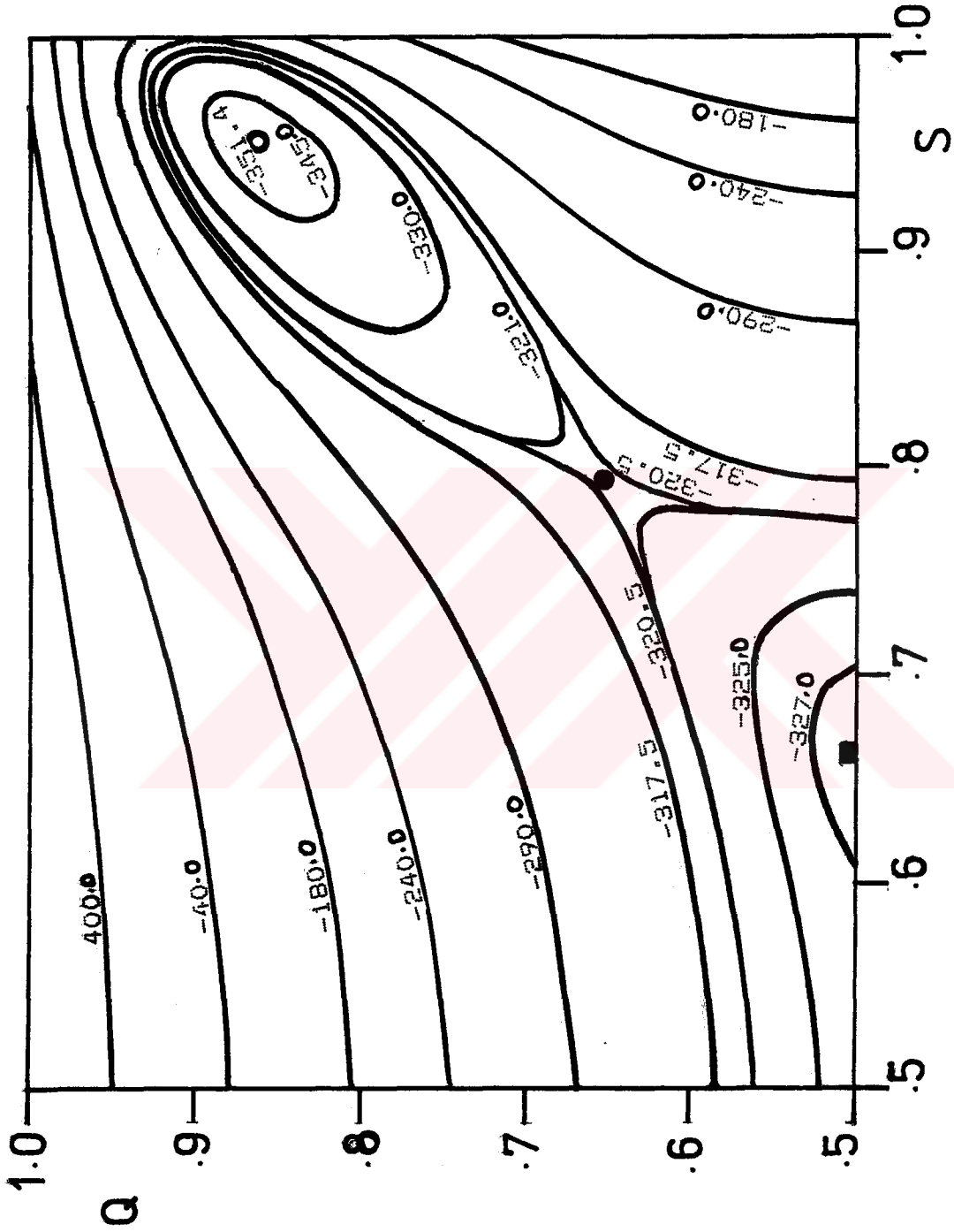
Şekil-5.4.b 'de $\nu = 2/3$ ve $k_B T/zW = 0.1769598$ için akış diyagramı çizildi. Üç çözümün de var olduğu görülmektedir. Şekil-5.5 'de $\nu = 1.0$ ve $k_B T/zW = 0.1976$ için akış diyagramı çizildi. Bu diyagramda da Üç çözüm, kararlı, kararsız ve yarı kararlı çözümler birlikte bulunmaktadır. Her iki şekilde de $k_B T/zW$ değeri, yüksek kararlılık limit sıcaklığı T_y ile düşük kararlılık limit sıcaklığı T_d arasında alınmıştır. Akış diyagramlarında belirli bir S ve Q değerlerinde sistemin hangi duruma gideceği daha açık bir şekilde görülmektedir. Yine Şekil-5.3 'den görüldüğü gibi $S=Q=1/2$ yarı kararlı çözüm değildir. Yarı kararlı çözüm $S=0.861764$ ve $Q=1/2$ dir. Böylece sistemin davranışını daha iyi anlamak için ya serbest enerji yüzeyleri kontur haritası elde edilmesi veya dinamik davranışın incelenmesinin gerekli olduğu kolayca anlaşıl-maktadır.



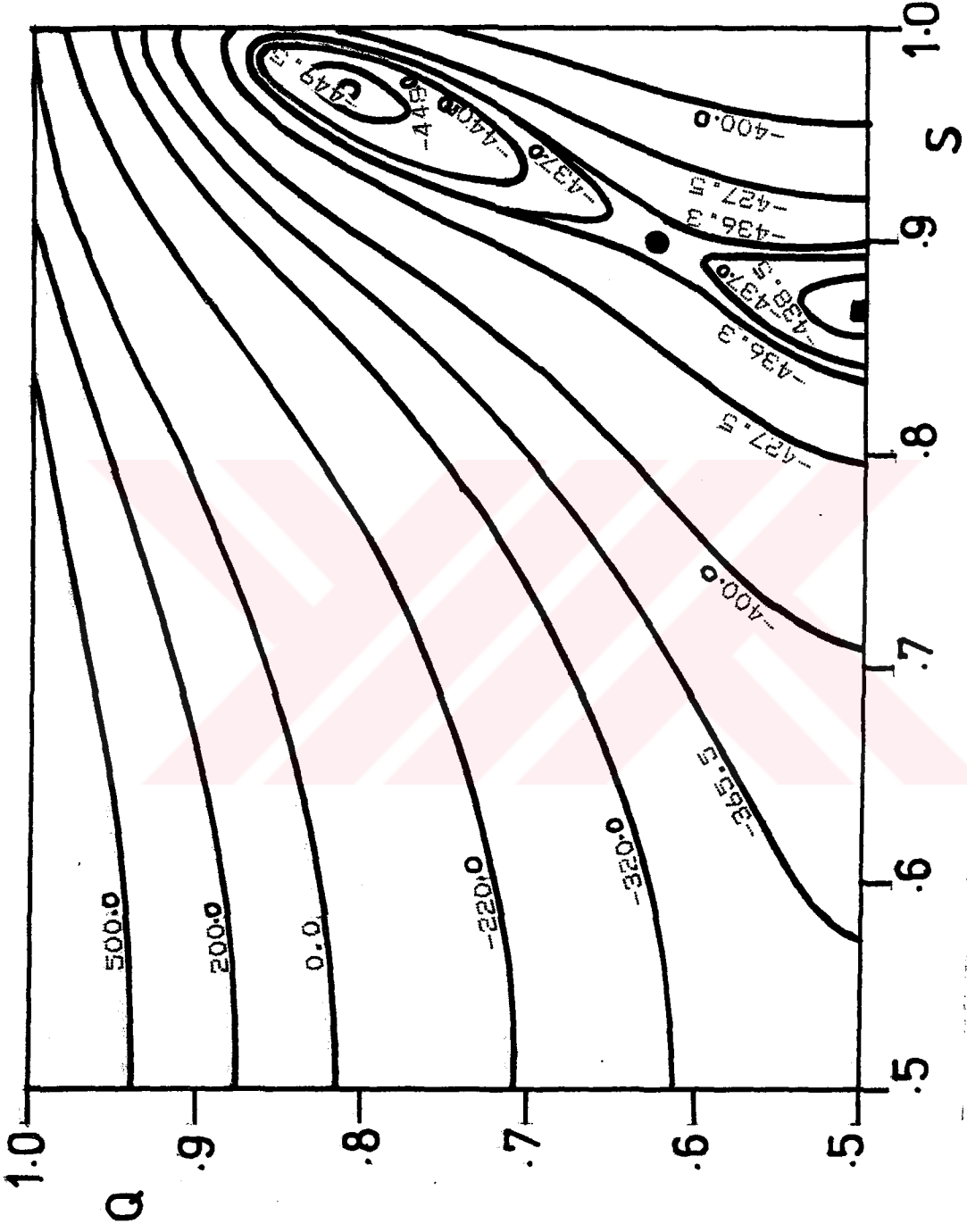
Şekil-5.1a Serbest enerji yüzeyleri kontur haritası. İçi boş yuvarlak kararlı; içi dolu kare Yarı kararlı duruma göstermektedir. $\nu=2/3$ $k_B T/zM=0.164993$ ve $N=10000$



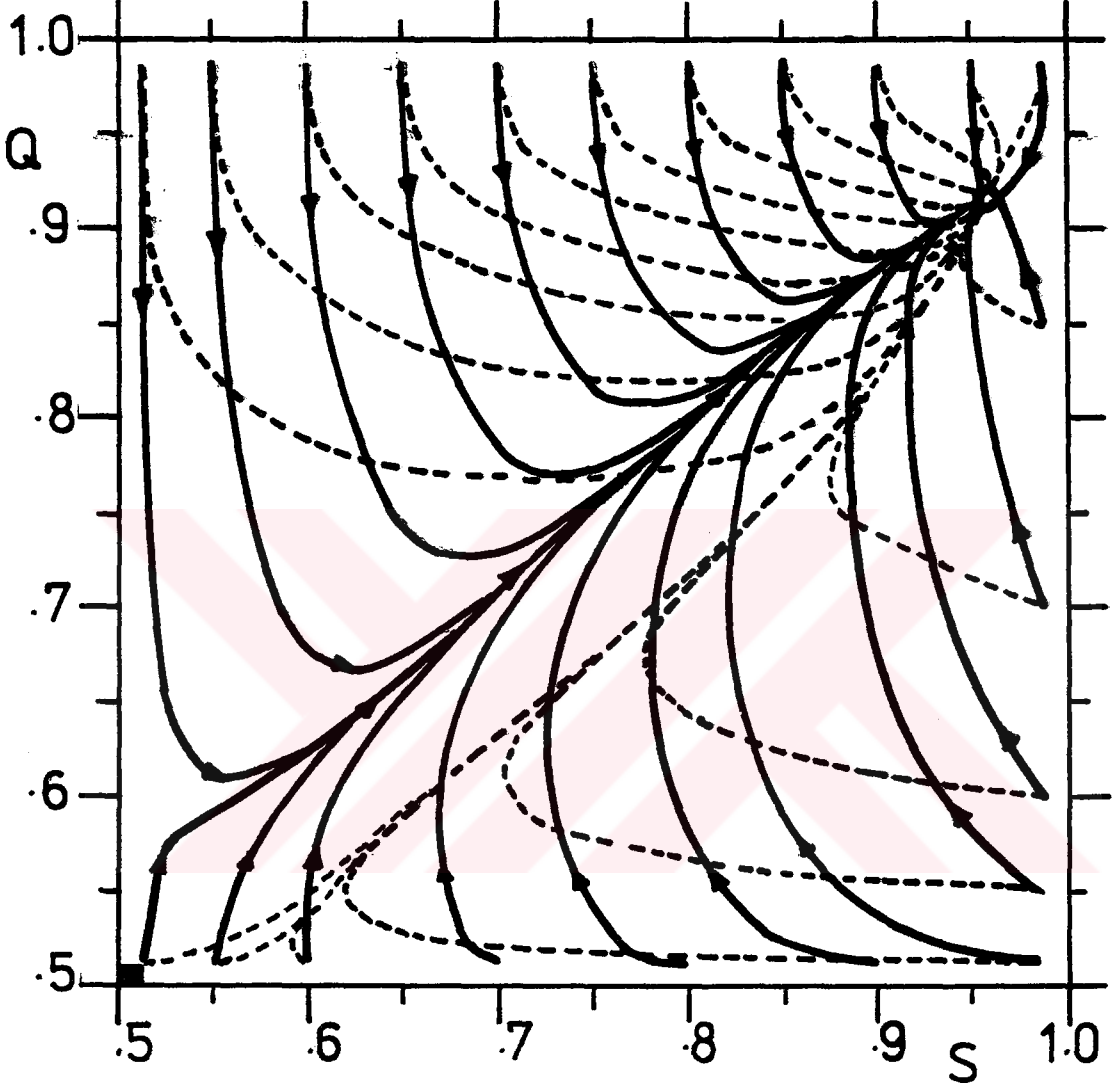
Şekil-5.1b $\nu=2/3$, $k_0T/zW=0.174241$ ve $N=10000$ için serbest enerjii yüzeyleri kontur haritası. İçi boş yuvarlak kararlı, içi dolu yuvarlak kararsız, içi dolu kare yarı kararlı durumu göstermektedir.



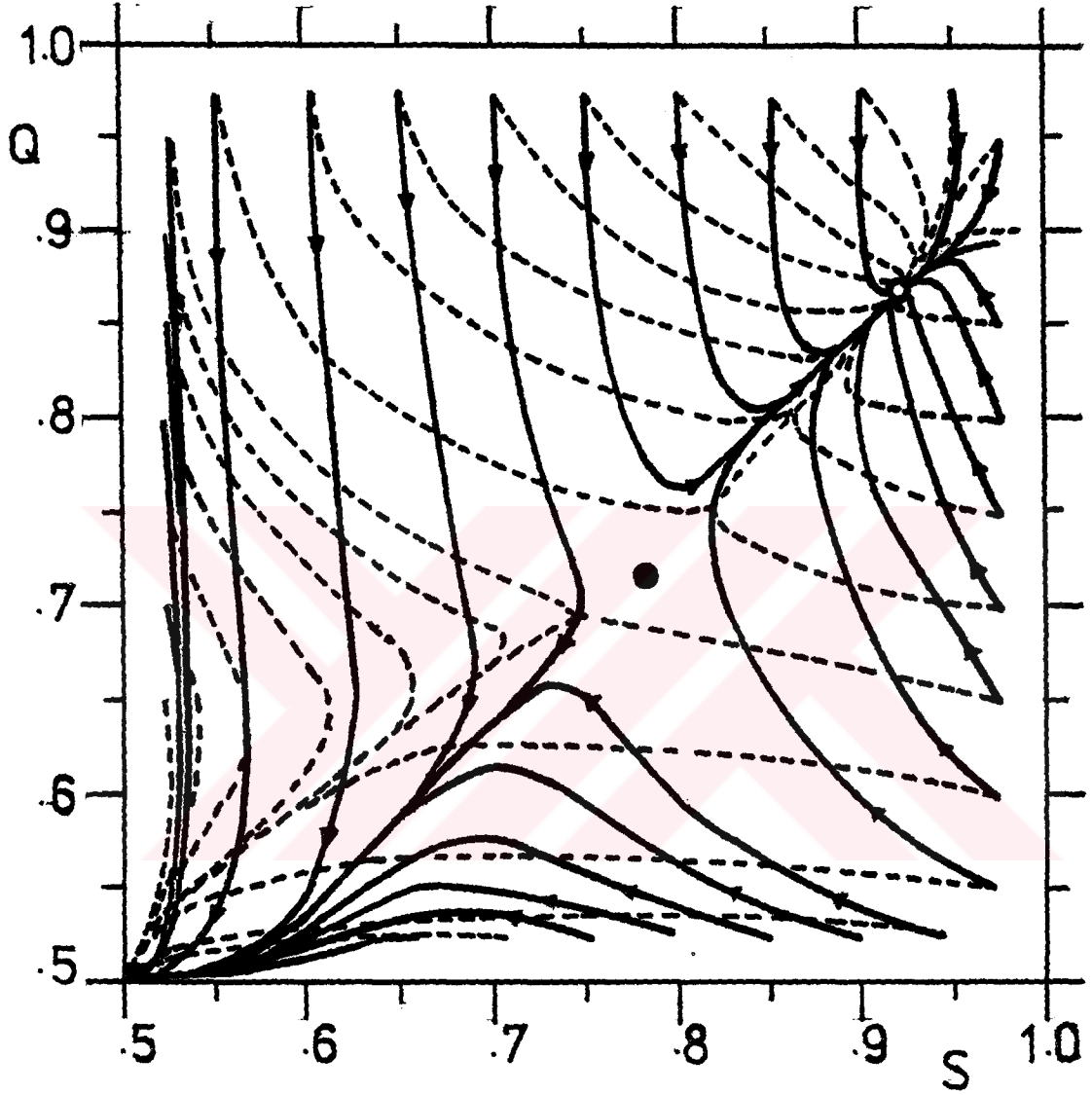
Şekil-5.2 $\nu=0.75$ $k_B T/zW=0.180977$ ve $N=10000$ için serbest enerji yüzeyleri kontur haritası.



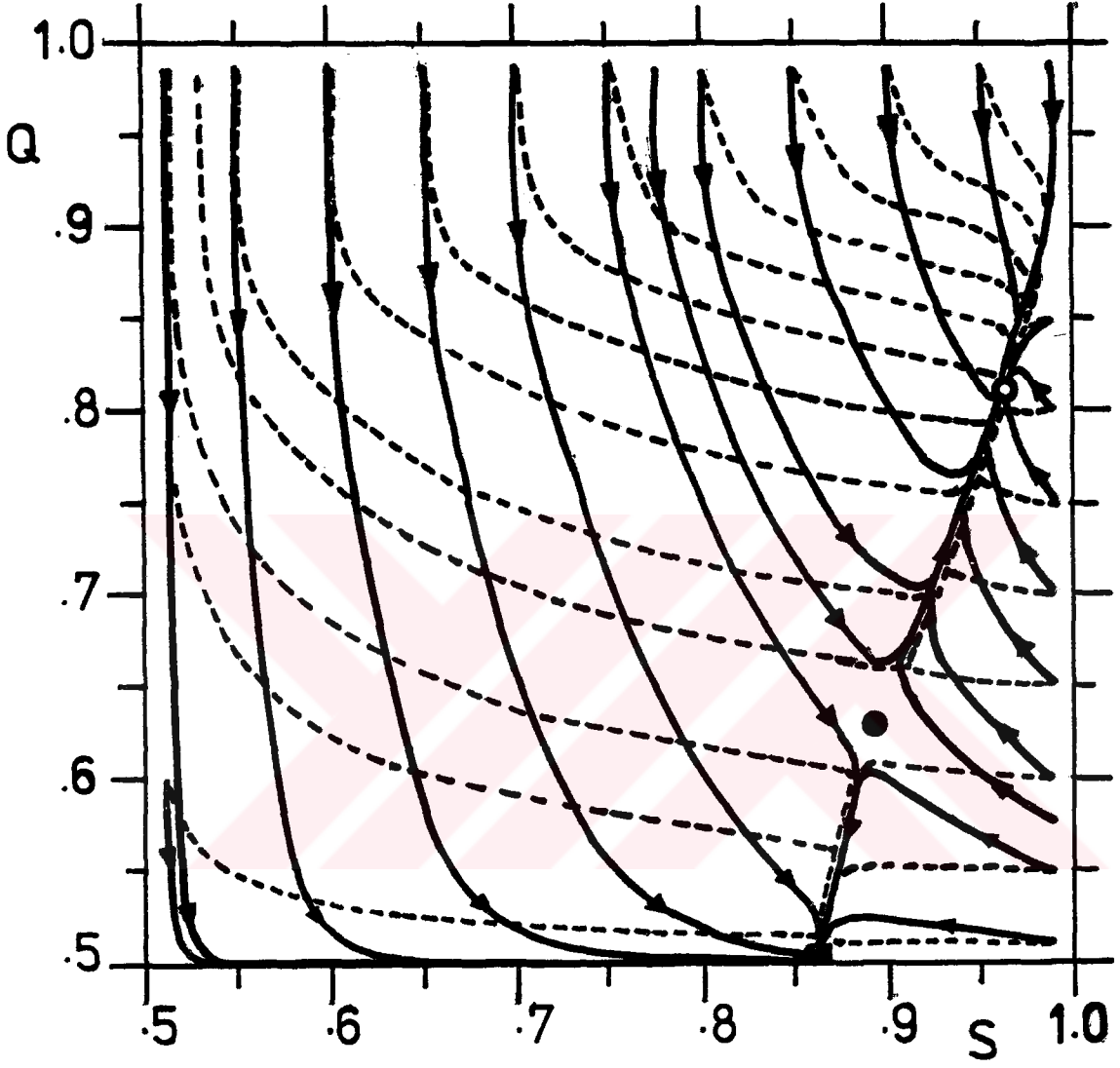
Şekil-5.3 $\nu=1.0$ $k_B T/zW=0.197683$ ve $N=10000$ için serbest enerji yüzeyleri kontur haritası.



Sekil-5.4a Akış diyagramı. İçi boş yuvarlak ile gösterilen kararlı, içi dolu kare ile gösterilen yarı kararlı durumdur. Sürekli çizgiler $k_1=1.0$ $k_2=1.0$, kesikli çizgiler $k_1=1.0$ $k_2=10.0$ durumunu göstermektedir. (k_1 ve k_2 oran sabitleridir) $\gamma=2/3$ ve $k_8 T/zW=0.164993$



Şekil-5.4b $\nu=2/3$ ve $k_0 T/\varepsilon W=0.1769598$ için akış diyagramı. İçi boş yuvarlak kararlı, içi dolu yuvarlak kararsız, içi dolu kare yarı kararlı durumu göstermektedir.



Şekil-5.5 $\nu=1.0$ ve $k_B T/zW=0.1976$ için akış diyagramı. Her üç çözüme bulunmaktadır.

BÖLÜM VI

VI. SONUÇ VE TARTIŞMA

Moleküler kristallerin erimesi , Lennard-Jones ve Devonshire modelinin geliştirilmiş şekli olan Pople ve Karasz modeliyle incelendi. Modelin denge durumu incelenirken en düşük dereceli kümesel değişim metodu kullanıldı. Q konum ve S yönelim düzen parametrelerinin davranışı, farklı çiftlenim oran sabitleri için, ν , indirgenmiş sıcaklık $k_B T / zW$ 'nin fonksiyonu olarak verildi. Düzen parametrelerinin kararlı ve yarı kararlı çözümleri yanında, kararsız çözümler de elde edildi. Kararsız çözümler sistemin yarı kararlı durumda *danms* olayını teorik olarak açıklamada önemli rol oynar.

Şekil-4.a,.....g 'de çizilen grafikleri ν çiftlenim oran sabitine göre şu şekilde sınıflandırabiliriz. Küçük ν 'ler için Q ve S, $k_B T / zW$ 'nin büyümesiyle sürekli olarak azalarak (önce S sonra Q) 1/2 ye gitmektedir (Şekil-4.a). ν 'nin daha büyük değerleri

için, S ve Q sıcaklık arttıkça sürekli bir şekilde $1/2$ ye gitmektedir, ve belli bir S ve Q değerinde birden $1/2$ ye atlamaktadır (Şekil-4.b). Daha büyük ν değeri için, S ve Q sıcaklığın artmasıyla azalırken, Q birden $1/2$ ye atlar S belli bir değerdedir, ve daha sonra S sürekli bir şekilde $1/2$ ye değerine gider (Şekil-4.d). Daha da büyük değerleri için S ve Q , $k_B T/zW$ 'nin artmasıyla sürekli bir şekilde (önce Q sonra S) $1/2$ ye gitmektedir (Şekil-4.g).

Şekil4.a,...,g 'de, yeteri kadar yüksek $k_B T/zW$ değerlerinde tek çözüm ($S=Q=1/2$) bulunmaktadır. Bu çözüm kararlı çözümdür. Bu durumda sistem yönelim ve konumda tamamen düzensizdir, ve izotropik sıvıya tekabül etmektedir. Daha düşük sıcaklıklarda çoğu zaman iki çözüm bulunmaktadır. Bunlardan birisi kararlı diğeri yarı kararlı çözümdür. Kararlı çözüm yarı kararlı çözümden daha düşük enerjiye sahip olduğundan, sistem yarı kararlı durumda kalmayacak, ve kararlı duruma doğru akarak burada dinlenecektir.

Bazı ν değerlerinde ($0.298 \lesssim \nu \lesssim 0.975$) Q ve S , birisi yada ikisi birden belli bir $k_B T/zW$ değerinde $1/2$ değerine atlamaktadır ki bu sıcaklık değerine, T_y yüksek kararlılık limit sıcaklığı diyoruz. T_y ile T_d düşük kararlılık limit sıcaklığı arasında, kararlı ve yarı kararlı çözümler yanında bir de kararsız çözümler olduğu görülmektedir. Kararsız çözümler eşer noktasını oluşturmaktadır. Sistem ya kararlı yada yarı kararlı durumda dinlenir. Sistem yarı kararlı (yani başka bir kararlı durum) durumda dinlenmesi, aşırı soğutma teknikleri ile camı maddelerin elde

edilmesinde görülmektedir. Sistem yarı kararlı durumda dinlenmiş ise, bir dış etki olmaksızın kararsız veya kararlı durumlara geçmesi mümkün değildir. Amorf katıların sonsuz bir ömrü olması, buna bir örnektir.

ν çiftlenim oran sabitinin hangi değerlerinin plastik kristallere ve hangi değerlerinin sıvı kristallere tekabül ettiğini belirleyelim. Pople-Karasz [5] modelinde, $\nu \leq 0,325$ değerlerinde iki dönüşüm olmaktadır. Belli bir sıcaklığa kadar sadece katı-katı değişimi, ve takip eden sıcaklıklarda katı sıvı değişimi yani erime meydana gelmektedir. Katı-katı değişiminde yönelim düzeni kaybolur, fakat konum düzeni mevcuttur. Dolayısıyla plastik kristal ara faz $\nu \leq 0,325$ değerlerinde meydana gelmektedir. Katı-sıvı değişiminde yani erimede konum düzenide yok olur ki madde izotropik sıvı olmuştur. $\nu \geq 0,325$ için tek değişme olur, katı-sıvı değişimidir. ν 'nin bu değerlerinde konum ve yönelim düzeni birlikte kaybolur.

Bu model ile sıvı kristal ara fazı oluşturan ν değerlerini gösteremeyiz. Kaynak [8] de PopleKarasz modelini modife ederek sıvı kristal ara fazların $\nu \geq 0,975$ değerlerinde meydana geldiğini gösterdiler.

Sistemin kararlı, kararsız ve yarı kararlı durumların hangisinde yada hangilerinde olduğunu daha iyi belirlemek için iki farklı metod kullandık. Birisi serbest enerji yüzeyleri kontur haritaları, diğeri de basit dengesiz davranışın incelenmesinde kullanılan akış diyagramlarıdır.

Şelik-4.b 'de S ve Q 'nun $\nu = 2/3$ olması halinde $k_B T / zW$ ye

bağılı olarak değişimi görülmektedir. $k_B T/zW=0.164993$ için iki çözüm var olduğu Şekil-5.1.a 'da çizilen kontur haritası ve Şekil-5.4.a 'da çizilen akış diyagramında görülmektedir. Burada kararsız durum yoktur, ve sistem dima daha düşük enerjiye sahip kararlı durumda dinlenir. Bütün kontur haritalarında ve akış diyagramlarında, kararlı durum içi boş yuvarlak, kararsız durum içi dolu yuvarlak, ve yarı kararlı durum içi dolu kare ile gösterilmiştir.

$\nu = 2/3$ ve $k_B T/zW=0.174341$ için üç çözümünde var olduğu, Şekil-5.1.b kontur haritası ve Şekil-5.4.b akış diyagramında görülmektedir. Burada kararlı ve yarı kararlı çözümlerin yanında kararsız çözüm de bulunmaktadır. Yine $\nu = 0.75$ ve $k_B T/zW=0.180977$ için kontur haritası çizildi. Alınan $k_B T/zW$ değeri, yüksek kararlılık limit sıcaklığı T_y ile düşük kararlılık limit sıcaklığı T_d arasında kaldığı için her üç çözümünde bulunduğu görülmektedir.

Şekil-5.2 ile Şekil-5.3 daha özel bir durum arz etmektedirler. Şekil-5.2 'de $S=0.659265$ ve Şekil-5.3 'de $S=0.861764$ kararsız çözüm olduğu halde, Q ile $S=Q$ düzleminde birleştiklerinde yarı kararlı durum çözümü gibi hareket etmektedirler. Zaten S 'lerin bu çözümleri kararlı çözümlere yakın bir çözüm olduğu Şekil-4.c ve Şekil-4.e 'den kolayca görülmektedir. $Q=1/2$ 'ler ise Şekil-4.c-e 'de belirtildiği gibi yarı kararlı durum çözümü şeklinde davranmaktadır. $\nu = 1.0$ ve $k_B T/zW=0.1976$ alınarak kontur haritası (Şekil-5.3), ve akış diyagramı (Şekil-5.5) çizildi. Yine üç çözümün de birlikte bulunduğu görülmektedir.

Aynı γ ve $k_B T / zW$ değerleri için çizilen kontur haritası ve akış diyagramındaki çözümler mukayese edilirse, çözümlerin aynı S ve Q değerlerine tekabül ettiği görülür. Yani her iki metodla elde edilen çözümler tam bir uyum içerisinde, ve önemli benzerlikler görülmektedir.

a) Kararlı ve yarı kararlı durmların birbirine tam karşılık gelmesi ve aynı zamanda serbest enerji yüzeyleri vadilerinde de tam uygunluk olması.

b) Sistemin iki şekilde, vadi boyunca ve vadiye doğru hareketi her iki metodla açıkça görülmektedir.

Bir sistemin davranışını akış diyagramları ile değil de serbest enerji yüzeyleri kontur haritalarıyla incelenmesinin avantaj ve dezavantajları aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

i) Avantajları

1) Denęersiz istatistik fiziğin uygun bir metodunu kullanmaksızın, sistemin davranış gösterilip incelenebilmektedir.

2) Detaylı analitik ve nümerik hesaplar yapılmaksızın, sistemin davranış hakkında yeterli bilgi sahibi olunabilmektedir.

ii) Dezavantajları

Sistemin tam bir davranışını verememektedir. Örneğin bu metodla moleküllerin dönüş ve öteleme hareketleriyle ilgili olan oran sabitleri tanımlanamamaktadır. Halbuki çoğu sistemlerde dönüş için alınan oran sabiti, öteleme için alınan oran sabitinden daha büyük olmaktadır. Bu metodla oran sabitleri tanımlanmadığından eşit şekilde muamele görmektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. P. H. E. Meijer, "General Considerations on Liquid at Normal and Supercooled Temperatures With Special Attention to Water ", French-Italian Meeting on Associated Liquids, Pisa, Italy Marc 30, April 1, (1982)
- [2]. A. R. Ubbelohde, "Melting of Crystal Structure", Clarendon Press, Oxford, (1965)
- [3]. J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire, " Critical and Co-operative Phenomena III. A Theory of Melting and the Structure of Liquids", Proc. Roy. Soc. A 169, 317-336, (1939)
- [4]. J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire, " Critical and Co-operative Phenomena IV. A Theory of Disorder in Solids and Liquids and the Process of Melting", Proc. Roy. Soc. A 170, 446-486, (1939)
- [5]. J. A. Pople, F. E. Karasz, "A Theory of Fusion of Molecular Crystals I. The Effects of Hindered Rotation", J. Phys. Chem. and Solids, vol 18

- 28-39, (1961)
- [6]. F.E. Karasz, J. A. Pople, *J. Phys. Chem. and Solids*, 20, 294, (1961)
- [7]. S. Chandrasekhar, R. Shashidhar, N. Tara, "Theory of Melting of Molecular Crystals : the Liquid Crystalline Phase", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 10, 337-358, (1970)
- [8]. S. Chandrasekhar, R. Shashidhar, N. Tara, "Theory of Melting of Molecular Crystals II : Solid-Solid Melting Transitions", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 12, 245-250, (1971)
- [9]. K. Huang, "Statistical Mechanics", First Edition, John Wiley and Sons. Inc. New York, 1963, Chapter 16
- [10]. S. Chandrasekhar, R. Shashidhar, "Theory of Melting of Molecular Crystals III : The Effect of Short Range Orientational Order on Liquid Crystalline Transitions", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 16, 21-32, (1972)
- [11]. H. A. Bethe, "Statistical Theory of Super Lattices", *Proc. Roy. Soc. London, A* 150, 552, (1935)
- [12]. L. M. Amzel, L. N. Becka, "A Model for the Evaluation of Thermodynamic Properties for the Solid-Solid and Melting Transition of Molecular Crystals", *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 521-538, (1969)
- [13]. P. H. E. Meijer, M. Keskin, "The Dynamic Behaviour of the Pople and Karasz Model", *J. Phys. Chem. Solids*, 45, 521-538, (1984)
- [14.a]. M. Ari, "Kümesel Değişim Metodu ile Spin-1 Ising Sisteminin

Kararlı, Yarı Kararlı ve Kararsız Çözümleri",
Erciyes Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsüne
Yüksek Lisans Tezi Olarak Sunulmuştur,(1988)

[14.b]. H. Sisman, "Kooperatif Olayların Kümesel Değişim Metodu
ile Çözümü", E. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsüne
Yüksek Lisans Tezi Olarak Sunulmuştur,(1985)

[15]. R. Kikuchi, "The Cluster-Variation Method" , Journal De
Physique, 7, 307-313, (1977)

[16]. R. Kikuchi,"The Path Probability Method", Supplement of the
Progress Theoretical Physics, 135, 1-64,(1968)

[17]. M. Kurata, R. Kikuchi, T. Wazeri, " A Theory Cooperative
Phenomena III. Detailed Discussion of the
Cluster variation Method", The Journal of
Chemical Physics, 213, 434-448, (1953)

[18]. R Kikuchi, S. G. Brush, " Improvement of the Cluster
Variation Method", The Journal of Chemical
Physics, 47, 195-203, (1967)

[19]. M. Keskin, P. H. E. Meijer, "A Model for Quenching Via
Hidden Variables : Non-Equilibrium Behaviour
of a System With to Long Range Order
Parameters", J. Chem.Phys., 122 A, 1-12,(1983)

[20]. M. Keskin, P. H. E. Meijer, "Dynamics of a Spin-1 Model With
the Pair Correlation" , J. Chem. Phys. 12,
7324-7333

[21]. M. Keskin, M. Arı, P. H. E. Meijer, " Kūmesel deęişim
metoduyla Spin-1 Ising Modelinin Dengeli
davranışı", Physica da yayınlanmak üzere,(1988)

[22]. M. Keskin, P. H. E. Meijer, "Path Probability Metoduyla

Spin-1 Ising Modelinin Dengesiz Davranışı",
T. Fizik Dernegi IX. Ulusal Fizik Kongresine
Sunulan Bildiri, Bursa, 1987

[23]. D. Trunbull, "Rapid Solidification Thecnology", Edited by R.
L. Ahsbrook (American Society for Metals,
Metals Park, Ohio, 1983)

[24]. H. Jones, "Rapid Solidification of Metal and Alloys", (The
Institution of Metalurgists, London, 1982)

[25]. F. E. Luborsky, ed., "Amorphous Metallic Alloys" ,
(Butterwortgs, London, 1963)

[26]. R. L. Ashbrook, ed., " Rapid Solidification Technology" ,
(American Society for Metals, Metal Park,
Ohio, 1983)

[27]. G. Parisi, "Statistical Field Theory", Addison-Wesley Pup.
Comp. New York, 1988, Chapter(Bolum) 3

[28]. George W. Smith, "Plastic Crystals, Liquid Crystals and
the Melting Phenomenon. The Importance of
Order" , Advanded in Liquid Crystals, 1,
187-267, (1975)

[29]. E. Gündüz, "Sıvı Kristallerin Ultrasonik Yöntemlerle İnce-
lenmesi", Çağdaş Fizik Bilim ve Mesleki Dergi,
14, 36-42, (1982)

[30]. S. Chandrasekhar,"Liquid Crystals", Cambridge Un. Press,
Cambridge, 1980, Chepter(Bolum) 1 ve 2

[31]. H. N. U. Temperley,D. H. Trevena,"Liquid and Their Properties.
A Molecular and Macroscopic Treatise With
Applications", John. Wiley. Sons., 1978, Chapter
(Bolum) 3

Ek-3. Akış Diyagramları Programı

```

C      THIS PROGRAM CALCULATE THE EQUILIBRIUM VALUES OF Q&S,Q IS
C      THE POSITIONAL ORDER S IS THE ORIENTATIONAL ORDER PARAMETERS.
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      CHARACTER*5 ZZ
      PRINT*, 'KUTUK ADI (XXXXX) GIR: '
      READ(5,99)ZZ
99     FORMAT(A5)
      OPEN(2,FILE=ZZ)
      PRINT*, 'P YI GIR (X.XXXXX) : '
      READ(5,11)P
      FORMAT(F7.5)
      PRINT*, 'TETA NIN STEPINI GIR : '
      READ(5,33)STEP
33     FORMAT(F6.4)
      PRINT*, 'ANU YU GIR (XX.XXXXXX) : '
      READ(5,22)ANU
22     FORMAT(F9.6)
      OPEN(1,FILE='SENER')
      WRITE(2,21)ANU
      PRINT*, 'DONGU SAYISINI GIR (I3): '
      READ(5,12)N
12     FORMAT(I3)
21     FORMAT(4X, 'ANU=', F9.6/, 4X, 'TEMP', 8X, 'S', 9X, 'N', 19X, 'TEMP'
*      , 7X, 'SM', 8X, 'NM' /, 32(' '), 10X, 30(' '))
      TETA=0.00001
      DO 111 I=1, N
10     FORMAT(F5.2)
      P=1.5
      C=EXP(TETA)
      RC=1.0/C
      HT=(C-RC)/(C+RC)
      S=0.5*(1.0+HT)
      A=4.0*TETA/(ANU*HT)
      B=0.5-0.25*ANU*(1.0-HT*HT)

C      INITIAL VALUE FOR NR METHOD.
C
C      ITER=0.0
20     ITER=ITER+1
      D=EXP(2.0*P)
      RD=1.0/D
      CD=D+RD
      FP=(2.0*P)-0.5*B*A*(D-RD)/CD
      FD=2.0-4.0*B*A/(CD*CD)
      DN=FP/FD
      P=P-DN
C      PRINT*, FP, FD, DN, P
      IF(ITER.GT.2000) GO TO 30
      IF(ABS(DN).GT.1.0E-6) GO TO 20
      E=EXP(P)
      RE=1.0/E

```

```
HE=(E-RE)/(E+RE)
ALFA=A/(1.0+HE*HE)
TEMP=1.0/ALFA
AN=0.5*(1.0+HE)
SM=2.0*S-1.0
ANM=2.0*AN-1.0
C PRINT*,S,AN,TEMP,ALFA,TETA,P
30 WRITE(2,60)TEMP,S,AN,TEMP,SM,ANM
60 FORMAT(3F10.6,7X,'!',4X,3F10.6)
TETA=TETA+STEP
111 CONTINUE
STOP
```

END



Ek-2. Serbest Enerji Yüzeyleri Kontur Haritalarını Veren Program

```

C      BU PROGRAM ALFA=2.0 VE T=1.25 ICIN CONTUR HARITASINI CIZER.
C      STABLE, METASTABLE VE UNSTABLE NOKTALARINI BULUR.
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      DIMENSION E(450),SS(450)
      CHARACTER*1 Y(150)
      CHARACTER*4 AA
      PRINT*,'LUTFEN CIKTI NIN ADINI GIRINIZ (A4):'
      READ(5,22)AA
22     FORMAT(A4)
      OPEN(2,FILE=AA)
      ALFA=5.525564
      ANU=0.75
      Q=1.00631
      WRITE(2,111)ALFA,ANU
111    FORMAT(' ALFA=',F9.7,2X,'ANU=',F9.6)
      WRITE(2,444)
444    FORMAT(2X,'Q',2X,127('-',))
      DO 60 I=1,79
      Q=Q-0.00632
      S=0.49604
      JJ=0
      DO 65 M=1,126
      JJ=JJ+1
      S=S+0.00396
      A=1.0-Q
      B=1.0-S
      C=2.0*Q
      PRINT*,Q,S,A,B
      F=((C*DLOG(Q)+2.0*A*DLOG(A)+S*DLOG(S)+B*DLOG(B)+ALFA*Q*A+ALFA*A*
      E(JJ)=F*(-100000)
      SS(JJ)=Q
      IF(E(JJ).EQ.0.0)THEN
      Y(JJ)='V'
      ELSE
      IF(E(JJ).GT.-4000.AND.E(JJ).LE.-2000)THEN
      Y(JJ)='&'
      ELSE
      IF(E(JJ).GT.-2000.AND.E(JJ).LE.-500)THEN
      Y(JJ)='='
      ELSE
      IF(E(JJ).GT.-500.AND.E(JJ).LE.400)THEN
      Y(JJ)='/'
      ELSE
      IF(E(JJ).GT.3150.AND.E(JJ).LE.3175)THEN
      Y(JJ)='P'
      ELSE
      IF(E(JJ).GT.400.AND.E(JJ).LE.1150)THEN
      Y(JJ)='#'
      ELSE
      IF(E(JJ).GT.3205.AND.E(JJ).LE.3210)THEN
      Y(JJ)='M'
      ELSE

```

```

IF (E(JJ).GT.3275. AND. E(JJ).LE.3300) THEN
Y(JJ)='^'
ELSE
IF (E(JJ).GT.1150. AND. E(JJ).LE.1800) THEN
Y(JJ)='+'
ELSE
IF (E(JJ).GT.3300. AND. E(JJ).LE.3350) THEN
Y(JJ)='-'
ELSE
IF (E(JJ).GT.3210. AND. E(JJ).LE.3250) THEN
Y(JJ)='K'

ELSE
IF (E(JJ).GT.3255. AND. E(JJ).LE.3257) THEN
Y(JJ)='F'
ELSE
IF (E(JJ).GT.1800. AND. E(JJ).LE.2400) THEN
Y(JJ)='C'
ELSE
IF (E(JJ).GT.2400. AND. E(JJ).LE.2700) THEN
Y(JJ)='S'
ELSE
IF (E(JJ).GT.2700. AND. E(JJ).LE.2900) THEN
Y(JJ)='T'
ELSE
IF (E(JJ).GT.2900. AND. E(JJ).LE.3100) THEN
Y(JJ)='W'
ELSE
IF (E(JJ).GT.3100. AND. E(JJ).LE.3150) THEN
Y(JJ)='Z'
ELSE
IF (E(JJ).GT.3250. AND. E(JJ).LE.3255) THEN
Y(JJ)='O'
ELSE
IF (E(JJ).GT.3257.8. AND. E(JJ).LE.3270) THEN
Y(JJ)='B'
ELSE
IF (E(JJ).GT.3270. AND. E(JJ).LE.3274.7) THEN
Y(JJ)=':'
ELSE
IF (E(JJ).GT.3274.7. AND. E(JJ).LE.3275) THEN
Y(JJ)='A'
ELSE
IF (E(JJ).GT.3350. AND. E(JJ).LE.3450) THEN
Y(JJ)='-'
ELSE
IF (E(JJ).GT.3450. AND. E(JJ).LE.3514) THEN
Y(JJ)='.'
ELSE
IF (E(JJ).GT.3514. AND. E(JJ).LE.3515) THEN
Y(JJ)='*'
ELSE
IF (E(JJ).GT.3257. AND. E(JJ).LE.3257.8) THEN
Y(JJ)='~'

```


Ek-1. Öz Bağlılık Denklem Sisteminin Çözüm Programı

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION HH(9999),FF(9999)
DIMENSION V(2),F(2)
INTEGER II,L
REAL K1,K2
PRINT*,' S YI GIRINIZ:'
READ(5,*)V(1)
PRINT*,' Q YU GIRINIZ:'
READ(5,*)V(2)
PRINT*,' STEP I GIRINIZ:'
READ(5,*)STEP
K1=1.0
K2=1.0
W=1.0*5.0607287
WP=1.0*5.0607287
1 CALL DIF(K1,K2,W,WP,V,F)
A=SQRT(F(1)**2+F(2)**2)
IF(A.LT.0.0000001) GO TO 2
V(1)=V(1)+F(1)*STEP
V(2)=V(2)+F(2)*STEP
9 WRITE(6,9)V(1),V(2)
FORMAT(1X,F9.6,5X,F9.6)
2 GO TO 1
STOP
END

C
C V(1)=S , V(2)=Q , F(1)=DS/DT , F(2)=DQ/DT
C

SUBROUTINE DIF(K1,K2,W,WP,V,F)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
DIMENSION V(2),F(2)
REAL K1,K2
Y=1.0-V(1)
Z=1.0-V(2)
X1=(1.0-2.0*V(1))
X2=(1.0-2.0*V(2))
DES=X1*(1.0-2.0*V(2)+2.0*V(2)**2)*WP
DEN=X2*W-2.0*X2*V(1)*Y*WP
F(1)=(-EXP(0.5*DES)*(V(1))+EXP(-0.5*DES)*Y)*K2
F(2)=(-EXP(0.5*DEN)*(V(2)/Z)+EXP(-0.5*DEN)*(Z/V(2)))*K1
RETURN
END

```