

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SIVI NiTe ve SIVI NiTe₂ YARI İLETKENLERİNİN
STATİK YAPISI**

Fizikçi Fatma KOSOVALI

FBE Fizik Anabilim Dalı
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Çetin TAŞSEVEN

İSTANBUL 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Sıvı Hal Fiziği	2
1.2 Akışkanların Yapısı	4
1.2.1 Tek Boyutta Sayı Yoğunluğu.....	4
1.2.2 İki Boyutta Sayı Yoğunluğu	5
1.2.3 Gerçek Uzayda Sayı Yoğunluğu Fonksiyonu	6
1.3 Direk Korelasyon Fonksiyonu Ornstein–ZernikeDenklemi	8
1.4 Doğrudan Korelasyon Fonksiyonu İçin Diyagramatik Açılım	9
1.5 Saçılma Deneyleri Ve Dağılım Fonksiyonu Arasındaki Temel Bağlantılar	10
1.5.1 Tek Bileşenli Sistem	11
1.5.2 İki Bileşenli Sistem	12
1.5.3 Aschroft- Langreth (AL) kısmi yapı faktörü.....	12
1.5.4 Faber-Ziman YapıFaktörü	14
1.5.5 Bhaita-Thornton Kısmi YapıFaktörü	15
1.5.6 Kısmi Yapı Faktörleri Arasındaki Dönüşümler	16
1.6 Farklı Yapıların Karşılaştırılması.....	17
1.7 İntegral Denklemler	18
1.7.1 Born-Green Denklemi	19
1.7.2 Percus-Yevick ve Hypernetted-Chain Denklemleri.....	20
1.7.3 MHNC.....	21
1.7.4 Kesin Bağntı ve Köprü Fonksiyonu.....	21
1.7.5 Bilgisayar Simülasyonları ve Deneyleri	22
1.8 Kordinasyon Sayısının Hesabı	23
1.9 Potansiyel Modeller	24
1.9.1 Dipolar Etlileşme	25
1.9.2 İtici Terimler	26
1.9.3 Bazı potansiyel İfadeleri	26

2.	ERİMİŞ NiTe ve NiTe ₂ Sistemlerinin Sonuçları	30
2.1	Sıvı Nikel Tellürüd' ün Yapısı.....	30
2.2	Erimiş NiTe Yarı İletkenlerinin Statik Yapısı	32
2.3	Erimiş NiTe ₂ Yarı İletkenlerinin Yapısı	36
2.4	Erimiş NiTe ₂ Yarı İletkenlerinin Statik Yapısı	38
3.	SONUÇLAR	41
	KAYNAKLAR	42
	ÖZGEÇMİŞ	43

SİMGE LİSTESİ

$c(r)$	Direk korelasyon fonksiyonu
c_α	α iyonun sayı konsantrasyonu
$g(r)$	Çiftli dağılım fonksiyonu
$h(r)$	Toplam korelasyon fonksiyonu
f	Saçılma faktörü
I	Koherent ışık şiddeti
k_B	Boltzman sabiti
N	Sıvı içindeki toplam atom sayısı
n	Koordinasyon sayısı
$S(Q)$	Toplam yapı faktörü
$S_{\alpha\beta}$	Kısmi yapı faktörü
$\mathbf{r}_i$	i. Atomun konumu
T	Sıcaklık
V	Hacim
$\mathbf{x}_i$	i. atomun konumu
$v^{(i)}$	i adet parçacık sayı yoğunluğu
Z_α	α iyonun etkin yükü
δ	Dirac fonksiyonu
ρ_0	Ortamala sayı yoğunluğu
$\rho(\mathbf{r})$	Yerel parçacık yoğunluğu
ϕ	Potansiyel fonksiyonu
$\mathbf{Q}$	Dalga vektörü
$\alpha_{\alpha\beta}$	FZ kısmi yapı faktörü
S_{NN}	sayı-sayı yapı faktörü
S_{QQ}	yük-yük yapı faktörü
S_{NQ}	sayı-yük yapı faktörü
σ_α	α iyonunun yarıçapı
α_α	α iyonunun polarizabilitesi
E_α	α iyonunun iyonlaşma enerjisi

KISALTMA LİSTESİ

OZ	Ornstein-Zernike
HNC	Hypernetted-Chain
MHNC	Modified Hypernetted-Chain
PY	Percus-Yevick
BG	Born-Green
AL	Ashcroft Langreth
FZ	Faber Ziman
BT	Bhatia Thornton
VR	Vanishta Raman

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	Tek parçacık sayı yoğunluğu diyagramı	4
Şekil 1.2	İki parçacık sayı yoğunluğu diyagramı.....	5
Şekil 1.3	Parçacıklar arasındaki korelasyonlar	8
Şekil 1.4.	Gaz, sıvı, kristal ve amorf yapılarının atomik dağılım, radyal dağılım fonksiyonu ve yapı faktörlerinin şematikdiyagramları	17
Şekil 1.5.	Lennard –Jones potansiyeli grafiği	27
Şekil 1.6	Modifiye Buckingham potansiyeli grafiği	27
Şekil 1.7	Katı küre potansiyeli grafiği	28
Şekil 2.1	Potansiyel değerlerinin farklı yüklerle karşılaştırılması	32
Şekil 2.2	NiTe sistemleri için deney ve HNC için radyal dağılım fonksiyonlarının karşılaştırılması	33
Şekil 2.3	Z=1.8 alınarak NiTe sistemleri için deney ve HNC için radyal dağılım fonksiyonlarının karşılaştırılması	35
Şekil 2.4	NiTe sistemleri için deney ve HNC için FZ kısmi yapı faktörleri karşılaştırılması	36
Şekil 2.5	Z=0.5 alınarak NiTe ₂ sistemleri için potansiyel değerleri	37
Şekil 2.6	NiTe ₂ sistemleri için deney ve HNC için radyal dağılım fonksiyonlarının karşılaştırılması	39
Şekil 2.7	NiTe ₂ sistemleri için deney ve HNC için FZ kısmi yapı faktörleri karşılaştırılması	40

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	NiTe Sistemi Data tablosu	31
Çizelge 2.2	NiTe Sistemi Potansiyel parametreleri	31
Çizelge 2.3	Koordinasyon sayıları	34
Çizelge 2.4	NiTe ₂ Sistemi Data tablosu.....	36
Çizelge 2.5	NiTe ₂ Sistemi Potansiyel parametreleri.....	37

ÖNSÖZ

Öncelikle tezimin danışmanlığını üstlenen ve çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Doç.Dr Çetin Taşseven'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca bu çalışma boyunca bana yardımları olan Yrd. Doç. Dr. H. Birtan Kavanoz'a ,Arş. Gör. Ünsal Akdere ,Arş. Gör. Seçkin D. Günay'a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve maddi manevi destek veren aileme ve eşime çok teşekkür ederim.

ÖZET

Bu tezin amacı NiTe ve NiTe₂ sistemlerinin statik yapılarının erime sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta sıvı fazda incelemektir. Yarı iletken malzemelerin sayısız uygulama alanları mevcuttur. Bu sebepten dolayı yarı iletkenler birçok araştırmacının ilgi alanı olmuştur. CdTe ince filmler gibi diğer bazı tellüridlerin, teknoloji ve endüstri de bir çok önemli uygulamalarının olmasına karşın yaptığımız araştırma sonucunda bu tezde incelenen NiTe ve NiTe₂ yarı iletkenlerinin herhangi bir uygulama alanına rastlamadık. Bunun sebebi bazı fiziksel özelliklerinin henüz tam olarak anlaşılmaması olabilir.

Statik yapı Ornstein – Zernike integral denklemi Hypernetted – Chain yaklaşımı ve Vanishta-Raman potansiyel modeli kullanılarak çözülmüştür. Bunlar sonucunda çiftli etkileşme potansiyelleri, kısmi yapı faktörleri ve çiftli dağılım fonksiyonları elde edilmiştir. Sonuçlar deneysel sonuçlara uyum içerisindedir. Ayrıca elde edilen sonuçlar ters Monte Carlo sonuçları ile de karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: NiTe, NiTe₂, yarı iletkenler, sıvı hal teorileri, statik yapı

ABSTRACT

This thesis aims to investigate the static structure at near of melting point temperature. Semiconductor materials have a lots of practicing areas. Because of this many researcher investigated these materials. Although some tellurid materials have lots of practicing area as CdTe. We could not find any practicing area of NiTe and NiTe₂ systems. Physical properties of these systems could not been found can be reason of this situation.

The static structure is calculated by solving the Ornstein – Zernike integral equation of liquid state theories in conjunction with Hypernetted – Chain approximation together with a rigid potential of this work. End of the studies we obtain effective pair potentials, pair distribution functions and structure factors. Results are in agreement with available experimental data in literature. Also we compared these results with reserve Monte Carlo method.

Key Words : NiTe, NiTe₂, semiconductors, liquid state theories, static structure

1. GİRİŞ

Yarı iletken malzemelerin otomotiv sanayiden, tıpa, enerji depolama aygıtlarından, infrared dedektörlere kadar sayısız uygulama alanlarının olduğu iyi bilinmektedir. Bu sebepten dolayı yarı iletkenler bir çok araştırmacının ilgi alanı olmuştur. CdTe ince filmleri gibi diğer bazı tellüridlerin, teknoloji ve endüstride bir çok önemli uygulamalarının olmasına karşın yaptığımız araştırma sonucunda bu tezde incelenen NiTe ve NiTe₂ yarı iletkenlerinin herhangi bir uygulama alanlarına rastlamadık. Bunun sebebi bazı fiziksel özelliklerinin henüz tam olarak anlaşılmaması olabilir. Bu çalışmanın amacı NiTe ve NiTe₂ yarı iletkenlerinin statik yapılarını erime sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta sıvı fazda incelemektir.

Saf sıvı tellüryumun (Te) elektronik ve yapısal özellikleri üzerine yaklaşık 30-40 yıl önce yapılan araştırmalar elektrik özelliklerinin telluryumu iletken malzemeler sınıflandırmasında metalik ve yarı iletken arasında bir yerde olduğunu göstermektedir. Statik yapı ise metalik sıvılarınkinden çok farklıdır. Saf sıvı tellüridin bu ilginç özelliklerinin yanı sıra, telyum (Te), gümüş (Ag) veya bakır (Cu) gibi elementlerde çok geniş bir sıvı yarıiletken grubunu oluşturur. Yarıiletken fiziğinin temeline ışık tutmak amacıyla 1981 yılında V.T.Nguyen ve araştırma arkadaşları sıvı NiTe ve NiTe₂'nin statik yapısını, nötron saçılması deneyini nikelin üç ayrı isotopunun oluşturduğu 3 farklı sisteme uygulayarak incelemiş kısmi yapı faktörlerini elde edilmişlerdir. Bu çalışmadan uzun yıllar sonra 2005 yılında Beloshchenko ve Ostrovski bu sıvı nikel telluridleri tekrar ele almış ve Nguyen ve arkadaşlarının nötron saçılması sonuçlarından yararlanarak ters Monte Carlo simülasyonu ve Schommers-Belion algoritması kullanarak bu sistemlerin yapılarını çalışmışlar. Bunların yaptığı çalışmada Ni ve Te iyonları arasındaki etkileşme potansiyeli deneysel verilerden yararlanarak tespit edilmiş ve simülasyon sonucunda bulunan çift dağılım fonksiyonları deneysel sonuçlarla karşılaştırılmış.

Bu çalışmada sıvı NiTe ve NiTe₂ yarı iletkenlerinin statik yapıları sıvı hal teorilerinden Hypernetted-Chain (HNC) yaklaşımı vasıtasıyla incelenmiştir. Araştırmalar iki ana grupta toplanabilir:

- Nikel tellurid sistemlerindeki ikili etkileşmelerin uygun bir etkin potansiyel formu ile modellenmesi. Deneysel sonuçlar bu sistemlerdeki iyonlar arası bağlanmanın kısmen iyonik olduğunu gösterdiği için, daha önce kısmen iyonik karakterli sistemlerdeki etkileşmeleri oldukça iyi modelleyen Vanishta –Raman potansiyel formunu kullanmayı tercih ettik
- Nikel telluridlerin sıvı haldeki yapılarını kuramsal olarak incelenmesi. Bu aşamada da bütün sıvıhal teorilerinin temelini oluşturan Ornstein-Zernicke integral denklemini, iyonik sistemler

için iyi sonuçlar verdiği bilinen HNC yaklaşımı ile çözüldü. Bu denklemin çözümü daha önce yazılmış olan bilgisayar programının bu sistemler için düzenlenmesi ile yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlar hem nötron saçılması deneyi hem de ters monte carlo sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

1.1 Sıvı Hal Fiziği

Maddenin fiziksel halleri basitçe katı, sıvı ve gaz fazı olmak üzere üçe ayrılır. Katı halde atom veya moleküller kristal yapıyı oluşturan örgü noktalarında bulunmaktadır ve tam bir düzen hakimdir. Moleküller örgü noktalarında titreşim yaparlar ve titreşim genlikleri moleküllerin yarı çaplarına göre çok küçüktür. Gaz formunda ise atomlar rastgele dağılırlar ve atomların hareketi tamamen düzensizdir. İdeal gazlardaki düzensizlik ve katı haldeki düzenli yapıdan dolayı bu halleri matematiksel ve fiziksel olarak tanımlayabiliriz.

Bir katı ısıtıldığı zaman parçacıklar büyük genliklerle titreşmeye başlar “erime noktası” denen bir sıcaklıkta konumlarından ayrılırlar. Erime noktasının üzerinde moleküller çok fazla hareket ederler ve artık kristal yapının önemi yoktur. Madde tümüyle hareketlidir ve hemen hemen yapısız akışkan olarak hareket eder. Sıcaklık arttıkça parçacıklar daha enerjik hareket ederler ve yakın komşularında daha kolay ayrılırlar.

Sıvılar katı faz ve gaz fazı arasında bir yapıya sahiptir. Kısa mesafede bir düzen hakimdir, fakat mesafe büyüdükçe moleküller arası korelasyon kaybolur ve düzensiz bir hale dönüşür. Bu açık olmayan ara durum sıvı halin yapısını temsil edecek modelin kurulmasını engeller ve bu nedenle sıvı hal kuramı, gaz ve katı hal kuramlarına göre yavaş gelişme kaydetmektedir.

Sıvı ve gaz fazlarında moleküller yer değiştirmede serbesttir. Sıvılar ve katıları karşılaştırdığımızda sıvıların vizkozitelerinin çok düşük difüzyon hızlarının çok yüksek olduğunu görürüz, fakat katılar ve sıvıların yoğunlukları benzerdir. Her ikisi de ortalama atomlar arası mesafelerine ve sayı yoğunluklarına sahiptir, yoğunlukları genel olarak %15 den az farklıdır.

Moleküller arası potansiyel enerjinin moleküllerin hareketini kontrol etme derecesi kinetik enerjiye bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda ortalama potansiyel enerji ortalama kinetik enerjiden büyüktür ve madde düzenli bir katıdır. Eğer ortalama kinetik enerji ortalama potansiyel enerjiden büyük ise moleküller birbirinden bağımsız hareket eder ve madde de ideal gazlarda olduğu gibi düzensizlik hakimdir. Ortalama kinetik enerji ortalama potansiyel enerji ile aynı mertebe de değerlere sahipse madde sıvı haldedir.

$$KATI \rightarrow SIVI \rightarrow GAZ$$

$$\text{Düzen} \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \text{Kaos}$$

$$PE \gg KE \quad PE \approx KE \quad PE \ll KE$$

Deneyisel olarak bir sıvı düzenin mertebesini anlamak için X ışını, nötron veya elektron saçılması deneylerinde faydalanırız. Kristal katının X ışının kırınım deseni simetrik olarak kesin piklerden oluşur. Bu pikler yapının örgü noktalarına karşılık gelmektedir. Gaz durumu için X ışını kırınım deseni maksimum olmayan sürekli bir saçılma şiddetini gösterir, yani pikler kaybolur. Bu durum düşük yoğunlukta bir gazdaki atomik yerleşimin düzensizliği ile açıklanabilir.

Sıvıların deneyisel olarak elde edilen kırınım deseninde birkaç maksimum ve minimum vardır. Bunlar bazı düzenli sıkı istiflenmiş yapılardakine karşılık gelen mesafelerde meydana çıkarlar. Bu durum sıvıların bir dereceye kadar kısa menzilli düzene fakat uzun menzilli düzensizliğe sahip olduklarını gösterir. Sıvı halin yapısını anlatmak için farklı görüş noktalarıyla birkaç yöntem geliştirilmiştir. Zamandan bağımsız veya statik anlatım sadece termodinamik veya denge özelliklerini değil aynı zamanda self difüzyon katsayısı ve viskozite katsayı gibi kararlı hal transport katsayılarını temel olarak alır. Bu katsayılar molekül ölçeğinde uzun olan zamanlar ve mesafeler üzerinde ölçülürler ve değerleri zamanla değişmez. Dinamik anlatım ölçülen değerleri zaman ölçeğine veya gözlemin frekansına bağlı olan özellikleri temel olarak alır.

Sıvı sistemler fiziğinin amacı, neden özellikle bazı fazların özel sıcaklık ve yoğunlukta kararlı olduğunu anlamak, sıvının kararlılığını, statik yapısını ve dinamik özelliklerini moleküllerin, atomların veya iyonların boyut ve şekilleri ile ve bunlar arasındaki etkileşme kuvvetlerinin doğası ile ilişkilendirmektedir.

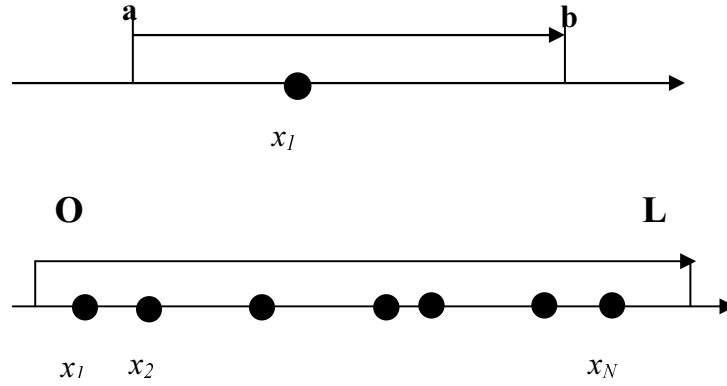
N parçacıklı sıvının makroskobik özelliklerinin mikroskobik özelliklerinden yararlanarak incelenmesi $3N$ koordinat ve $3N$ momentum olmak üzere $6N$ tane hamiltonien denkleminin çözümünü gerektirir. Çok büyük sayıdaki parçacık ($1 \text{ mol'de } \approx 10^{23}$ tane) bu tür bir çözümü zorlaştırır. İstatistik mekanik zaman veya topluluk ortalamaları olarak, sıcaklık, basınç, hacim gibi makroskobik büyüklükleri sistemin mikroskobik özellikleri ile ilişkilendirip yukarıda zorluğun üstesinden gelir. Diyagramatik analiz ve yoğunluk fonksiyonel teorisi gibi bir çok method yardımı ile sistemin termodinamik fonksiyonu ve sıvının mikroskobik yapısını temsil eden denge dağılım fonksiyonları (veya korelasyon fonksiyonu) belirlenebilir.

1.2 Akışkanların Yapısı

Akışkan metallerde atomik dağılımın tarifinde sıklıkla dağılım fonksiyonu $g(r)$ kullanılır, $g(r)$ belirlenen bir atomun r uzaklığında diğer bir atomu bulma olasılığını ölçer. Bu bilgi kristal olmayan yapıların özelliklerini ve yapıları incelemeye önemli bir rol oynar çünkü bu dağılım fonksiyonu difraksiyon sonuçları ile ilişkilendirilir. Dağılım fonksiyonu kristal yapıdan ideal gazlara, çok bileşenli sistemlere, kuantum akışkanlarına kadar genişletilebilir.

Dağılım fonksiyonun kavranmasını kolaylaştırmak için tek boyutlu sistemden başlayalım.

1.2.1 Tek Boyutta Sayı Yoğunluğu



Şekil 1.1 Tek parçacık sayı yoğunluğu diyagramı [18]

x ekseninde konumu x_i olan bir atom düşünelim buradan tek boyutta sayı yoğunluğunu kolayca bulabiliriz. Sayı yoğunluk fonksiyonu $v^1(x)$:

$$v^{(1)}(x) = 0 \quad x \neq x_i \quad (1.1)$$

$$\int_a^b v^{(1)}(x) dx = 1 \quad a < x_i < b$$

Bu bağıntılar Dirac tarafından önerilen δ fonksiyonunun özelliklerine karşılık gelir.

$$\int_a^b \delta(x - x_i) dx = 0 \Rightarrow x_i < a \quad x_i > b$$

$$1 \Rightarrow a < x_i < b \quad (1.2)$$

$$\int_a^b f(x) \delta(x - x_i) dx = f(x_i) \quad (1.3)$$

Bu fonksiyonu kullanarak tek boyutta sayı yoğunluğu tekrar şu şekilde yazabilir;

$$v^{(1)}(x) = \delta(x - x_1) \quad (1.4)$$

x ekseninde keyfi konumlarda bulunan N atom için sayı yoğunluğu şu şekilde verilir,

$$v^{(1)}(x) = \sum_{i=1}^N \delta(x - x_i) \quad (1.5)$$

0 dan L ye kadar olan mesafe için denklemin integralini alır ve parçacık sayısına ulaşırız.

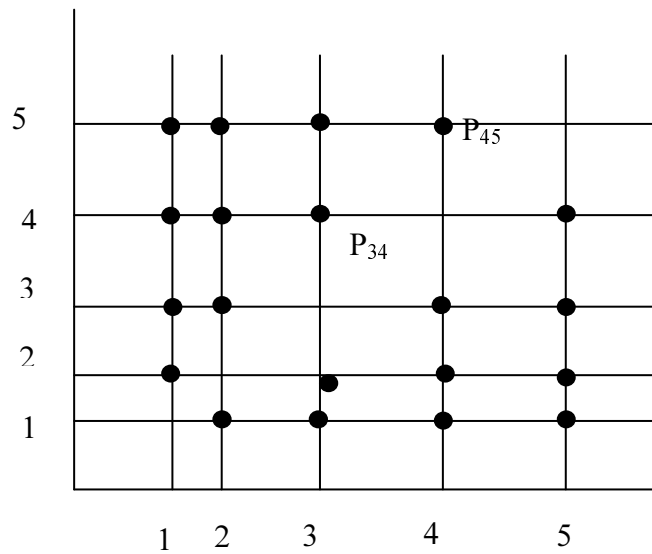
$$\int_0^L v^{(1)}(x) dx = N \quad (1.6)$$

1.2.2 İki Boyutta Sayı Yoğunluğu

Burada N tane atom $x_1, x_2, \dots, x_N$ konumlarında olsun bu durumda atomları çift şeklinde düşünebiliriz. $((x_1, x_2), (x_1, x_3), \dots, (x_2, x_3), \dots)$ gibi. Şekil 1.2 de bu durum şematik olarak gösterilmiştir. Bu ifade $P_{ij}(x_i, x_j)$ i ve j atomu arasındaki istenen çifti ifade eder.

$P_{ij} = P_{ji}$ aynı çifti vermesine rağmen basitleştirmek için burada ikisini de varsayalım bu durumda $x \times x'$ için ek bir sadeleştirmeye gerek yok. Tek boyutta ki aynı süreci buraya uygularsak iki boyutta sayı yoğunluğu $v^{(2)}(x, x')$

$$v^{(2)}(x, x') = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(x - x_i) \delta(x' - x_j) \quad i \neq j \quad (1.7)$$



Şekil 1.2 İki parçacık sayı yoğunluğu diyagramı[18]

1.7 denkleminin 0 dan L ye kadar olan mesafe için integrali P_{ij} nin değerini verir. Bu yüzden bir sonraki bağıntı şu şekilde olur.

$$\int_0^L \int_0^L v^2(x, x') dx dx' = N(N-1) \quad (1.8)$$

1.2.3 Gerçek Uzayda Sayı Yoğunluğu Fonksiyonu

Şimdi gerçek uzayda sayı yoğunluğunu düşünelim; atomların konumlarını $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$ ile belirtelim. Buna göre 1 ve 2 boyutta sayı yoğunluğunu şu şekilde yazabiliriz.

$$v^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (1.9)$$

$$v^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \quad i \neq j \quad (1.10)$$

N atom V hacminde ise;

$$\int_V v^1(\mathbf{r}) dv = N \quad (1.11)$$

$$\int_V \int_V v^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dv dv' = N(N-1) \quad (1.12)$$

Bir sonraki adımda $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$ 'nin farklı değerler aldığını düşünürsek. Bu durumda sistemin potansiyel enerjisini şu formda yazabiliriz

$$\Theta = \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1.13)$$

İstatistik mekaniğine göre küçük $dv_1, dv_2, dv_3, \dots, dv_N$ hacimlerinde $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$ atomik konumlarında bulunma olasılığı

$$\exp\{-\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) / k_B T\} dv_1 dv_2 dv_3, \dots, dv_N \quad (1.14)$$

faktörü ile orantılıdır Burada k_B Boltzman sabitidir. Bu olasılık faktörünü kullanarak denklem 1.11 ve 1.12' deki büyüklüklerin ortalamasını göz önüne alabiliriz:

Bu ortalama yol $\langle \rangle$ ile gösterilir.

$$\langle v^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle_{AV} = n^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (1.15)$$

$$\langle v^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rangle_{AV} = n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (1.16)$$

Burada $n^{(1)}(r)$ tek boyutta yoğunluk fonksiyonunu $n^{(2)}(r)$ ise iki boyutta yoğunluk fonksiyonunu bu bağıntılarda yerine koyup

$$\int_V n^{(1)}(r) dv = N \quad (1.17)$$

$$\int_V \int_V n^{(2)}(r, r') dv dv' = N(N-1) \quad (1.18)$$

yukarıdaki 1.17 ve 1.18 denklemlerini birleştirirsek bir sonraki bağıntıyı elde ederiz.

$$\int_V n^{(2)}(r, r') dv' = (N-1)n^{(1)}(r) \quad (1.19)$$

Şimdi $g(r, r')$ fonksiyonunu belirtelim

$$n^{(2)}(r, r') = n^{(1)}(r)n^{(1)}(r')g(r, r') \quad (1.20)$$

Tek tip (uniform) ve eş yönlü (isotropic) bir akışkan yoğunluğu ρ_0 olmak üzere

$n^2(r, r')$ ve $g(r, r')$ sadece $|r - r'| \equiv r$ ye bağlı olur ve tek boyutta sayı yoğunluğu fonksiyonu ise ;

$$n^{(1)}(r) = n^{(1)}(r') = \rho_0 \quad \rho_0 = N/V \quad (1.21)$$

olarak yazılabilir. Böylece boyutsuz olan radyal dağılım fonksiyonu $g(r)$

$$.n^{(2)}(r, r') = \rho_0^{(2)}g(r) \quad (1.22)$$

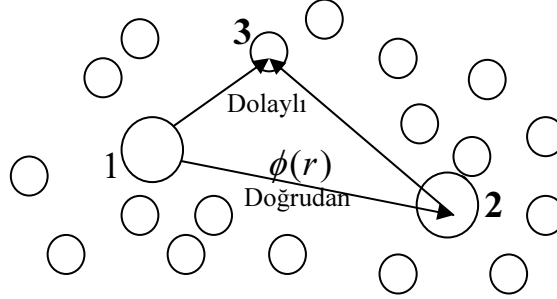
olarak belirlenebilir.

Ortalama sayı yoğunluğu $\rho_0 = N/V$ ile belirlenen bir sistemde, belirli bir atomun r uzaklığında başka bir atomu bulma olasılığı $\rho_0 g(r)$ ye karşılık gelir. Bu $g(r)$ fonksiyonuna çiftli dağılım fonksiyonu denir ve akışkan sistemlerinde sıklıkla kullanılır.

Parçacıklar arası mesafe artarsa bunların konumları arasındaki korelasyonunda azalması beklenir. Bu durumda $n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow n^{(1)}(\mathbf{r})n^{(1)}(\mathbf{r}')$ olur ve $r = |r - r'| \rightarrow \infty \Rightarrow g(r) \rightarrow 1$ olduğu çok açıktır. Bir ideal gaz sisteminde etkileşme yoktur ($U(r)=0$) yani parçacıklar arası korelasyon yoktur ve bu nedenle ideal gaz için $g(r) \equiv 1$ [18]

1.3 Direk Korelasyon Fonksiyonu Ornstein–Zernike Denklemi

Birçok modern sıvı teorilerinin başlangıç noktası olan Ornstein Zernike (OZ9) yaklaşık integral denklemi



Şekil 1.3 Parçacıklar arasındaki korelasyonlar [9]

Parçacıklar arasındaki direk korelasyonu $c(r)$ ve toplam korelasyon fonksiyonu $h(r) \equiv g(r) - 1$ yi hesaba katar. Küçük yoğunluk değerlerinde parçacıklar arasında korelasyon ortadan kalkar ve $g(r) \rightarrow 1$ e gider, toplam korelasyon fonksiyonu ise $h(r) \rightarrow 0$ yaklaşır, yani birbirinden uzak parçacıkların konumları korelasyonsuzdur.

Yüksek yoğunluklarda $h(r)$ sıfırdan farklıdır. Bu nedenle şimdi yeni bir korelasyon fonksiyonu olan $c(r)$ doğrudan (direct) korelasyon fonksiyonunu tanımlarız. $h(r)$ toplam veya dolaylı (indirect) korelasyon fonksiyonu parçacıkların konuları arasındaki korelasyonu ifade ederken $c(r)$ ikili etkileşme veya ilişkiyi tarif eder.

Küçük yoğunluklar için $c(r)$ Mayer fonksiyonu şeklinde tanımlanır.

$$c(r) = f(r) = \exp[-\beta\phi(r)] - 1 \quad (1.23)$$

Daha yüksek yoğunluklar için $c(r)$ için önerilen OZ denklemi aşağıdaki gibidir.

$$h(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}_{12}) + \rho \int c(\mathbf{r}_{13})c(\mathbf{r}_{23})d\mathbf{r}_3 \quad (1.24)$$

Bu kesin olan denklem doğrudan ve dolaylı korelasyonları içerir.

1.24 eşitliğinin sağ tarafındaki birinci terim iki parçacığın doğrudan etkileşmesinden kaynaklanır, diğeri ise üçüncü parçacığın etkisi ile göz önüne alınan çiftin dolaylı korelasyonunu temsil eder. Ele alınan sıvının, yapı faktörlerini bulabilmek için öncelikle çiftli etkileşme potansiyeli $\phi(r)$ tanımlanmalı. Daha sonra OZ integral denklemini çözmek için kullanılacak olan $c(r)$ fonksiyonu (closure) belirlenmelidir. Bu $\phi(r)$ ve $c(r)$ ifadeleriyle denklem 1.24' deki OZ integral denklemi analitik veya sayısal olarak çözülerek $g(r)$ ve yapı faktörü $S(k)$ fonksiyonu elde edilir. [9]

1.4 Doğrudan Korelasyon Fonksiyonu İçin Diyagramatik Açılım

Bölüm 1.7’ de tartışacağımız integral denklem teorileri korelasyon fonksiyonları ile etkileşme potansiyelini yaklaşık olarak ilişkilendirilir. Bu yaklaşık integral denklemleri tartışmak için $c(r)$ ’ nin diyagramatik açılımını kullanmak oldukça pratiktir.

Bu yaklaşım şu şekilde gösterilir ;

$$c(r) = \left[\text{diagram of two white circles connected by a line} \right] + \rho \left[\text{diagram of a triangle with one black circle at the top and two white circles at the bottom} \right] + \frac{\rho^2}{2} \left[2 \left[\text{diagram of a rectangle with two black circles at the top and two white circles at the bottom} \right] + 4 \left[\text{diagram of a rectangle with one black circle at the top-left and one white circle at the bottom-left, and a diagonal line} \right] + \left[\text{diagram of a rectangle with one black circle at the top-left and one white circle at the bottom-right, and a diagonal line} \right] + \left[\text{diagram of a rectangle with two black circles at the top and two white circles at the bottom, and two diagonal lines} \right] \right] \quad (1.25)$$

Diyagramlar şu anlama gelir.

$$\text{diagram of a triangle with one black circle at the top and two white circles at the bottom} = \int_V f_{12} f_{31} f_{23} d\mathbf{r}_3$$

$$\text{diagram of two white circles connected by a line} = f_{12} = \exp \left[-\frac{u(r_{12})}{kT} \right] - 1$$

○ f_{ij} deki alt indisi ifade eder ● Alt indisi ve integrali ifade eder

İntegral denklem teorilerinden Hypernetted-Chain (HNC) ve Percus Yevick (PY) yaklaşımları için bu açılımın ilk iki terim hariç 3 veya daha yüksek dereceli terimlerden yararlanılır. Örneğin yaklaşımlarında açılımlardaki ilk 2 terim alıkoymuş fakat 3 ve daha yüksek dereceli terimler kesilmiştir. Örnek olarak 3 üncü terimden,

$$\text{HNC} \quad \frac{\rho^2}{2} \left[2 \left[\text{diagram of a rectangle with two black circles at the top and two white circles at the bottom} \right] + 4 \left[\text{diagram of a rectangle with one black circle at the top-left and one white circle at the bottom-left, and a diagonal line} \right] + \left[\text{diagram of a rectangle with one black circle at the top-left and one white circle at the bottom-right, and a diagonal line} \right] + \left[\text{diagram of a rectangle with two black circles at the top and two white circles at the bottom, and two diagonal lines} \right] \right] \quad (1.26)$$

$$\text{PY} \quad \frac{\rho^2}{2} \left[2 \left[\text{diagram of a rectangle with two black circles at the top and two white circles at the bottom} \right] + 4 \left[\text{diagram of a rectangle with one black circle at the top-left and one white circle at the bottom-left, and a diagonal line} \right] \right] \quad (1.27)$$

olarak ifade edilir.

1.26 ve 1.27 denklemleri yeniden düzenlenir ise

$$HNC \quad c(r) \approx h(r) - \ln g(r) - u(r) / kT$$

$$PY \quad c(r) \cong g(r)(1 - e^{u(r)/kT}) \quad (1.28)$$

olarak yazılır.

HNC denklemindeki logaritmayı ve PY denklemindeki eksponansiyeli genişleterek açılım formülü elde edilir.

$$HNC \quad c(r) = -\frac{u(r)}{kT} - \frac{h^2(r)}{2} + \dots \quad (1.29)$$

$$PY \quad c(r) = -\frac{u(r)}{kT} - h(r) \frac{u(r)}{kT} + \dots \quad (1.30)$$

Her iki durumda öncü terim aynıdır. $r \rightarrow \infty$ olduğu durumda $h(r)$ yeterince küçük ise bu serilerin birkaç terimden sonrası ihmal edilebilir. İntegral denklemlere daha sonra geri dönmek üzere bir sonraki kısımda saçılma deneyleri ile dağılım fonksiyonlarını inceleyelim. [5]

1.5 Saçılma Deneyleri Ve Dağılım Fonksiyonu Arasındaki Temel Bağıntılar

Maddenin yapısını incelemek için x ışınları, nötronlar ve elektronlar kullanılır. Özellikle x ışınları saçılması akışkan maddelerin yapısının analizinde çok önemli ve yaygın bir methoddur ve sıvılarda ilk kez Debye tarafından 1915 yılında kullanılmıştır. Gelen ve saçılan dalga vektörü sırasıyla $\mathbf{Q}'$ ve $\mathbf{Q}_0$ ise konumlarında saçılan X ışınlarının saçılma faktörü, $\exp[-i(\mathbf{Q}' - \mathbf{Q}_0) \cdot \mathbf{r}]$ ile gösterilir. Esnek bir saçılma için $\varphi = \varphi' - \varphi_0$ ün büyüklüğü,

$$Q = |\mathbf{Q}' - \mathbf{Q}_0| = 4\pi \sin\theta / \lambda \quad (1.31)$$

θ burada yarım saçılma açısı, λ gelen ışının dalga boyudur, saçılan X ışının genliği

$$A(\mathbf{Q}) = \sum_k f_k(\mathbf{Q}) \exp(-i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_k) \quad (1.32)$$

ile ifade edilir. Burada, r konumundaki k atomu için; $f_k(\theta)$ atomik saçılma faktörüdür. Böylece koherent saçılma şiddeti şu şekilde verilir

$$I^{\text{coh}}(\mathbf{Q}) = \langle A^*(\mathbf{Q}) A(\mathbf{Q}) \rangle = \langle |A(\mathbf{Q})|^2 \rangle$$

$$= \left\langle \sum_j \sum_k f_j(\mathbf{Q}) f_k(\mathbf{Q}) \exp \left\{ -i \mathbf{Q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) \right\} \right\rangle \quad (1.33)$$

Buradaki $\langle \rangle$ istatistik ortalamayı ifade eder.

Kristal yapıda atomlar arası mesafeler sabittir. $I^{coh}(\mathbf{Q})$ kristal maddelerde bir kaç keskin ve farklı pik gösterir. Akışkan maddelerde ise düzen kaybolur ve özet olarak hem sıvılar hem de amorf katılar için her yönden yönelim konumsal korelasyonun ortalama değeri ile ifade edilir. [18]

1.5.1 Tek Bileşenli Sistem

Tek bileşenli sistem için denklem 1.33 şu hali alır.

$$I^{coh}(\mathbf{Q}) = f^2(\mathbf{Q}) \left\langle \sum_j \sum_k \exp \left\{ -i \mathbf{Q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) \right\} \right\rangle \quad (1.34)$$

$S(\mathbf{Q})$ yapı faktörü de

$$S(\mathbf{Q}) = N^{-1} \left\langle \sum_j \sum_k \exp \left\{ -i \mathbf{Q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) \right\} \right\rangle = I^{coh}(\mathbf{Q}) / N f^2(\mathbf{Q}) \quad (1.35)$$

şeklinde tanımlanabilir. Burada ileri dereceli saçılma terimlerini ihmal ederek ve Kronecker deltası δ kullanılarak şu yaklaşım yapılabilir

$$S(\mathbf{Q}) = N^{-1} \left\langle \sum_j \sum_k \exp \left\{ -i \mathbf{Q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) \right\} \right\rangle - N \delta_{\mathbf{Q},0} \quad (1.36)$$

$N \delta_{\mathbf{Q},0}$ terimi $\mathbf{Q}=0$ deki yoğunluğa karşılık gelir. Bu terimin sadece $\mathbf{Q}=0$ a çok yakın bölgelerde olması fiziksel olarak anlamlı nedeniyle pratik hesaplamalarda sıklıkla ihmal edilir.

Çiftli dağılım fonksiyonu $g(\mathbf{r})$ de şu şekilde tanımlanabilir,

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_k \delta \left\{ \mathbf{r} - (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) \right\} \right\rangle - \delta(\mathbf{r}). \quad (1.37)$$

Denklemden $\rho(\mathbf{r})$ radyal dağılım fonksiyonu ve ρ_0 ortalama sayı yoğunluğunu ifade eder. Bunlara göre denklem

1.37' yi tekrar yazarsak

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 [g(\mathbf{r}) - 1] + \rho_0 \quad (1.38)$$

olur. Birkaç basit adımdan sonra deneysel yapı faktörü ile çiftli dağılım fonksiyonu arasındaki

$$S(Q) = 1 + \rho_0 \int [g(r) - 1] \exp(-i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.39)$$

ilişkiyi elde ederiz. [18]

1.5.2 İki Bileşenli Sistem

İki bileşenli sistem için saçılan x ışının genliği şu şekilde yazılabilir

$$A(Q) = f_1(Q) \sum_{j=1}^{N_1} \exp(-i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{1j}) + f_2(Q) \sum_{k=1}^{N_2} \exp(-i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{2k}) \quad (1.40)$$

burada $N_1 + N_2 = N$, V hacmindeki atomların sayısı ve N_1 ve N_2 sırasıyla 1 ve 2 atomlarını sayıdır. Böylece atomik konsantrasyonlar $c_1 = N_1/N$ ve $c_2 = N_2/N$ ile verilir ve koherent saçılma şiddeti de şu şekilde yazılabilir;

$$I^{coh}(Q) = f_1^2(Q) \left\langle \left| \sum_{j=1}^{N_1} \exp(-i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{1j}) \right|^2 \right\rangle + f_2^2(Q) \left\langle \left| \sum_{k=1}^{N_2} \exp(-i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{2k}) \right|^2 \right\rangle + 2f_1(Q)f_2(Q) \left\langle \sum_{j=1}^{N_1} \sum_{k=1}^{N_2} \exp\{-i \mathbf{Q}(\mathbf{r}_{1j} - \mathbf{r}_{2k})\} \right\rangle \quad (1.41)$$

1.41 denklemindeki 3. terim atom çiftlerinin kısmi yapı faktörlerine karşılık gelir. Buna rağmen kısmi yapı faktörlerinin tanımları tek değildir. Literatürde kullanılan denklemler arasında lineer bağıntılar olmasına rağmen ikili sistemleri incelemek için farklı denklem takımları kullanılır. Aşağıdaki farklı şekillerde tanımlanmış kısmi yapı faktörleri de ve bunlar arasındaki ilişkiler verilecektir. [18]

1.5.3 Ashcroft- Langreth (AL) kısmi yapı faktörü:

Ashcroft - Langreth parçalı yapı faktörleri için şu tanımı ileri sürmüştür.

$$S_{\alpha\beta}(Q) = (N_\alpha N_\beta)^{-1/2} \left\langle \sum_{j=1}^{N_\alpha} \sum_{k=1}^{N_\beta} \exp\{-i \mathbf{Q}(\mathbf{r}_{\alpha j} - \mathbf{r}_{\beta k})\} \right\rangle - (N_\alpha N_\beta)^{-1/2} \delta_{\mathbf{Q},0} \quad (1.42)$$

Bu tanımlamada ileri saçılma terimi ihmal edilmiştir. Denklem 1.41 ve 1.42 denklemini birleştirilerek alaşım için koherent saçılma şiddeti için ifade edebiliriz.

$$I_a^{coh}(Q) = N \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (c_{\alpha} c_{\beta})^{1/2} f_{\alpha}(Q) f_{\beta}(Q) S_{\alpha\beta}(Q) \quad (1.43)$$

$$= N_1 f_1^2(Q) S_{11}(Q) + N_2 f_2^2(Q) S_{22}(Q) + 2(N_1 N_2)^{1/2} f_1(Q) f_2(Q) S_{12}(Q) \quad (1.44)$$

Atom başına düşen saçılma şiddeti ;

$$I_a^{coh}(Q) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (c_{\alpha} c_{\beta})^{1/2} f_{\alpha}(Q) f_{\beta}(Q) S_{\alpha\beta}(Q) \quad (1.45)$$

ile ifade edilir ve Q nin çok büyük değerlerinde atomlar bağımsızca X ışını saçılımına uğrar.

$$I_a^{coh}(Q \rightarrow \infty) = c_1 f_1^2(Q) + c_2 f_2^2(Q) = \langle f^2(Q) \rangle \quad (1.46)$$

$$S_{\alpha\beta}(Q) \rightarrow \delta_{\alpha\beta} \quad (1.47)$$

Bu bağıntıları kullanarak AL toplam yapı faktörü $S_{AL}(Q)$

$$S_{AL}(Q) = \frac{I_a^{coh}(Q)}{\langle f^2(Q) \rangle} \quad (1.48)$$

$$= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (c_{\alpha} c_{\beta})^{1/2} \frac{f_{\alpha}(Q) f_{\beta}(Q)}{\langle f^2(Q) \rangle} S_{\alpha\beta}(Q) \quad (1.49)$$

yazılır. Yukarıdaki ifade toplam yapı faktörü Q yüksek değerlerinde 1 eşit olduğu durumlarda uyumludur. İki bileşenli sistem için gerçek uzayda yapı tek bileşenli sisteme benzer bir yoldan üç tane kısmi çiftli dağılım fonksiyonu ile verilir. α tipi atomdan r kadar uzaklıkta β tipi atomların bulunma olasılığını veren $g_{\alpha\beta}(r)$ kısmi çift dağılım fonksiyonu olmak üzere

$$\rho_{\alpha\beta}(r) = c_{\beta} \rho_0 g_{\alpha\beta}(r) \quad (1.50)$$

$$= N_{\alpha}^{-1} \left\langle \sum_j \sum_k \delta\{\mathbf{r} - (\mathbf{r}_{\alpha j} - \mathbf{r}_{\beta k})\} \right\rangle - \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r})$$

halini alır. Bunun devamındaki şu bağıntıları

$$c_{\beta} \rho_{\beta\alpha}(r) = c_{\alpha} \rho_{\alpha\beta}(r) \quad (1.51)$$

$$= N_{\beta} \rho_{\beta\alpha}(r) = N_{\alpha} \rho_{\alpha\beta}(r) \quad (1.52)$$

$$\rho_{\alpha\beta}(r) = c_{\beta} g_o [g_{\alpha\beta}(r) - 1] + c_{\beta} \rho_0 \quad (1.53)$$

elde ederiz. 1.50 ve 1.53 'ü tekrar birleştirerek

$$N_{\alpha}^{-1} \left\langle \sum_j \sum_k \delta\{\mathbf{r} - (\mathbf{r}_{\alpha j} - \mathbf{r}_{\beta k})\} \right\rangle - c_{\beta} \rho_0 = c_{\beta} g_o [g_{\alpha\beta}(r) - 1] + \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r}) \quad (1.54)$$

denklem AL-13 elde edilir ve bu denklemin her iki tarafına Fourier transformunu alırsa ve $(N_{\alpha} N_{\beta})^{1/2}$ ile çarparak şu bağıntıyı elde ederiz.

$$\begin{aligned} & (N_{\alpha} N_{\beta})^{1/2} \left\langle \sum_j \sum_k \exp\{-i \mathbf{Q}(\mathbf{r}_{\alpha j} - \mathbf{r}_{\beta k})\} \right\rangle - (N_{\alpha} N_{\beta})^{1/2} \delta_{\mathbf{Q},0} \\ &= (c_{\alpha} c_{\beta})^{1/2} \int [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \exp(-i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} + (c_{\alpha} c_{\beta})^{1/2} \delta_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (1.55)$$

Bu denklemin sol kısmı denklem AL-1'deki kısmi yapı faktörlerine karşılık gelir. Böylece $S_{\alpha\beta}(Q)$ ve $g_{\alpha\beta}(r)$ arasındaki bağıntıyı belirleyebiliriz.

$$S_{\alpha\beta}(Q) = \delta_{\alpha\beta} + (c_{\alpha} c_{\beta})^{1/2} \rho_0 \int [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \exp(-i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.56)$$

Koherent saçılma şiddeti iki bileşenli sistem için kısmi çiftli dağılım fonksiyonlarını kullanarak şu halde ifade edilir.

$$I_a^{\text{coh}}(Q) = N \left[\langle f^2(Q) \rangle + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (c_{\alpha} c_{\beta}) f_{\alpha}(Q) f_{\beta}(Q) \rho_0 \int [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \exp(-i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \quad (1.57)$$

$$\begin{aligned} &= N_1 f_1^2(Q) + N_2 f_2^2(Q) + \frac{N_1^2}{N} f_1^2(Q) \rho_0 \int [g_{11}(r) - 1] \exp(-i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{N_2^2}{N} f_2^2(Q) \rho_0 \int [g_{22}(r) - 1] \exp(-i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &+ 2 \frac{N_1 N_2}{N} f_1(Q) f_2(Q) \rho_0 \int [g_{12}(r) - 1] \exp(-i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.58)$$

1.5.4 Faber-Ziman Yapı Faktörü

Faber –Ziman (1965) kısmi yapı faktörleri için sıvı ikili alaşımların elektron transport özellikleri üzerindeki çalışmalarında farklı ifadeler kullanmıştır. Bu ifade şu şekildedir.

$$a_{\alpha\beta}(Q) = 1 + \rho_0 \int [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.59)$$

Buradan da her atom için koherent saçılma şiddetini yazabiliriz;

$$I_a^{\text{coh}}(Q) = \langle f^2(Q) \rangle - \langle f(Q) \rangle^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (c_{\alpha} c_{\beta}) f_{\alpha}(Q) f_{\beta}(Q) a_{\alpha\beta} \quad (1.60)$$

$\langle f^2(Q) \rangle - \langle f(Q) \rangle^2 = (c_{\alpha} c_{\beta}) \{f_2(Q) - f_1(Q)\}^2$ olup genellikle Laue tek atom saçılma terimi olarak adlandırılır. FZ yapı faktörü ise

$$a_{FZ}(Q) = \left[I_a^{\text{coh}}(Q) - \langle f^2(Q) \rangle - \langle f(Q) \rangle^2 \right] / \langle f(Q) \rangle^2 \quad (1.61)$$

$$= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} \frac{f_{\alpha}(Q) f_{\beta}(Q)}{\langle f(Q) \rangle^2} a_{\alpha\beta}(Q)$$

Denklem 1.49 ve 1.61 denklemlerini kullanarak AL ve FZ toplam yapı faktörleri arasındaki bağıntıyı belirleyebiliriz.

$$\frac{S_{AL}(Q) - 1}{a_{FZ}(Q) - 1} = \frac{\langle f(Q) \rangle^2}{\langle f^2(Q) \rangle} = 1 - \frac{c_1 c_2 \{f_1(Q) - f_2(Q)\}^2}{\langle f^2(Q) \rangle} \quad (1.62)$$

Böylece;

$$\frac{S_{AL}(Q) - 1}{a_{FZ}(Q) - 1} \leq 1 \quad (1.63)$$

$$a_{FZ}(Q) > 1 \quad S_{AL}(Q) < a_{FZ}(Q)$$

$$a_{FZ}(Q) = 1 \quad S_{AL}(Q) = 1 \quad (1.64)$$

$$a_{FZ}(Q) < 1 \quad S_{AL}(Q) > a_{FZ}(Q)$$

1.5.5 Bhaita-Thornton Kısmi Yapı Faktörü

Bu yapı faktörü yerel sayı yoğunluğu ve konsantrasyon dalgalanmalarının uzun dalga boyu limitinde Fourier transformundan türetilmiştir. Burada $S_{NN}(Q), S_{CC}(Q), S_{NC}(Q)$ sayı-sayı kısmi yapı faktörü, konsantrasyon –konsantrasyon kısmi yapı faktörü ve sayı-konsantrasyon kısmi yapı faktörüdür.

BT toplam yapı faktörü şu şekilde ifade edilir.

$$S_{BT}(Q) = \frac{I_a^{coh}(Q)}{\langle f^2(Q) \rangle} = \frac{\langle f(Q) \rangle^2}{\langle f^2(Q) \rangle} S_{NN}(Q) + \frac{\{f_1(Q) - f_2(Q)\}^2}{\langle f^2(Q) \rangle} S_{CC}(Q) + 2\langle f(Q) \rangle \frac{\{f_1(Q) - f_2(Q)\}}{\langle f^2(Q) \rangle} S_{NC}(Q) \quad (1.65)$$

Toplam yapı faktörü $S_{BT}(Q)$ pozitif olduğundan BT kimsi yapı faktörleri aşağıdaki şartları sağlamaktadır.

$$S_{NN}(Q) > 0$$

$$S_{CC}(Q) > 0 \quad (1.66)$$

$$S_{NN}(Q)S_{CC}(Q) > S_{NC}^2(Q)$$

1.5.6 Kısmi Yapı Faktörleri Arasındaki Dönüşümler

1-AL kısmi yapı faktöründen –FZ kısmi yapı faktörüne dönüşüm

$$a_{11}(Q) = [S_{11}(Q) - c_2] / c_1$$

$$a_{22}(Q) = [S_{22}(Q) - c_1] / c_2 \quad (1.67)$$

$$a_{12}(Q) = S_{12}(Q) / (c_1 c_2)^{1/2} + 1$$

2-AL kısmi yapı faktöründen-BT kısmi yapı faktörüne dönüşüm

$$S_{NN}(Q) = c_1 S_{11}(Q) + c_2 S_{22}(Q) + 2(c_1 c_2)^{1/2} S_{12}(Q)$$

$$S_{CC}(Q) = c_1 c_2 \left[c_2 S_{11}(Q) + c_1 S_{22}(Q) - 2(c_1 c_2)^{1/2} S_{12}(Q) \right] \quad (1.68)$$

$$S_{NC}(Q) = c_1 c_2 \left[S_{11}(Q) - S_{22}(Q) + (c_2 - c_1) S_{12}(Q) / (c_1 c_2)^{1/2} \right]$$

3- FZ kısmi yapı faktöründen-AL kısmi yapı faktörüne dönüşüm

$$S_{11}(Q) = 1 + c_1 [a_{11}(Q) - 1]$$

$$S_{22}(Q) = 1 + c_2 [a_{22}(Q) - 1] \quad (1.69)$$

$$S_{12}(Q) = (c_1 c_2)^{1/2} [a_{12}(Q) - 1]$$

4-FZ kısmi yapı faktöründen-BT kısmi yapı faktörüne dönüşüm

$$S_{NN}(Q) = c_1^2 a_{11}(Q) + c_2^2 a_{22}(Q) + 2c_1 c_2 a_{12}(Q)$$

$$S_{CC}(Q) = c_1 c_2 [1 + c_1 c_2 \{a_{11}(Q) + a_{22}(Q) - 2a_{12}(Q)\}] \quad (1.70)$$

$$S_{NC}(Q) = c_1 c_2 [c_1 \{a_{11}(Q) + a_{12}(Q)\} - c_2 \{a_{22}(Q) - a_{12}(Q)\}]$$

5- BT kısmi yapı faktöründen-AL kısmi yapı faktörüne dönüşüm

$$S_{11}(Q) = c_1 S_{NN}(Q) + S_{CC}(Q) / c_1 + 2S_{NC}(Q)$$

$$S_{22}(Q) = c_2 S_{NN}(Q) + S_{CC}(Q) / c_2 - 2S_{NC}(Q) \quad (1.71)$$

$$S_{12}(Q) = (c_1 c_2)^{1/2} S_{NN}(Q) - S_{CC}(Q) / (c_1 c_2)^{1/2} + (c_2 / c_1)^{1/2} - (c_1 / c_2)^{1/2} S_{NC}(Q)$$

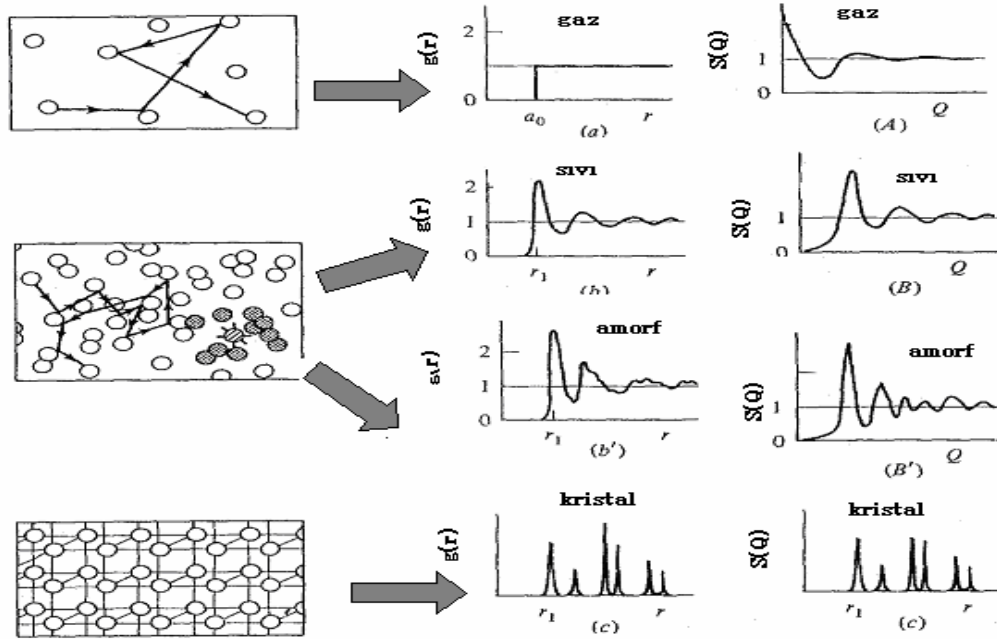
6- BT kısmi yapı faktöründen-AL kısmi yapı faktörüne dönüşüm

$$a_{11}(Q) = c_1 S_{NN}(Q) + c_1^{-2} S_{CC}(Q) + (2/c_1) S_{NC}(Q) - c_2 / c_1$$

$$a_{22}(Q) = S_{NN}(Q) + c_2^{-2} S_{CC}(Q) - (2/c_2) S_{NC}(Q) - c_1 / c_2 \quad (1.72)$$

$$a_{12}(Q) = S_{NN}(Q) - S_{CC}(Q) / c_1 c_2 + \left(\frac{1}{c_1} - \frac{1}{c_2} \right) S_{NC}(Q) + 1$$

1.6 Farklı Yapıların Karşılaştırılması



Şekil 1.4. gaz, sıvı, kristal ve amorf yapılarının atomik dağılım, radyal dağılım fonksiyonu ve yapı faktörlerinin şematik diyagramları [18]

Difraksiyon deneylerinden elde edilen bilginin yorumunu kolaylaştırmak için çiftli dağılım fonksiyonunun yada yapı faktörünün akışkan sistemlerde temel özellikleri tek çeşit atom kullanılarak basit şekilde anlatılır. Gaz , sıvı , amorf ve kristal durumlar için yapı faktörü $S(Q)$ ve çiftli dağılım fonksiyonu $g(r)$ Şekil 1.4' te verilmiştir. Ölçüm oyunca hem gaz hem sıvı durumlar için atomik konfigürasyonda çok sayıda değişiklikler meydana gelebilir. Bu yüzden böyle sistemlerde saçılma şiddeti sonuçları değişebilen atomik konfigürasyon için ortalama değere karşılık gelir. Bu özellik hem gazlarda hem sıvılarda ortalama yapının homojen simetri özelliğine sahip olduğunu ifade eder. Hem sıvı hem gaz yapıdaki atomik dağılıma ters olarak amorf yapıda atomların konumsal atomik değişimi sınırlıdır. Amorf yapıda ki basit görünüm sıvı yapıdakine benzer.

Gaz durumunda atomlar düşük yoğunlukla dağılmışlardır. Atomik ölçülerle karşılaştırıldığında ortalama serbest yol uzundur. Atomların konumsal korelasyonu zayıftır.

Hem sıvı hem de amorf yapıda atomlar neredeyse sıkı paket yapıdaki gibi seyrek dağılmışlardır. Ortalama serbest yol kısa ve atomik ölçülerle karşılaştırılabilir. En yakın komşu atomların koordinasyon sayısı yaklaşık 10 dur. Bu durum atomların konumsal korelasyonun yakın komşu bölgelerinde güçlü olduğunu gösterir. Buna rağmen sıvı yapıdaki atomik konfigürasyon amorf yapıdakinden daha homojendir. Çünkü atomik vibrasyon yüksektir. Kristal yapıda atomlar üç boyutlu düzenli örgünün köşelerine yerleşirler. Çiftli dağılım fonksiyonu ve yapı faktörleri her bir durum için Şekil 1.4' te gösterilmiştir. Basit ve nitel ele alımı maddenin dört durumu için difraksiyon deneyleriyle desteklenir [18]

1.7 İntegral Denklemler

Bir önceki bölümde akışkanlar için çiftli dağılım fonksiyonu ve yapı faktörü terimleri anlatıldı. Yapı faktörü akışkan sistemler için verilen sıcaklık ve basınçta parçacıklar arasındaki etkileşmeyi temel alan teorilerle hesaplanabilir. Bu amaç için çiftli potansiyel ve radyal dağılım fonksiyonu arasında yaklaşım denklemleri önerilmiştir. Born-Green , Percus-Yevick, Mean – Spherical Approximation ve Hypernetted - Chain denklemleri literatür de sık sık kullanılır. Bu yaklaşım teorileri akışkan sistemlerin yapılarını ele alırken kullanışlı bir yöntem sağlar. Buna rağmen hala hangi denklemin üstün olduğunu belirlemek zordur. Bu durum istatistik mekanik teorilerinin en önemli konusudur. Bilgisayar simülasyon metotları, Monte Carlo ve moleküler dinamik akışkan sistemlerin yapılarını değerlendirmek için kullanılabilir. Buna rağmen burada bazı sınırlar vardır.(ele alınan parçacık sayısı ve sınırları gibi) Bu kısımda bu teorilerin genel özelliklerine çok kısa açıklayacağız. [18]

1.7.1 Born-Green Denklemi

Born Green denklemi (1946), Bogdyubou (1964) tarafından bağımsız olarak ifade edilmiştir. Burada $\rho(r)$ ve $\phi(r)$ arasındaki ilişki ilk kez 1935 de Yvon tarafından verilmiştir.

BGY denkleminin basit fiziksel gelişimi şu şekilde verilebilir. Genelleştirilmiş kuvvet denklemi

$$-\frac{\partial U(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_1} = -\frac{\partial \phi(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_1} - \int \frac{n^3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{\rho_0^2 g(r_{12})} \frac{\partial \phi(r_{13})}{\partial \mathbf{r}_1} d\mathbf{r} \quad (1.73)$$

dir. Burada $g(r_{12}) = \exp\left(\frac{\phi(r_{12})}{kT}\right)$ şeklinde ifade edilen çiftli dağılım fonksiyonu, $\phi(r_{12})$ ise çiftli potansiyel, $n^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ üçlü cisim sayı yoğunluğu, ρ_0 ortalama sayı yoğunluğudur. $U(r_{12})$ ise ortalama kuvvet potansiyelidir. Bu denklem toplam potansiyel enerjinin çiftli potansiyellerin toplamı olduğunu ifade eder ve kuvvet ve sıvı yapısı arasındaki ilişkinin tam ifadesidir. $\phi(r)$ burada $g(r)$ hesabı için başlangıç noktasıdır.

Denklem 1.73' ü baz alarak $g(r)$ ' nin çözümü için uygun bir üçlü parçacık yoğunluk fonksiyonu önermeliyiz. Kirkwood(1935) üçlü parçacık fonksiyonu için süper pozisyon teorisini şu şekilde önermiştir.

$$n^3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \rho_0^3 g(r_{12}) g(r_{23}) g(r_{31}) \quad (1.74)$$

1.74denkleminin 1.73 denklemine ekleyip integre edersek r_1 'e bağlı şu

$$-k_B T \nabla_1 \ln g(r) = \nabla_1 \phi(r) + \rho_0 \int g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) g(\mathbf{r}') \nabla_1 \phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' \quad (1.75)$$

formülü elde edilir. ∇_1 burada $\mathbf{r}'$ ye bağlı gradyenti ifade eder. Yukarıdaki denklemde $g(r')$ toplam korelasyon fonksiyonu cinsinden yazılabilir.

$$h(r') = [g(r') - 1] \quad (1.76)$$

$$-k_B T \ln g(r) = \phi(r) - k_B T \rho_0 \int E(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(r') dr'$$

$$E(r) = \int \frac{g(t)}{k_B T} \frac{d\phi(t)}{dt} dt \quad (1.77)$$

Buradan Born-Green denklemini elde ederiz ve burada çiftli dağılım fonksiyonu $g(t)$ yüksek t

değerlerinde 1'e yaklaşır. r' nin yeterince büyük değerlerinde $E(r)$ ' nin asimptotik davranışı

$$-\frac{\phi(r)}{kT} \text{ şeklinde olur.}$$

1.7.2 Percus-Yevick ve Hypernetted-Chain Denklemleri

Percus- Yevic ve Hypernetted Chain ifade etmek için ilk önce direk korelasyon fonksiyonunu ifade etmeliyiz. Burada kullanılan yöntem fonksiyonu direk çiftli terim ve üçüncü parçacıktan kaynaklanan dolaylı terim olmak üzere iki kısımdan oluşturmaktır.

$$h(r) = c(r) + \rho_0 \int c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (1.78)$$

Bu denklem Ornstein –Zernike denkleminin değişik bir formudur. Born –Green denkleminde $E(r)$ ise karşılaştırdıktan sonra $c(r)$ yi yapı faktörleri ile şu şekilde ifade edebiliriz. Bu sebepten dolayı $h(r)$ ve $c(r)$ ikisi de kolayca deneysel yapı faktörlerinden belirlenebilir.

$$c(r) = \frac{1}{8\pi^3 \rho_0} \int \left[\frac{S(Q)-1}{S(Q)} \right] \exp(-iQ.r) dQ \quad (1.79)$$

The Percus - Yevick (PY) ve Hypernetted - Chain (HNC) denklemleri $c(r)$ 'nin diyagramatik açılımından elde edilebilir:

$$c_{PY}(r) = g(r) [1 - \exp(\phi(r)/k_B T)] \quad (1.80)$$

$$c_{HNC}(r) = [g(r) - 1] - \ln g(r) - \phi(r)/k_B T \quad (1.81)$$

Bu denklemler bütün yoğunluklarda uyumlu olmasına rağmen geçerliliği sadece düşük yoğunluklardadır. Bu yaklaşık denklemleri Ornstein-Zernike denklemi ile birleştirirsek $g(r)$ ve $\phi(r)$ arasındaki ilişkiyi veren denklemlerini elde ederiz.

Percus - Yevick denklemi

$$g(r) \exp\{\phi(r)/k_B T\} = 1 + \rho_0 \int [g(r') - 1] [1 - \exp\phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)/k_B T] g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' \quad (1.82)$$

Hypernetted - Chain denklemi

$$\ln g(r) + \phi(r)/k_B T = \rho_0 \int [g(r') - 1] [-\phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}')/k_B T] + g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - 1 - \ln g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' \quad (1.83)$$

İtici etkileşmenin baskın olduğu bir sistem göz önüne alınırsa, katı küre gibi, PY yaklaşımı HNC yaklaşımına göre daha avantajlıdır.

1.7.3 MHNC

MHNC yaklaşımında köprü fonksiyonu denen $B_{\alpha\beta}(r)$ genellikle r' nin bir fonksiyonu ile temsil edilir. $B(r)$ ' yi belirlemenin bir yolu da Aschroft ve Rosenford tarafından önerilen $B_{\alpha\beta}(r)$ r' nin evrensel bir fonksiyonu olduğu hipotezidir. Bu method tek parametrelili köprü fonksiyonu içeren

$$B(r) = B_{hs}^{py}(r; \eta), \quad (1.84)$$

bir MHNC denkleminin çözümünü gerektirir. Buradaki köprü fonksiyonu ve sıkışabilirlik arasındaki termodinamik kararlılık şartının dahil edilmesi ve katı kürelere uygun olarak tek serbest parametre olan η katı küre doluluk oranının belirlenmesi ile tayin edilir.

Bu yaklaşımın iki ana zorluğu vardır.

- i)) Bu yaklaşım sabit basınç altında yol boyunca sıkışabilirlik denkleminin integralini ve farklı durumlardaki termodinamik özelliklerin bilinmesini gerektirir.
- ii)) Temeli termodinamik durumları temel alan sistemlerde virial sıkışabilirlik uyumunun zorluğudur. [16]

1.7.4 Kesin Bağntı ve Köprü Fonksiyonu

Kesin bağntı, $B(r)$ köprü fonksiyonunu HNC yaklaşık bağntısındaki exponansiyel kısmına dahil edilmesiyle

$$g(r) = \exp[-\beta\phi(r) + h(r) - c(r) + B(r)] \quad (1.85)$$

olarak yazılır. $B(r)$ 'nin

$$B(r) = \sum h(r) = B[h(r)]$$

şeklinde $h(r)$ ' nin bir fonksiyoneli olarak yazılabilmesine rağmen pratikte köprü fonksiyonunu hesaplamak mümkün değildir. Bu nedenle $B(r)$ üzerine yaklaşımlar yapılır ve buda farklı yaklaşık integral denklem teorilerinin ortaya çıkmasına neden olur. 1.64 denklemindeki köprü fonksiyonu için yaklaşımlar yapılması ile ortaya çıkan yaklaşık bağntıların bazıları aşağıdaki gibi ortaya çıkar.

$$B(r) = 0 \Rightarrow \text{HNC}$$

$$B(r) = 1 - g(r)\exp[\beta\phi(r)] + \ln\{g(r)\exp[\beta\phi(r)]\} \Rightarrow \text{PY}$$

$$B(r) = \begin{cases} \text{belirsiz} & r < d \\ \ln[g(r)] - g(r) + 1 & r > d \end{cases}$$

1.7.5 Bilgisayar Simülasyonları Ve Deneyleri

Bu kısımda gerek statik yapı gerekse dinamik özelliklerinin incelenmesinde kullanılan yöntemlerden olan bilgisayar simülasyon yöntemleri çok kısaca tanıtılacaktır.

Son zamanlarda yüksek hızlı bilgisayarlar yardımıyla sayısal model simülasyonu elde etmek, sıvıların ve amorf katıların yapısı hakkındaki deneylerle bu sonuçları karşılaştırmak mümkündür. Bu metotlara bilgisayar benzetimleri denir. Bilgisayar simülasyon metotları parçacıkların sayılarının limitli olması sınır koşulları gibi bazı sınırlar içermesine rağmen iyi tanımlanmış modeller için deneylerle uyum gösterir. Buna ek olarak sayısal hesaplamaların kendisi denklem yada uygulanan çiftli potansiyele bağımlı değildir. Parçacıkların konumsal korelasyonu hakkındaki yapısal davranışı moleküler dinamik metodu veya Monte Carlo methodu ile benzetimi yapılır.

Moleküler dinamik metodunda, verilen sistemler için Newton'un hareket denklemleri nümerik olarak çözülür. Atomların belirli zaman aralıklarındaki konumları, akışkanlıkları hesaplanır ve depolanır. Diğer yandan Monte Carlo methodu parçacıkların konumlarını bilgisayar tarafından oluşturulan seyrek model tekniğini uygulanarak hesaplar. Özetle moleküler dinamik metodu hesaplama sürecinde çiftli potansiyelin türevini kullanırken Monte Carlo methodu çiftli potansiyelin kendisini kullanır. Buna rağmen Monte Carlo methodu birçok hesaplama teknikleri içinde moleküler dinamiğe benzer. Monte Carlo methodu sadece verilen sistemin konfigürasyonel termodinamik özellikleriyle sınırlıdır. Bunun yanında hem termodinamik dengeye hem zamana bağlı olaylar moleküler dinamik metodu kullanılarak çalışılabilir. Bu moleküler dinamik metodunun Monte Carlo methoduna göre avantajıdır. Buna rağmen statik yapı gibi termodinamik denge özelliklerine riayet etmekle beraber, Monte Carlo methodu sonuçlarının moleküler dinamik metodunun sonuçları ile iyi uyum içerisinde olduğu kabul ediliyor. Buna ek olarak detayda farklılıklar olmasına rağmen bilgisayar simülasyon metodu ile hesaplanan çiftli dağılım fonksiyonu deneysel dataları üretir. Bilgisayar simülasyon metodu ile saptanan çiftli dağılım fonksiyon değerleri genellikle en yakın üçüncü komşu uzaklığından daha geniş mesafelere bağımlıdır. Fourier transformuyla statik yapı faktörünü hesaplamak için, hesaplanan çiftli dağılım fonksiyonunun kuyruğu büyük R değerlerine doğru asimptotik forma uyarlamak için extrapole edilir. Fakat bu yapay bir tekniktir ve hesaplanan yapı faktörleri düşük Q bölgelerinde sahte salınımlar gösterir. Böylece düşük Q bölgelerinde yapı faktörü bilgisayar simülasyon metodunda güvenilir olmadığı düşünülür. Bilgisayar simülasyon metotları fiziksel terimlerle uyum içerisinde bir

çift olduğundan sıvıların yapısını ele alırken önemli ve güçlü yapısal bilgiler sağlar. Buna rağmen bilgisayar simülasyon metotlarının gerçek olmayan deneysel sonuçlar sağladığı göz önünde bulundurulmalıdır. [18]

1.8 Kordinasyon Sayısının Hesabı

Koordinasyon sayısı kavramı, özellikle ilk koordinasyon sayısı, akışkan maddelerin yapısal çalışmalarında sıklıkla kullanılır. Öz atomik vibrasyon sebebiyle bu kavram kristallerle karşılaştırıldığında sıvılarda biraz belirsizdir. Buna rağmen sıvı yapıda koordinasyon sayısı bize en yakın komşuların uygun tanımlamasını verir.

Koordinasyon sayısının hesabının tek yöntem yoktur literatürde dört tane yöntem önerilmiştir.

1 - Simetrik $rg(r)$: Bu medhot 1939' da Coulson ve Rushbrooke tarafından önerilmiş ve yarı kristal metot kullanılarak türetilmiştir. Coulson ve Rushbrooke ortalama konum yakınlarında koordinasyon kabuğu için $rg(r)$ in büyüklüğünün simetrik olduğunu gösterdiler.

n_1 değeri şu integralden hesaplanabilir.

$$n_1^A = 2 \int_{r_0}^{r_{\max}} 4\pi\rho_0 r [rg(r)]_{\text{sym}} dr \quad (1.86)$$

$r_0, r_{\max}$ sırasıyla $rg(r)$ eğrisindeki ilk pikin sol sınırı ve ilk pikin konumudur.

2-Simetrik $r^2g(r)$: Bu yöntem literatürde kullanılan en popülerden biridir ve $r^2g(r)$ ergisinde maksimumu belirten yarıçap yakınlarında koordinasyon kabuğunun simetrik olduğu kavramını temel alır, ve bu ilk pikin sağ tarafını sol tarafla birlikte simetrik yapar.

Böylece bu alan integralden hesaplanılır

$$n_1^B = 2 \int_{r_0}^{r_{\max}} 4\pi\rho_0 r [r^2g(r)]_{\text{sym}} dr \quad (1.87)$$

r_o ve $r_{\max}$ in ana sınırları kolaylıkla hesaplanabilir ve farklı çalışanlar tarafından rapor edilen n_1 in sonuçları karşılaştırmada kullanışlıdır. Bunun sıklıkla kullanılmasına rağmen deneysel saptanan $r^2g(r)$ fonksiyonu gerçekten simetrik sekil göstermez. İkinci metottaki $r_{\max}$ in değeri ilk metottaki $r_{\max}$ dan farklıdır.

3- $4\pi\rho_0 [r^2g(r)]$ eğrisinin ekstrapolasyonu = sıvı halde, çiftli potansiyeldeki büyük itici kuvvetler sebebiyle ilk pik altında atomların hareketli sert bir şekilde limitlidir.

Sonuç olarak, deneysel saptanan $4\pi\rho_0[r^2g(r)]$ eğrisinde ilk pikin asimetric olduğu beklentisi oldukça makuldür. İlk pikin sağ tarafı x eksenine doğru extrapole edildiğinde ilk pikin altındaki alan alınır. Bu metodun fiziksel olarak uygun olmasına rağmen belirsiz ekstrapolasyondan dolayı sayısal değerlendirme aşamasındaki belirsizlikler mevcuttur. Sıcaklığın artması ile birlikte $4\pi\rho_0[r^2g(r)]$ eğrisindeki ilk pik genellikle düzleşir. Böyle durumlarda ekstrapolasyonun başarılı olması için koordinasyon kabuğunun sahte parçalanmalarını gerek duyarız.

4- $4\pi\rho_0[r^2g(r)]$ eğrisinde ilk minimum integrali = n_1 değer için denklem şu şekilde verilir.

$$n_1^A = 2 \int_{r_0}^{r_{\max}} 4\pi\rho_0 r [rg(r)]_{\text{sym}} dr \quad (1.88)$$

r_0 ilk pikin sol sınırı ve r_m ilk pikin sağ tarafında ilk minimuma karşılık gelir. Bu metodun fiziksel temeli yoktur daha doğrusu matematikselidir. r_0 ve r_m sınırlarının açıkça tanımlanmasına rağmen bu metodun geçerliliği kesik etkisi ortaya çıkması gibi deneysel hatalar yüzünden ufak dalgalanmalar olduğunda şüpheli hale gelir. Literatürde böyle dalgalanmalar ortaya çıktığında keyfi düzeltme başarılı olur. Bu metod genellikle bu dört metodun n_1 'nin en yüksek değerini verir. Buna ek olarak sıcaklık arttığında $4\pi\rho_0[r^2g(r)]$ eğrisinin grafiği yayılır ve r için tek değer hesaplanmasında zorluk çekeriz.

Metallerde erimede hacim değişimi küçük olduğu için en yakın komşu atomlarının sayısı için bazı sonuçlar kristal yapıya yakındır. Sıvıda n kristal yapı ile iyi uyum içinde olması tesadüfî sonucuna sıklıkla sahip olmamıza rağmen sıvı ve cam gibi akışkan sistemlerin en önemli yapısal özelliğinin, uzun mesafede düzenin kaybolması olduğu ve n' in değerinin yapısal bilginin sadece küçük bir parçasını verdiği akılda tutulmalıdır. [18]

1.9 Potansiyel Modeller

İki bileşenli bir sistemde parçacıklar arası etkileşmelerin genel bazı özellikleri bu kısımda ele alınacak. Ayrıca sıvı NiTe yarı iletkeni için iyon çiftleri arasındaki etkileşmeleri modellerken kullanılan etkin potansiyel tanıtılacaktır. Gerek katı ve sıvı fazdaki gerekse erime ve donma süreçlerindeki farklılıklardan dolayı iyonlar arası etkileşmelere ait potansiyel göz önüne alınırken bu sistemden sisteme değişir.

1.9.1 Dipolar Etkileşme

Elektiriksel etkileşme hem elektrik dipol momentine sahip parçacıklar hem de küresel simetrik yük dağılımına sahip atomlar arasında dipol oluşturur. Örgü yapıda elektronların orbitallerinin hareketleri ya şekilde bozulmaya yada çekirdeğe göre konum değişikliklerine sebep olur. Bir dipol herhangi bir atom üzerinde dipol momentini oluşturur ve bu karşılıklı etkileşmeden dolayı oluşan kuvvete de Vander Walls kuvveti denir. Birbirinden büyük r uzaklığında ayrılmış iki parçacık için Vander Walls kuvvetindeki değişme elektrik alan dikkate alınarak hesaplanır. Kuvvet

$$F \propto -\frac{d}{rdr}(E^2) \propto \frac{1}{r^7} \quad (1.89)$$

şeklinde yazılır ve bu kuvvet potansiyeldeki değişime eşittir.

$$u(r) \propto \frac{1}{r^6} \text{ büyük } r \text{ uzaklıkları için} \quad (1.90)$$

Aynı sonuçlar belki kuantum mekanik hesaplamalardan da bulunabilir. Eğer birbirinden r kadar uzaklıkta bulun n tane atoma sahip iki nükleon ve bütün çiftler arasındaki elektronik etkileşmenin toplamı V ise Schrodinger denklemi şu formda yazılabilir.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + V \right\} \phi_R(\mathbf{r}_j) = U(\mathbf{R}) \phi_R(\mathbf{r}_j) \quad (1.91)$$

$\phi(\mathbf{r}_j)$ j Elektronuna ait dalga fonksiyonu, $U(\mathbf{R})$ ise çekirdek potansiyel fonksiyonu temsil eder. Eğer, örnek olarak sadece iki elektron varsa V,

$$V = e^2 \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{2B}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} \right] \quad (1.92)$$

burada (1,2) elektronları, (A,B) de çekirdekleri ifade eder. Böylece bu problem için Hamiltoniye şu şekilde yazılabilir.

$$H = H_0 + H'$$

$$H' = e^2 \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} \right] \quad (1.93)$$

$$= a_{22} \frac{e^2}{R^3} + a_{24} \frac{e^2}{R^4} + a_{44} \frac{e^2}{R^5} + \dots$$

a burada uygun katsayı, sırasıyla terimler dipol-dipol, dipol-quadrupol ve quadrupol-quadrupol etkileşmeleri içindir. Etkileşme enerjisi H'^2 ile orantılıdır ve baskın terim $1/R^6$ ile orantılı değişir. [5]

1.9.2 İtici Terimler

Simetrik iki küresel atom arasındaki iticilik atomlar yeteri kadar birbirine yaklaşp elektron kabukları iç içe geçmeye başlayınca ortaya çıkar. Bu etkileşimin kuantum mekaniksel olarak sebebi Pauli dışarlama ilkesidir ve hesabı karışiktır. Ancak bu hesap matematiksel olarak uygun bir itici potansiyele yönlendirir. Buna rağmen sonuç yaklaşık olarak şu şekilde ifade edilebilir,

$$u(r) \approx \sum_i P_i(r) \exp\left(-\frac{r}{r_{ci}}\right) \quad (1.94)$$

r_{ci} burada sabit ve P_i r ye bağılı bir polinomdur. Yeterli r uzaklığında r_{ci} yaklaşık olarak P_{ci} sabitine eşittir. Bu bağlamda yeterli r uzaklığı için 1.94 denklemi yaklaşık çekici potansiyelin mutlak değerinin $1/3$ ' üne eşittir. Bu sadece atomların termal enerjileri için etkili bölgedir.

Böylece bu bölgede potansiyeli yazmak için ve $r \rightarrow 0 \Rightarrow U(r) \rightarrow \infty$ şartını sağlamak için

$$u(r) \approx \text{sabit} \cdot \exp\left(-\frac{r}{r_c}\right) \quad (1.95)$$

olarak uygun hale getirilir. Bazen matematiksel uygunluk için denklem 1.94 güç yasası ile yer değiştirilir

$$u(r) \approx \frac{\text{sabit}}{r^n} \quad (1.96)$$

burada n değeri yeterli r uzaklığında en iyi uyumu verecek şekilde seçilir. [5]

1.9.3 Bazı potansiyel İfadeleri

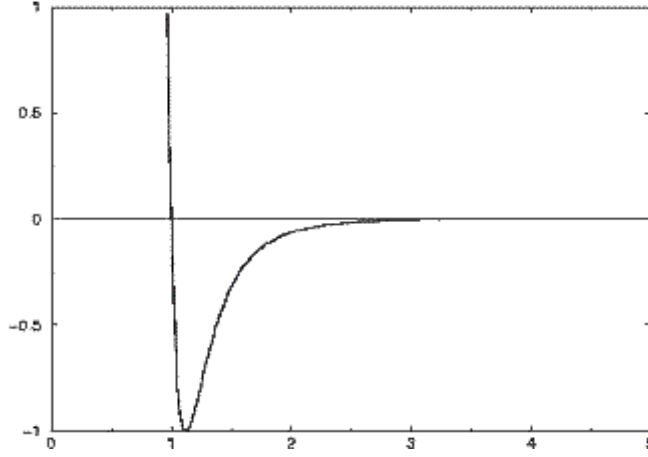
Etkin çiftli potansiyelin yoğun madde çalışmalarında kullanılması, potansiyelin belirlenmesi veya yaklaşık olarak ifade edilebilmesi için iyi ve tercihen basit bir başlangıç tahmini yapmak gerekir. Basit bir sıvı göz önüne alalım, burada atomların çekirdeği bir elektron kabuğu ile sarılmış olsun, tahmin edilecek etkileşme potansiyeli şu iki etkiyi içermek zorundadır:

- 1) Atomların iç içe geçmesini engelleyen, çok hızlı değişen kısa mesafelerde etkin itici bir etkileşme terimi
- 2) Uzun mesafelerde etkili yavaşça değişen, zayıf bir çekici etkileşme terimi.

Şimdi bu potansiyel modellerinden sadece bazılarını ifade edelim.

A- Lennard –Jones potansiyeli

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.97)$$



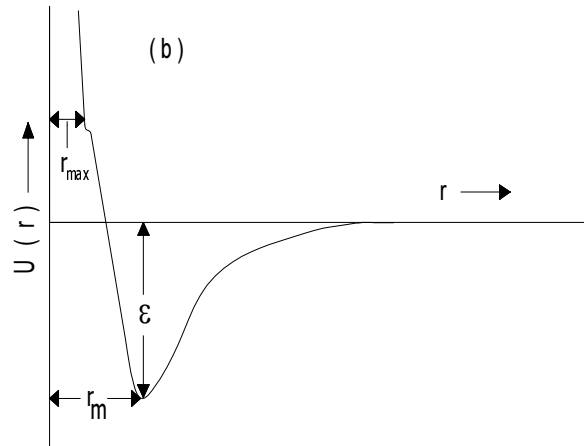
Şekil 1.5.Lennard –Jones potansiyeli grafiği

Burada derecesi 12 olan terim itici, derecesi 6 olan terim ise çekici etkileşmeyi verir yani Lennard-Jones potansiyelinde hem itici hem de çekici etkileşme dahil edilir. [5]

B- Modifiye Buckingham potansiyeli

$$u(r) = \frac{\varepsilon}{1 - 6/\alpha} \left[\frac{6}{\alpha} \exp \alpha \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad r > r_{\max} \quad (1.98)$$

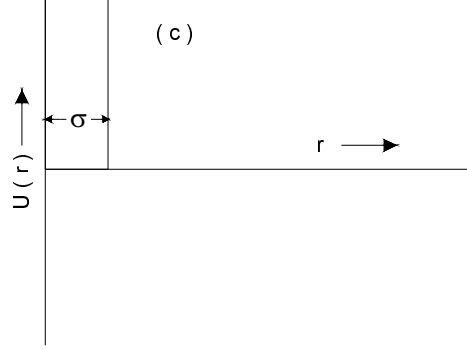
$$= +\infty \quad r \leq r_{\max}$$



Şekil 1.6 Modifiye Buckingham potansiyeli grafiği [5]

C-Katı küre potansiyeli

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & r < \sigma \\ 0 & r \geq \sigma \end{cases} \quad (1.99)$$



Şekil 1.7 Katı küre potansiyeli grafiği [5]

Katı küre potansiyeli bütün potansiyel modelleri içinde en basit olandır. Aslında katı küre modeli gerçek sıvıların yapıları için uygun değildir. Buna rağmen katı küre modeli sıvı teorileri için çok önemli bir yer tutar. Bunun en önemli nedeni bütün akışkanlar için kısa mesafelerde güçlü etkileşmelere sahiptir ve katı küre modeli bunu sağlamaktadır. Aynı zamanda yüksek yoğunluklu zayıf etkileşmeli akışkanlar, katı küredeki itici etkileşme ile uyumludur.

D-Huggins-Mayer Potansiyeli

Huggins-Mayer potansiyeli genellikle tam iyonik sistemler için kullanılan ve alkali halojenürler deki etkileşmeleri başarılı bir şekilde tanımlamış olan bir potansiyel modelidir. Genel ifadesi

$$U_{\alpha\beta} = B_{\alpha\beta} \exp(-r/\eta_{\alpha\beta}) + \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r} - \frac{C_{\alpha\beta}}{r^6} - \frac{D_{\alpha\beta}}{r^8} \quad (1.100)$$

olmak üzere, exponansiyel bir üst-üste binme itici teriminden, bir Coulomb teriminden ve Vanderwalls çekici etkileşme terimlerinden oluşur. [14]

E-Vashista-Raman potansiyeli

Bu çalışmada sıvı NiTe yarı iletkenindeki iyonlar arası etkileşmeleri ifade etmekte kullanacağımız Vanishta Raman potansiyeli

$$\phi_{\alpha\beta}(r) = \frac{H_{\alpha\beta}}{r^{\eta_{\alpha\beta}}} + \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r} - \frac{P_{\alpha\beta}}{r^4} - \frac{C_{\alpha\beta}}{r^6} \quad (1.101)$$

olarak ifade edilir.

Vashista ve Raman tarafından α -AgI nin iyonik hareketliliğini çalışmak için bu potansiyel ifadeyi önermiştir ve genellikle kovalent karakterli etkileşmelerin baskın olduğu bir çok sistemin hem katı hem de sıvı haldeki özelliklerinin incelenmesinde başarılı olmuştur. Bu potansiyel ifadesi kararlı bir kristalde yapının anyon-katyon ve anyon-anyon temasından oluştuğunu varsayar. Burada

$$H_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta}(\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta})^{\eta_{\alpha\beta}}$$

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\alpha_{\alpha}Z_{\beta}^2 + \alpha_{\beta}Z_{\alpha}^2)$$

$$C_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} \frac{\alpha_{\alpha}\alpha_{\beta}E_{\alpha}E_{\beta}}{E_{\alpha} + E_{\beta}}$$

Bu potansiyelde ilk terim itici etkileşmeyi ifade eder. $A_{\alpha\beta}$ ve $\eta_{\alpha\beta}$ itici etkileşmenin kuvvetliliğini ve sertliğini belirlemektedir. Anyon ve katyonların iyonik yarıçapları $\sigma_{\alpha,\beta}$ şu şekilde hesaplanır.

$$\sigma_{+} + \sigma_{-} = \text{anyon-katyon en yakın komşu uzaklığı}$$

$$\sigma_{-} + \sigma_{+} = \text{anyon-anyon en yakın komşu uzaklığı}$$

İkinci terim Coloumb etkileşmelerini gösterir ve $Z_{\alpha,\beta}$ etkin yük değerleridir. Üçüncü terim monopol-indüklenmiş dipol etkileşmelerini temsil eden çekici etkileşmedir. Bu etkileşme bir iyonun başka bir iyonun Coloumb alanı ile etkileşmesinden oluşan polarizasyon ile oluşmaktadır. Katı yapıda bu terimin ortaya çıkmamasını nedeni kristallerin kararlılığıdır. Son terim ise Van Der Walls etkileşme terimidir. [1]

2-ERİMİŞ NiTe ve NiTe₂ SİSTEMLERİNİN SONUÇLARI

2.1 Sıvı Nikel Tellürüd' ün Yapısı

Yukarıda da bahsettiğimiz gibi NiTe yarı iletkenin sıvı yapısını incelemek için bizim önerdiğimiz potansiyel VR tarafından sunulan potansiyel ifadesidir. NiTe sistemindeki etkileşmelerin modellenmesinde, VR tipi potansiyel fonksiyonu tercih etmemizin nedeni, deneysel yapı NiTe'nin kovalent yapıda bağ oluşturduğu, sonucunu çıkarmamızdır [19]

Bu potansiyelde belirlenmesi gereken başlıca gereken parametreler, itici etkileşmenin kuvvetliliği $A_{\alpha\beta}$, sertliği $\eta_{\alpha\beta}$, etkin yükler $Z_{\alpha,\beta}$ ve iyonik yarıçaplar $\sigma_{\alpha\beta}$ dir. İyonik yarıçaplar σ_+ ve σ_- kristal yapının anyon-kasyon ve anyon-anyon temasından oluştuğu düşüncesi ile kristal yapıdan hesaplanmış ve çizelge 2.1 de verilmiştir. Her iyonik temasın itici potansiyele katkısının aynı olduğu varsayılarak yani $A_{\alpha\beta} = A$ ve $\eta_{\alpha\beta} = \eta$, bilinmeyen parametrelerin sayısı azaltılmıştır. Şimdi belirlenmesi gereken üç parametre var Z, A , ve η . Bunlardan etkin yük fonon saçılma deneyleri sonuçlarının analizinden bulunabilir. Bu potansiyel yarı empirik bir potansiyel olduğu için Z aynı zamanda ayarlanabilir bir parametre olarak ta (genellikle) ele alınabilir.

Diğer parametreleri (A ve η) belirlemek için kesin bir yöntem olmamakla birlikte, bunlardan biri ayarlanırsa geriye kalan son parametre, genellikle A , aşağıdaki ilişkilerden yalnızca birinden veya üçünün kombinasyonundan yararlanarak bulunabilir:

$$E(a)=E(a_0)$$

$$\left. \frac{dE(a)}{da} \right|_{a=a_0} = 0$$

$$\left. \frac{d^2E(a)}{da^2} \right|_{a=0} = \frac{1}{VK_T} \left(\frac{dV}{da} \right)^2$$

Burada $E(a)$ birim hücre başına düşen enerji olmak üzere, denklem 1.kohesif enerjiyi, 2. denklem örgü kararlılığını ve 3. denklem de düşük sıcaklıklarda örgü enerjisi ile sıkışabilirlik arasındaki ilişkiyi ifade eder. Biz buradaki parametreleri belirlerken deneysel yapı sonuçları ile en iyi uyumu verecek olan parametre kombinasyonunu seçtik. Potansiyel parametrelerin tayininde kullanılan bazı veriler çizelge 2.1 de sunulmuş hesaplanan bazı parametreler ise Çizelge 2.2' de verilmiştir.

Çizelge 2.1: NiTe Sistemi Data tablosu

Kristal yapı uzunlukları ($\text{\AA}$) [15]	$a_0 = 3.95$ $b_0 = 5.34$
$E_{\text{Ni}}(e^2/\text{\AA})$ [2] $E_{\text{Te}}(e^2/\text{\AA})$	0.0 0.3694
$ Z_- $	0.5
α_α α_β	0.0 14.0

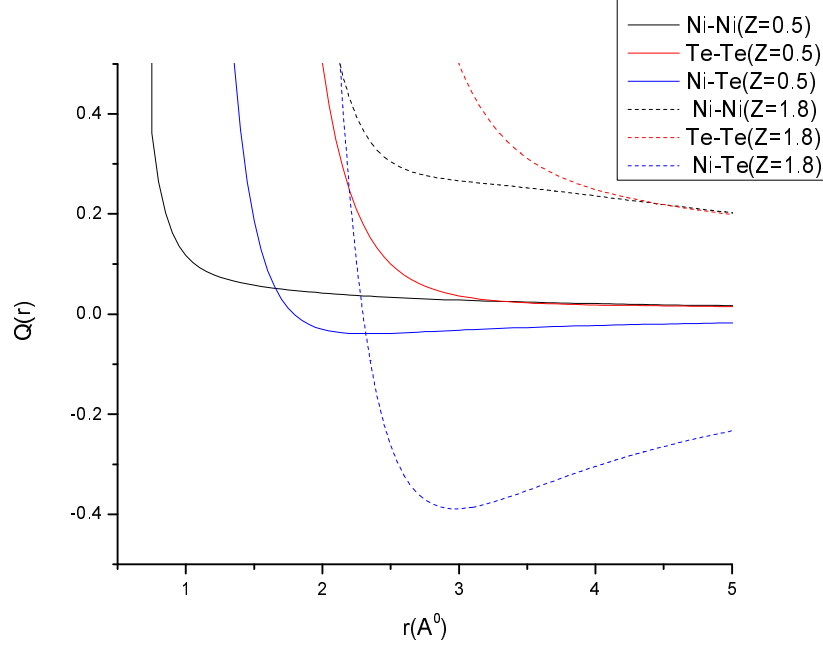
Burada $\alpha_{\alpha\beta}$ polarizabiliteyi, E elektron affinite veya iyonlaşma enerjisini, a_0 ve b_0 da kristal yapının primitif hücre uzunluklarını ifade eder. Bu çizelgedeki verilerden hesaplanan V-R potansiyel parametreleri çizelge 2.2 de sunulmuştur. Bu çalışmada etkin yükler arasında $|Z_+| = |Z_-| = 0.5$ olarak seçilmiş ve elektriksel nötrülük şartını sağlamak için $c_+ = 1/2$ $c_- = 1/2$ alınmıştır.

Çizelge 2.2: NiTe Sistemi Potansiyel parametreleri

$\phi_{\alpha\beta}$	$\eta_{\alpha\beta}$	$A_{\alpha\beta}$	$\sigma_\alpha + \sigma_\beta$	$H_{\alpha\beta}$	$P_{\alpha\beta}$	$C_{\alpha\beta}$
Ni-Ni	7	0.015	1.38	0.1	0.0	0.0
Te-Te	7	0.015	4.14	312.67	3.5	54.32
Ni-Te	7	0.015	2.76	18.3	1.75	0.0

Çizelge 2.2 de verilen parametrelerle oluşturulan potansiyel şekil 2.1’de verilmiştir. Şekil 2.1’ de ayrıca kıyaslama için, iki ayrı potansiyel daha gösterilmiştir. Bunlardan kesikli çizgi ile gösterilen yine V-R potansiyeli fakat yük $Z=1.8$ alınmıştır. Bunun sebebi Belashchenko ve Ostrovski’ nin Reverse Monte Carlo yöntemi saçılma datalarını kullanarak elde ettiği yapı sonuçları deneysel sonuçlarla en iyi uyum sağladığı yük değerinin 1.8 olmasıdır. Bu grafikler incelendiğinde ϕ_{++} ve ϕ_{--} yakın mesafede farklı olduğunu görmekteyiz bunu nedeni atomik yarıçaplarının farklı olmasıdır. Fakat etkin yükleri aynı olduğu için uzun mesafelerde yük simetrisinden dolayı ve buralarda Coloumb etkileşmeler baskın olduğu için ϕ_{++} ve ϕ_{--} ’ nin

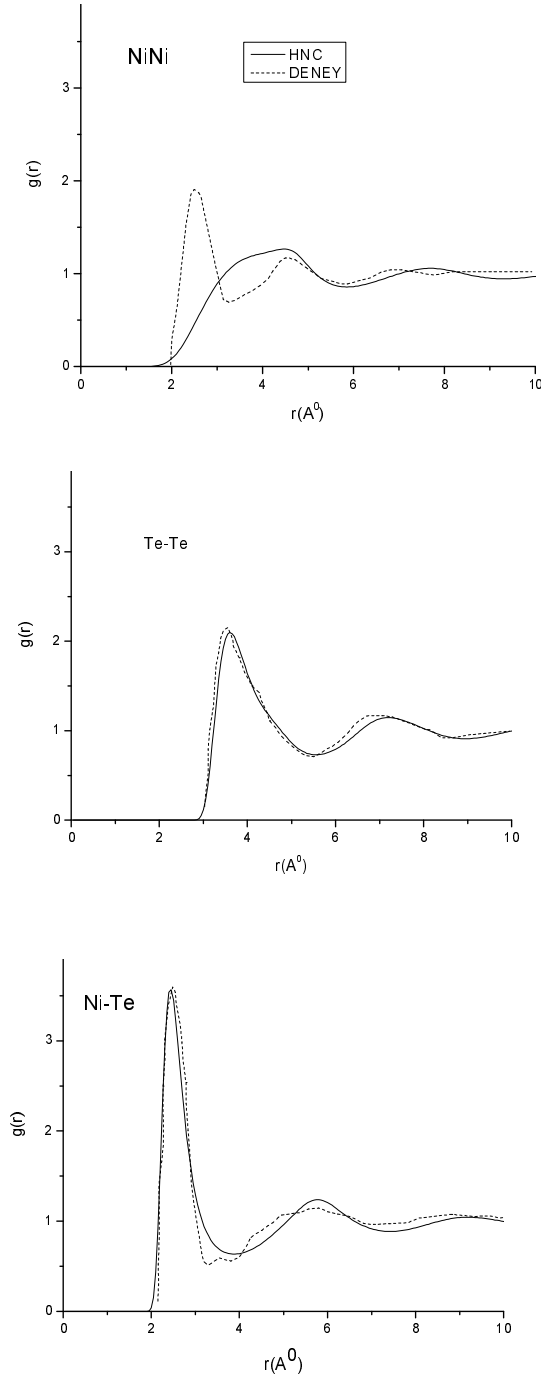
benzediğini görmekteyiz. ϕ_{+-} minimum olduğu durumdaki r mesafe değeri 2.35 Å dır. Bu çizelge 2.2' den de göreceği gibi bu değer hemen-hemen en yakın anyon –katyon mesafesi kadardır.



Şekil 2.1 Potansiyel değerlerinin farklı yüklerle karşılaştırılması

2.2 Erimiş NiTe Yarı İletkenlerinin Statik Yapısı

Bu kısımda Ornstein-Zernike integral denkleminin bir önceki bölümde sunduğumuz potansiyel modeli ile denklem (1.77) ile verilen HNC yaklaşık denklemi kullanılarak çözülmesi sonucu sıvı NiTe yapısı elde edilmiştir. OZ denklemi HNC ile birlikte Gillan tarafından önerilen yöntem için daha başka araştırmacılar tarafından yazılan bilgisayar programı kullanılarak sayısal olarak çözülmüştür. Elde edilen sonuçlar nötron saçılması deneyi ve Reverse Monte Carlo sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Hesaplar NiTe' nin erime sıcaklığının hemen üstünde ($T_m=1203$) $T=1203 \text{ K}$ ' de yapılmıştır. Bu sıcaklıktaki sayı yoğunluğu $n=0.039 \frac{\text{ion}}{\text{Å}^3}$ dır.



Şekil 2.2 NiTe sistemleri için deney ve HNC için radyal dağılım fonksiyonlarının karşılaştırılması

HNC' den elde edilen çift dağılım fonksiyonu $g_{\alpha\beta}(r)$ şekil 2.2' de nötron saçılması sonuçları ile birlikte gösterilmiştir. Şekil'den de hemen görüleceği gibi HNC 'den elde edilen Te-Te ve Ni-Te çift dağılım fonksiyonu deneysel verilerden elde edilen sonuçlarla neredeyse mükemmel uyum göstermektedir. Buna karşılık, özellikle orta menzile kadar yaklaşık 5 $\text{\AA}$ dır.

HNC 'in $g_{NiNi}(r)$ ' li ile deneysel sonuçları uyumsuz gibi gözükmemektedir. $g_{NiNi}(r)$ bu kısmına biraz daha dikkat edilecek olursa deneysel g_{NiNi} biri yaklaşık $2.54 \text{ \AA}^0$ diğeri ise yaklaşık $4.5 \text{ \AA}^0$ de olan iki belirgin pike sahiptir. Oysa $g_{NiNi}^{HNC}(r)$ ' nin yaklaşık 2.6 ' dan başlayan ve $4.5 \text{ \AA}^0$ de sona eren sadece geniş bir pike sahiptir. Bu farklı davranış bize göre sıvı NiTe sisteminde etkileşmeler modellenirken iyonların şekil değiştirmeyen katı iyonlar olarak göz önüne alınmasından kaynaklanır.

Çizelge 2.3' de verilen koordinasyon sayılarına bakılırsa, Ni-Te ve Te-Te çiftleri için HNC sonuçlarının deneysel sonuçlara çok yakın olmasına rağmen deneysel g_{NiNi} ' in birinci pikinden elde edilen koordinasyon sayısı ile ikincisinden bulunanın toplamı yaklaşık olarak 15 dir. $g_{NiNi}^{HNC}(r)$ ilk geniş pikinden bulunan ise yaklaşık 13 dür

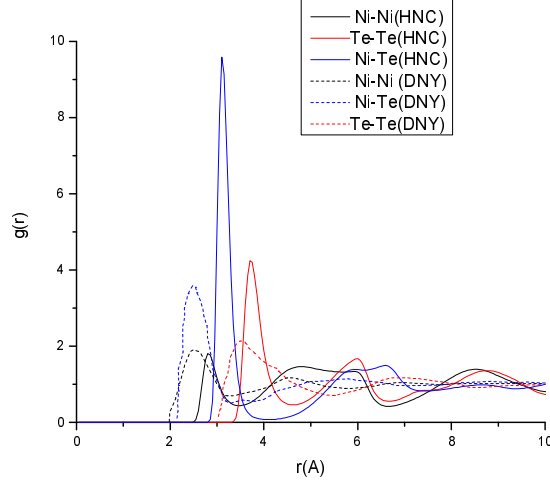
Buradan $g_{NiNi}^{HNC}(r)$ ' nin geniş pikinin aslında deneysel g_{NiNi} ilk iki pikin gibi iki pikin birleşiminden oluştuğu yorumu yapılabilir. Çizelge 2.3' de verilen koordinasyon sayılarının hesabında kısım 1.8' de verilen dört yöntemden $4\pi\rho_0[r^2g(r)]$ eğrisinin ilk minimumun integrali kullanılmıştır.

Çizelge 2.3 Koordinasyon sayıları

	Ni-Ni	Ni-Te	Te-Te
KATI	2	6	4
SIVI- DENEY	1.PİK=2.9 2.PİK=12	1.PİK=4.5	1.PİK=10
SIVI-HNC (19)	1.PİK=12.56	1.PİK=4.58	1.PİK=11.66

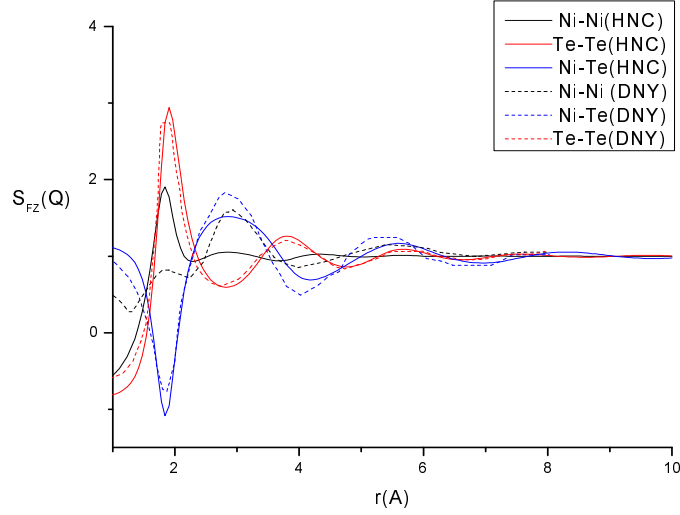
$g(r)_{++}$, $g(r)_{--}$, $g(r)_{+-}$ ' nin sırasıyla 4.56, 3.66, 2.45 r mesafesinde ilk pike ulaştıklarını görmekteyiz. $g(r)_{+-}$ ' nin daha kısa mesafede ve daha yüksek pik değerine ulaştığını görmekteyiz. Bu da bize bu gibi sistemlerde itici etkileşmenin daha baskın olduğunu gösterir yani aynı olmayan iyonlar arasındaki kısa mesafe korelasyonun aynı iyonlar arasındaki kısa mesafe korelasyonundan daha güçlü olduğunu ifade eder. Aynı zamanda aynı iyonlar ve zıt yüklü iyonlar birbirini geçersiz kılmaya çalıştığını görmekteyiz $g(r)_{++}$ ' nın ilk piki $g(r)_{--}$ den daha düşüktür. Bu katyon iyonlarının konumsal korelasyon derecelerinin düşük olduğunun kanıtıdır ve katyon iyonlarının daha hareketli olduğunu gösterir.

Ayrıca Şekil 2.3’de çift dağılım fonksiyonu $Z=1.8$ için HNC sonuçları verilmektedir. Görüleceği gibi bu yük değeri için bulunan sonuçlar deneysel sonuçlarla uyumsuz olması ile birlikte $g(r)$ lerin davranışı daha çok kısa mesafelerde katı $g(r)$ davranışı göstermektedir. Bu reverse Monte Carlo hesaplarında yükün ya yanlış tahmin edildiği ya da belirlerken takip edilen yöntemin hatalı olduğu anlamına gelir.



Şekil 2.3 $Z=1.8$ alınarak NiTe sistemleri için deney ve HNC için radyal dağılım fonksiyonlarının karşılaştırılması

Kısmi yapı faktörleri HNC yaklaşımı ile elde edilen korelasyon fonksiyonun Gilan methodu yardımıyla fourier transformu alınarak hesaplanmıştır. Elde edilen kısmi yapı faktörleri Şekil 2.4’ de verilmiştir. Burada Faber-Ziman yapı faktörleri karşılaştırıldığında uyum içerisinde olduğunu söyleyebiliriz. S_{++} ve S_{--} ilk çukuru aynı r mesafesine denk gelmektedir. S_{+-} nin ana çukuru bunların arasındaki bir değere karşılık gelir. S_{++} yaklaşık 2.3 Å^0 gibi sönüme uğrar. S_{--} ise yaklaşık olarak 5.8 Å^0 r uzaklığında sönüme uğrar. S_{++} nin S_{--} ile karşılaştırıldığında daha çabuk sönüme uğradığını görmekteyiz bu durum bu gibi sistemlerin karakteristik özelliğidir. Aynı zamanda bu durum katyon iyonlarını daha hareketli olduğunun kanıtıdır. Deneysel datalarla karşılaştırılan sonuçlara göre Ni-Ni sistemlerinde farklılıklar olduğunu görmekteyiz ve uyumsuzluk ana problemdir. V-R potansiyeli bu soruna bir çözüm sağlayamamıştır.



Şekil 2.4 NiTe sistemleri için deney ve HNC için FZ kısmi yapı faktörleri karşılaştırılması

2.3 Erimiş NiTe₂ Yarı İletkenlerinin Yapısı

Bir önceki bölümde de bahsettiğimiz gibi NiTe₂ yarı iletkenin sıvı yapısını incelemek için bizim önerdiğimiz potansiyel VR tarafından sunulan potansiyel ifadesidir. NiTe₂ sistemindeki etkileşmelerin modellenmesinde, VR tipi potansiyel fonksiyonu tercih etmemizin nedeni, NiTe sistemi için içinde tercih sebebimiz olan deneysel yapı NiTe₂'nin kovalent yapıda bağ oluşturduğu, sonucunu çıkarmamızdır [19]

Potansiyel parametrelerin tayininde kullanılan bazı veriler çizelge 2.4 de sunulmuş hesaplanan bazı parametreler ise Çizelge 2.5' de verilmiştir. Bu çalışmada da etkin yükler arasında

$|Z_+| = |Z_-| = 0.5$ olarak seçilmiş ve elektriksel nötrülük şartını sağlamak için $c_+ = \frac{1}{3}$ $c_- = \frac{2}{3}$ alınmıştır.

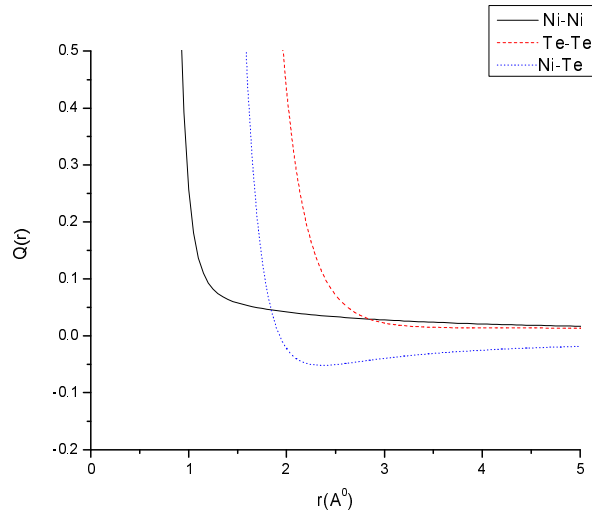
Çizelge 2.4: NiTe₂ Sistemi Data tablosu

Kristal yapı uzunlukları (Å ⁰) [15]	$a_0 = 3.95$
$E_{Ni}(e^2/A)$ [2]	0.0
$E_{Te}(e^2/A)$	0.3694
$ Z_- $	0.5
α_α	0.0
α_β	14.0

Çizelge 2.5: NiTe₂ Sistemi Potansiyel parametreleri

$\phi_{\alpha\beta}$	$\eta_{\alpha\beta}$	$A_{\alpha\beta}$	$\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}$	$H_{\alpha\beta}$	$P_{\alpha\beta}$	$C_{\alpha\beta}$
Ni-Ni	11	0.015	1.38	0.1	0.0	0.0
Te-Te	7	0.015	4.14	312.67	3.5	54.32
Ni-Te	9	0.015	2.76	18.3	1.75	0.0

Çizelge 2.5 de verilen parametrelerle oluşturulan potansiyel şekil 2.1’de verilmiştir. Şekil 2.5 de gösterilmiştir.

Şekil 2.5 Z=0.5 alınarak NiTe₂ sistemleri için potansiyel değerleri

Bu grafikler incelendiğinde NiTe sisteminde olduğu gibi ϕ_{++} ve ϕ_{--} yakın mesafede farklı olduğunu görmekteyiz bunu nedeni atomik yarıçaplarının farklı olmasıdır. Fakat etkin yükleri aynı olduğu için uzun mesafelerde yük simetrisinden dolayı ve buralarda Coloumb etkileşmeler baskın olduğu için ϕ_{++} ve ϕ_{--} 'nin benzediğin görmekteyiz. ϕ_{+-} minimum olduğu durumdaki r mesafe değeri 2.26 Å⁰ dür. Bu çizelge 2.5’ den de göreceği gibi bu değer hemen-hemen en yakın anyon –katyon mesafesi kadardır.

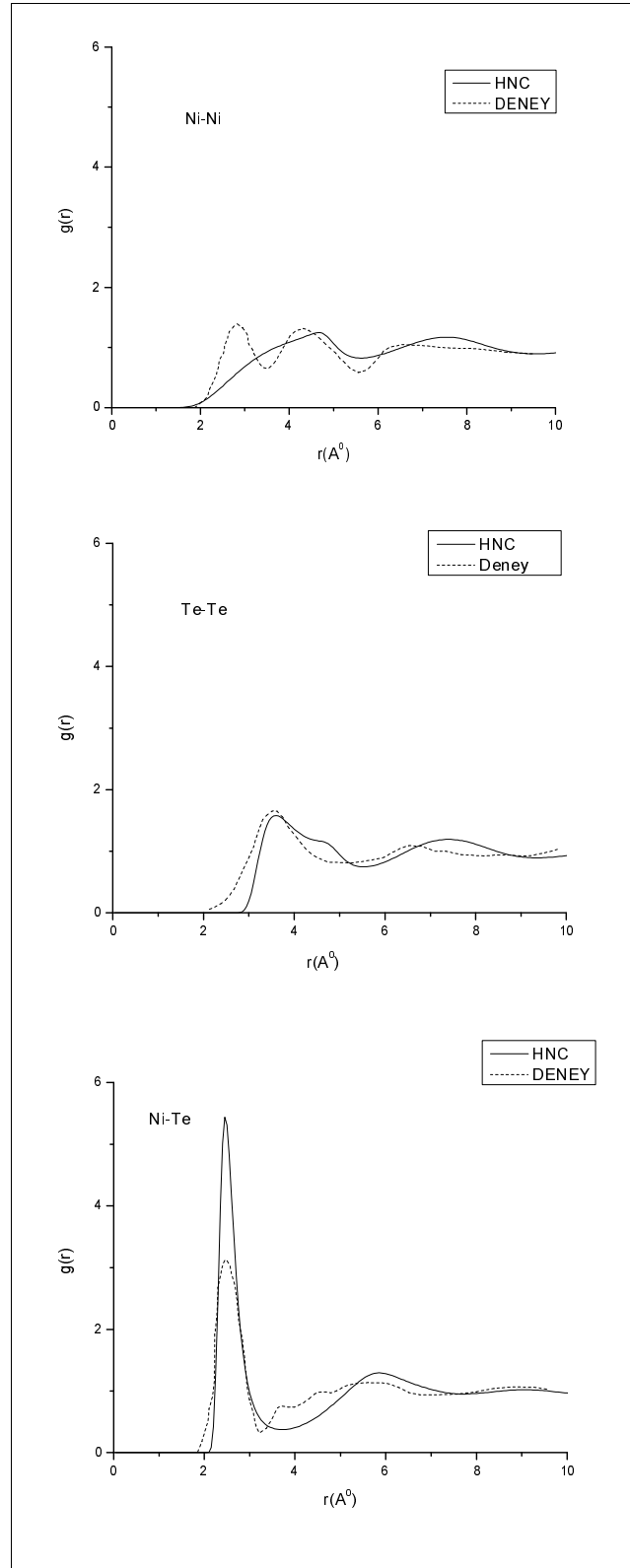
2.4 Erimiş NiTe₂ Yarı İletkenlerinin Statik Yapısı

Bu kısımda Ornstein-Zernike integral denkleminin bir önceki bölümde sunduğumuz potansiyel modeli ile denklem (1.77) ile verilen HNC yaklaşık denklemi kullanılarak çözülmesi sonucu sıvı NiTe₂ yapısı elde edilmiştir. Hesaplar NiTe₂' nin erime sıcaklığının hemen üstünde ($T_m=1203$) $T=1203$ K' de yapılmıştır. Bu sıcaklıktaki sayı yoğunluğu $n=0.033 \frac{\text{ion}}{\text{\AA}^3}$ dür.

HNC' den elde edilen çift dağılım fonksiyonu $g_{\alpha\beta}(r)$ şekil 2.6' de nötron saçılması sonuçları ile birlikte gösterilmiştir.

$g(r)_{++}$, $g(r)_{--}$, $g(r)_{+-}$ ' nin sırasıyla 4.65, 3.6, 2.48 r mesafesinde ilk pike ulaştıklarını görmekteyiz. $g(r)_{+-}$ ' nin daha kısa mesafede ve daha yüksek pik değerine ulaştığını görmekteyiz. Bu da bize bir önceki sistemde ki gibi itici etkileşmenin daha baskın olduğunu gösterir yani aynı olmayan iyonlar arasındaki kısa mesafe korelasyonun aynı iyonlar arasındaki kısa mesafe korelasyonundan daha güçlü olduğunu ifade eder. Aynı zamanda aynı iyonlar ve zıt yüklü iyonlar birbirini geçersiz kılmaya çalıştığını görmekteyiz $g(r)_{++}$ ' nın ilk piki $g(r)_{--}$ den daha düşüktür. Bu katyon iyonlarının konumsal korelasyon derecelerinin düşük olduğunun kanıtıdır ve katyon iyonlarının daha hareketli olduğunu gösterir.

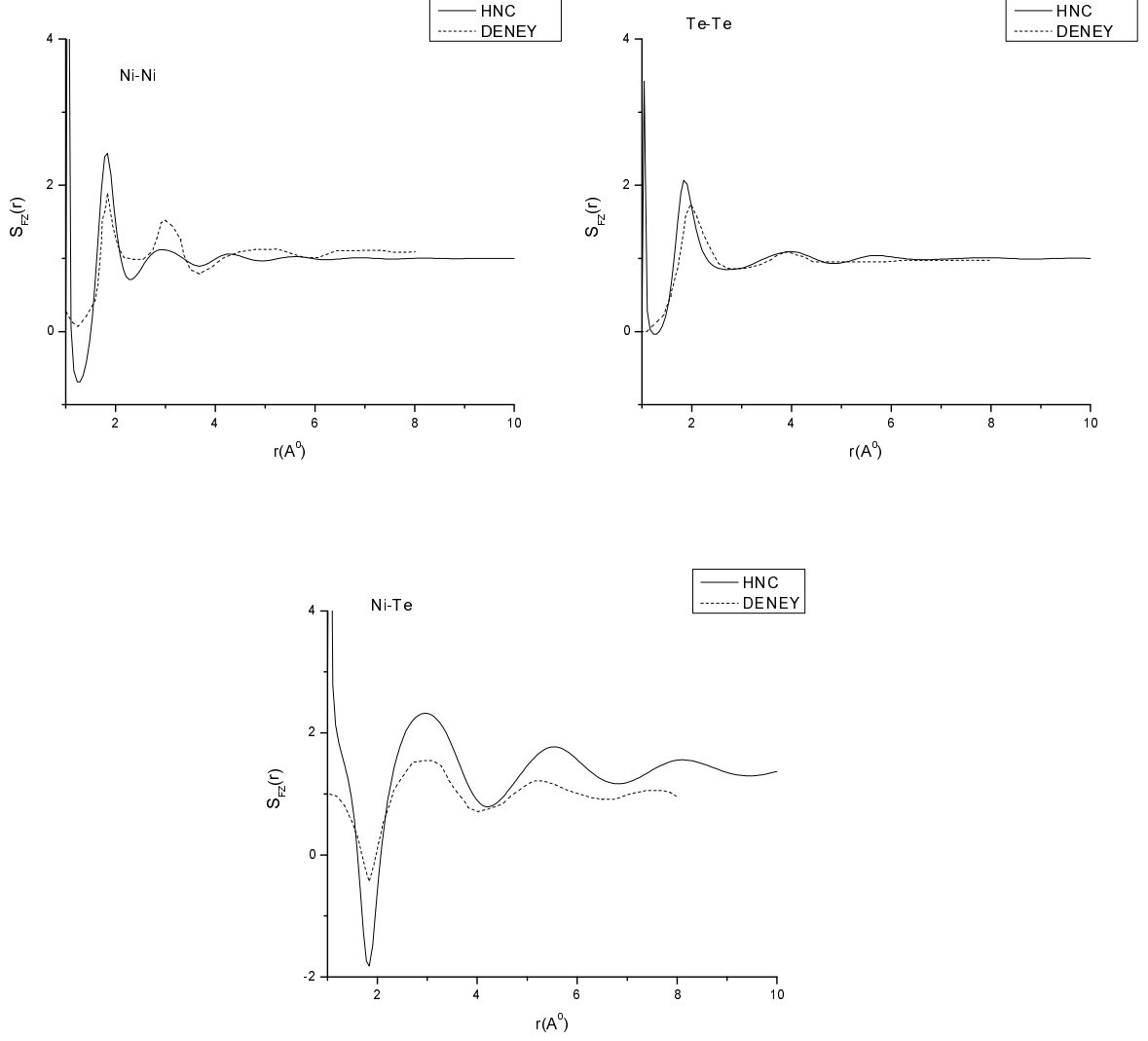
Aynı zamanda bir önceki bölümde karşılaştığımız $g(r)_{++}$ grafiğinde ilk 2 pik birleşik tek daha yayık ve geniş bir pik olarak karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 2.6 NiTe_2 sistemleri için deney ve HNC için radyal dağılım fonksiyonlarının karşılaştırılması

Kısmi yapı faktörleri HNC yaklaşımı ile elde edilen korelasyon fonksiyonun Gilan methodu yardımıyla fourier transformu alınarak hesaplanmıştır. Elde edilen kısmi yapı faktörleri şekil 2.7’ de verilmiştir. Burada Faber-Ziman yapı faktörleri karşılaştırıldığında yaklaşık olarak uyum içerisinde olduğunu söyleyebiliriz

Bu grafiklerden de S_{++} nın S_{--} ile karşılaştırıldığında daha çabuk sönüme uğradığını görmekteyiz bu durum bu gibi sistemlerin karakteristik özelliğidir. Aynı zamanda bu durum katyon iyonlarını daha hareketli olduğunun kanıtıdır.



Şekil 2.7 NiTe₂ sistemleri için deney ve HNC için FZ kısmi yapı faktörleri karşılaştırılması

3. SONUÇLAR:

Bu bölümde elde edilen sonuçları tekrar çok kısa bir gözden geçirirsek etkin yük 0.5 civarında elde edilen sonuçlarla nötron saçılma deneylerinden elde edilen sonuçlarla uyum gösterdiğini görmekteyiz. Bu da bize bu gibi yarı iletken sistemlerde kovalent yapının hakimiyetinin bir sonucu olduğunu göstermektedir. Bu durum bize potansiyeli belirlerken yaptığımız kovalent yapı yorumunu destekler.

Aynı zamanda elde edilen korelasyon fonksiyonları ve yapı faktörleri bize katyon iyonlarının mobilitelerinin anyon iyonlarının mobilitelerinden daha fazla olduğunu görmekteyiz.

Ayrıca kullandığımız Vanishta Raman potansiyeli iyi sonuçlar vermesine rağmen Ni-Ni sistemlerinde karşılaştığımız sorunu gidermekte yeterli olmamıştır. Bunun sebebi polarizasyon yaklaşımları olabilir. Fakat daha iyi anlaşılabilmesi için sistemin moleküler dinamik simülasyonuna ihtiyaç vardır

KAYNAKLAR

- 1- Akdere Ü, UO_2 ve UCl_3 ün Sıvı Yapısı ve Halojenür Tuzlarda Donma, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü
- 2- Charles Kittel (1996), Katı Hal Fizikine Giriş, İstanbul
- 3- Çilli A., (1992) Percus Yevick Denkleminin Tek Boyutta Analitik Çözümü, Yüksek Lisans Tezi ,YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü
- 4- D.K Belashchenko and O.I.Ostrovski .,(2005),”Computer Simulation of The Structure of Liquid Nickel Tellurides from Diffraction Data”, ISSN 0020-1685, İnorganic Materials , 2006, Vol .42, No.3, pp.316-325
- 5- Egelstaff, P.A., “An Introduction to the Liquid State “,Ac. Pres., New York and London (1967)
- 6- J.A.Barker and D.Henderson ,Rev.Modern Phys. 48 (1976) 587
- 7- J E Enderby, R J Newport and R A Howe., (1981), ”The stucture and electrical properties of liquid semiconductors:II.Elektron transport in Liquid NiTe alloys”
J. Phys. C:Solid State Phys ., **15** (1982) 4635-4640.
- 8- J.P.Honsen and I.R.Mcdonald, “Theory of simple Liquids” (Academic Pres 1976)
- 9- Öztekin H.Ö.,(2005)Sıvı alkali Metallerin Tek Parçacık Dinamiği ,Yüksek Lisans Tezi ,YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü
- 10- K.Evans,”Microscopic Theories of Simple Fluids on Their İnterface (eds.J.Chorvolin , J.F.Joanny and J. Zinn .Justin ,Elsevier 1987)
- 11- M Gay, J E Enderby, and A P Copestake .,(1981),”The stucture and electrical properties of liquid semiconductors:III.Structural evidence for ionicity in liquid Ti_2Te
- 12- J. Phys. C:Solid State Phys ., **15** (1982) 4641-4648.
- 13-M.J.Gillan, Mol.Phys., 38 (1979) 1781 15
- 14- M.P.Tosi ,”Solid State Physics” 16 (Academic Pres,New York 1964)
- 15- Ralp W.G Wychoff.,(1965),Crystal Structures, Second Edition Volume 1:Pg:125
- 16- Tasseven Ç.(1996) ,”Contributions to The Theory Of Class Of İonic Liquids”,PhD Thesis UEA, Norwich,UK(1997)
- 17- Shimoji,M., (1977), Liquid Metals,Academic Pres.,London
- 18- Waseda ,Y.,(1980),The Structure of Non-Crystalline Materials ,McGraw-Hill,New York
- 19- VT Nguyen,M Gay, J E Enderby, R J Newport and R A Howe.,(1981),”The stucture and electrical properties of liquid semiconductors:I.The structure of liquid NiTe_2 and NiTe ” J. Phys. C:Solid State Phys ., **15** (1982) 4627-4634.

ÖZGEÇMİŞ

1994 – 1998 Zonguldak Mehmet Çelikel Lisesi

1994 – 2004 Yıldız Teknik Fizik Lisans

2005 – 2007 Yıldız Teknik Yüksek Lisans

İŞ DENEYİMİ

2004 – 2006 Garanti Bankası