

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**UO₂ ve UCl₃'ün SIVI YAPISI ve HALOJENÜR TUZLARDA
DONMA**

Yük. Fizikçi Ünsal AKDERE

**FBE Fizik Anabilim Dalında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 06 Ekim 2006
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Çetin TAŞSEVEN (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Metin SUBAŞI (YTÜ)
Prof. Dr. İdris GÜMÜŞ (Maltepe Ü.)
Prof. Dr. Turgay ARMAĞAN (İÜ)
Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR (YTÜ)

İSTANBUL, 2006

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. SIVI HAL TEORİLERİ	1
1.1 Sıvı Hale Giriş	1
1.2 Bilgisayar Benzetimi	3
1.3 İntegral Denklemler	7
1.4 Direk Korelasyon Fonksiyonu ve Moleküler Dağılım Fonksiyonu	11
1.5 Termodinamik Fonksiyonlar	14
1.6 Statik Yapı Faktörü	17
1.6.1 Tek Bileşenli Sistem	19
1.6.2 İki Bileşenli Sistem	20
1.6.2.1 Ashcroft-Langreth (AL) Kısmi Yapı Faktörleri	20
1.6.2.2 Faber-Ziman (FZ) Kısmi Yapı Faktörleri	21
1.6.2.3 Bhatia-Thornton (BT) Kısmi Yapı Faktörleri	22
1.7 İntegral Denklem Teorileri	24
1.7.1 Born-Green Denklemi	25
1.7.2 Percus-Yevick ve Hypernetted-Chain Denklemleri	26
1.7.3 Yumuşak Küre Ortalama Küresel Yaklaşım	27
1.7.4 Ortalama Küresel Yaklaşım	27
1.7.5 Çok Bileşenli Sistemler	27
1.8 Potansiyel Modeller	29
1.8.1 Etkin Çiftli Potansiyeller	30
2. ERİMİŞ UCl_3 ve UO_2 SİSTEMLERİNİN SONUÇLARI	41
2.1 Süperiyonik (hızlı-iyon) İletkenlik	42
2.2 Etkin Çiftli Potansiyeller	44
2.2.1 VR Potansiyelinin Parametrelerinin Tayini	44
2.2.2 UCl_3 ve UO_2 'nin Etkin Çiftli Potansiyelleri	46
2.3 Erimiş UCl_3 ve UO_2 'nin Statik Yapıları	49
3. HALOJENÜR TUZLARDA DONMA	57

3.1	Donma ve Statik Yapı.....	57
3.1.1	Giriş	57
3.1.2	Yöntem ve Teori	61
3.1.3	Sonuçlar ve Tartışma	62
3.2	Donma ve Statik Tepki (Dielektrik Fonksiyonu)	80
3.2.1	Giriş	80
3.2.2	Statik Tepki.....	82
3.2.3	İyonik Sistemin Statik Dielektrik Fonksiyonu	83
3.2.4	Sonuçlar ve Tartışma	85
KAYNAKLAR.....		93
ÖZGEÇMİŞ.....		98

SİMGE LİSTESİ

$\vec{F}$	kuvvet
c_{α}	α iyonunun sayı konsantrasyonu
Z_{α}	α iyonunun etkin yükü
$\vec{r}(t)$	konum vektörü
$\vec{v}(t)$	hız vektörü
$g_{\alpha\beta}$	çiftli dağılım fonksiyonu
$S_{\alpha\beta}$	kısmi yapı faktörü
$G(r)$	toplam radyal dağılım fonksiyonu
$S(k)$	toplam yapı faktörü
$\langle \rangle$	zaman ortalaması
Ξ	Büyük bölüşüm fonksiyonu
f_0	denge olasılık yoğunluğu
H_N	N parçacıklı sistemin hamiltoniyeni
$\rho(r)$	tek parçacık yoğunluğu
ρ_0	sayı yoğunluğu
Ω	büyük potansiyel
$V_{dış}$	dış potansiyel alanı
$F[\rho]$	serbest enerji
$\mu_{in}[\rho; \vec{r}]$	özden kimyasal potansiyel
z	fugasite
U	iç enerji
p	basınç
n	koordinasyon sayısı
k	dalga sayısı
$I(k)$	koherent ışın şiddeti
$A(k)$	koherent ışın büyüklüğü
$a_{\alpha\beta}$	FZ kısmi yapı faktörü
S_{NN}	sayı-sayı yapı faktörü
S_{QQ}	yük-yük yapı faktörü
S_{NQ}	sayı-yük yapı faktörü

$h_{\alpha\beta}$	toplam korelasyon fonksiyonu
$c_{\alpha\beta}$	direk korelasyon fonksiyonu
$V(\vec{r})$	toplam potansiyel enerji
$\phi_{\alpha\beta}$	çiftli etkileşme potansiyeli
T	sıcaklık
T_M	erime sıcaklığı
b_α	nötron saçılma uzunluğu
$\langle r^2(t) \rangle$	ortalama kare uzaklığı
D_α	difüzyon katsayısı
Γ	plazma parametresi
χ	kimyasal aktivite
$\varepsilon(k)$	statik dielektrik fonksiyonu
a	ortalama iyon uzaklığı
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
VMHNC	Variational Modified Hypernetted-Chain
PY	Percus-Yevick
BG	Born-Green
MSA	Mean Spherical Approximation
MD	Moleküler Dinamik
MC	Monte Carlo
AL	Ashcroft Langreth
FZ	Faber Ziman
BT	Bhatia Thornton
OCP	Tek Bileşenli Plazma
PI	Polarize Olabilen İyon
RI	Rijid İyon
MSD	Ortalama Kare Uzaklık
VR	Vashishta Rahman
BM	Born Mayer
FT	Fumi Tosi
SIC	Süperiyonik İletken
MT	March Tosi
MX	Tek Değerli Halojenürler
MX ₂	İki Değerli Halojenürler
MX ₃	Üç Değerli Halojenürler

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1	Gaz, sıvı ve katı halde atom dizilişi (Barrat ve Hansen, 2003)..... 2
Şekil 1.2	Deney, teori ve bilgisayar benzetimi arasındaki ilişki (Allen ve Tildesley, 1993) 4
Şekil 1.3	Koordinasyon sayısı bulunuşu 17
Şekil 1.4	Gelen ve saçılan dalgalar arasındaki ilişki 18
Şekil 1.5	Katı-küre potansiyeli..... 31
Şekil 1.6	Yumuşak-küre potansiyeli (Allen ve Tildesley, 1986) 32
Şekil 1.7	Kare kuyu potansiyeli (Allen ve Tildesley, 1986) 33
Şekil 1.8	Yüklü katı-küre potansiyeli..... 34
Şekil 1.9	Tek bileşenli plazma modeli 35
Şekil 1.10	Lennard-Jones potansiyeli 36
Şekil 1.11	Yüklerin birbirini örtmesi (Kittel, 1986) 36
Şekil 1.12	Yük dağılımları (Kittel, 1986) 37
Şekil 2.1	Süperiyonik sistemlerin sınıflandırılması (Boyce ve Huberman, 1979)..... 43
Şekil 2.2	UCl ₃ için HNC ve MD hesaplamalarda kullanılan etkin çiftli potansiyeller. Uzunluk Å, enerji ise $e^2 / A = 14.399 eV$ birimindedir. 48
Şekil 2.3	UO ₂ için HNC ve MD hesaplamalarda kullanılan etkin çiftli potansiyeller. Uzunluk Å, enerji ise $e^2 / A = 14.399 eV$ birimindedir. 48
Şekil 2.4	UCl ₃ için deney, HNC ve benzetim toplam radyal dağılım fonksiyonlarının karşılaştırılması..... 50
Şekil 2.5	UCl ₃ için deney ve HNC toplam yapı faktörlerinin karşılaştırılması 51
Şekil 2.6	UCl ₃ için HNC ve MD hesaplamalarından elde edilmiş çiftli dağılım fonksiyonları 52
Şekil 2.7	UO ₂ için HNC ve MD hesaplamalarından elde edilmiş çiftli dağılım fonksiyonları 53
Şekil 2.8	UCl ₃ için AL kısmi yapı faktörleri..... 55
Şekil 2.9	UO ₂ için AL kısmi yapı faktörleri 55
Şekil 2.10	UCl ₃ için msd grafiği 56
Şekil 2.11	UO ₂ için msd grafiği 56
Şekil 3.1	Bazı alkali metallerin erime sıcaklıklarına yakın sıcaklıklarda yapı faktörleri (Öztek, 2005) 58

Şekil 3.2	İndirgenmiş uzun zaman self difüzyon katsayısı ile yapı faktörü arasındaki ilişki (Peschē vd., 2001)	58
Şekil 3.3	Seçilen bazı sistemlerin çiftli etkileşme potansiyelleri. Uzunluklar Å, enerji ise $e^2 / \overset{0}{A} = 14.399 \text{ eV}$ birimindedir	68
Şekil 3.4	Çalışılan sistemlerden bazılarının hesaplanmış BT kısmi yapı faktörleri	71
Şekil 3.5	$S_{QQ}(k_0)$ 'ın çalışılan sıcaklığa göre dağılımı	76
Şekil 3.6	Yoğunluğu sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bilinen sistemler için sıcaklıkla $S_{QQ}(k)$ arasındaki ilişki	77
Şekil 3.7	Sistemlerin yarıçap oranları ile $S_{QQ}(k_0)$ arasındaki ilişki	78
Şekil 3.9	Dalgasayısına bağlı olarak klasik akışkanların statik dielektrik fonksiyonu değişimi. Noktalı eğriler farklı 3 Γ değerine sahip klasik OCP, çizgili eğri simetrik erimiş tuz ve tam eğri 1148 K sıcaklığındaki erimiş NaCl'yi göstermektedir.	81
Şekil 3.10	Seçilen bazı sistemlerin bulunan statik dielektrik eğrileri	85
Şekil 3.11	Halojenür tuzların statik dielektrikfonksiyonunun k-eksenine en yakın değerlerinin k_a 'ya göre dağılımı	90
Şekil 3.12	Dielektrik fonksiyonunun negatif bölgedeki sıfıra en yakın değerinin çalışma sıcaklığına göre dağılımı.....	91
Şekil 3.13	Yoğunluğu sıcaklığın fonksiyonu olarak bilinen iki sistem için sıcaklık değişimleri ile statik dielektrik fonksiyonlarının sıfıra en yakın değerleri arasındaki ilişki	92

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	UCl ₃ ve UO ₂ için potansiyel parametrelerinin bulunması için kullanılan bilgiler.....	47
Çizelge 2.2	UCl ₃ ve UO ₂ için etkin potansiyel parametreleri (uzunluklar Å, enerji ise $e^2 / A = 14.399eV$ birimindedir).....	47
Çizelge 2.3	HNC ve MD hesaplarında kullanılan sıcaklık ve yoğunluk bilgileri.....	49
Çizelge 2.4	UCl ₃ ve UO ₂ için nötron saçılma uzunlukları.....	54
Çizelge 3.1	S_{QQ} 'nun ilk maximum pikinin değeri (March ve Tosi, 1980).....	61
Çizelge 3.2	Sistemlerin etkin potansiyelleri için kullanılan parametreler tablolarındaki birinci satır katyon-katyon ikinci satır anyon-anyon üçüncü satır ise katyon-anyon parametreleridir. Uzunluklar Å, enerji ise $e^2 / A = 14.399 eV$ birimindedir.(Kullanılan referanslar kaynaklarda verilmiştir).....	63
Çizelge 3.3	Çalışılan sistemler için kullanılan ve hesaplar sonucunda bulunan fiziksel büyüklükler (Kullanılan referanslar kaynaklar kısmında verilmiştir)..	72

ÖNSÖZ

Tezimin danışmanlığını üstlenen ve uzun bir çalışmanın sonucunda ortaya çıkan bu tezde yardımlarını ve bilgisini esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. Çetin Taşseven'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma boyunca yardımlarını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. H. Birtan Kavanoz'a, Yrd. Doç. Dr. Mehmet Yılmaz'a ve Arş. Gör. Seçkin D. Günay'a teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmam boyunca beni manen destekleyen Fizik bölümündeki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca hep yanımda olan ve benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

ÖZET

Bu tezde yapılan çalışmaların amacı UCl_3 ve UO_2 sistemlerinin statik yapılarını ve transport özelliklerini anlamak ve halojenür tuzların donma kriterlerini incelemektir. Uranyum triklorür erimiş tuz teknolojisinin nükleer yakıt çevrimi alanındaki phyrokimyasal süreç içindeki tipik bileşenlerinden biridir. Uranyum dioksit ise önemli nükleer yakıtlardan biridir. Nükleer yakıtların, bir kazada sıcaklık artışı sonucu davranışlarının bilinmesi oldukça önemlidir. Statik yapılar sıvıhal teorisinin Ornstein-Zernike integral denklemini Hypernetted-Chain yaklaşımı ve bir rijit iyon potansiyeli ile çözerek hesaplanırken transport özellikleri grubumuzun diğer çalışanları tarafından bu model potansiyeli kullanılarak Moleküler Dinamik benzetimi ile bulunmuştur. Sonuçlar literatürde var olan deneysel verilerle uyumludur ve bu tehlikeli malzemelerin yüksek sıcaklıklardaki davranışlarının anlaşılmasına önemli katkıda bulunmaktadır. Tezin ikinci kısmında halojenür tuzların donma kriterleri ve mekanizmaları incelenmiştir. Bu çalışmada da yine etkileşmeler uygun rijit iyon potansiyelleri ile modellenmiş ve yukarıda bahsedilen sıvıhal teorileri kullanılmıştır. “Sıvı yapı faktörünün temel pikinin yüksekliği, donma çizgisinde sabit bir değere sahiptir” donma kriteri incelenerek halojenür tuzlar için geçerliliği araştırıldı ve kriterin sayı konsantrasyonu ile sınırlı olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca donmanın tetiklendiğini işaret eden statik dielektrik fonksiyonunun ilk maksimumun konsantrasyon ve iyon mobilite karakteri ile belirlenen bir dağılıma sahip olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: UO_2 , UCl_3 , süperiyonik iletkenler, halojenür tuzlar, sıvıhal teorileri, statik yapı, donma kriteri

ABSTRACT

This thesis aims to investigate the static structure and transport properties of molten UCl_3 and UO_2 and to study the static freezing criterion of Halide salts. UCl_3 is a typical component of pyrochemical process in the area of nuclear fuel cycle technology and UO_2 is one of the important nuclear fuels. It is vital to know the high temperature behavior of the nuclear fuels during an accident. 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 ion potential. The transport properties of these systems are investigated via Molecular Dynamics simulation done by the other members of our research group using the model potential of this work. Result are in agreement with available experimental data in literature and have an important contribution to understand the behavior of these dangerous systems at high temperature. In the second part of this work freezing criterion and mechanism of halide salts are investigated using liquid state theories together with the proper rigid ion potential. The validity of the static criterion that the amplitude of the principal peak of the liquid structure factor has a constant value along the freezing line for halide salts is investigated and it's concluded that the criterion is restricted to the number concentration. Moreover the distribution of the first maximum in the static dielectric function is determined by the concentration and the character of ion mobility.

Keywords: UO_2 , UCl_3 , superionic conductors, Halide salts, liquid state theories, static structure, freezing criterion

1. SIVI HAL TEORİLERİ

1.1 Sıvı Hale Giriş

Maddenin katı, sıvı, gaz olmak üzere üç hali vardır. Genel olarak madde bu hallerden birinde bulunmaktadır ve ortam şartları değiştirilerek madde bulunduğu bir halden başka bir hale geçebilir. Katı halde, atom veya moleküller kristal örgüyü oluşturan örgü noktalarında bulunmaktadır ve tam bir düzen hakimdir. Moleküller örgü noktalarında titreşim yaparlar ve titreşim genlikleri moleküler çaplarına göre çok küçüktür. Gazlarda ise düşük yoğunluk yüksek sıcaklık koşullarındaki ideal limitte moleküllerin ortalama serbest yolları moleküler çaplara kıyasla çok uzundur ve termal hareketten dolayı düzensizlik moleküller arası kuvvetlerle kurulan düzene üstün gelmektedir. İdeal gazlardaki düzensizlik ve katı haldeki düzenli yapıdan dolayı bu halleri matematiksel ve fiziksel olarak tanımlayabiliriz. Sıvı hale baktığımız zaman kısa mesafelerde bir düzen hakimdir. Fakat mesafe büyüdükçe moleküller arasında korelasyon kaybolmakta ve yapı düzensiz bir hale dönüşmektedir. Bu ara durumdan dolayı hem deneysel hem de kuramsal olarak sıvı yapının belirlenmesine çalışılmasına rağmen bu güne kadar sıvı halin yapısını ve özelliklerini açıklayan nicel bir kuram katı haldeki ve gaz halindeki gibi geliştirilememiştir.

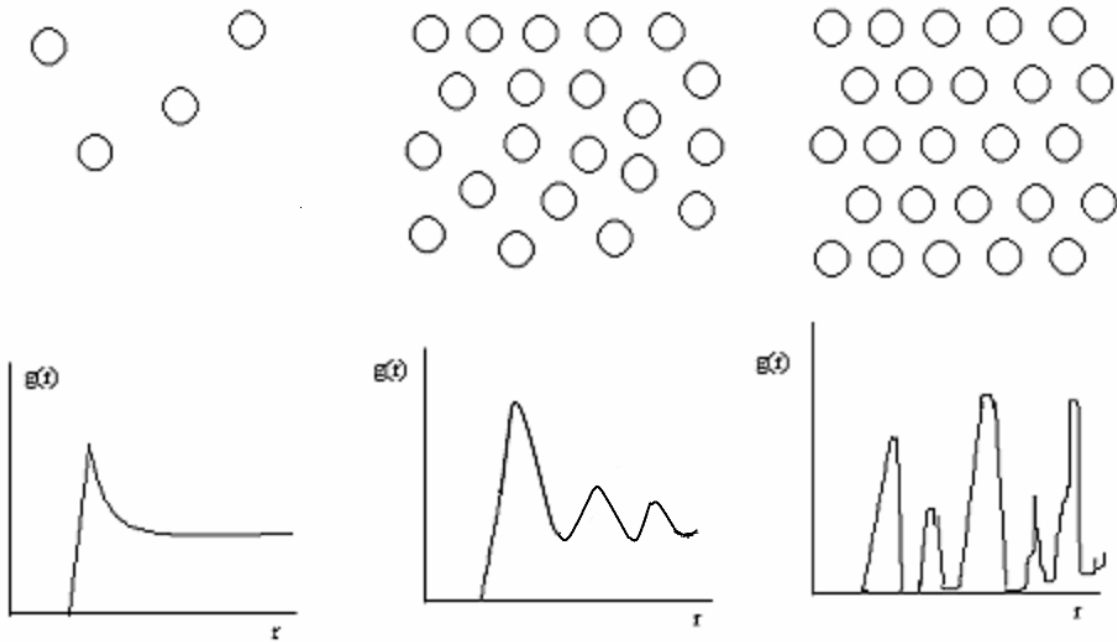
Katı ve sıvı fazlar kohezyon özelliği bakımından birbirine benzerler. Her ikisi de bir sınır yüzeyi korurlar. Ama sıvılarda kohezyon kuvvetleri tek başına moleküllerin öteleme hareketlerine engel olmaya yetecek şiddette değildir. Ayrıca katılar ve sıvılar aynı derecede sıkı istiflenmeye sahiptirler. Yoğunlukları genel olarak %15'den daha az farklıdır. Bizmut metali, rubidyum nitrat tuzu ve su gibi birkaç maddede sıvı yapı daha sıkı istiflenmeye sahiptir.

Sıvıların yapısını tartışmada iki temel problem vardır. Birincisi moleküler etkileşmenin doğasını anlama problemidir. Genel bir ifade ile kısa mesafelerde kuvvetlerin itici oldukları, uzun mesafelerde çekici oldukları söylenebilirse de bu kuvvetlerin doğasının ayrıntılı olarak bilinmesi sıvı özelliklerinin anlaşılması için gereklidir. İkinci problem bir sistemin makroskopik özelliklerini mikroskopik özelliklerine ve özellikle çift yalıtılmış molekülün etkileşme şeklini anlatan potansiyel enerji fonksiyonuna bağlama problemidir.

Moleküller arası potansiyel enerjinin moleküllerin hareketini kontrol etme derecesi kinetik enerjiye bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda ortalama potansiyel enerji ortalama kinetik enerjiden daha büyüktür ve madde düzenli bir katıdır. Eğer ortalama kinetik enerji ortalama potansiyel

enerjiden daha büyükse moleküller birbirlerinden bağımsız hareket ederler ve maddede ideal gazlarda olduğu gibi tam bir düzensizlik hakimdir. Bir sıvıda moleküller arasındaki ortalama potansiyel enerji yerel düzenin ve az miktarda sıkışabilirliğin olmasına yetecek kadardır, ama ortalama kinetik enerjide uzun mesafelerde düzene engel olmaya yetecek kadar büyüktür. Yani sıvı halde ortalama kinetik enerji ve ortalama potansiyel enerji aynı mertebede değerlere sahiptir.

Bir sıvıda düzenin mertebesini anlamak için X-ışını kırınım deneylerinden faydalanırız. Bir kristal yapının X-ışını kırınım deseni belli yerlerde maksimum pikler vermektedir. Bu pik noktaları örgü noktalarına karşılık gelmektedir. Gazlarda ise tam bir düzensizlikten dolayı pikler kaybolmaktadır. Eğer bir sıvının yapısında hiçbir düzen olmasaydı X-ışını kırınım deseni maksimumsuz sürekli bir saçılma vermesi beklenmeliydi. Gerçekte sıvıların X-ışını kırınım örneğinde birkaç maksimum ve minimum vardır ve bunlar bazı düzenli sıkı istiflenmiş yapılardakine karşılık gelen mesafelerde meydana çıkarlar. Bu gerçek, sıvıların yeterince kısa mesafelerde düzene fakat uzun mesafelerde düzensizliğe sahip olduklarını gösteren bir kanıttır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Gaz, sıvı ve katı halde atom dizilişi (Barrat ve Hansen, 2003)

Sıvı halin yapısını nitel ve nicel olarak anlatmanın çok zor olduğu ortaya çıktığından dolayı, çok farklı görüş noktalarıyla birkaç yöntem geliştirilmiştir. Zamandan bağımsız veya statik

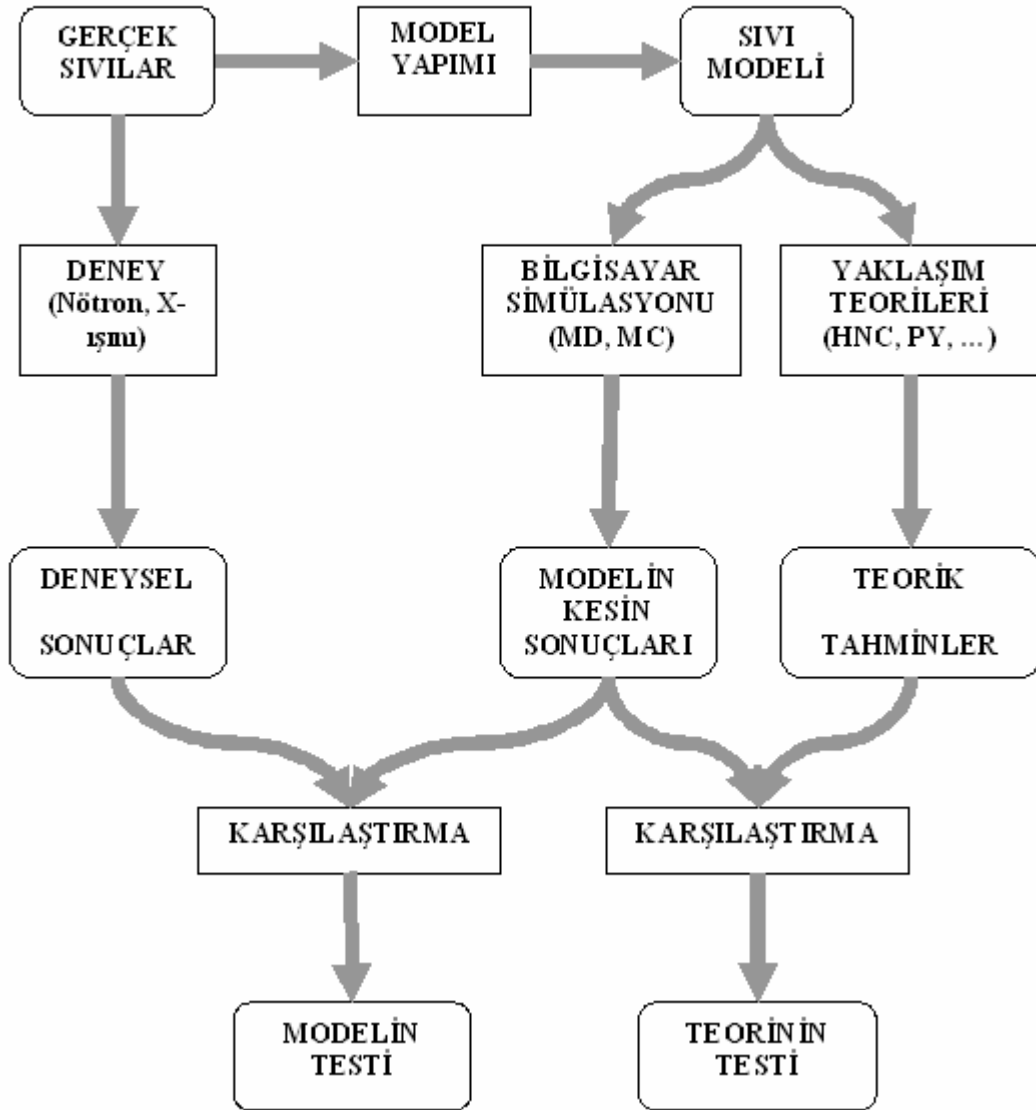
anlatım sadece termodinamik veya denge özelliklerini değil aynı zamanda self difüzyon katsayısı ve viskozite katsayısı gibi kararlı hal transport katsayılarını temel olarak alır. Bu katsayılar molekül ölçeğinde uzun olan zamanlar ve mesafeler üzerinde ölçülürler ve değerleri zamanla değişmez. Dinamik anlatım, ölçülen değerleri zaman ölçeğine veya gözlemin frekansına bağlı olan özellikleri temel olarak alır ve mesela ortalama olarak tipik bir molekülün çevresinin zamanla nasıl değiştiğini anlatır.

1.2 Bilgisayar Benzetimi

Bir sıvı sisteminin yapısını ve fiziksel özelliklerini belirleyebilmek için ileriki bölümlerde açıklanacak olan (bak denklem 1.51) Ornstein-Zernike (OZ) denklemini yaklaşım yöntemlerini kullanarak çözmek yeterli olmaktadır. Fakat Ornstein-Zernike denkleminin kapalılık özelliğinden ve parçacık sayısının fazlalığından analitik çözümü zor olmaktadır. Bu durumda nümerik analiz yöntemleri ve bilgisayarlar kullanılmaktadır. Nümerik analiz yöntemlerini ve bilgisayarların hesaplama kapasitelerini kullanarak Ornstein-Zernike denklemi çözülebilmektedir. Bilgisayarların hesaplama kapasiteleri arttıkça daha kısa sürede ve hassaslıkla çözüm yapılmaktadır. Böylece sıvı yapıyı belirlemek için deney ve teorisinin yanında bir üçüncü yöntem olarak bilgisayar benzetim yöntemi kullanılmaktadır.

Bilgisayar benzetim yöntemine “bilgisayar deneyi” gözüyle bakabiliriz. Laboratuvar şartlarında yapılamayan bazı deneyler uygun şartlar girilerek bilgisayarda yapılabilen ve sonuçlar teorik hesaplarla karşılaştırılabilmektedir. Tarihte ilk bilgisayar benzetimi nükleer reaktörler için yapılmıştır. Teori, deney ve bilgisayar benzetimi arasındaki ilişki Şekil 1.2’de gösterilmektedir.

Bilgisayar benzetiminde Monte Carlo yöntemi ve Moleküler Dinamik yöntemi olarak iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Monte Carlo yönteminde (rasgele sayılar üretildiği için bu ismi almıştır) istatistiksel ortalamalardan yararlanılmaktadır. Moleküler Dinamik yönteminde ise sistemi oluşturan her bir parçacığın zaman içinde davranışı dinamik denklemler kullanılarak adım adım hesaplanmaktadır. Problemin durumuna göre hesaplama yöntemi seçilir. Eğer sistemin makroskopik özelliklerini hesaplamak istiyorsak (basınç, sıcaklık, vb.) Monte Carlo yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde sistemi oluşturan parçacıkların davranışları hakkında bir şey söyleyemeyiz. Eğer sistemin yapısını ve parçacıkların davranışını da bilmek istiyorsak o zaman Moleküler Dinamik yöntemi kullanılmaktadır. Bu tezde bilgisayar benzetim yöntemi olarak moleküler dinamik yöntemi kullanılmakta olduğundan bu yöntemi daha yakından inceleyelim.



Şekil 1.2 Deney, teori ve bilgisayar benzetimi arasındaki ilişki (Allen ve Tildesley, 1993)

Bu tezde bütün Moleküler Dinamik sonuçları mikrokanoik topluluk kullanılarak (E,V,N) yapılmıştır. Moleküler dinamikte kullanılan ana denklem

$$\vec{F}_i = m_i \ddot{\vec{r}}_i = -\nabla_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.1)$$

ile verilen Newton'un hareket denklemidir. Burada m_i , i parçacığının kütlesidir. İyonik sistemler için $N = N_+ + N_-$ iyonları, bir kenarı L olan ($V=L^3$) küp içinde bulunmaktadır ve aşağıda verilen yük nötrallığı şartını sağlamaktadırlar.

$$\sum_{\alpha} c_{\alpha} Z_{\alpha} = 0 \quad (1.2)$$

(1.1) numaralı hareket denklemi sınır şartları altında hesaba katılarak çözülür ve sıvı yapı belirlenir. Parçacıkların $\vec{r}(t)$ konumları ve $\vec{v}(t)$ hızları Beeman algoritması kullanılarak hareket denklemlerinin integrali alınarak hesaplanır. Beeman algoritması (Frenkel ve Smit, 2002):

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \dot{\vec{r}}(t)\Delta t + \frac{\Delta t^2}{6m} (4\ddot{\vec{r}}(t) - \ddot{\vec{r}}(t - \Delta t)) \quad (1.3a)$$

$$\dot{\vec{r}}(t + \Delta t) = \dot{\vec{r}}(t) + \frac{\Delta t}{6m} (2\ddot{\vec{r}}(t + \Delta t) + 5\ddot{\vec{r}}(t) - \ddot{\vec{r}}(t - \Delta t)) \quad (1.3b)$$

denklemleriyle tanımlanmaktadır.

Moleküler dinamik yönteminde çiftli dağılım fonksiyonu

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{V}{N_\alpha} \frac{\left\langle \frac{1}{N_\beta} \sum_{j_\beta=1}^{N_\beta} n_{\alpha,j_\beta}(r) \Delta r \right\rangle}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (1.4)$$

ile hesaplanır. Bu ifadede $\langle \rangle$ zaman ortalamasını, $n_{\alpha,j_\beta}(r)$ orjinde kabul edilen β indisli j_β parçacığından r ve $r + \Delta r$ arasındaki mesafedeki α indisli parçacıkların sayısını ifade etmektedir.

Kısmi yapı faktörlerini ise aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplayabiliriz:

$$S_{\alpha\beta}(k) = \frac{1}{N} \left\langle \left[\sum_{i_\alpha}^N \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{i_\alpha}) \right] \left[\sum_{j_\beta}^N \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{j_\beta}) \right] \right\rangle \quad (1.5)$$

Farklı termodinamik durumlarda parçacıkların hareketleri ve transport özellikleri ile ilgili bilgiler, $\langle r_\alpha^2(t) \rangle$ ortalama kare uzaklık (mean square displacement) (msd) ve otokorelasyon fonksiyonu ile elde edilir. α indisi özelliği bulunmak istenen iyonu gösterir. Ortalama kare uzaklık (msd) ifadesi

$$\langle r_\alpha^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i_\alpha=1}^N \left\langle \left| \vec{r}_{i_\alpha}(t) - \vec{r}_{i_\alpha}(0) \right|^2 \right\rangle \quad (1.6)$$

self difüzyon katsayısı D_α , Einstein bağıntısı

$$D_\alpha = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r_\alpha^2(t) \rangle}{6t} \quad (1.7)$$

veya Kubo bağıntısıyla verilir

$$D_\alpha = \frac{1}{3} \int_0^\infty \Psi_\alpha(t) dt \quad (1.8)$$

Burada $\Psi_\alpha(t)$ hız otokorelasyon fonksiyonudur ve tek bir α indisli parçacığın hareketi ile ilgili bilgiyi verir:

$$\Psi_\alpha(t) = \frac{1}{3N_\alpha} \sum_{i_\alpha=1}^{N_\alpha} \langle \vec{v}_{i_\alpha}(t) \cdot \vec{v}_{i_\alpha}(0) \rangle \quad (1.9)$$

Normalize edilmiş hız otokorelasyon fonksiyonu ise:

$$C_\alpha(t) = \frac{\Psi_\alpha(t)}{\Psi_\alpha(0)} \quad (1.10)$$

olmaktadır.

Bağıl hız korelasyon fonksiyonu $\Psi_{\alpha\beta}(t)$, β alt indisli parçacığın kütle merkezine göre α alt indisli parçacığın kütle merkezinin bağıl hızının zaman korelasyonu ile tanımlanmaktadır

$$\Psi_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{3} c_\alpha c_\beta N \langle [\vec{v}_\alpha(t) - \vec{v}_\beta(t)] \cdot [\vec{v}_\alpha(0) - \vec{v}_\beta(0)] \rangle \quad (1.11)$$

bu ifade öz ve ayrık (distinct) bileşenler olarak iki kısma ayrılabilir

$$\Psi_{\alpha\beta}(t) = c_\beta \Psi_\alpha(t) + c_\alpha \Psi_\beta(t) + c_\alpha c_\beta \Psi^d(t) \quad (1.12)$$

$\Psi^d(t)$ terimi tek parçacığın hareketi ve diğer parçacıkların hareketleri arasındaki çapraz korelasyonlara bağlı olarak artmaktadır. Böylece normalize olmuş ayrık terim için aşağıdaki ifade bulunur:

$$\delta(t) = C_\alpha C_\beta \frac{\Psi^d(t)}{\Psi_{\alpha\beta}(0)} \quad (1.13.)$$

Son olarak iyonik iletkenlik aşağıdaki ifadeyle hesaplanır

$$\begin{aligned} \sigma &= -\frac{e^2}{k_B T} \rho_0 Z_\alpha Z_\beta \int_0^\infty \Psi_{\alpha\beta}(t) dt \\ &= \frac{e^2}{k_B T} (\rho_\alpha Z_\alpha^2 D_\alpha + \rho_\beta Z_\beta^2 D_\beta) (1 - \Delta) \end{aligned} \quad (1.14)$$

burada

$$\Delta = -\frac{C_\alpha C_\beta}{C_\alpha D_\beta + C_\beta D_\alpha} \int_0^\infty \Psi^d(t) dt \quad (1.15)$$

olmaktadır. $\Delta = 0$ için iyonik iletkenlik Nernst-Einstein bağıntısına dönüşmektedir.

1.3 İntegral Denklemler

Bu bölümde sıvı yapıyı teorik olarak tayin edebileceğimiz denklem yada denklemler kümesi elde etmeye çalışacağız. Bunun için çeşitli yöntemler mevcuttur. Biz bu kısımda yoğunluk fonksiyonel kuramını kullanacağız. Yoğunluk fonksiyonel kuramı, akışkanın serbest enerjisinin sadece $\rho(r)$ tek parçacık yoğunluğunun fonksiyonu olarak ifade edilebileceği temeline dayanmaktadır. Yoğunluk fonksiyonel kuramının diğer metotlara göre avantajı, bu yöntemle korelasyon fonksiyonları ve termodinamik fonksiyonlar daha açık ve net bir şekilde ifade edilebilmektedir. Bu formalizmin büyük bir kısmı 1960'ların ilk yıllarında kurulmuştur (Morita ve Hiroike, 1961). Bu yıllarda Kohn ve birlikte çalışan araştırmacılar (1964, 1965) homojen olmayan elektron sıvılarının temel durumu için yoğunluk fonksiyonel kuramını geliştirdiler ve enerjinin özden(intrinsic) değerinin $\rho_e(r)$ elektron yoğunluğunun tek değerli bir fonksiyonu olduğunu gösterdiler. Homojen olmayan sistemler için en uygun istatistiksel topluluk olan büyük (grand) kanonik topluluğu (V,T, μ) sıvı sistemler için de kullanabiliriz. Yoğunluk fonksiyonel kuramının iki temel büyüklüğü serbest enerji $F[\rho(r)]$ ve büyük potansiyel $\Omega[\rho(r)]$ tek parçacık yoğunluğu $\rho(r)$ 'nin fonksiyonudur. $\rho(r)$ 'ye bağlı F 'nin fonksiyonel türevleri ve Ω 'nin fonksiyonel türevleri ile direk korelasyon fonksiyonları elde edilebilir. Seçilen yoğunluk fonksiyonel kuramı ile açık çözüm Evans (1979, 1989, 1991) tarafından tartışılmıştır. Burada kısa bir özetini vereceğimiz çözümün ayrıntıları için bu kaynaklara başvurulabilir.

Tek atomlu basit bir sıvı modeli düşünelim. Bu model $V_{diş}(r)$ gibi bir dış potansiyel içinde bulunsun. N atom içeren bu sistem için Hamiltoniyen;

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + \sum_{i=1}^N V_{diş}(\vec{r}_i) \quad (1.16)$$

olarak yazılır. Burada p_i , m kütleli i atomunun sahip olduğu momentumdur. Bu inceleme sırasında atomlar arasındaki etkileşme potansiyelinin katkısı gerekli değildir. Dış alanının seçimi yapılan araştırmaya göre belirlenebilir, ancak alan $\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$ mikroskopik parçacık yoğunluğuna bağlı olacaktır. Büyük kanonik topluluğu kullanarak herhangi bir $A(\{r_i\}, \{p_i\})$ değişkeninin ortalaması

$$\langle A \rangle = Tr_{cl}[f_0 A] \quad (1.17)$$

şeklinde tanımlanır. Burada f_0 denge olasılık yoğunluğu

$$f_0 = \frac{1}{\Xi} \exp(-\beta(H_N - \mu N)) \quad (1.18)$$

ile verilir ve $\beta = \frac{1}{k_B T}$ dir. Normalizasyon faktörü, Ξ büyük bölüşüm fonksiyonudur,

$$\Xi = Tr_{cl} [\exp(-\beta(H_N - \mu N))] \quad (1.19)$$

olmakta. Tr_{cl} ifadesi ise:

$$Tr_{cl} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int dr_1 \dots dr_N \int dp_1 \dots dp_N \quad (1.20)$$

şeklinde tanımlanmaktadır.

Yoğunluk fonksiyonel kuramında önemli bir büyüklük olan ortalama tek parçacık yoğunluğu veya tekli yoğunluk

$$\rho(r) = \langle \hat{\rho}(r) \rangle \quad (1.21)$$

olarak yazılabilir. Bir akışkan için $\rho(r)$ uygulanan dış alanın simetrisine sahip olmalıdır. Eğer dış alan yoksa akışkan homojen yapıdadır ve $\rho(r) = \rho = \frac{\langle N \rangle}{V}$ sabit değerine sahiptir

Büyük potansiyel $\Omega = -k_B T \ln \Xi$, $V_{diş}(r)$ 'nin fonksiyonudur ve bundan dolayı

$$u(r) = \mu - V_{diş}(r) \quad (1.22)$$

bağıntısı tanımlanabilir. Bu ifadeden yararlanarak;

$$\rho(r) = -\frac{\delta \Omega}{\delta u(r)} \quad (1.23)$$

olduğu gösterilebilir. İkinci fonksiyonel türev alınıp yoğunluk-yoğunluk korelasyon fonksiyonu türetilir:

$$\begin{aligned} G(r_1, r_2) &= \langle (\hat{\rho}(r_1) - \langle \hat{\rho}(r_1) \rangle) (\hat{\rho}(r_2) - \langle \hat{\rho}(r_2) \rangle) \rangle \\ &= k_B T \frac{\delta \rho(\vec{r}_1)}{\delta u(r)} \end{aligned} \quad (1.24)$$

Bu iki parçacık fonksiyonu iki parçacık dağılım fonksiyonu $\rho^{(2)}(r_1, r_2)$ ile aşağıdaki şekilde ilişkilidir;

$$G(r_1, r_2) = \rho^{(2)}(r_1, r_2) - \rho(r_1)\rho(r_2) + \rho(r_1)\delta(r_1 - r_2) \quad (1.25)$$

Uzun mesafe limitinde parçacıklar arasında korelasyon kaybolacağından

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow \infty \quad \rho^{(2)}(r_1, r_2) \rightarrow \rho(r_1)\rho(r_2) \quad (1.26)$$

yazabiliriz. İzotropik bir sıvı için, yapı her yönden aynı görüneceğinden G ve $\rho^{(2)}$ sadece $|r_1 - r_2| = r_{12}$ bağıl mesafeye bağlı olacaktır, yani yönelimden bağımsızdır. Bu durumda $g(r_{12})$ radyal dağılım fonksiyonu;

$$\rho^{(2)}(r_{12}) = \rho^2 g(r_{12}) \quad (1.27)$$

olarak ortaya çıkar. Açıkça görüldüğü gibi $r_{12} \rightarrow \infty$ limitinde $g(r_{12}) \rightarrow 1$ dir. İdeal gazlarda ise korelasyon yoktur ve daima $g(r_{12}) = 1$ dir. $g(r)$ 'nin fiziksel anlamı; orjinde kabul edilen bir atomdan r kadar mesafede başka bir atomun bulunma ölçüsüdür.

Korelasyon fonksiyonlarının bulunuşunun ikinci bir yolu $u(r)$ 'den ziyade $\rho(r)$ 'nin difarensiyel işlemiyle oluşturulmasıdır. (1.17) ve (1.21) denklemlerinden de görüleceği gibi $f_0 V_{diş}(r)$ 'nin fonksiyonu olduğundan $\rho(r)$ 'de $V_{diş}(r)$ 'nin fonksiyonudur. Daha kullanılır bir sonuç olarak, f_0 'ın $\rho(r)$ 'nin fonksiyonu olacağı ispatlanabilir. Evans'ın (1979) gösterdiği gibi verilen bir Φ etkileşme potansiyeli için $V_{diş}(r)$, $\rho(r)$ ile tanımlanabilir, başka bir deyişle verilen bir $\rho(r)$ için sadece bir tane $V_{diş}(r)$ belirlenebilmektedir. Bileşke $V_{diş}(r)$ değerinden f_0 belirlenir ve bu şekilde devam edilirse f_0 'ın $\rho(r)$ 'nin bir fonksiyonu olduğu gösterilebilir.

Sonuç olarak serbest enerji, verilen bir Φ için

$$F[\rho] = Tr_{cl} f_0 (T + \Phi + \beta^{-1} \ln f_0) \quad (1.28)$$

$\rho(r)$ yoğunluğunun tek değerli bir fonksiyonudur. Aynı form bütün dış potansiyeller için geçerlidir. $F[\rho]$ teoremin geliştirilmesi için çok önemli bir büyüklüktür. Diğer bir önemli büyüklük ise

$$\Omega_V[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{dis}(\vec{r}) + F[\rho] - \mu \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \quad (1.29)$$

$\rho(r) = \rho_0(r)$ denge yoğunluğuna eşit olduğu zaman $\Omega_V[\rho]$ büyüklüğü Ω büyük potansiyel değerine eşit olur. Buradan sonuç olarak büyük potansiyelin, bu fonksiyonun minimum değerine eşit olduğu varyasyon ilkesi kullanılarak gösterilebilir (Evans, 1979).

$$\left. \frac{\delta \Omega_V[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (1.30a)$$

$$\Omega_V[\rho_0] = \Omega \quad (1.30b)$$

(1-29) ve (1.30b) denklemlerinden $\tilde{F}[\rho_0]$ 'ın sistemin özden Helmholtz serbest enerjisi olduğu açıktır. Toplam Helmholtz serbest enerjisi F ;

$$F = \int d\vec{r} \rho_0(\vec{r}) V_{dis}(\vec{r}) + \tilde{F}[\rho_0] \quad (1.31)$$

olmaktadır ki burada dış potansiyel terimi bulunmaktadır. (1.30a) denkleminde, düzgün olmayan akışkanlar teorisinin temel denklemi

$$\mu = \mu_{in}[\rho_0; \vec{r}] + V_{dis}(\vec{r}) \quad (1.32)$$

yazılabilir. Burada, özden kimyasal potansiyeli

$$\mu_{in}[\rho; \vec{r}] = \frac{\delta \tilde{F}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.33)$$

olarak tanımladık. Bu denklem $\tilde{F}[\rho]$ 'nin belirlenmesiyle bazı sonuçlar verir ve denge yoğunluğu için kesin ve belirli bir denklemdir. Örnek olarak etkileşmelerin olmadığı bir sistem alalım ($\Phi = 0$). $\tilde{F}[\rho]$

$$\tilde{F}_{ideal}[\rho] = \beta^{-1} \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) (\ln(\lambda^3 \rho(\vec{r})) - 1) \quad (1.34)$$

ifadesine dönüşür. Burada $\lambda = (h^2 \beta / 2m \pi)^{1/2}$ ve özden kimyasal potansiyel $\beta^{-1} \ln(\lambda^3 \rho(\vec{r}))$ olur. Bu durumda (1.32) ifadesi iyi bilinen bir sonuca ulaşır.

$$\rho_0(\vec{r}) = z \exp(-\beta V_{dis}(\vec{r})) \quad (1.35)$$

Burada $z = \lambda^{-3} \exp(\beta \mu)$ fugasite ifadesidir. Parçacıklar arasında etkileşmeleri de dahil ettiğimiz zaman μ_{in} ve buradan μ artık, yerel parçacık yoğunluğunun basit bir fonksiyonu değildir. Genel

olarak μ_{in} yoğunluğu, yerel yoğunluğa eşit ve düzgün bir akışkanın kimyasal potansiyeli ile tanımlanamaz.

1.4 Direk Korelasyon Fonksiyonu ve Moleküler Dağılım Fonksiyonu

Parçacıklar arası etkileşmelerin etkisi direk korelasyon fonksiyonlarının bir hiyerarşisinin verilmesi ile kolayca birleştirilir. $\tilde{F}[\rho]$ 'nın etkileşme kısmı gibi bir $\Phi[\rho]$ fonksiyonu tanımlayalım:

$$\tilde{F}[\rho] = \tilde{F}_{ideal}[\rho] - \Phi[\rho] \quad (1.36)$$

Verilen bir U etkileşme potansiyeli için, Φ , $\rho(\vec{r})$ 'nin tek değerli bir fonksiyonudur. Özden kimyasal potansiyel aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\beta\mu_{in}[\rho; \vec{r}] = \ln(\lambda^3 \rho(\vec{r})) - c[\rho; \vec{r}] \quad (1.37)$$

ve burada

$$c[\rho; \vec{r}] = \beta \frac{\delta \Phi[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.38)$$

etkileşmelerden dolayı katkıyı ifade eder. (1.32) denkleminde denge yoğunluğu için

$$\rho_0(\vec{r}) = z \exp(-\beta V_{dis}(\vec{r}) + c[\rho_0; \vec{r}]) \quad (1.39)$$

ifadesini buluruz.

$-\beta^{-1}c[\rho_0; \vec{r}]$ büyüklüğü kendi içinde uyumlu bir şekilde denge yoğunluğunu belirleyen etkin tek-cisim potansiyelidir. Bu potansiyel homojen olmayan elektron gazının Kohn-Sham (1965) teorisindeki tek-elektron Schrödinger denkleminde görülen etkin (effective) potansiyel ile tamamen benzerdir.

$c[\rho; \vec{r}]$ sadece $\Phi[\rho]$ ile üretilen korelasyon fonksiyonları hiyerarşisinin ilk üyesidir. Daha yüksek dereceden fonksiyonlar daha yüksek dereceden diferansiyeller ile belirlenir:

$$c[\rho; \vec{r}_1, \vec{r}_2] = \frac{\delta c[\rho; \vec{r}_1]}{\delta \rho(\vec{r}_2)} = \frac{\beta \delta^2 \Phi[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_2) \delta \rho(\vec{r}_1)} = \frac{\beta \delta^2 \Phi[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1) \delta \rho(\vec{r}_2)} = c[\rho; \vec{r}_2, \vec{r}_1] \quad (1.40)$$

$$c[\rho; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3] = \frac{\delta^2 c[\rho; \vec{r}_1]}{\delta \rho(\vec{r}_3) \delta \rho(\vec{r}_2)} = c[\rho; \vec{r}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_3] \quad vb.$$

Denge yoğunluğunda alınan ikinci türev genellikle düzgün olmayan akışkanlar için Ornstein-Zernike direk korelasyon fonksiyonu olarak ele alınır. Bu sebepten dolayı açık olacaktır, fakat ilk olarak ifade edelim ki $\Omega_V[\rho]$ bir üretici fonksiyondur. (1.22) denklemi ile yapılan tanımdan $\Omega_V[\rho]$

$$\Omega_V[\rho] = -\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) u(\vec{r}) + \tilde{F}[\rho] \quad (1.41)$$

olur. Bunun $u(\vec{r})$ 'ye göre türevini alıp, $\rho(\vec{r})$ 'nin $u(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyonu olduğunu tekrar hatırlarsak

$$\frac{\delta \Omega_V[\rho]}{\delta u(\vec{r})} = -\rho(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\delta \rho(\vec{r}')}{\delta u(\vec{r})} \left(\frac{\delta \tilde{F}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}')} - u(\vec{r}') \right) \quad (1.42)$$

ifadesi elde edilmiş olur. Denge durumunda parantez içindeki terim sıfır olur ve

$$\frac{\delta \Omega_V[\rho_0]}{\delta u(\vec{r})} = -\rho_0(\vec{r}) \quad (1.43)$$

sonucuna götürür. Bu nedenle Ω_V , $\rho_0(\vec{r})$ denge yoğunluğu için $u(\vec{r})$ değişkenine göre üretici bir fonksiyondur. Bu denklemde $\Omega_V[\rho_0] = \Omega$ alındığında bu ifade büyük bölüşüm fonksiyonundan direk çıkarılabilir (Evans, 1979). Ω ikinci kez diferansiyelini alarak aşağıdaki ifade bulunur:

$$G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \beta^{-1} \frac{\delta \rho_0(\vec{r}_1)}{\delta u(\vec{r}_2)} = \langle (\hat{\rho}(\vec{r}_1) - \rho_0(\vec{r}_1)) (\hat{\rho}(\vec{r}_2) - \rho_0(\vec{r}_2)) \rangle \quad (1.44)$$

$G(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ genellikle yoğunluk dalgalanma fonksiyonu veya yoğunluk-yoğunluk korelasyon fonksiyonu olarak adlandırılır ve statik lineer yoğunluk tepkisi ile orantılıdır (Evans, 1979). Bu büyüklük pozitif belirli bir değere sahiptir ve çiftli dağılım fonksiyonu $\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ ile çok yakından ilişkilidir

$$G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \rho_0(\vec{r}_1) \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) - \rho_0(\vec{r}_1) \rho_0(\vec{r}_2) \quad (1.45)$$

Daha yüksek dereceden dağılım fonksiyonları daha yüksek dereceden türevler alınarak belirlenebilir (Lebowitz ve Percus, 1963).

G 'nin tersi yukarda belirlendiği gibi Ornstein-Zernike direk korelasyon fonksiyonu ile ilişkilidir. (1.39) denklemini tekrar düzenlersek

$$c[\rho_0; \vec{r}_1] = \ln(\lambda^3 \rho_0(\vec{r}_1)) - \beta u(\vec{r}_1) \quad (2.46)$$

ideal gaz için $c^{(1)} \equiv 0$ 'dır ve (1.46) denklemi bilinen barometrik yasaya dönüşmektedir. Açıktır ki $-\beta c^{(1)}(\vec{r})$, yoğunluğun bir öz-uyumlu tayin (self-consistent determination) için etkin tek-cisim potansiyeli gibi davranmaktadır. Düzgün bir akışkanda $V_{dis} \equiv 0$ olduğundan $c^{(1)}$, kimyasal potansiyel ile direk bağlantılıdır:

$$-c^{(1)}(\rho) = \beta[\mu(\rho) - \mu_{id}(\rho)] \quad (1.47)$$

Dengede bulunan bir akışkanın iki parçacık direk korelasyon fonksiyonu, $\rho_0(\vec{r}_2)$ 'e göre türevi alınarak

$$c^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = c[\rho_0; \vec{r}_1, \vec{r}_2] = \frac{\delta(\vec{r}_1 - \vec{r})}{\rho_0(\vec{r}_1)} - \frac{\beta \delta u(\vec{r}_1)}{\delta \rho_0(\vec{r}_2)} \quad (1.48)$$

elde edilir. Bu denklemin sağ tarafındaki ikinci terim $-G^{-1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ 'dir. Doğal olarak

$$\int d\vec{r}_3 G^{-1}(\vec{r}_1, \vec{r}_3) G(\vec{r}_3, \vec{r}_2) = \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (1.49)$$

yazılır. (1.45) ve (1.48) denklemlerini (1.49) içine yerleştirirsek

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2) &= \rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2)c^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ &+ \rho_0(\vec{r}_2) \int d\vec{r}_3 (\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_3) - \rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_3))c^{(2)}(\vec{r}_3, \vec{r}_2) \end{aligned} \quad (1.50)$$

integral denklemi bulunur. Yoğunluğu ρ_0 olan düzgün akışkan için $c^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = c^{(2)}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ ve $\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho_0^2 g(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ olur. Burada $g(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ radyal dağılım fonksiyonudur ve (1.50) denklemi bilinen Ornstein-Zernike denklemine

$$g(r) - 1 = c^{(2)}(r) + \rho_0 \int d\vec{r}' (g(r') - 1) c^{(2)}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \quad (1.51)$$

dönüşür. Sonuç olarak, $c^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ uygun şekilde genelleştirilmiş, Ornstein-Zernike korelasyon fonksiyonu ile tanımlanabilir.

1.5 Termodinamik Fonksiyonlar

Homojen veya homojen olmayan bir akışkan için termodinamik fonksiyonlar birkaç farklı yol ile bulunabilir. Bunlardan bazıları çiftli katkıları bulunduran potansiyeller ile ilişkili olmasına rağmen bir tanesi var ki potansiyel seçiminden bağımsızdır ve burada direk korelasyon fonksiyonunun $c^{(2)}$, $\rho(r)$ yoğunluğuna göre fonksiyonel integralini içerir. Aynı T sıcaklığında, başlangıç durumunda $\rho_i(r)$ yoğunluğuna ve son durumda $\rho(r)$ yoğunluğuna sahip bir akışkanın ilk ve son durumlarının bir tekil parametre α ($0 \leq \alpha \leq 1$) ile nitelendirilen lineer bir yol ile ilişkilendirildiğini varsayalım. İlk ve son durum sırasıyla $\alpha = 0$ ve $\alpha = 1$ ile gösterilir.

$$\begin{aligned}\rho_\alpha &\equiv \rho(r, \alpha) = \rho_i(r) + \alpha(\rho(r) - \rho_i(r)) \\ &\equiv \rho_i(r) + \alpha \Delta \rho(r)\end{aligned}\quad (1.52)$$

İki durum arasındaki korelasyon serbest enerjilerinin farkı (1.38) denkleminin integrali alınarak hesaplanabilir:

$$\beta \tilde{F}_{dis}[\rho] = \beta \tilde{F}_{dis}[\rho_i] - \int_0^1 d\alpha \int dr \Delta r(r) c^{(1)}[\rho_\alpha; \vec{r}] \quad (1.53)$$

Burada $\tilde{F}_{dis}[\rho] = \tilde{F}[\rho] - \tilde{F}_{ideal}[\rho]$ olduğunu daha önceden biliyoruz. Düzgün akışkan için $c^{(1)}$ (1.47) ve (1.53) ile verilir ki bu $\mu(\rho) = df/d\rho$ standart sonucun integraline eşittir. Burada $f(\rho)$ Helmholtz serbest enerji yoğunluğudur.

İkinci integral

$$c^{(1)}[\rho_\alpha; r_1] = c^{(1)}[\rho_i; r_1] + \int_0^\alpha d\alpha' \int dr_2 \Delta \rho(r_2) c^{(2)}[\rho_{\alpha'}; r_1; r_2] \quad (1.54)$$

denklemine ulaştırır ve bu düzgün akışkan için

$$\beta \rho \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right)_T = 1 - \rho \int \delta \rho \chi^{(2)}(\rho; \rho) = 1 - \rho \tilde{\chi}(0) \quad (1.55)$$

ifadesine karşılık gelir. (1.53) ve (1.54)'ün birleştirilmesi ile aşağıdaki denklem yazılabilir.

$$\begin{aligned}\beta \tilde{F}_{dis}[\rho] &= \beta \tilde{F}_{dis}[\rho_i] - \int d\vec{r} \Delta \rho(\vec{r}) c^{(1)}[\rho_i; \vec{r}] \\ &\quad - \int_0^1 d\alpha \int d\vec{r}_1 \Delta \rho(\vec{r}_1) \int_0^\alpha d\alpha' \int d\vec{r}_2 \Delta \rho(\vec{r}_2) c^{(2)}[\rho_{\alpha'}; \vec{r}_1; \vec{r}_2]\end{aligned}\quad (1.56)$$

ve terimlerin integralleri olarak

$$\begin{aligned} \beta \tilde{F}_{dis}[\rho] = & \beta \tilde{F}_{dis}[\rho_i] - \int d\vec{r} \Delta \rho(\vec{r}) c^{(1)}[\rho_i; \vec{r}] \\ & + \int_0^1 d\alpha (\alpha - 1) \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \Delta \rho(\vec{r}_1) \Delta \rho(\vec{r}_2) c^{(2)}[\rho_\alpha; \vec{r}_1, \vec{r}_2] \end{aligned} \quad (1.57)$$

daha basit bir gösterime ulaşır. Saam ve Ebner (1977) makalelerinde belirttiği gibi bu çözüm (1.52) denkleminde belirlenen integral yolundan bağımsızdır. Daha açık bir formülasyon, başlangıç yoğunluğu sıfır ve son durum düzgün kabul edilerek elde edilir. Her atom için toplam Helmholtz serbest enerjisi

$$\frac{F(\rho, T)}{N} = k_B T \left(\ln(\Lambda^3 \rho) - 1 + \rho \int_0^1 d\alpha (\alpha - 1) \int d\vec{r} c^{(2)}(\alpha \rho; \vec{r}) \right) \quad (1.58)$$

olarak yazılır. (1.56) ve (1.57) denklemleri homojen olmayan sıvılar için bazı yaklaşım teorilerinin başlangıç noktasıdır ve modern donma teorilerinin temelini oluşturur. Herhangi bir uygulama $\rho_i(\vec{r})$ için $\tilde{F}_{dis}$ ve $(\delta \tilde{F}_{dis} / \delta \rho(\vec{r}))$ bilgisini ve $c^{(2)}$ 'yi $\rho(\vec{r})$ 'nin fonksiyoneli olarak hesaplamayı gerektirir.

Φ potansiyel fonksiyonu çiftli olduğu zaman, daha fazla fonksiyonel bağıntılar yazılabilir, yani $u(r)$ ve T sabit için

$$\rho^{(2)}(r_1, r_2) = 2 \frac{\delta \Omega}{\delta \varphi(r_1, r_2)} \quad (1.59)$$

dir ve aşağıdaki gibi devam eder:

$$\begin{aligned} \Phi(r_1, \dots, r_N) = & \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{i=1}^N \varphi(r_i, r_j) \\ = & \frac{1}{2} \int \int dr dr' \varphi(r, r') \hat{\rho}(r) (\hat{\rho}(r') - \delta(r - r')) \end{aligned} \quad (1.60)$$

Ayrıca (bak bir önceki bölümde (1.24) ve (1.25) denklemleri)

$$\rho^{(2)}(r_1, r_2) = \langle \hat{\rho}(r_1) \hat{\rho}(r_2) \rangle - \langle \hat{\rho}(r_1) \rangle \delta(r_1 - r_2) \quad (1.61)$$

olduğunu belirterek (1.59) denklemi

$$\frac{\delta \tilde{F}[\rho]}{\delta \varphi(r_1, r_2)} = \frac{1}{2} \rho^{(2)}(r_1, r_2) \quad (1.62)$$

şeklini alır, α parametresi kullanılarak bu ifadenin integrali alınabilir

$$\varphi_\alpha(r_1, r_2) = \varphi_r(r_1, r_2) + \alpha \varphi_p(r_1, r_2) \quad ; \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad (1.63)$$

ve

$$\tilde{F}[\rho] = \tilde{F}_r[\rho] + \frac{1}{2} \int_0^1 d\alpha \int dr_1 \int dr_2 \rho^{(2)}[\varphi_\alpha; r_1, r_2] \varphi_p(r_1, r_2) \quad (1.64)$$

elde edilir. $\tilde{F}_r[\rho]$, yoğunluğu $\rho(r)$ olan akışkanın özden serbest enerjisidir ki çiftli potansiyeli $\varphi_r(\alpha=0)$ dir ve φ_p permütasyon potansiyelidir. Böylece $\tilde{F}[\rho]$ toplam çift potansiyelli $\varphi = \varphi_r + \varphi_p$ ($\alpha=1$) bir akışkanın özden serbest enerjisi olur. $\rho(r)$ yoğunluğu α 0 ile 1 arasında değiştiğinde değişmemelidir.

(1.63) denklemi bulk yapılar ve düzgün olmayan akışkanlar için pertürbasyon teorilerinin başlangıç noktasını oluşturmaktadır. Toplam çiftli potansiyeli φ , φ_r itici referans terimi ve çekici pertürbasyon terimi olmak üzere iki kısma ayrılabilir.

Bütünlüğü sağlamak için atom başına iç enerjinin kesin istatistik mekanik ifadesinden söz etmeliyiz,

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{2} k_B T + \frac{\rho}{2} \int dr g(r) \varphi(r) \quad (1.65)$$

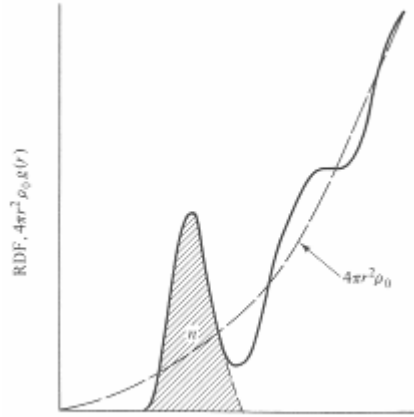
ayrıca φ çiftli potansiyele sahip bir bulk akışkanın basıncı

$$p = \rho k_B T - \frac{\rho^2}{2} \int dr g(r) \frac{r}{3} \frac{d\varphi(r)}{dr} \quad (1.66)$$

olarak yazılır. Bu denklemler enerji denklemi ve virial denklemi olarak ifade edilir ve sadece çiftli etkileşmelerin göz önüne alındığı sistemler için geçerlidir. Ayrıca, kesin korelasyon fonksiyonları kullanıldığı zaman aynı durum denklemini vermeleri gerekir ki buna genel olarak “termodinamik tutarlılık” denir.

Radyal dağılım fonksiyonunun tanımını kullanarak “koordinasyon sayısı” tanımlayabiliriz. Koordinasyon sayısı, belirlenen bir atomdan belli bir radyal mesafesi içersindeki komşularının sayısı olarak tanımlanır ve radyal dağılım fonksiyonu grafiğinin altındaki alan hesaplanarak bulunur (Şekil 1.3).

$$n = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr \quad (1.67)$$



Şekil 1.3 Koordinasyon sayısı bulunuşu

1.6 Statik Yapı Faktörü

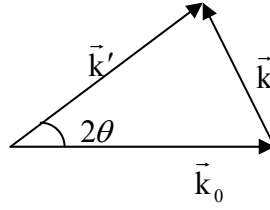
Bir maddenin yapısını belirlemek için X-ışınları, nötron ve elektron kırınım deneyleri kullanılmaktadır. Her bir kırınım deneyinin kendine özgü özellikleri bulunmaktadır. X-ışınlarının saçılması, elektronlardan gelen elektromanyetik dalganın indüklediği atomun titreşimi sayesinde olmaktadır. Nötronların saçılması ise bir çekirdek olayıdır. Nötronlar atomun elektron bulutu içinden geçerler ve nükleonları birbirine bağlayan kuvvetli çekirdek kuvvetleri vasıtasıyla çekirdek ile etkileşirler. Nötron kırınımını X-ışını kırınımından ayıran bir başka özellik, nötronların spinlerinden ileri gelen bir manyetik momente sahip olmalarıdır. Bu manyetik moment kristaldeki iyonların manyetik alanından etkilenebilir (iyonlar eşlenmemiş elektronlara sahipse). Bu olay kırınım desenini değiştirir. Elektronlar, çekirdek ve elektronlardan oluşan yüklü taneciklerle etkileşmek suretiyle kuvvetli şekilde saçılırlar. X-ışını kırınımına göre avantajı numune gaz fazında, yüzeylerde ve ince filmlerdeki molekülleri incelemek için kullanılmaktadır. Ayrıca X-ışını kırınımı alınamayacak çok küçük numunelerde bile kullanılabilmektedir. Elektron kırınım deseni, moleküldeki bütün atom çiftleri arasındaki uzaklıkları verir (sadece birbirine bağlı olanları değil). X-ışını kırınım deneyleri kristal olmayan malzemelerin yapısal analizi için kullanılan en çok ve en önemli yöntemdir. Tarihte ilk olarak X-ışını kırınımı Debye (1915) tarafından kullanılmıştır. Maddeyi düşünersek, iki atomdan kırınan X-ışınları birbirleriyle süperpoze olacaklar ve

sonuçta oluşan şiddetin değeri atomların birbirleriyle olan konumlarına bağlı olacaktır. Ölçülen şiddetin değeri ile kristal olmayan maddeler için dağılım fonksiyonu arasındaki bağıntılar daha önceki çalışmalar ile tanımlanmıştır (Klug ve Alexander, 1954; Gunier, 1964; Warren, 1969; Wagner, 1972). Bu bölümde bu ilişkiler için kısa bir özet verilecektir.

Gelen ve saçılan X-ışınlarının dalga vektörleri $\vec{k}_0$ ve $\vec{k}'$ olarak yazarsak $\vec{r}$ konumundan saçılan X-ışınlarının faz faktörü $\exp[-i(\vec{k}' - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}]$ ile ifade edilir. Buna ek olarak $\vec{k}'$ ve $\vec{k}_0$ arasında

$$k = |\vec{k}' - \vec{k}_0| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (1.68)$$

bağıntısı geçerlidir. Burada θ , saçılma açısının yarısı ve λ , başlangıçtaki X-ışınının dalga boyu olmaktadır (Şekil 1.4).



Şekil 1.4 Gelen ve saçılan dalgalar arasındaki ilişki

Saçılan X-ışınlarının büyüklüğü için temel formül

$$A(\vec{k}) = \sum_k f_k(\vec{k}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_k) \quad (1.69)$$

olacaktır. Burada $\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}_0$ ve $f_k(\vec{k})$, $\vec{r}$ konumunda bulunan k atomu için atomik saçılma faktörüdür.

Böylece saçılan koherent ışının şiddeti;

$$\begin{aligned} I^{koh}(k) &= \langle A^*(\vec{k}) A(\vec{k}) \rangle = \langle |A(\vec{k})|^2 \rangle \\ &= \left\langle \sum_j \sum_k f_j(\vec{k}) f_k(\vec{k}) \exp\{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)\} \right\rangle \end{aligned} \quad (1.70)$$

burada $\langle \rangle$ işareti istatistiksel ortalamayı ifade etmektedir.

Kristal malzemeler için atomların $(\vec{r}_j - \vec{r}_k)$ bağıl konumlarına göre sabit değerlere sahiptir, böylece $\vec{k}$ büyüklüğü ters örgü olmaktadır. Burada $I^{koh}(k)$ kristal yapılar için birkaç keskin ve ayrık pikler gösterecektir. Kristal olmayan malzemeler için ise, düzenlilik olmadığından (1.70) denklemi atomların konumlarına bağlı korelasyonlarına göre ortalama bir değeri ifade edecektir. Buna ek olarak malzemede küresel simetri varsa $f(k)$ atomik saçılma faktörü ve $I^{koh}(k)$ şiddeti sadece $\vec{k}$ 'nin k büyüklüğüne bağlı olacaktır.

1.6.1 Tek Bileşenli Sistem

Tek bileşenli sistem için (1.70) denklemi

$$I^{koh}(k) = f^2(k) \left\langle \sum_j \sum_k \exp\{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)\} \right\rangle \quad (1.71)$$

şeklinde yazılabilir. $S(Q)$ yapı faktörü aşağıdaki şekilde tanımlanabilir

$$S(k) = N^{-1} \left\langle \sum_j \sum_k \exp\{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)\} \right\rangle = \frac{I^{koh}(k)}{Nf^2(k)} \quad (1.72)$$

çiftli dağılım fonksiyonu $g(r)$ ise

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_k \delta\{\vec{r} - (\vec{r}_j - \vec{r}_k)\} \right\rangle - \delta(\vec{r}) \quad (1.73)$$

Burada $\rho(\vec{r})$ radyal yoğunluk fonksiyonu, ρ_0 ortalama sayı yoğunluğudur. r değerinin büyük değerleri için yani uzun mesafelerde atomlar arası korelasyonun zayıflamasından dolayı $\rho(\vec{r})$ ρ_0 değerine yaklaşmaktadır, yani $g(\vec{r}) - 1$ olmaktadır. (1.73) denklemini tekrar aşağıdaki şekilde yazabiliriz.

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 [g(\vec{r}) - 1] + \rho_0 \quad (1.74)$$

$$\frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_k \delta\{\vec{r} - (\vec{r}_j - \vec{r}_k)\} \right\rangle - \rho_0 = \rho_0 [g(\vec{r}) - 1] + \delta(\vec{r}) \quad (1.75)$$

(1.75) denkleminin Fourier dönüşümünü alarak ve bazı matematiksel bağıntıları kullanarak yapı faktörü ile çiftli dağılım fonksiyonu arasında

$$S(k) = 1 + \rho_0 \int [g(r) - 1] \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (1.76)$$

ilişkisi bulunmaktadır.

1.6.2 İki Bileşenli Sistem

İki bileşenli sistem için saçılan X-ışınlarının büyüklüğü

$$A(k) = f_1(k) \sum_{j=1}^{N_1} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{1j}) + f_2(k) \sum_{k=1}^{N_2} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{2k}) \quad (1.77)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $N_1 + N_2 = N$, V hacminde bulunan toplam atomların sayısı, N_1 ve N_2 1 ve 2 atomlarının sayısı olmaktadır. Atomik kesirler ise, $c_1 = N_1/N$ ve $c_2 = N_2/N$ şeklinde yazılabilir. Koherent saçılma şiddeti

$$\begin{aligned} I^{koh}(k) = & f_1^2(k) \left\langle \left| \sum_{j=1}^{N_1} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{1j}) \right|^2 \right\rangle + f_2^2(k) \left\langle \left| \sum_{k=1}^{N_2} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{2k}) \right|^2 \right\rangle \\ & + 2f_1(k)f_2(k) \left\langle \sum_{j=1}^{N_1} \sum_{k=1}^{N_2} \exp\{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_{1j} - \vec{r}_{2k})\} \right\rangle \end{aligned} \quad (1.78)$$

şeklinde ifade edilir. (1.78) denkleminin sağ tarafındaki 3 terim sırası ile 1-1, 2-2, 1-2 atom çiftleri arasındaki kısmi yapı faktörlerini ifade etmektedir. Ancak kısmi yapı faktörlerinin tanımı tek değildir. Literatürde ikili (binary) alaşımların yapısını karakterize eden birbirinden farklı tanımlanan ama kendi aralarında ilişkili kısmi yapı faktörleri tanımları bulunmaktadır. Bunların nasıl tanımlandıklarını kısaca görelim

1.6.2.1 Ashcroft-Langreth (AL) Kısmi Yapı Faktörleri

Ashcroft ve Langreth (AL) (1967) $S_{ij}(k)$ kısmi yapı faktörlerini aşağıdaki gibi tanımlamıştır:

$$S_{\alpha\beta}(k) = (N_\alpha N_\beta)^{-1/2} \left\langle \sum_{j=1}^{N_\alpha} \sum_{k=1}^{N_\beta} \exp\{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_{\alpha j} - \vec{r}_{\beta k})\} \right\rangle - (N_\alpha N_\beta)^{-1/2} \delta_{\vec{k},0} \quad (1.79)$$

Bu tanımda ileri saçılma terimi ihmal edilmiştir. (1.79) denklemini (1.78) denklemiyle birleştirirsek ikili alaşım (binary alloy) için koherent saçılma şiddeti

$$\begin{aligned} I^{koh}(k) = & N \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (c_1 c_2)^{1/2} f_{\alpha}(k) f_{\beta}(k) S_{\alpha\beta}(k) \\ = & N_1 f_1^2(k) S_{11}(k) + N_2 f_2^2(k) S_{22}(k) + 2(N_1 N_2)^{1/2} f_1(k) f_2(k) S_{12}(k) \end{aligned} \quad (1.80)$$

olmakta. Her atom için saçılma şiddeti

$$I_a^{koh}(k) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (c_{\alpha} c_{\beta})^{1/2} f_{\alpha}(k) f_{\beta}(k) S_{\alpha\beta}(k) \quad (1.81)$$

k 'nın büyük değerleri için, atomlar X-ışınlarının saçılmalarından bağımsızdır ve

$$I_a^{koh}(k \rightarrow \infty) = c_1 f_1^2(k) + c_2 f_2^2(k) = \langle f^2(k) \rangle \quad (1.82)$$

$$S_{\alpha\beta}(k) \rightarrow \delta_{\alpha\beta} \quad (1.83)$$

olmakta. Bu bağıntıları kullanarak AL toplam yapı faktörü;

$$\begin{aligned} S_{AL}(k) &= \frac{I_a^{koh}(k)}{\langle f^2(k) \rangle} \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (c_{\alpha} c_{\beta})^{1/2} \frac{f_{\alpha}(k) f_{\beta}(k)}{\langle f^2(k) \rangle} S_{\alpha\beta}(k) \end{aligned} \quad (1.84)$$

şeklinde ifade edilebilir. $S_{\alpha\beta}(k)$ ve $g_{\alpha\beta}(r)$ arasında ise

$$S_{\alpha\beta}(k) = \delta_{\alpha\beta} + (c_{\alpha} c_{\beta})^{1/2} \rho_0 \int [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (1.85)$$

şeklinde bir ilişki bulunmaktadır.

1.6.2.2 Faber-Ziman (FZ) Kısmi Yapı Faktörleri

Faber ve Ziman (FZ) (1965) çalışmalarında sıvı ikili alaşımları elektron transport özelliklerini hesaba katarak farklı kısmi yapı faktörleri tanımlamışlardır. Tanımlarına göre;

$$a_{\alpha\beta}(k) = 1 + \rho_0 \int [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (1.86)$$

yazılabilir. Böylece her atom için koherent saçılma şiddeti

$$I_a^{koh}(k) = \langle f^2(k) \rangle - \langle f(k) \rangle^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} f_{\alpha}(k) f_{\beta}(k) a_{\alpha\beta}(k) \quad (1.87)$$

burada $\langle f^2(k) \rangle - \langle f(k) \rangle^2 = c_1 c_2 \{f_1(k) - f_2(k)\}^2$ olup genellikle Laue tek atom saçılma terimi olarak adlandırılmaktadır. FZ toplam yapı faktörü ise

$$\begin{aligned}
a_{FZ}(k) &= \frac{\left[I_a^{koh}(k) - \left\langle f^2(k) \right\rangle - \left\langle f(k) \right\rangle^2 \right]}{\left\langle f(k) \right\rangle^2} \\
&= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} \frac{f_{\alpha}(k) f_{\beta}(k)}{\left\langle f(k) \right\rangle^2} a_{\alpha\beta}(k)
\end{aligned} \tag{1.88}$$

şeklinde verilmektedir.

1.6.2.3 Bhatia-Thornton (BT) Kısmi Yapı Faktörleri

Diğer bir kısmi yapı faktörü Bhatia ve Thornton (BT) (1970) tarafından tanımlanmıştır. Bu yapı faktörleri, uzun dalga boyu limitinde ($k \rightarrow 0$) yerel sayı yoğunluğu ve konsantrasyon dalgalanmalarının Fourier dönüşümlerinden tanımlanmaktadır. Burada $S_{NN}(k)$, $S_{CC}(k)$, $S_{NC}(k)$ büyüklükleri kullanılmakta. $S_{NN}(k)$ sayı-sayı kısmi yapı faktörü olarak adlandırılır. Bu büyüklük iyonların toplam sayı yoğunlukları dalgalanmaları arasındaki korelasyonları tanımlamaktadır ve K_T izotermal sıkışabilirlik terimi ile ilişkilidir. $S_{CC}(k)$ konsantrasyon-konsantrasyon kısmi yapı faktörüdür. Bu büyüklük kompozitlerin dalgalanmaları arasındaki korelasyonu ifade etmektedir. Bu kimyasal bileşiklerin düzeni hakkında bilgi vermektedir. İki bileşik hakkında Coulombik etkileşimlerden dolayı kısa mesafede keskin bir pik göstermektedir. $S_{NC}(k)$ sayı-konsantrasyon kısmi yapı faktörü olarak tanımlanır ve $S_{NN}(k)$ ve $S_{CC}(k)$ arasındaki korelasyonu ifade etmektedir.

BT toplam yapı faktörü

$$\begin{aligned}
S_{BT}(k) &= \frac{I_a^{koh}(k)}{\left\langle f^2(k) \right\rangle} = \frac{\left\langle f(k) \right\rangle^2}{\left\langle f^2(k) \right\rangle} S_{NN}(k) + \frac{\{f_1(k) - f_2(k)\}^2}{\left\langle f^2(k) \right\rangle} S_{CC}(k) \\
&\quad + 2 \left\langle f(k) \right\rangle \frac{\{f_1(k) - f_2(k)\}}{\left\langle f^2(k) \right\rangle} S_{NC}(k)
\end{aligned} \tag{1.89}$$

şeklinde verilmektedir.

Bu denklemde eğer $\left\langle f(k) \right\rangle = 0$ ise $S_{CC}(k)$ direk olarak ölçülür.

Bir iki bileşenli iyonik sıvı için $c_1 Z_1 + c_2 Z_2 = 0$ yük nötrallik şartını sağlıyorsa $S_{QQ}(k)$ yük-yük kısmi yapı faktörü ile $S_{CC}(k)$ arasında

$$S_{QQ}(k) = \frac{1}{c_1 c_2} S_{CC}(k) \quad (1.90)$$

ve

$$S_{NQ}(k) = \frac{Z_1}{c_2} S_{NC}(k) \quad (1.91)$$

bağıntıları bulunmaktadır. $k \rightarrow \infty$ limitinde $S_{NN}(k) \rightarrow 1$, $S_{CC}(k) \rightarrow c_1 c_2$, $S_{NC}(k) \rightarrow 0$ limit değerlerine gitmektedir.

Uzun dalga boyu limitinde ($k \rightarrow 0$) yük nötrallığı şartından ve tam ekranlanmadan dolayı konsantrasyondaki dalgalanmalar engellenmektedir. Termodinamik dalgalanma teorisinde verilen Kirkwood ve Buff (1951) bağıntısını kullanarak $S_{NN}(k \rightarrow 0)$ izotermal sıkışma terimiyle aşağıdaki gibi bağlı olmaktadır:

$$\lim_{k \rightarrow 0} S_{NN}(k) = \rho_0 k_B T K_T \quad (1.92)$$

benzer olarak aynı limit şartında $S_{CC}(k) \rightarrow 0$, $S_{NC}(k) \rightarrow 0$ olmaktadır.

Toplam yapı faktörü $S_{BT}(k)$ pozitif olduğundan BT kısmi yapı faktörleri aşağıdaki şartları sağlamaktadır:

$$\begin{aligned} S_{NN}(k) &> 0 \\ S_{CC}(k) &> 0 \\ S_{NN}(k)S_{CC}(k) &> S_{NC}^2(k) \end{aligned} \quad (1.93)$$

tanımla birbirinden farklı olsa da bu üç kısmi yapı faktörleri kendi aralarında birbirleriyle ilişkilidir. Bu bağıntılar (Waseda, 1980):

1) AL formundan FZ formuna

$$\begin{aligned} a_{11}(k) &= \frac{[S_{11}(k) - c_2]}{c_1} \\ a_{22}(k) &= \frac{[S_{22}(k) - c_1]}{c_2} \\ a_{12}(k) &= \frac{S_{12}(k)}{(c_1 c_2)^{1/2}} + 1 \end{aligned} \quad (1.94)$$

2) AL formundan BT formuna

$$\begin{aligned}
S_{NN}(k) &= c_1 S_{11}(k) + c_2 S_{22}(k) + 2(c_1 c_2)^{1/2} S_{12}(k) \\
S_{CC}(k) &= c_1 c_2 \left[c_2 S_{11}(k) + c_1 S_{22}(k) - 2(c_1 c_2)^{1/2} S_{12}(k) \right] \\
S_{NC}(k) &= c_1 c_2 \left[S_{11}(k) - S_{22}(k) + \frac{(c_2 - c_1) S_{12}(k)}{(c_1 c_2)^{1/2}} \right]
\end{aligned} \tag{1.95}$$

3) FZ formundan AL formuna

$$\begin{aligned}
S_{11}(k) &= 1 + c_1 [a_{11}(k) - 1] \\
S_{22}(k) &= 1 + c_2 [a_{22}(k) - 1] \\
S_{12}(k) &= (c_1 c_2)^{1/2} [a_{12}(k) - 1]
\end{aligned} \tag{1.96}$$

4) FZ formundan BT formuna

$$\begin{aligned}
S_{NN}(k) &= c_1^2 a_{11}(k) + c_2^2 a_{22}(k) + 2c_1 c_2 a_{12}(k) \\
S_{CC}(k) &= c_1 c_2 [1 + c_1 c_2 \{a_{11}(k) + a_{22}(k) - 2a_{12}(k)\}] \\
S_{NC}(k) &= c_1 c_2 [c_1 \{a_{11}(k) - a_{12}(k)\} - c_2 \{a_{22}(k) - a_{12}(k)\}]
\end{aligned} \tag{1.97}$$

5) BT formundan AL formuna

$$\begin{aligned}
S_{11}(k) &= c_1 S_{NN}(k) + \frac{S_{CC}(k)}{c_1} + 2S_{NC}(k) \\
S_{22}(k) &= c_2 S_{NN}(k) + \frac{S_{CC}(k)}{c_2} - 2S_{NC}(k) \\
S_{12}(k) &= (c_1 c_2)^{1/2} S_{NN}(k) - \frac{S_{CC}(k)}{(c_1 c_2)^{1/2}} + \left(\frac{c_2}{c_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{c_1}{c_2} \right)^{1/2} S_{NC}(k)
\end{aligned} \tag{1.98}$$

6) BT formundan FZ formuna

$$\begin{aligned}
a_{11}(k) &= S_{NN}(k) + c_1^{-2} S_{CC}(k) + \left(\frac{2}{c_1} \right) S_{NC}(k) - \frac{c_2}{c_1} \\
a_{22}(k) &= S_{NN}(k) + c_2^{-2} S_{CC}(k) - \left(\frac{2}{c_2} \right) S_{NC}(k) - \frac{c_1}{c_2} \\
a_{12}(k) &= S_{NN}(k) - \frac{S_{CC}(k)}{(c_1 c_2)} + \left(\frac{1}{c_1} - \frac{1}{c_2} \right) S_{NC}(k) + 1
\end{aligned} \tag{1.99}$$

1.7 İntegral Denklem Teorileri

Bir önceki bölümde bulduğumuz Ornstein-Zernike denklemi sıvı yapılar için çok önemli bir

denklemdir. Bu denklemin çözülmesiyle sıvı yapı tam olarak bilinir. Böylece yapının diğer fiziksel büyüklükleri (termodinamik, elektriksel, vb.) hesaplanır. Fakat Ornstein-Zernike denklemi kapalı bir denklem olduğu için kendi başına çözülemez. Ornstein-Zernike denklemini çözebilmek için integral denklem teorileri kullanılmaktadır. İntegral denklem teorileri korelasyon fonksiyonları ile etkileşme potansiyeli arasında ilişkiyi tanımlamaktadır. Literatürde kullanılan birçok integral denklem teorileri bulunmaktadır (Croxtton, 1974; Shimoji, 1977; Hansen ve McDonald, 1986). Bunlar isim olarak Born-Green (BG), Percus-Yevick (PY), Hypernetted-Chain (HNC), Soft-core Mean Spherical Approximation, Mean Spherical Approximation (MSA), Modified Hypernetted-Chain (MHNC) (Rosenfeld ve Ashcroft, 1979) ve variational MHNC (VMHNC) (Rosenfeld, 1986). Bu teorilerden bazılarını kısaca inceleyelim.

1.7.1 Born-Green Denklemi

Genelleştirilmiş kuvvet denklemi March (1968) tarafından aşağıdaki şekilde verilmektedir

$$-\frac{\partial U(r_{12})}{\partial \vec{r}_1} = -\frac{\partial \phi(r_{12})}{\partial \vec{r}_1} - \int \frac{n^3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)}{\rho_0 g(r_{12})} \frac{\partial \phi(r_{13})}{\partial \vec{r}_1} d\vec{r} \quad (1.100)$$

burada $U(r_{12}) = -k_B T \ln g(r_{12})$, $g(r_{12})$ çiftli dağılım fonksiyonu, $\phi(r_{12})$ çiftli potansiyel, $n^3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ üçlü sayı yoğunluğu fonksiyonu, ρ_0 ortalama sayı yoğunludur. $U(r_{12})$ fonksiyonu ortalama kuvvetin potansiyeli olarak tanımlanmaktadır. (1.100) denklemi bir sıvının toplam potansiyel enerjisinin bütün çiftli potansiyellerin toplamı şeklinde ifade edilebileceği anlamına gelmektedir. Bu denklem kuvvetlerle sıvıların yapısı arasında ilişkinin açık bir ifadesidir ve verilen $\phi(r)$ için $g(r)$ 'nin bulunması için başlangıç noktasıdır. Ancak (1.100) denklemini kullanarak $g(r)$ 'nin çözümü için uygun ve elverişli bir üçlü parçacık yoğunluk fonksiyonu tahmin etmeliyiz. Kirkwood (1935) üçlü parçacık yoğunluk fonksiyonu için süperpozisyon yaklaşımını önermiştir. Bu teoriye göre üçlü parçacık yoğunluk fonksiyonu aşağıdaki şekilde yazılmaktadır:

$$n^3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \rho_0^3 g(r_{12}) g(r_{23}) g(r_{31}) \quad (1.101)$$

(1.101) ifadesini (1.100) denklemine yerleştirir ve işlem yaparsak sonuçta

$$-k_B T \ln g(r) = \phi(r) - k_B T \rho_0 \int E(|\vec{r} - \vec{r}'|) h(r') dr' \quad (1.102)$$

$$E(r) = \int_r^{\infty} \frac{g(t)}{k_B T} \frac{d\phi(t)}{dt} dt \quad (1.103)$$

(1.102) denklemi Born-Green denkelmi olarak bilinir ve ilk olarak Born ve Green (1946) tarafından çözülmüştür. Çiftli dağılım fonksiyonu $g(t)$ t'nin büyük değerlerinde bire yakınsar ve $E(r)$ 'nin asimtotik formu yeterince büyük uzaklıklarda $-\frac{\phi(r)}{k_B T}$ olmaktadır.

1.7.2 Percus-Yevick ve Hypernetted-Chain Denklemleri

Percus-Yevick ve Hypernetted-Chain denklemlerini tanımlayabilmek için direk korelasyon fonksiyonu ifadesine ihtiyacımız vardır. Bu denklemlere göre $h(r)$ toplam korelasyon fonksiyonu direk çiftli terim ve üçüncü parçacıklar üzerinden dolaylı terim olmak üzere iki kısım şeklinde yazılabilir

$$h(r) = c(r) + \rho_0 \int c(|\vec{r} - \vec{r}'|) h(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (1.104)$$

bu ifade Ornstein-Zernike denkleminin değişik bir ifadesidir ve $c(r)$ direk korelasyon fonksiyonu olmaktadır. (1.104) denklemindeki $c(r)$ etkileşme mesafesi $h(r)$ 'den daha kısa menzillidir. Born-Green denklemindeki $E(r)$ fonksiyonu ile karşılaştırarak $c(r)$ direk korelasyon fonksiyonu yapı faktörü ile aşağıdaki şekilde yazılabilir

$$c(r) = \frac{1}{8\pi^3 \rho_0} \int \left[\frac{S(k) - 1}{S(k)} \right] \exp(-ik \cdot r) dk \quad (1.105)$$

Böylece $h(r)$ ve $c(r)$ ikisi birden deneysel yapı faktöründen kolayca tahmin edilebilir. Percus-Yevick ve Hypernetted-Chain denklemleri direk korelasyon fonksiyonunun kapalılık açılımından (cluster expansion) çıkarılabilir (Rice ve Gray, 1965). Direk korelasyon fonksiyonu aşağıdaki denklemlerle yaklaşım yapılabilir

$$c_{PY}(r) = g(r) [1 - \exp(\phi(r)/k_B T)] \quad (1.106a)$$

veya

$$g_{PY}(r) = \exp[-\beta\phi(r)] [1 + h(r) - c(r)] \quad (1.106b)$$

$$c_{HNC}(r) = [g(r) - 1] - \ln g(r) - \phi(r)/k_B T \quad (1.107a)$$

veya

$$g_{HNC}(r) = \exp[-\beta\phi(r) + h(r) - c(r)] \quad (1.107b)$$

bu denklemler bütün yoğunluklarda uygulanabilir olmasına rağmen sadece düşük yoğunluklarda doğru sonuçlar vermektedir. Bu yaklaşım denklemleriyle (1.104) Ornstein-Zernike denklemi birleştirilerek $g(r)$ ile $\phi(r)$ arasındaki bağıntılar belirlenmiş olur. İki denklemde $c(r)$ için yaklaşım denklemlerine baktığımızda, matematiksel olarak basit olmasına rağmen fiziksel anlamları belirsizdir. Bilinmektedir ki $\phi(r)$ etkileşme potansiyelinde katı-küre modeli gibi eğer itici etkileşme terimi güçlüyse PY denkleminin HNC denklemine göre belirli avantajları vardır.

1.7.3 Yumuşak Küre Ortalama Küresel Yaklaşım

$\phi(r)$ çiftli potansiyeli itici $\phi_r(r)$ terimi ve çekici $\phi_p(r)$ olarak iki kısma ayrılabilir. (1.107b) denkleminin linearizasyonu ile $h(r) - c(r) - \beta\phi_p(r)$ terimi aşağıdaki şekle dönüşür

$$g(r) = \exp[-\beta\phi_r(r)] [1 + h(r) - c(r) - \beta\phi_p(r)] \quad (1.108)$$

bu yaklaşıma yumuşak küre ortalama küresel yaklaşımı denmektedir

1.7.4 Ortalama Küresel Yaklaşım

Eğer çiftli potansiyel potansiyel konusunda tanımlandığı gibi katı-küre potansiyeli alınırsa (1.108) denklemi

$$\begin{aligned} g(r) &= 0 & r < d \\ c(r) &= -\beta\phi(r) & r > d \end{aligned} \quad (1.109)$$

şekline dönüşmektedir. Burada d parçacıklar arası en yakın yaklaşma uzaklığı veya katı küre yarıçapı olmaktadır.

1.7.5 Çok Bileşenli Sistemler

Bir önceki kısımda N parçacıktan oluşan tek bileşenli sistem düşünülerek yaklaşım denklemleri yazılmıştı. Bu bölümde yaklaşım denklemlerini çok parçacıklı sistemlere genelleştirelim.

Her biri N_α parçacık olan m bileşenden oluşan bir sistem düşünelim. Sayı konsantrasyonları

$c_\alpha = \frac{N_\alpha}{N}$ ve $1 \leq \alpha \leq m$ olmaktadır. Sistemin çiftli yapısı, $\frac{1}{2}m(m+1)$ tane $h_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} - 1$ çiftli

korelasyonu veya $\frac{1}{2}m(m+1)$ tane $c_{\alpha\beta}(r)$ direkt korelasyon fonksiyonu ile belirlenir. $c_{\alpha\beta}(r)$ ve $h_{\alpha\beta}(r)$ denklemleri de birbirleriyle $\frac{1}{2}m(m+1)$ tane Ornstein-Zernike denklemiyle bağlantılı olacaktır. (1.51) Ornstein-Zernike denklemi (Hansen ve McDonald, 1986)

$$h_{\alpha\beta}(r) = c_{\alpha\beta}(r) + \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \int d\vec{r}' h_{\alpha\beta}(r') c_{\alpha\beta}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \quad (2.110)$$

olmakta. Burada $\rho_{\gamma} = c_{\gamma} \rho_0$, γ numaralı bileşenin sayı yoğunluğudur.

Yaklaşım denklemlerini çok bileşenli sistemlere genişletirsek aşağıdaki ifadeler yazılmaktadır:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \exp[-\beta\phi_{\alpha\beta}(r) + h_{\alpha\beta}(r) - c_{\alpha\beta}(r)] \quad (1.111)$$

$$g_{\alpha\beta}(r) = \exp[-\beta\phi_{\alpha\beta}(r)] [1 + h_{\alpha\beta}(r) - c_{\alpha\beta}(r)] \quad (1.112)$$

$$g_{\alpha\beta}(r) = \exp[-\beta\phi_{\alpha\beta}^r(r)] [1 + h_{\alpha\beta}(r) - c_{\alpha\beta}(r) - \beta\phi_{\alpha\beta}^p(r)] \quad (1.113)$$

ve

$$\begin{aligned} g_{\alpha\beta}(r) &= 0 & r < d_{\alpha\beta} \\ c_{\alpha\beta}(r) &= -\beta\phi_{\alpha\beta}(r) & r > d_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (1.114)$$

Çok bileşenli sistem için iç enerji ve basınç denklemleri:

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{2} k_B T + \frac{\rho_0}{2} \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha} c_{\beta} \int d\vec{r} g_{\alpha\beta}(r) \phi_{\alpha\beta}(r) \quad (1.115)$$

$$P = \rho_0 k_B T - \frac{\rho_0^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha} c_{\beta} \int d\vec{r} g_{\alpha\beta}(r) \frac{d\phi_{\alpha\beta}(r)}{dr} \quad (1.116)$$

şeklinde yazılabilir. Koordinasyon sayısı ise:

$$n_{\alpha\beta} = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi \rho_0 c_{\beta} g_{\alpha\beta}(r) r^2 dr \quad (1.117)$$

olmaktadır.

1.8 Potansiyel Modeller

Bu bölümde sıvı halde bulunan sistemlerin parçacıkları arasındaki potansiyel etkileşmeler ve bunların teorik ve deneysel temelleri tartışılacaktır. Sıvı halin katı halden farklılığı, erime mekanizması ve sistemlerin farklılığından dolayı etkileşmeler büyük önem kazanmaktadır.

Genel olarak atomların yapıları çekirdek ve elektronlardan oluştuğu için sistemin Schrödinger denklemi çözülerek özellikleri hesaplanabilir.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 \Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) + \sum_{i < j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \quad (1.118)$$

Burada $\vec{r}$ ve $\vec{R}$ sırasıyla elektronun ve çekirdeğin konum vektörlerini, $V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ potansiyel etkileşmeleri (Barker ve Handerson, 1976) ve $\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\})$ atomlara eşlik eden dalga fonksiyonunu tanımlamaktadır. Normal metotlarla bu denklemin çözümü çok zor olduğundan yaklaşım yöntemleri kullanılarak işlem basitleştirilebilir. Bunlardan biri olan Born-Oppenheimer yaklaşımı çekirdeklerin elektronlara göre çok büyük olması ve elektronlara göre çok yavaş hareket etmesi gerçeğine dayanır. Buna göre çekirdek bulundukları yerde hareketsiz, elektronların ise hareketli oldukları kabul edilir. Sistemdeki bütün etkileşmeleri temsil eden $V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ bilinirse Born-Oppenheimer yaklaşımı ile (1.118) denkleminin çözümü mümkün olabilir.

Toplam potansiyel enerjisi parçacıklar arasındaki etkileşmelerin toplamı olarak

$$V(\vec{r}) = \sum_i \sum_{j>i} v_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} v_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (1.119)$$

şeklinde yazılabilir.

Bu denklemdeki terimler sırasıyla bütün farklı parçacıklar arasındaki çiftli, üçlü, ... etkileşmeleri temsil eder. İlk terim olan çiftli etkileşmeler en önemli terimdir. Toplam potansiyel enerjiye en fazla katkırı bu terim sağlamaktadır. Bunun yanı sıra, üçlü etkileşmelerde sıvı haldeki yoğunluklarda şüphesiz anlamlı bir değere sahiptir. Deneysel değerler göstermiştir ki örneğin Argon için katı haldeki kristal enerjiyi etkileşmelerin olmamasına göre %10 artırdığı bulunmuştur (büyük bir değeri polarizasyondan kaynaklanmaktadır). Aynı mertebeden değeri sıvı fazda da beklemek mantıklı olmaktadır. Dörtlü ve daha fazla parçacıklı etkileşmeler ise çiftli ve üçlü etkileşmeler yanında ihmal edilebilecek kadar küçüktür.

Çiftli ve üçlü etkileşmelerin bütün atomlar üzerinden hesaplanması hem zaman olarak hem de hesaplama olarak çok zordur. Bu zorluk ikili (pairwise) yaklaşımı ile sıvı haldeki özelliklerini dikkate değer derecede doğru bir tanımlaması yapıp, ortalama üçlü etkileşmeler tanımlanan “etkin” potansiyel enerjisi içersine kısmen katılarak aşılabılır. Buna göre (1.119) denklemi ile ifade edilen potansiyel

$$V(\vec{r}) \approx \sum_i \sum_{j>i} v_2^{eff}(\vec{r}_{ij}) \quad (1.120)$$

olarak yeniden yazılabilir. Buradaki $\vec{r}_{ij}$ i ve j parçacıkları arasındaki uzaklığı temsil etmektedir.

1.8.1 Etkin Çiftli Potansiyeller

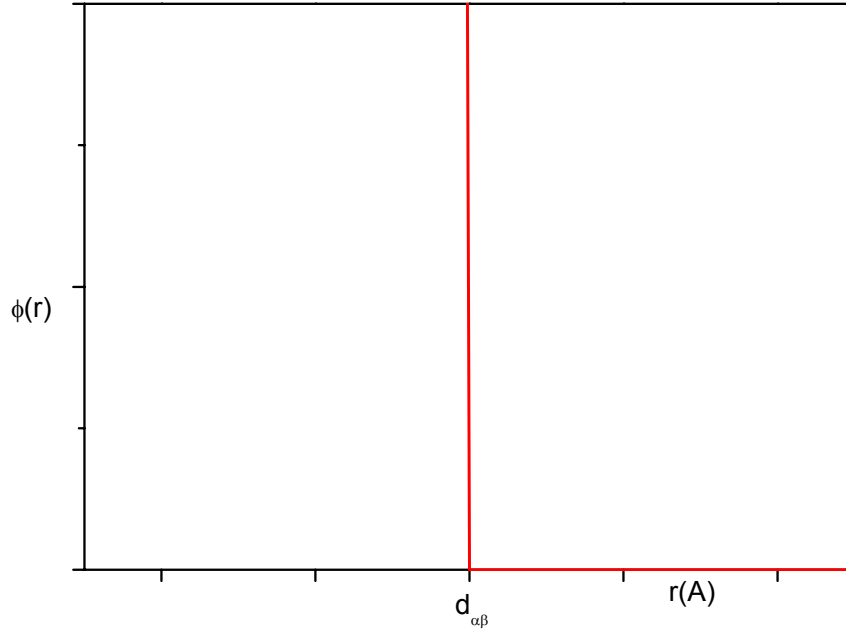
Bir sistemin çiftli potansiyeli belirlenirken teorik yaklaşımlardan ve deneysel sonuçlardan (saçılma, spektroskopi, vb.) faydalanılır. Seçilen potansiyelin iki limit durumunu sağlaması beklenir:

- a) kısa mesafelerde itici etkileşmelerin baskın olması
- b) yeterince uzun mesafelerde ise çekici etkileşmelerin görülmesi

Ayrıca belirlenen çiftli potansiyelin ilgilenilen sıvı sistemdeki parçacıklar arası etkileşmelerin çözülebilir olması gerekir.

Bütün potansiyel modelleri içinde en basit potansiyel katı-küre potansiyel modelidir (Shimoji, 1977). Bu modele göre atomlar katı küreler olarak alınır ve kürelerin yarıçaplarının toplamından kısa mesafelerde potansiyel değeri sonsuz, daha uzun mesafelerde ise sıfır kabul edilir:

$$\phi_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} \infty & r \leq d_{\alpha\beta} \\ 0 & r > d_{\alpha\beta} \end{cases} \quad (1.121)$$

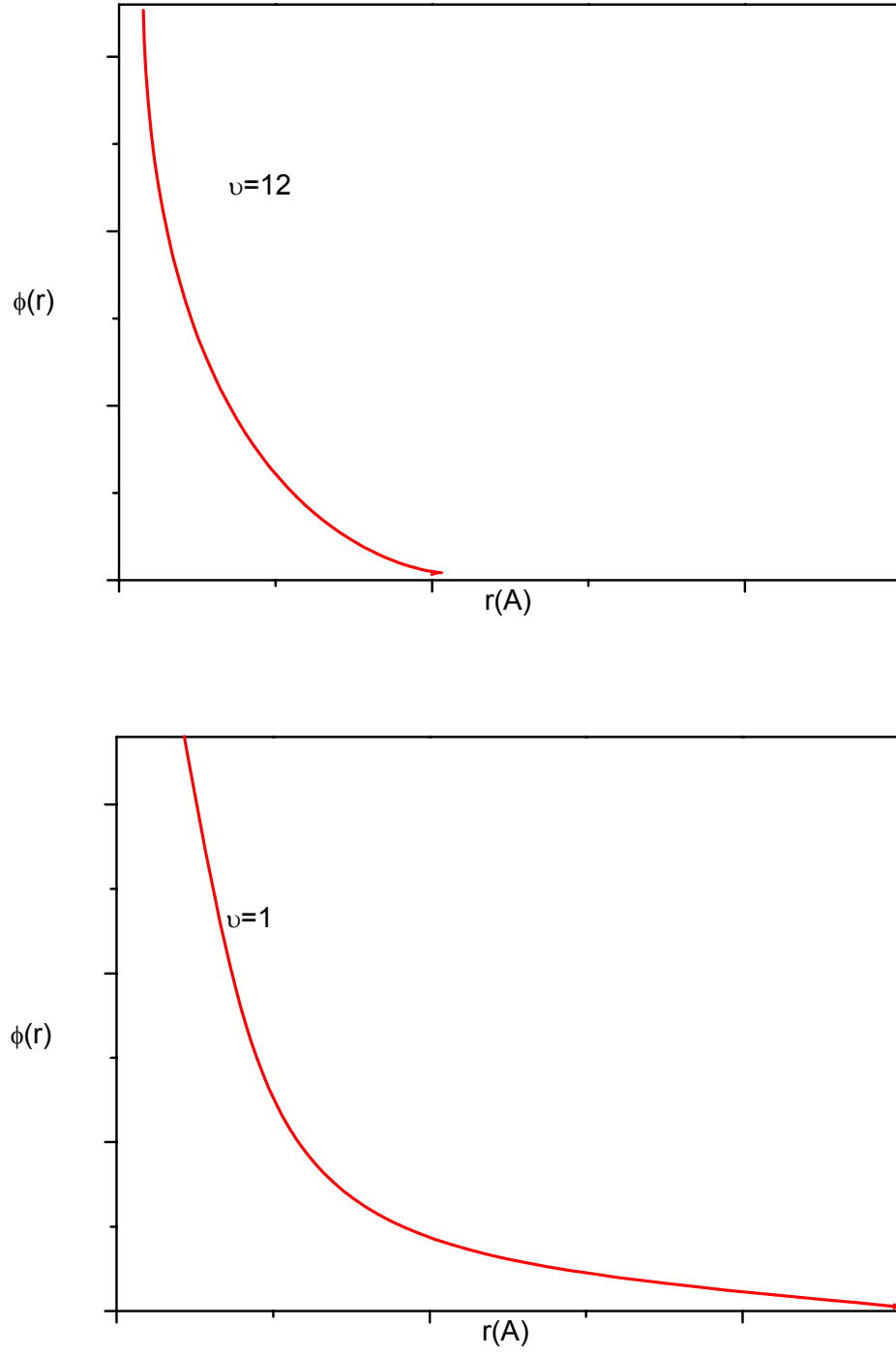


Şekil 1.5 Katı-küre potansiyeli

Burada, $d_{\alpha\beta} = (\sigma_\alpha + \sigma_\beta)$ en yakın yaklaşma mesafesi ve $\sigma_{\alpha,\beta}$ parçacıkların yarıçapıdır. Görüldüğü gibi aslında katı-küre modeli gerçek sıvı yapılarına uygun değildir. Buna rağmen katı-küre potansiyeli sıvı teorileri için çok önemli bir yere sahiptir. Bunun nedeni, bütün gerçek akışkanlar kısa mesafelerde güçlü itici etkileşmelere sahiptir ve katı-küre modeli bunu sağlamaktadır. İkinci olarak yüksek yoğunluklu ve zayıf etkileşmeli akışkanlar, katı-küredeki itici etkileşme ile uyumludur. Üçüncü ve en önemli neden sıvıların pertürbasyon teorilerinde (örneğin bak altbölüm 1.7) itici etkileşmeler için başlangıç noktası olarak alınmaktadır. Bir başka potansiyel modeli; yumuşak küre potansiyelidir (Allen ve Tildesley, 1989). Bu potansiyel

$$\phi_{\alpha\beta}(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^\nu = ar^{-\nu} \quad (1.122)$$

olarak tanımlanır. a bir sabit ve ν parametresi “katılık” parametresi olarak tanımlanmaktadır. ν parametresi ne kadar büyükse atomlar o kadar serttir. Katı-küre potansiyelindeki gibi yumuşak küre potansiyelide çekici etkileşmeleri içermez (Şekil 1.6):

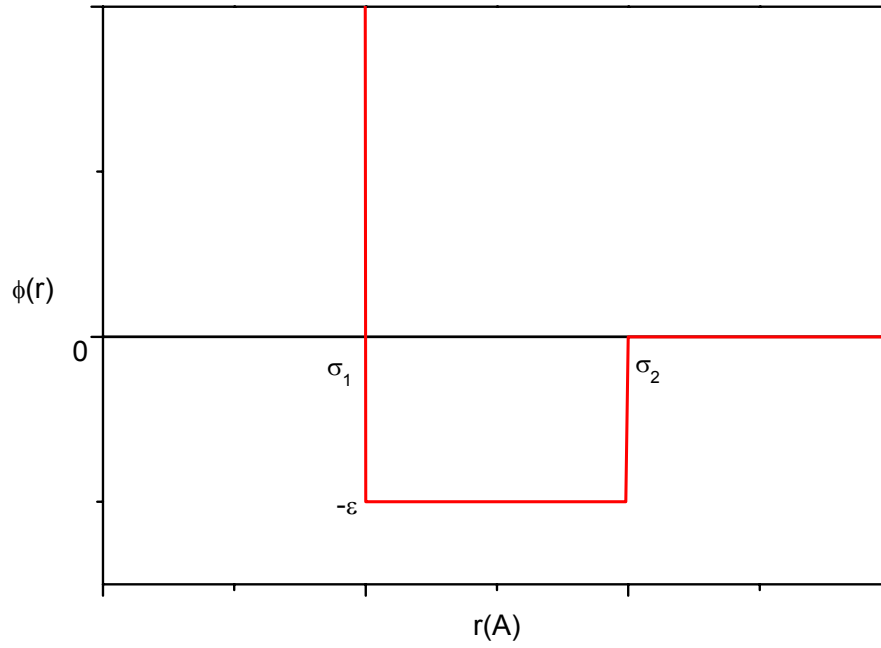


Şekil 1.6 Yumuşak-küre potansiyeli (Allen ve Tildesley, 1986)

Çekici etkileşmelerinde dahil edildiği en basit potansiyel modeli ise kare-kuyu potansiyelidir (Şekil 1.7). Burada:

$$\phi_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma_1 \\ -\varepsilon & \sigma_1 \leq r < \sigma_2 \\ 0 & \sigma_2 \leq r \end{cases} \quad (1.123)$$

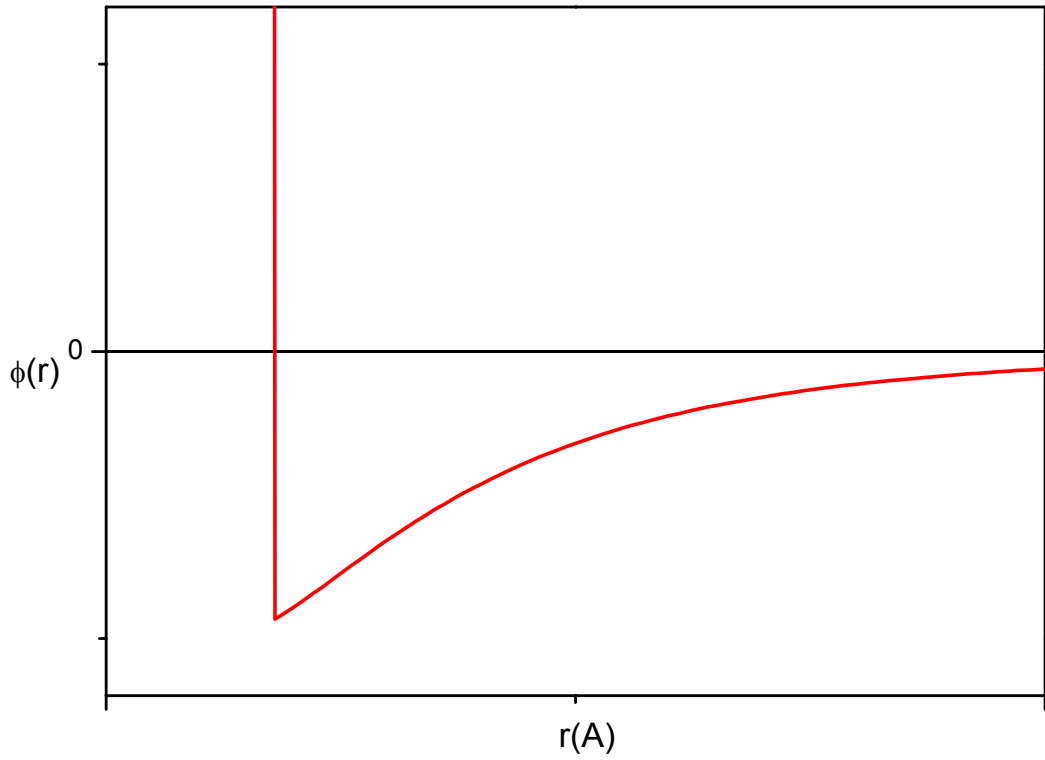
Kare-kuyu modeli katı-küre modeline ek olarak çekici etkileşme hakkında bir fikir verir. Bu modelde katı-küre modeli gibi başlangıç noktası olmasına bazı sistemler için deneysel sonuçlarla uyumlu olmaktadır. Daha gerçekçi modellerde hem itici hem de çekici etkileşme özellikleri bulunmalıdır.



Şekil 1.7 Kare kuyu potansiyeli (Allen ve Tildesley, 1986)

Eğer sistem bir iyonik sıvı ise yani Z yüküne sahip artı ve eksi iyonlardan oluşuyorsa, en basit modellerden biri yüklü katı-küre modelidir. Burada hem itici hem de çekici etkileşmeler göz önüne alınmıştır (Şekil 1.8).

$$\phi_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} \infty & r \leq d_{\alpha\beta} \\ \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}\Gamma a}{Z^2 r} & r > d_{\alpha\beta} \end{cases} \quad (1.124)$$



Şekil 1.8 Yüklü katı-küre potansiyeli

Elektronötürlük şartına göre

$$Z^2 = \sum_{\alpha} c_{\alpha} Z_{\alpha}^2 \quad (1.125)$$

tüm sistem elektriksel olarak yüksüz olmalıdır. Burada ortalama iyon yarıçapı

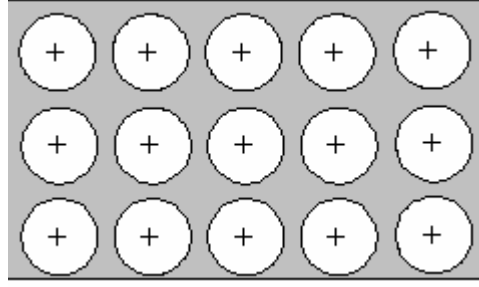
$$a = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \quad (1.126)$$

ve plazma parametresi Γ

$$\Gamma = \frac{Z^2 e^2}{k_B T a} \quad (1.127)$$

ile verilir ve n iyon sayı yoğunluğudur. Diğer bir basit iyonik model, iyonlar sisteminin idealleştirilmiş bir hali olan klasik tek bileşenli plazmadır (OCP). Bu modelde, sistemi oluşturulan iyonlardan biri, düzenli olarak sıralanmış bir zemin oluştururken zıt yüklü diğer

iyonlar bu zemine dağıtılmıştır ve daha yüksek bir hareket yeteneğine sahiptir (Şekil 1.9).



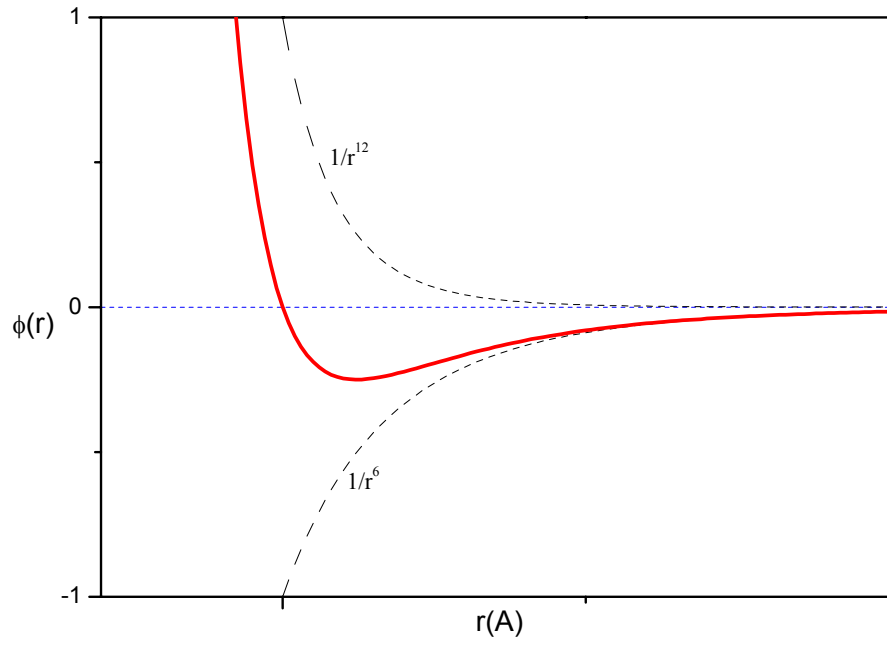
Şekil 1.9 Tek bileşenli plazma modeli

Tüm sistem elektriksel olarak nötrdür. İyonlar arasındaki tek etkileşme Coulombik etkileşmedir ve sistem Coulombik plazma parametresi Γ ile nitelendirilir.

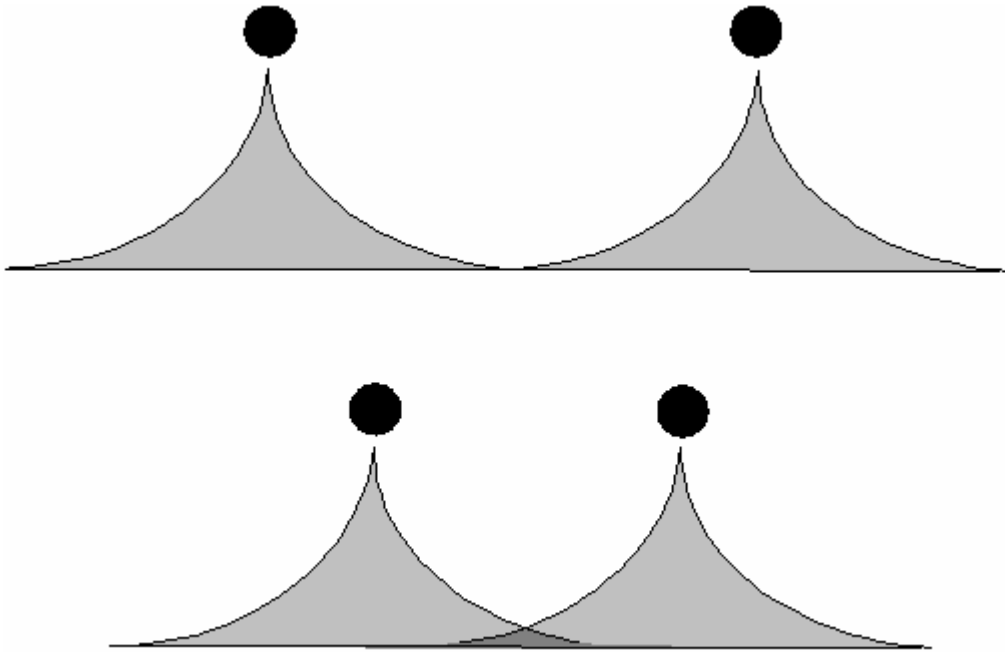
Buraya kadar gördüğümüz potansiyel modelleri basamak fonksiyonu ile itici ve çekici olmak üzere iki kısımda yazılıyordu. Her iki özelliği de gösteren sürekli bir fonksiyona en yaygın örnek asal gazlar için yazılabilen Lennard-Jones potansiyeli aşağıdaki gibi ifade edilir (Kittel, 1986).

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.128)$$

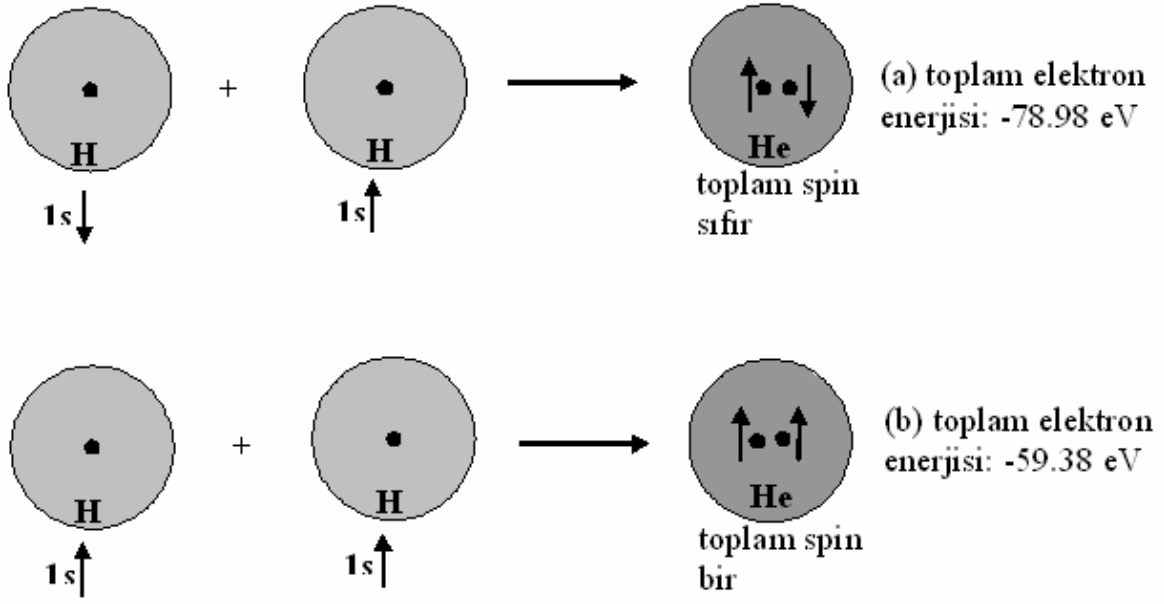
Burada 12'li terim itici etkileşmeleri, 6'lı terim çekici etkileşmeleri temsil eder ve asal gazlar için iyi bir yaklaşımdır (Şekil 1.10). İki atom birbirine yaklaştıkça yük yoğunlukları dereceli olarak birbirini örtmeye başlar ve (Şekil 1.11) sistemin elektrostatik enerjisi değişir ve böylece Pauli dışarlama ilkesinden dolayı itici bir enerji oluşur. Bu ilkeyi en basit şekilde tüm kuantum sayıları aynı olan iki elektron aynı yerde bulunamaz şeklinde ifade edebiliriz. Pauli ilkesi birden çok sayıda elektronun aynı durumu işgal etmesini önler; dolu yörüngelerdeki elektron dağılımlarının birbirini örtebilmesi bu elektronlardan bir kısmının boş olan üst yörüngelere geçmesiyle mümkün olur. O halde, elektron örtüşmesi sistemin toplam enerjisini artırır ve etkileşmeye itici bir katkı yapar. Örtüşmenin tam olduğu bir uç örnek Şekil 1.12'de verilmiştir. Bu etkileşmenin hesabı ve bir fonksiyon şeklinde yazılması oldukça zordur. Ama asal gazların deneysel verileriyle $\frac{B}{r^{12}}$ gibi bir itici enerji terimi uyum içinde bulunmaktadır.



Şekil 1.10 Lennard-Jones potansiyeli



Şekil 1.11 Yüklerin birbirini örtmesi (Kittel, 1986)



Şekil 1.12 Yük dağılımları (Kittel, 1986)

Uygulamada itici etkileşmeler için diğer yarı deneysel formüllerde kullanılır, örneğin üstel

$\lambda \exp\left(\frac{-r}{\rho}\right)$ fonksiyonunda ρ parametresi etkileşme eriminin bir ölçüsüdür.

İyonik kristaller pozitif ve negatif iyonlardan oluşur. Bundan dolayı çekici etkileşme terimi olarak Coulombik etkileşme terimi baskın olmaktadır. Potansiyel ifadesi olarak ta

$\lambda \exp\left(\frac{-r}{\rho}\right)$ yapısında bir itici potansiyel (λ ve ρ yarı deneysel parametreler) ile Coulomb potansiyelinin toplamı olarak yazılabileceğini varsayalım:

$$\phi_{\alpha\beta}(r) = \lambda \exp\left(\frac{-r_{\alpha\beta}}{\rho}\right) + \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \quad (1.129)$$

İtici terim komşu iyonların elektron dağılımlarının birbirine örtmesine karşı koymalarının bir ölçüsüdür. İtme şiddetinin ölçüsü olan λ ile itme mesafesinin ölçüsü olan ρ parametreleri, deneysel örgü sabiti ve hacim modülü ölçümleri kullanılarak tayin edilirler. Burada asal gazların aksine, r^{-12} yapısındaki itmeyi değil üstel fonksiyonlu itmeyi kullanıyoruz. Bu değişikliğin nedeni itici etkileşmeyi daha iyi temsil edebilmesidir. İyonlar için gaz fazı olamayacağı için, λ ve ρ parametrelerini örgüden bağımsız olarak tayin edemeyiz. Etkileşme mesafesinin ölçüsü olan ρ değerinde ($r = \rho$) itici etkileşme, $r = 0$ deki değerinin

e^{-1} kadarına düşer.

Fumi ve Tosi (1964) NaCl kayatuzu (rocksalt) yapısındaki alkali halojenür kristallerin araştırılmasında aşağıdaki potansiyel ifadesini yazmışlardır:

$$\phi_{\alpha\beta} = B_{\alpha\beta} \exp(-r/\eta_{\alpha\beta}) + \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r} - \frac{C_{\alpha\beta}}{r^6} - \frac{D_{\alpha\beta}}{r^8} \quad (1.130)$$

Bu ifadede ilk exponansiyelli terim itici etkileşmeyi, ikinci terim Coulombik etkileşmeyi, diğer terimleri ise van der Waals etkileşmelerini ifade eder. Burada her bir iyon tam iyonik olarak alınmıştır.

Burada dipol-dipol etkileşmesi $\frac{-C_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}^6}$ şeklinde yukarda tartışıldığı gibi bir çekici etkileşme terimi oluşturur. $C_{\alpha\beta}$ katsayısı pozitifdir ve London yaklaşımı ile aşağıdaki ifade bulunduğu için buna London katsayısı da denir (Born ve Huang, 1962):

$$C_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} \frac{\alpha_{\alpha}\alpha_{\beta}E_{\alpha}E_{\beta}}{E_{\alpha} + E_{\beta}} \quad (1.131)$$

Burada $\alpha_{\alpha}, \alpha_{\beta}$ iyonların polarizabilitesini, E_{α} ve E_{β} değerleri pozitif iyon için iyonizasyon enerjisi, negatif iyon için ise elektron affinitesidir (elektron alabilme yeteneği).

van der Waals etkileşmelerinde dipol-dipol etkileşmelerinde olduğu gibi dipol-kuadrupol etkileşmeleri içinde daha yüksek mertebeden bir fonksiyon yazılabilir; $\frac{-D_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}^8}$. $D_{\alpha\beta}$ katsayısı

da pozitifdir ve Mayer (1933) tarafından aşağıdaki gibi verilir:

$$D_{\alpha\beta} = \frac{9}{4} \frac{C_{\alpha\beta}}{e^2} \left(\frac{\alpha_{\alpha}E_{\alpha}}{P_{\alpha}} + \frac{\alpha_{\beta}E_{\beta}}{P_{\beta}} \right) \quad (1.132)$$

bu ifadede $\alpha_{\alpha,\beta}$ ve $E_{\alpha,\beta}$ yukarda tanımlandığı gibidir. Bunlara ek olarak P_{α} , P_{β} katsayıları etkin elektron sayılarıdır.

İtici etkileşmede kullanılan parametreler katı halde yapılan deneysel değerlerle uyumlu olacak şekilde seçilir. Bağımsız parametrelerin sayısı iyonların iyonik yarıçaplarının $(\sigma_{\alpha}, \sigma_{\beta})$ seti alınarak azaltılmaktadır.

$$B_{\alpha\beta} = b_{\alpha\beta} b \exp \left[\frac{\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}}{\eta} \right] \quad (1.133)$$

burada $\eta_{\alpha\beta}$ katsayısı iyonlardan bağımsızdır. Ancak farklı kristaller için farklı değerlere sahiptir. b bütün kristaller için sabittir, $b_{\alpha\beta}$ ise Pauling faktörüdür.

$$b_{\alpha\beta} = 1 + \frac{Z_{\alpha}}{n_{\alpha}} + \frac{Z_{\beta}}{n_{\beta}} \quad (1.134)$$

olarak yazılır ve n_{α} , n_{β} en dışta bulunan kabuktaki elektronların sayısıdır.

Yukarıda tanımlanan potansiyeller katı-iyon potansiyelleri gibi alındığından iyonların polarizabilite hesapları açık olarak belirtilmemektedir. Bunların detaylı tartışması Tosi (1964) tarafından yapılmıştır. Fumi-Tosi potansiyeli kayatuzu yapılı alkali halojenür kristallerin termodinamik özelliklerini iyi açıklamakla birlikte erimiş haldeki yapıyı ve phonon-dispersiyon eğrilerini incelerken deneysel sonuçlarla uyumlu olmadığı durumlar mevcuttur. Fumi-Tosi potansiyeli gibi katı-iyon model potansiyellerinde iyonların polarize olabilirliği sadece yaklaşık olarak hesaba katıldığından alkali halojenürler (tam iyonik basit sistemler) dışındaki basit olmayan sistemlerin (örneğin kovalent sistemler) yapıları, termodinamik ve transport özelliklerinin araştırılmasında sorunlarla karşılaşmaktadır. Buna rağmen Vashishta ve Rahman (1978) tarafından $\alpha - \text{AgI}$ 'nin iyonik hareketliliğini (mobilité) çalışmak için önerilen potansiyel formu, kovalent karakterli etkileşmelerin baskın olduğu birçok sistemin hem katı hem de sıvı haldeki özelliklerinin incelenmesinde başarılı olmuştur (bunun FT fonksiyonundan farkı ya potansiyeldeki fonksiyonel yapı ya itici etkileşmedeki parametrelerin seçilmesindeki farklılık ya da van der Waals katsayılarının hesaplanmasındaki değişikliklerdir).

VR potansiyeli:

$$\phi_{\alpha\beta}(r) = \frac{H_{\alpha\beta}}{r^{n_{\alpha\beta}}} + \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r} - \frac{P_{\alpha\beta}}{r^4} - \frac{C_{\alpha\beta}}{r^6} \quad (1.135)$$

olarak yazılır.

Bir etkileşmenin planlanmasındaki problem kuantum kimyası bilgilerimizden çok yarı olgusal (phenomelologic) yaklaşım yapılmasıdır. Kuantum kimyası bilgimizden kastımız yoğun halde anyon ve katyonların elektronik dağılımlarının belirlenmesidir. Bu kurallar Pauling'in uygulamasına dayanmaktadır ve daha çok kristal yapı bilgilerinden ortaya çıkan iyonik çapın

temel alınmasıyla anlaşılabilir. Diğer bir ifadeyle kristalin kararlılığından iyonların temas etmekte olduğu kabul edilir ve ilgili yarıçaplar toplamı iyonik mesafelere eşit olur.

(1.135) denklemiyle tanımlanan VR denleminde

$$H_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta} (\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta})^{\eta_{\alpha\beta}} \quad (1.136)$$

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (\alpha_{\alpha} Z_{\beta}^2 + \alpha_{\beta} Z_{\alpha}^2) \quad (1.137)$$

olmaktadır. Bu potansiyel ifadesindeki ilk terim itici etkileşmenin Pauling formudur. $A_{\alpha\beta}$ ve $\eta_{\alpha\beta}$ itici etkileşmenin kuvvetliliğini ve katılığını belirlemektedir. AgI gibi materyallerin kristal yapısı anyon-anyon ve anyon-katyon uzaklıkları ile belirlenir. Böylece kristal yapısının bilgisi iyonların büyüklüğünün belirlenmesi için yeterlidir. Anyon ve katyonların iyonik yarıçapları $\sigma_{\alpha,\beta}$ aşağıdaki bağıntılar kullanılarak hesaplanır.

$$\sigma_{+} + \sigma_{-} = \text{anyon-katyon en yakın komşu uzaklığı} \quad (1.138a)$$

$$\sigma_{-} + \sigma_{-} = \text{anyon-anyon en yakın komşu uzaklığı} \quad (1.138b)$$

İkinci terim Coulomb etkileşmelerini gösterir ve $Z_{\alpha,\beta}$ etkin yük değerleridir. Tam yük yerine etkin yükün göz önüne alınması ile, kovalentlilik veya diğer bir deyişle iyonların polarizasyon etkileri kabaca hesaba katılmış olur. Üçüncü terim monopol-indüklenmiş dipol etkileşmelerini temsil eden çekici etkileşmedir. Bu etkileşme bir iyonun başka bir iyonun Coulomb alanı ile etkileşmesinden oluşan polarizasyon ile oluşmaktadır. Katı halde bu terimin ortaya çıkmamasının nedeni kristallerin kararlılığı ile açıklanabilir. Kristallerin kararlı olması ve simetrisinden dolayı sistem için hesap yapıldığında sistemin polarizasyonu sıfır olur ve monopol-indüklenmiş dipol terimi ihmal edilebilir. Ancak sıvı halde katı halde bulunan simetri kaybolduğundan bu etkileşmede potansiyel enerjide hesaba katılmalıdır. Son terim daha önce gördüğümüz van der Waals etkileşme terimidir.

Bu tezde sunulan çalışmalarda sistemlerin özelliklerine bağlı olarak etkileşmeler ya FT ya da VR potansiyel formu ile modellenmiştir.

2. ERİMİŞ UCl_3 ve UO_2 SİSTEMLERİNİN SONUÇLARI

Bu bölümde erimiş UCl_3 ve UO_2 sistemlerinin statik yapıları ve bazı iyonik transport özellikleri sunulacaktır. Statik yapılar OZ denkleminin HNC yaklaşımı ile hesaplanırken transport özellikleri grubumuzun diğer çalışanları tarafından bu çalışmadaki model potansiyeli kullanılarak MD benzetimi ile bulunmuştur. Uranyum triklorür erimiş tuz teknolojisinin nükleer yakıt çevrimi alanındaki phyrokimyasal süreç içindeki tipik bileşenlerinden biridir. Uranyum dioksit ise önemli nükleer yakıtlardan biridir. Nükleer yakıtların, bir kazada sıcaklık artışı sonucu davranışlarının bilinmesi oldukça önemlidir. Bu iki sistemin nükleer kimyadaki önemlerine rağmen, yüksek sıcaklık davranışları ve transport özellikleri hakkındaki bilinenler oldukça azdır. Uranyum dioksitin özgül ısısının 2200K’de bir pike sahip olması bu sistemin erimeden önce ($T_M=3173K$) süperiyonik iletkenlik özelliğinin bir habercisi olarak yorumlanmıştır (Yamada, 2000). Bu tür sistemlerin yüksek sıcaklıkta deneysel olarak incelenmesindeki tehlike ve güçlükler, teorik ve bilgisayar benzetim çalışmalarının önemini artırır. Bizim amacımız UCl_3 ve UO_2 sistemlerini erime sıcaklığına yakın sıcaklıklarda erimiş fazda yapısal ve transport davranışını anlamaktır. X-ışını saçılması deneyi ve moleküler dinamik benzetim tekniği ile erimiş UCl_3 ’ün 1200K’de yapısı ve dinamik özellikleri araştırılmıştır (Okamoto, 1998, 2005). Şu ana kadar literatürde UO_2 ’nin sadece dinamik özellikleri bilgisayar benzetim tekniği ile incelenmiş olup deneysel olarak yapısı hakkında bir çalışma mevcut değildir. Okamoto ve çalışma arkadaşları UCl_3 ’ü incelerken iyonlararası etkileşme için iki tür potansiyel modeli kullanmışlardır. Bunlardan birisi Born-Mayer (BM) tipi rijid iyon potansiyeli diğeri ise orijinal olarak Maden tarafından oluşturulmuş “polarize olabilen iyon” (PI) modelidir (Wilson, 1993a; 1993b, 1994). Sonuç olarak PI potansiyel modelinin BM rijid iyon potansiyeline kıyasla, çalışılan sistemlerin daha gerçekçi sıcaklık ve yoğunlukta eridiği, yapısal ve transport özelliklerinin deneyle daha uyumlu olduğu görülmüştür. Bu bölümün amaçlarından biri de bir alternatif rijid iyon potansiyel modeli ile deneysel olarak elde edilen özelliklerini yeniden oluşturmak ve bu vesile ile diğer özelliklerinin anlaşılmasını sağlamaktır. Bu alternatif rijid iyon potansiyeli altbölüm 1.8’de tartışılan ve formu orijinal olarak VR tarafından oluşturulan etkin-çiftli potansiyeldir. Yapı ve transport özelliklerinin incelenmesi gibi çalışmaların en önemli kısmı etkileşmelerin uygun potansiyel modeli ile temsil edilmesidir. Bir potansiyel katı haldeki özellikler için iyi sonuç verebilir ancak sıvı hal için aynı potansiyel uygun olmayabilir veya tersi. Hem katı hem de sıvı fazı iyi bir şekilde oluşturan tek bir potansiyel bulmak aslında oldukça güçtür. Bu çalışmada, literatürdeki farklı rijid iyon potansiyelleri denenmiştir ancak bunlardan bir tanesinin araştırmamızın amacına uygun olduğu sonucuna varılmıştır, VR rijid iyon

potansiyeli. Daha önce AgI'nın süperiyonik ($\alpha - AgI$) ve erimiş fazdaki yapısal özellikleri başarıyla çalışılmıştır (Vashishta ve Rahman, 1978; Stafford ve Silbert, 1987). UCl_3 ve UO_2 'nin yukarıda bahsedilen özelliklerinden dolayı tam iyonik sistem olarak göz önüne alınıp tam yük içeren bir potansiyelle modellenmesi ya mümkün olmaz ya da deneylerle uyumsuz, gerçekçi olmayan sonuçlar verir. Kovalentliğin veya özdeş olarak iyonik polarizasyonun daha baskın olduğu UCl_3 ve UO_2 gibi sistemlerde etkileşmeler bir rijid iyon potansiyeli ile modellenecekse tam yük yerine etkin yük içeren bir potansiyel modeli olmalı.

Ayrıca 3. bölümde halojenür tuzlarda erime ve donma üzerine yapılan çalışmalar vasıtası ile UCl_3 ve UO_2 sistemlerinin de erime ve donma mekanizmaları ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Sonuçlarda da görüleceği gibi UCl_3 ve UO_2 erimiş haldeki özellikleri bu sistemleri hızlı-iyon iletkenleri veya süperiyonik iletkenler sınıfına yaklaştırmaktadır. Bu nedenle, potansiyel parametrelerinin belirlenmesi ve sonuçlara geçmeden önce aşağıda süperiyonik iletkenlerden kısaca bahsedeceğiz.

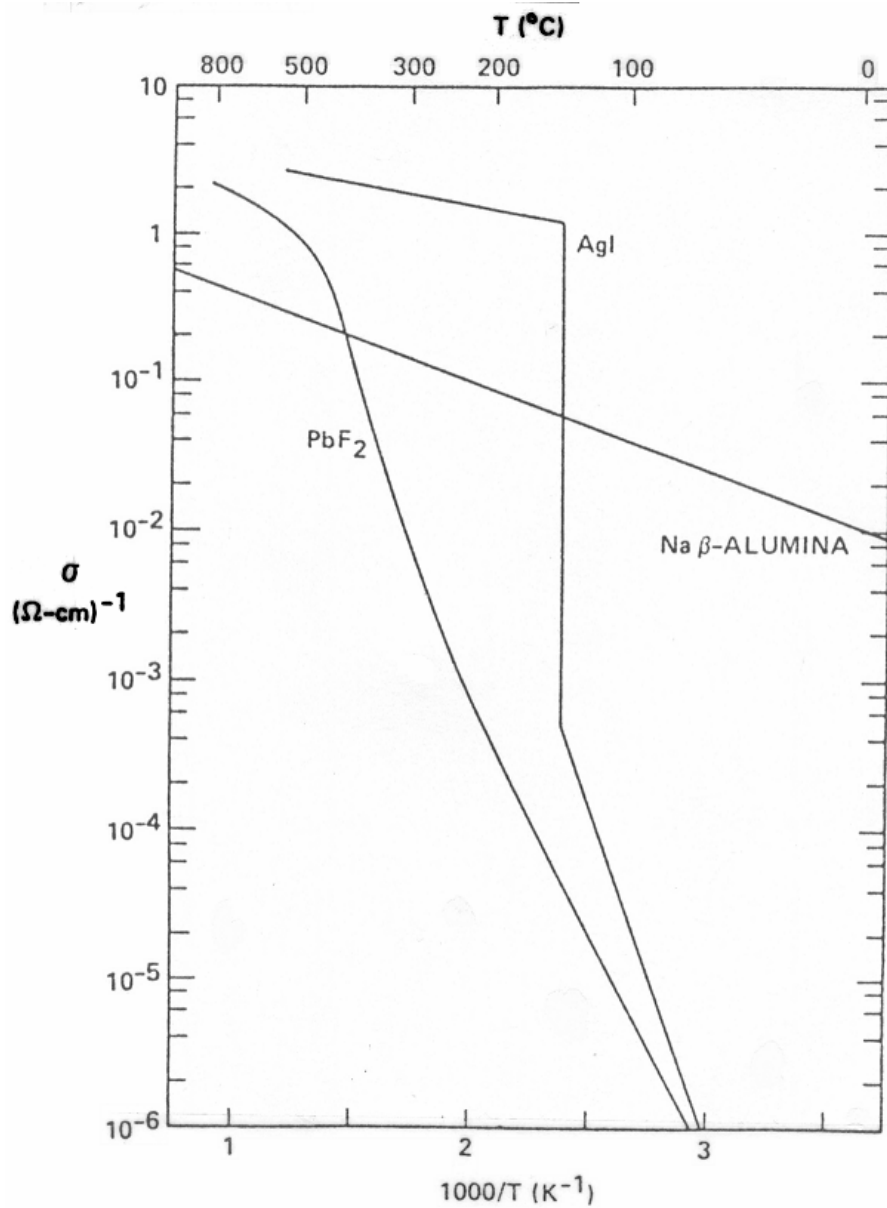
2.1 Süperiyonik (hızlı-iyon) İletkenlik

Süperiyonik iletkenler (SIC) olarak adlandırılan malzeme grubuna dahil sistemler katı olmalarına karşın erimiş tuzların iyonik iletkenlikleri ($\sigma \cong 1(\Omega cm)^{-1}$) ile kıyaslanabilecek kadar son derece yüksek bir iyonik iletkenliğe sahiptirler. Katı haldeki bu yüksek iletkenlik (bundan sonra aksi söylenmediği sürece iletkenlik ifadesi iyonik iletkenliği kastedecektir) bu tür malzemelerin teknolojik olarak önemli kullanım alanlarına sahip olmasını sağlamıştır. Telefon , dizüstü bilgisayar gibi mobil elektronik aygıtların katı pillerinde elektrod ve elektrolit olarak, asit yağmuru dedektörlerinde, film ve fotoğraf yapımında, zehirli gazların ayrıştırılarak zararsız hale getirilmesinde, nükleer reaktörlerde ve bunlar gibi yüksek iyonik iletkenliğin fakat zayıf elektronik iletkenliğin gerektiği tüm teknolojik alanlarda kullanılmaktadır. Bu malzemeler biri örgü iyonu diğeri ise örgü iyonu tarafından oluşturulan örgü içinde kolayca diffüze olabilen mobil iyondan oluşur. Diğer taraftan sıradan katılar dediğimiz alkali halojenürler gibi malzemelerde normal sıcaklıklarda iyonik iletkenlik $10^{-8}(\Omega cm)^{-1}$ mertebesinde.

Süperiyonik iletkenler sınıflandırılırken farklı sınıflandırma kriterleri kullanılmıştır. Şekil 2.1'de bu iletkenler iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığına göre üç farklı tipte sınıflandırmıştır (Boyce ve Huberman, 1979). Her üç durumda da üç farklı davranışla, sistemler düşük sıcaklıktaki iyon-yalıtkan fazından yüksek sıcaklıktaki (erime sıcaklığının altında)

süperiyonik faza ulaşmıştır.

Birinci tür SIC'ler birinci dereceden bir faz geçişi ile süperiyonik faza geçerler. Bu grubun temsilcisi $T \approx 420K$ 'de $\alpha \rightarrow \beta$ birinci derece faz geçişinin olduğu AgI'dır. α fazında iletkenlik hemen hemen 10^4 mertebesine ulaşmıştır. İkinci türde, yalıtkan fazdan iletken faza kademeli olarak bir geçiş vardır. Burada SIC faza geçiş kendini özgül ısıdaki bir pik ile gösterir ve PbF_2 bu grubun temsilcisidir. Bun tezde çalışılan sistemlerden UO_2 'nin özgül ısısındaki davranışından ötürü ikinci tür SIC grubuna girer. Üçüncü tür SIC'de iletkenlik sıcaklıkla eksponansiyel olarak artarak süperiyonik faza ulaşılır. Bu grubun temsilcisi ise Na β - alüminadır.



Şekil 2.1 Süperiyonik sistemlerin sınıflandırılması (Boyce ve Huberman, 1979)

2.2 Etkin Çiftli Potansiyeller

Bu sistemlerin yapı ve transport hesaplarına başlamak için önce uygun çiftli potansiyel ifadesinin belirlenmesi gerekmektedir. Albölüm 1.8’de de incelendiği gibi birçok farklı potansiyel ifadesi bulunmaktadır. Uygun potansiyelin belirlenmesi için UCl_3 ve UO_2 ’nin özelliklerinden faydalanmamız gerekmektedir. Bu sistemlerin girişte bahsettiğimiz özelliklerinden dolayı bunların hem katı hem de sıvı fazda sıradan sistemlerden farklı özellikler sahip olduğuna ve kovalentliliğin diğer bir deyişle polarizasyonun kabaca da olsa göz önüne alındığı bir potansiyel modellenmesi gerektiğine inanıyoruz. Bu nedenle eğer rijid iyon potansiyeli kullanılacaksa bunun Vashishta-Rahman yarı deneysel rijid iyon potansiyeli olması gerekir. Aşağıda bahsedeceğimiz yöntemle bu potansiyelin parametrelerinin bazılarını tayin etmek veya tahmin etmek mümkündür. Parametreleri belirlerken bu sistemlerin katı haldeki özelliklerinden yararlanacağız. Çünkü bu sistemlerin alt yapılarından bir tanesi katı haldeyken sıvı gibi davranış göstermekte ve sıvı haldeki davranışları büyük ölçüde katı haldeki davranışlarından etkilenmektedir.

2.2.1 VR Potansiyelinin Parametrelerinin Tayini

Bir önceki bölümde denklem (1.135) ile verilen VR potansiyeli yarı-deneysel katı iyon potansiyelidir.

İyonların α_+ , α_- polarizabiliteleri ve E_+ , E_- karakteristik enerjilerinin literatürden bilindiği varsayılmaktadır. Burada E_+ , E_- sırası ile katyon için iyonizasyon enerjisi anyon için ise elektron yakalama enerjisidir. Belirlenmesi gereken büyüklükler itici etkileşmenin güçlülüğünü ve katılığını veren $A_{\alpha\beta}$, $\eta_{\alpha\beta}$ parametreleri, σ , σ_- ile gösterilen katyonun ve anyonun iyonik yarıçapları, Z_α , Z_β ile verilen katyon ve anyonun etkin yükleridir. σ , σ_- iyon yarıçapları bu tür sistemlerde anyon-anyon ve katyon-anyon en yakın mesafede varsayılarak (bak (1.138) denklemi) sistemin kristal yapısından hesaplanabilir.

(1.137) denklemindeki $\alpha_+ Z_-^2$ terimi van der Waals ifadelerinde bulunmaktadır ve katyonun polarizabilitesinin çok küçük olmasından dolayı ihmal edilirse bu terimde sıfıra eşit olmaktadır. İyonların etkin yükünün değerleri phonon dispersiyon deneylerinin analizinden faydalanılarak bulunabilir veya tahmin edilebilir.

Bilinmeyen parametrelerin sayısını azaltmak için her bir çiftli potansiyelde yer alan itici etkileşmenin kuvvetliliğini veren $A_{\alpha\beta}$ parametreleri aynı değerde alınabilir, $A_{\alpha\beta} = A$. İtici

etkileşmenin katılığını veren $\eta_{\alpha\beta}$ sıkışabilirlik datalarından tahmin edilir. Vashishta ve Rahman (1978) $\alpha - \text{AgI}$ süperiyonik sistemi için iyonik hareketin doğasını çalışırken sıkışabilirlikten faydalanarak $\eta_{\alpha\beta} = \eta = 7$ seçmiştir. Fakat Parinello ve arkadaşları (1982) AgI sistemi için $\alpha \leftrightarrow \beta$ faz geçişi çalışmasında $\eta_{++} = 11$ $\eta_{--} = 7$ $\eta_{+-} = 9$ kullanmışlardır.

Düşük sıcaklıkta kristal örgüsünün a örgü sabitinin fonksiyonu olarak E(a) enerjisi ifadesi tanımlanan etkin potansiyel ile örgüdeki bütün etkileşmelerin toplamı olarak belirlenir. Buradan bir birim hücre başına enerji aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$E(a) = \sum_{\alpha,\beta} \left[\frac{\beta_{\alpha\beta} H_{\alpha\beta}}{a^{\eta_{\alpha\beta}}} - \frac{\gamma_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta}}{a^4} - \frac{\delta_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta}}{a^6} \right] - \frac{nM|Z_+||Z_-|}{a} \quad (2.1)$$

burada $\alpha, \beta = +, -$ iyonları ifade etmektedir. Uzunluk birimi Å ve enerji birimi $e^2/A = 14.399 \text{ eV}$ biriminde alınmaktadır. Bu denklemde $\beta_{\alpha\beta}, \gamma_{\alpha\beta}$ ve $\delta_{\alpha\beta}$ katsayıları verilen $\eta_{\alpha\beta}$ ve kristal tipine bağlı sabitlerdir. M Madelung sabitidir ve ikinci terimdeki n, iyon çiftlerinin sayısıdır. Örneğin kayatuzu (NaCl) yapısı için birim hücrede n=4'dür. A kuvvetlilik parametresi aşağıdaki 3 bağıntı ile belirlenebilir:

$$E(a) = E(a_0) \quad (2.2)$$

$$\left. \frac{dE(a)}{da} \right|_{a=a_0} = 0 \quad (2.3)$$

ve

$$\left. \frac{d^2E(a)}{da^2} \right|_{a=a_0} = \frac{1}{VK_T} \left(\frac{dV}{da} \right)^2 \quad (2.4)$$

(2-2) denklemi E(a₀) birim hücredeki kristal enerjisi veya kohesive enerjisidir. (2-3) denklemi kristal kararlılığının ifadesidir ve (2-4) denklemi kristal enerjisi ile düşük sıcaklıktaki izotermal sıkışabilirlik K_T arasındaki ilişkiyi vermektedir. Burada V birim hücrenin hacmidir. Buradan belirlenecek olan A'nın ortalaması alınarak potansiyel parametreleri tayin edilmiş olur. Ancak bu yöntemle A yerine başka bir parametrede örneğin η belirlenebilir. Burada önemli olan sistemin doğru sıcaklık ve doğru yoğunlukta erimesini sağlayacak parametrelerin tahmin edilmesidir.

2.2.2 UCl_3 ve UO_2 'nin Etkin Çiftli Potansiyelleri

Çizelge 2.1'de UCl_3 ve UO_2 sistemlerinin etkin çiftli potansiyellerinin parametrelerinin belirlenmesi için kullanılacak kristal bilgileri bulunmaktadır. UCl_3 'ün kristal yapısı $\text{Y}(\text{OH})_3$, UO_2 'nin kristal yapısı ise kübik florite yapısındadır ve kristal uzunlukları verilmiştir (Çizelge 2.1). HNC ve MD hesaplarında kullanılan VR ifadeleri kristal yapılarından yararlanılarak hesaplanmış ve Çizelge 3.2'de sunulmuştur. Cl^- ve O^{2-} iyonlarının elektron affinite değerleri 3.61eV ve 1.46eV'dir. Elektron affinitelerini 2.7 katsayısı ile çarparak Mayer (1933) tarafından verilen karakteristik enerjilerine çok yakın değerler elde ederiz. Kovalent yapıdan dolayı etkin yük Çizelge 2.1'de verilen değerlerinde alınmıştır. 1:2 ve 1:3 sistemleri için etkin yükler arasında $|Z_+| = 2|Z_-|$ ve $|Z_+| = 3|Z_-|$ ilişkisi bulunmaktadır. Denklem (1.125) ile verilen $\sum_{\alpha} c_{\alpha} Z_{\alpha} = 0$ yük nötrallığı şartını sağlamak için sayı konsantrasyonları da UCl_3 için $c_+ = 1/4$ $c_- = 3/4$, UO_2 için de $c_+ = 1/3$ $c_- = 2/3$ alınmıştır. Potansiyel terimlerindeki van der Waals ifadeleri çok küçük değerler almasına rağmen potansiyel ifadelerinde bulunmaktadır fakat UO_2 sistemi için bu değerler sıfır alınmıştır.

UCl_3 ve UO_2 için çiftli potansiyel sonuçları Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'de görülmektedir.

Potansiyel grafiklerini incelediğimiz zaman ϕ_{++} ve ϕ_{--} 'nin kısa ve uzun mesafelerde davranışlarının oldukça farklı olduğu görülmektedir. Kısa mesafelerde görülen farklılığın nedeni katyon ve anyonların yarıçaplarının büyüklüklerinin farklılığıdır. Uzun mesafelerdeki farklılığın nedeni ise iyonların sahip olduğu etkin yüklerin farklılığıdır.

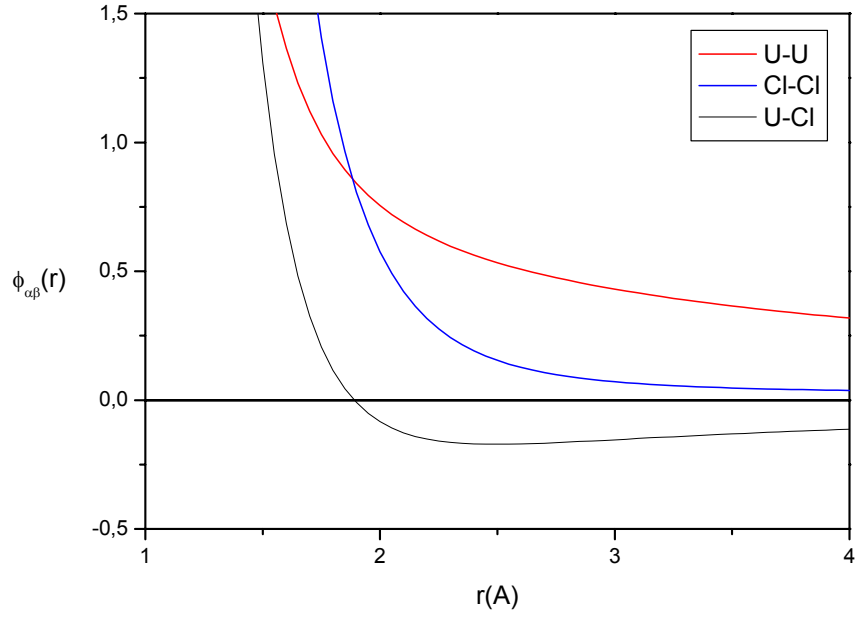
$\phi_{\text{U-Cl}}$ ve $\phi_{\text{U-O}}$ eğrilerini incelediğimizde eğrinin derinlikleri farklıdır ve bu iyonların etkin yüklerinin büyüklüğüne bağlıdır. Etkin yük fazla oldukça çukur da fazlalaşacaktır. İyonların sahip olduğu bu çukur yerler $\phi_{\text{U-Cl}}$ için 2.5 Å $\phi_{\text{U-O}}$ için 1.95 Å mesafesinde bulunmaktadır. U-Cl ve U-O için katı mesafelerin sırası ile 2.982 Å ve 2.24 Å olduğunu biliyoruz. Ancak potansiyel parametrelerini belirlerken karşılaştığımız en büyük sorunlardan bir tanesi maalesef UO_2 'nin sıvı haldeki yapısıyla ilgili bir deneysel çalışmanın olmamasıdır. Bu nedenle bu sistemin parametrelerinin doğru tahmin edilip edilmediğine ancak MD ile transport özellikleri belirlendikten sonra karar verilebildi.

Çizelge 2.1 UCl_3 ve UO_2 için potansiyel parametrelerinin bulunması için kullanılan bilgiler

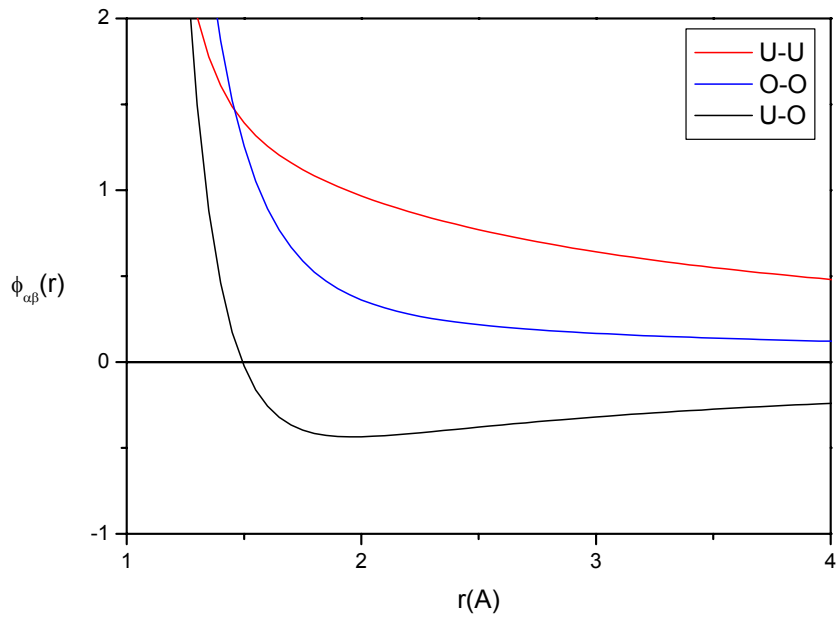
Data	UCl_3	UO_2
Kristal yapı uzunlukları($\text{\AA}$)	$a_0 = 7.443$ $c_0 = 4.321$	$a_0 = 5.4682$
E. (eV)	3.61	1.46
$\alpha_-^0 (A^{-3})$	3.66	3.88
$ Z_- $	0.65	1.20

Çizelge 2.2 UCl_3 ve UO_2 için etkin potansiyel parametreleri (uzunluklar $\text{\AA}$, enerji ise $e^2 / A^0 = 14.399 eV$ birimindedir)

$\phi_{\alpha\beta}$	$\eta_{\alpha\beta}$	$A_{\alpha\beta}$	$\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}$	$H_{\alpha\beta}$	$P_{\alpha\beta}$	$C_{\alpha\beta}$
UCl_3						
U-U	7	0.05	2.65	45.887	0.00	0.00
Cl-Cl	7	0.05	3.314	219.502	1.546	6.797
U-Cl	7	0.05	2.982	104.839	6.959	0.00
UO_2						
U-U	11	0.05	1.78	28.420	0.00	0.00
O-O	7	0.05	2.70	52.300	0.00	2.98
U-O	9	0.05	2.24	70.990	0.00	0.00



Şekil 2.2 UCl_3 için HNC ve MD hesaplamalarda kullanılan etkin çiftli potansiyeller. Uzunluk $\text{\AA}$, enerji ise $e^2 / A = 14.399 \text{ eV}$ birimindedir.



Şekil 2.3 UO_2 için HNC ve MD hesaplamalarda kullanılan etkin çiftli potansiyeller. Uzunluk $\text{\AA}$, enerji ise $e^2 / A = 14.399 \text{ eV}$ birimindedir.

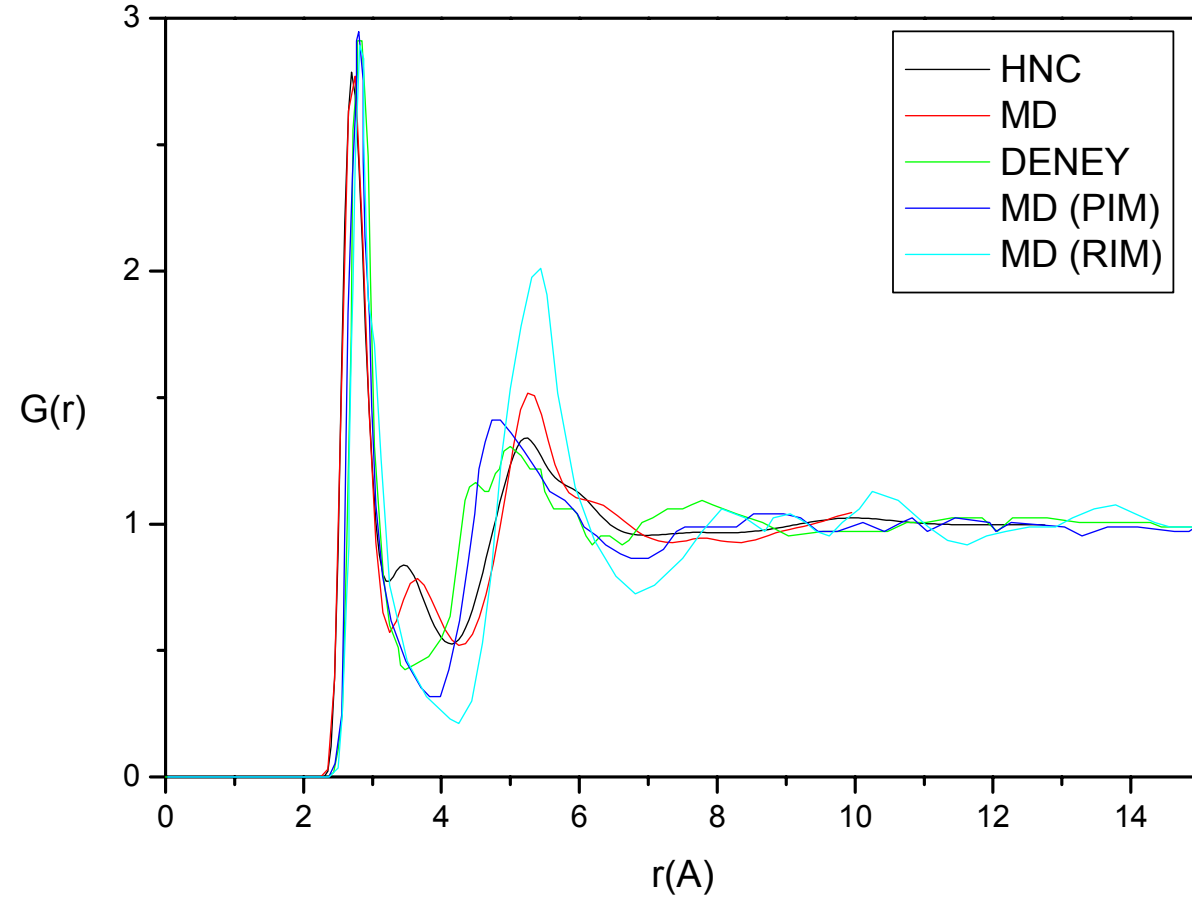
2.3 Erimiş UCl_3 ve UO_2 'nin Statik Yapıları

Biz bu sistemleri, bir önceki alt bölümde açıklanan çiftli potansiyelleri kullanarak (1.51) numaralı OZ denklemini (1.107) numaralı HNC yaklaşımı altında çözdük. Bu denklemler, orijinali Gillan (1979) tarafından önerilen metot ile nümerik olarak çözülmüştür. Hesaplar erime sıcaklığının yaklaşık olarak %5 yukarısındaki sıcaklıkta yapılmıştır. Çalışma grubumuzun elemanlarından doktora öğrencisi Seçkin D. Günay tarafından yapılan MD benzetim yöntemi ile bu sistemlerin belirlenen potansiyel parametreleri ile doğru sıcaklıkta erimesi parametrelerin geçerliliğini göstermektedir. Burada HNC ile hesaplanan statik yapıya ilave olarak MD'den hesaplanan çift dağılım fonksiyonları ve msd'ler de sunulmaktadır. Sistemlerin erime sıcaklığı, çalışma sıcaklığı ve yoğunlukları Çizelge 3.3 de sunulmuştur.

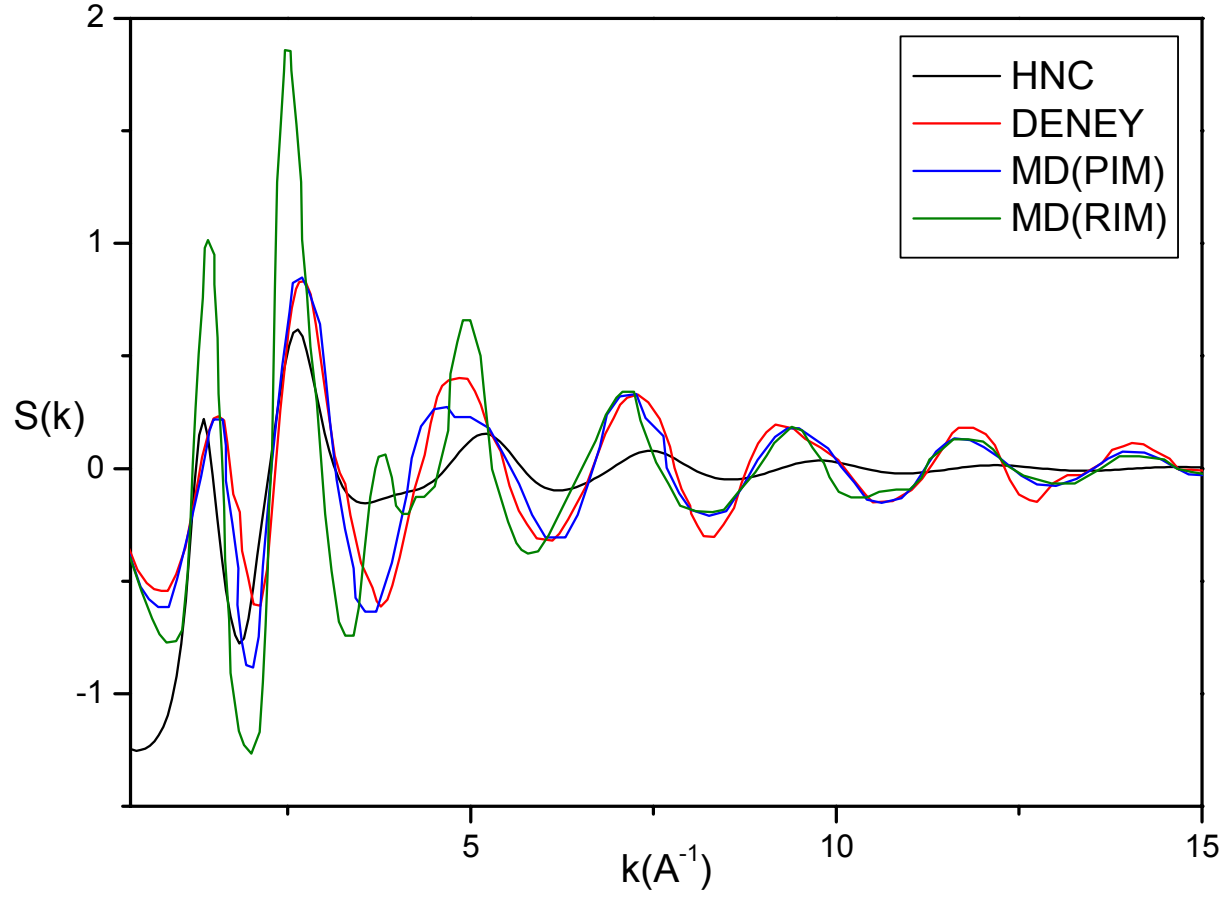
Çizelge 2.3 HNC ve MD hesaplarında kullanılan sıcaklık ve yoğunluk bilgileri

Data	UCl_3	UO_2
$T_M (K)$	1110	3173
$T(K)$	1200	3200
$\rho_0 (ion / \text{\AA}^3)$	0.0318	0.0588

Şekil 2.4'de bu çalışmada UCl_3 için elde edilen $G(r)$ korelasyon fonksiyonunun HNC ve MD sonuçları ile birlikte Okamoto'da (2005) sunulan X-ışını deneyi, rijid iyon modeli ve polarize olabilen iyon modeli MD benzetim sonuçları toplu olarak sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü gibi bizim tespit ettiğimiz VR tipi rijid iyon potansiyeli kullanılarak gerek HNC'den gerekse MD'den bulduğumuz sonuçlar BM tipi rijid iyon potansiyeline kıyasla hem deneyle hem de polarize olabilen iyon modeli ile çalışan MD ile çok daha iyi uyum içirisindedir. Bu uyumluluk bu tezde sunulan potansiyelin UCl_3 'ün yapısal ve transport özelliklerinin belirlenmesi için uygun olduğunu gösterir. Şekil 2.5'de ise yine bu çalışmada elde edilen $S(k)$ yapı faktörü ile Okamoto'dan (2005) alınan X-ışını, RI ve PI modeli sonuçları gösterilmektedir. Burada da yine bizim sonuçlarımızın gerek deneyle gerekse PI modeli sonuçları ile daha iyi benzeştiği sonucuna varılır.

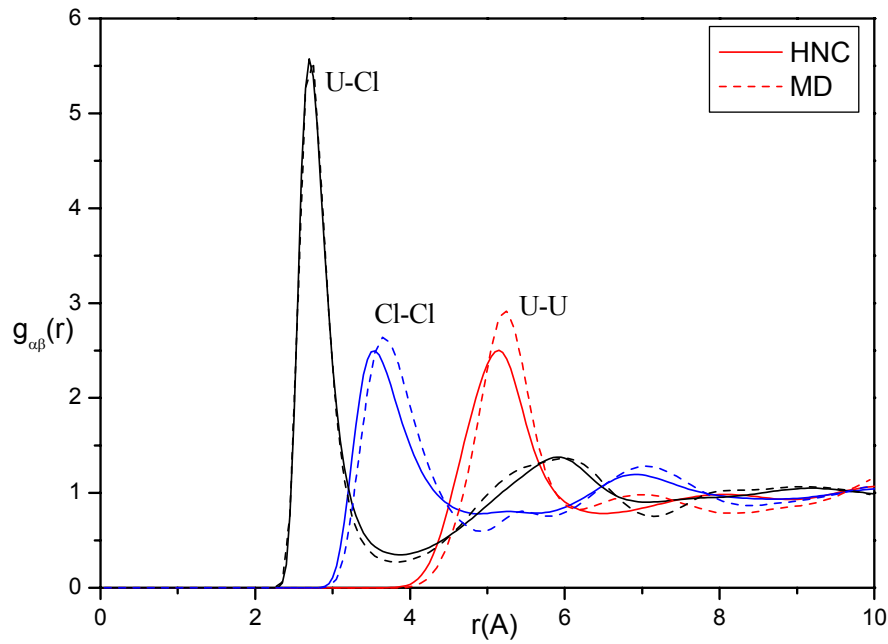


Şekil 2.4 UCl_3 için deney, HNC ve benzetim toplam radyal dağılım fonksiyonlarının karşılaştırılması

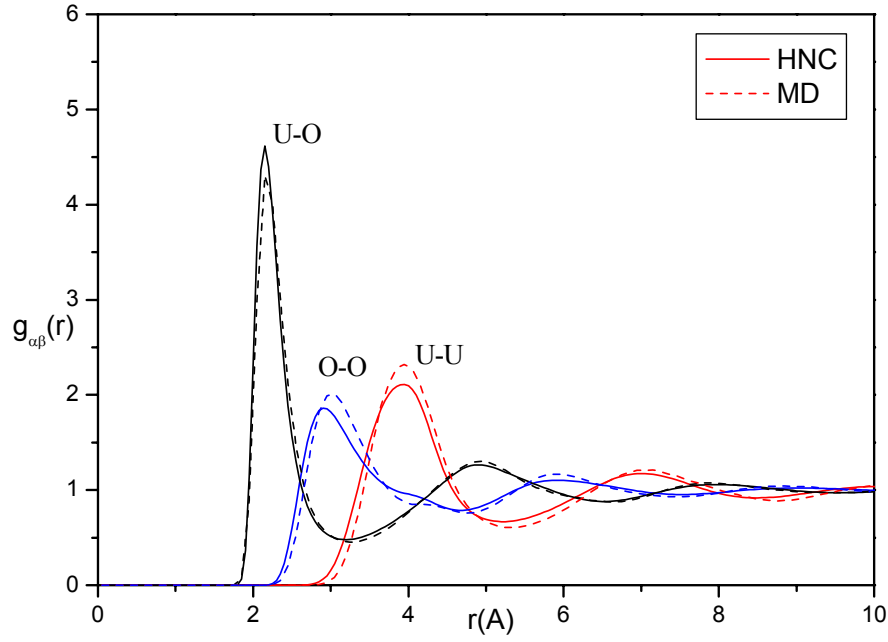


Şekil 2.5 UCl_3 için deney ve HNC toplam yapı faktörlerinin karşılaştırılması

UCl_3 ve UO_2 erimiş fazdaki HNC ve MD çiftli dağılım fonksiyonları sırasıyla Şekil 2.6 ve Şekil 2.7’de sunulmuştur. İki bileşenli bir sıvı sistemde beklenildiği gibi çekici etkileşmelerin daha baskın olduğu anyon-kasyon çiftli dağılım fonksiyonları anyon-anyon ve kasyon-kasyon’larına kıyasla daha kısa mesafelerde oluşan daha keskin ve daha yüksek ilk pike ve orta mesafelerde daha belirgin salınımlara sahiptir. Burada bu sistemleri sıradan sistemlerden ayıran en önemli bulgu $g_{--}(r)$ ’nin ilk pikinin $g_{+-}(r)$ ’nin ilk pikinin altında kalan bölgeye doğru yerleşmeye çalışmasıdır. Bunun sebebi, anyonların daha yüksek bir hareketliliğe sahip olmasından dolayı, anyonlar etrafında kasyonların (veya tersi) oluşturduğu kapalı kabuktan nüfuz ederek anyon-kasyon birinci koordinasyon bölgesine geçmeleridir. Bu durum her iki sistem için de geçerli olmasına karşın $g_{\alpha\beta}(r)$ ’lerden de görüldüğü gibi UO_2 sisteminde daha güçlüdür. Girişte bahsedilen literatürde de vurgulandığı gibi bu sistemler sıradan sistemlere kıyasla ki burada (+) ve (-) iyonlar hemen hemen eşit ölçüde iletkenliğe katkıda bulunur, anyonların daha mobil olduğu bir hızlı iyon fazından erimişlerdir.



Şekil 2.6 UCl_3 için HNC ve MD hesaplamalarından elde edilmiş çiftli dağılım fonksiyonları



Şekil 2.7 UO_2 için HNC ve MD hesaplamalarından elde edilmiş çiftli dağılım fonksiyonları

Erimiş UCl_3 ve UO_2 'nin AL kısmi yapı faktörleri, HNC yaklaşımı ile elde edilen $g_{\alpha\beta}(r)$ çiftli dağılım fonksiyonlarının Fourier Transformu alınarak hesaplanmıştır (bak denklem (1.85)). Bulunan bu sonuçlar Şekil 2.8 ve Şekil 2.9'da sunulmuştur. İki sistem için de AL kısmi yapı faktörlerinin benzer olduğu görülmektedir. $S_{++}(k)$ ile $S_{--}(k)$ nin ilk pikleri ile $S_{+-}(k)$ ilk çukuru görüldüğü gibi farklı yerlerde bulunmaktadır. $S_{+-}(k)$ 'nin ilk çukuru $S_{++}(k)$ ile $S_{--}(k)$ 'nin ilk pikleri arasında yer almaktadır. $S_{++}(k)$, $S_{--}(k)$ ile karşılaştırıldığında ilk pikinin daha küçük ve geniş olduğu görülmektedir. Ayrıca titreşimi daha azdır. Bütün titreşim $k \cong 5 \text{ \AA}^{-1}$ 'den sonra önemsenmeyecek kadar küçük olmaktadır. $S_{--}(k)$ ise $k \cong 8 \text{ \AA}^{-1}$ 'e kadar titreşime devam etmektedir. $S_{++}(k)$ 'nin bu çabuk sönümlenmesi erimiş yüksek iyonik iletkenlikli sistemlerin karakteristik özelliğidir ve bu katyonların mobilitelerinin yüksekliğini göstermektedir. Bu yorum aslında $g_{\alpha\beta}(r)$ 'lerden varılan sonuca ters düşmektedir. Çünkü yukarıda bahsettiğimiz gibi anyonların anyon-katyon ilk koordinasyon kabuğunda nüfuz ederek bu bölgeye girmesi anyonların daha mobil olmasından kaynaklanır şeklinde yorumlamıştık. Bu çelişkiye, bu sistemlerin zamana bağlı özelliklerine bakarak son verebiliriz. Bu nedenle MD benzetiminde hesaplanan ortalama kare yerdeğiştirmeleri (msd),

$\langle r^2(t) \rangle$ 'de Şekil 2.10 ve Şekil 2.11'de sunuyoruz.

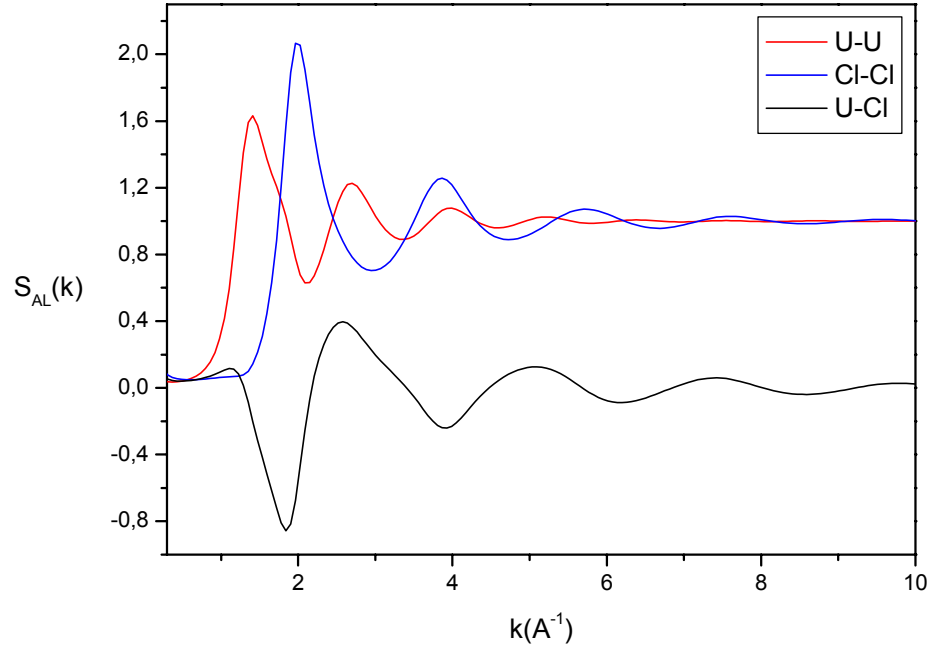
Msd'leri serbest parçacık bölgesi ve hidrodinamik bölge olmak üzere iki kısma ayırabiliriz. Serbest parçacık bölgesi UO_2 için 0.5 ps'ye kadar iken bu bölge UCl_3 'de 1.5 ps'ye kadar ulaşır. Buradan sonra msd'nin zamanla lineer olarak yerdeğiştirdiği hidrodinamik bölge mevcuttur. Her iki sistemin her iki bölgesinde de anyonların msd'sinin eğimi katyonlardan daha büyüktür, bu da her iki bölgede de anyonların daha mobil iyonlar olduğunu gösterir. Eğimler arasındaki fark UO_2 'de UCl_3 'e kıyasla çok daha büyüktür. Erime sıcaklığından hemen sonra, UO_2 'nin iyonlarının difüzyonundaki bu fark, bu sistemin bir SIC fazdan eridiği ve sıvıdaki bu özelliğin sıvının, katı fazdaki davranışından etkilenmiş olduğu sonucu şeklinde yorumlanır. UCl_3 'ün de UO_2 'ye benzer şekilde difüzyon özelliği göstermesine karşın UCl_3 sadece SIC faza biraz yakın bir faza sahip olduğu söylenebilir.

Sonuç olarak, bu çalışmada sunulan sonuçları var olan deneysel verilerle oldukça uyum içerisinde olması, parametizasyonu yapılan VR rijid iyon potansiyelinin literatürdeki diğer rijid iyon potansiyellerine kıyasla etkileşimleri daha gerçekçi modellemiştir. Bu nedenle bu potansiyelden elde edilen veya edilecek olan diğer sonuçlar da güvenilirdir. Yüksek sıcaklıklardaki davranışının bilinmesi önemli olan ve bu nükleer yakıt teknolojisinde kullanılan bu sistemleri her şartta deneysel olarak incelemek mümkün olamayabilir. Ancak, bu tezdeki çalışmalar hem sistemlerin yüksek sıcaklıklardaki davranışının anlaşılmasını sağlamış ve katı haldeki özelliklerin anlaşılmasına da ışık tutmuş hem de daha sonra bu sistemlerle ilgili teorik ve simülasyon çalışmaları yapacak olanlara da iyi bir potansiyel modeli sunmuştur.

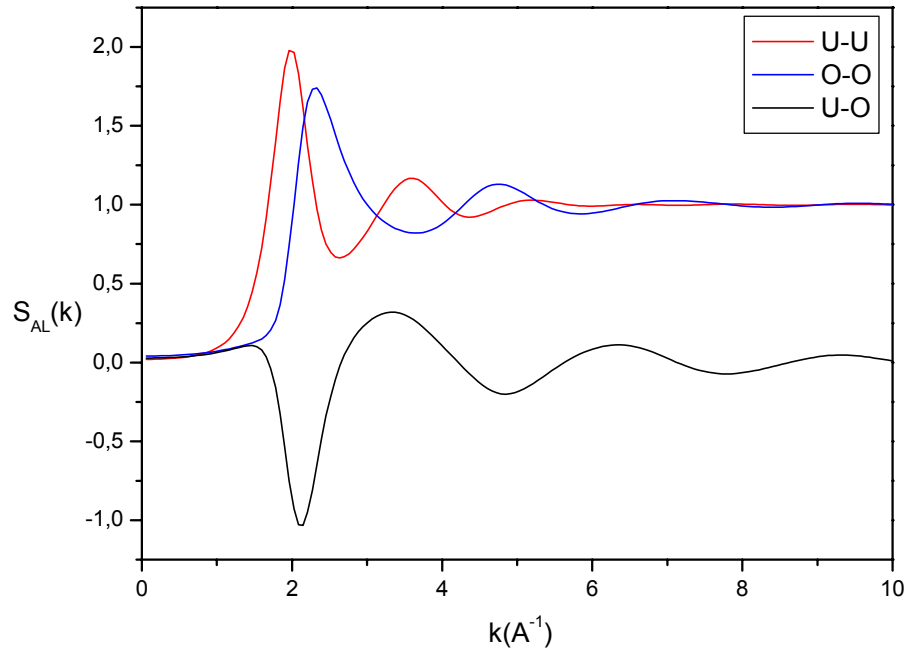
Toplam yapı faktörünü hesaplamak için kullandığımız koherent saçılma uzunlukları $b_{\alpha\beta}$ Çizelge 3.4'de verilmektedir (Sears, 1992).

Çizelge 2.4 UCl_3 ve UO_2 için nötron saçılma uzunlukları

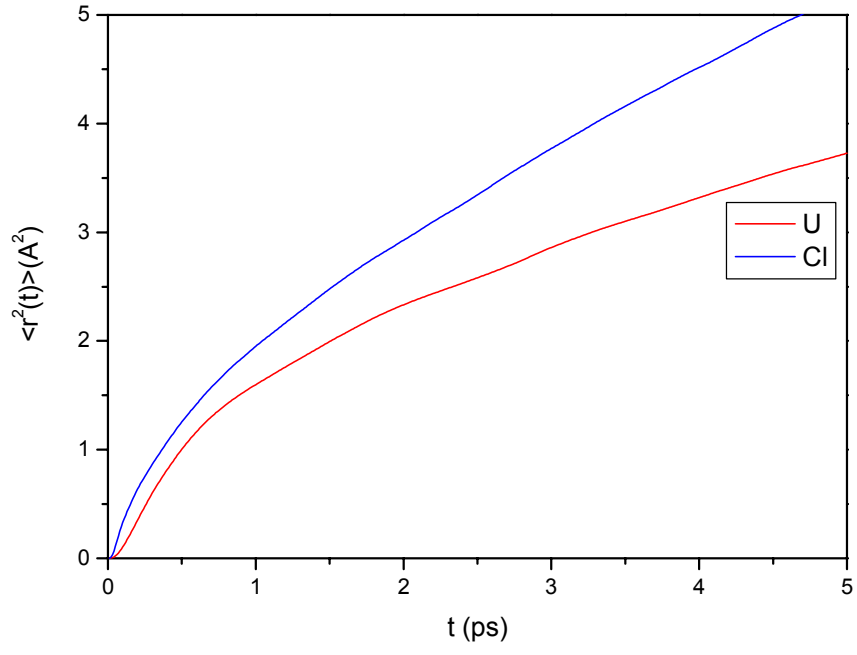
	UCl_3	UO_2
$b_U(fm)$	0.8417	0.8417
$b_{Cl,O}(fm)$	0.9577	0.5803



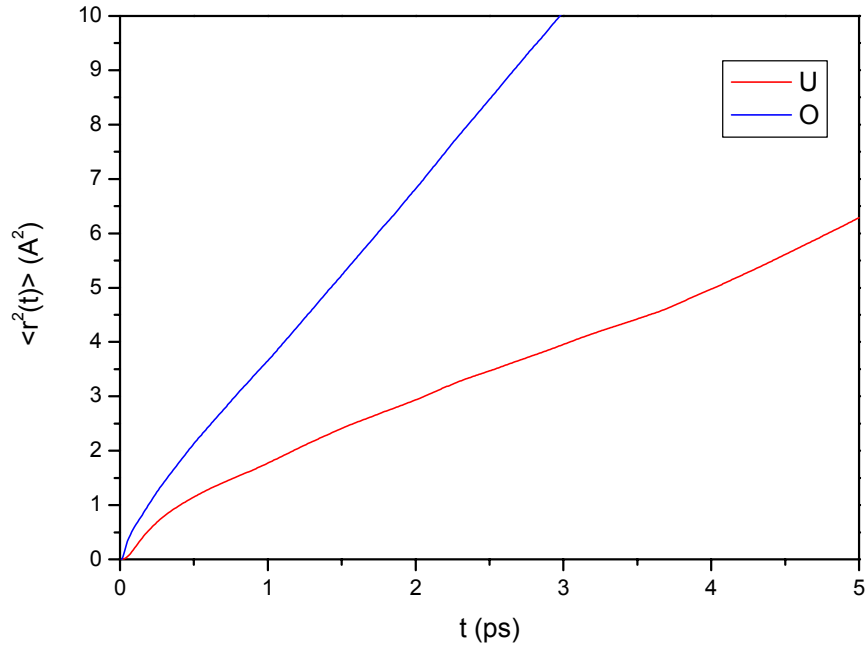
Şekil 2.8 UCl_3 için AL kısmi yapı faktörleri



Şekil 2.9 UO_2 için AL kısmi yapı faktörleri



Şekil 2.10 UCl_3 için msd grafiği



Şekil 2.11 UO_2 için msd grafiği

3. HALOJENÜR TUZLARDA DONMA

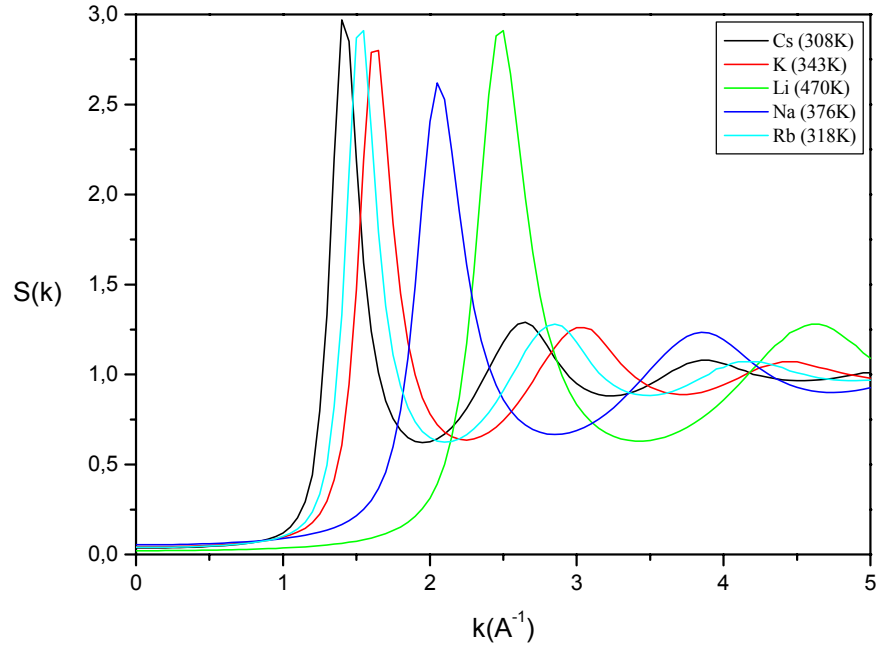
Bu bölümde, halojenür tuzların donma mekanizması ve statik donma kriteri ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca bir önceki bölümde çalışılan UCl_3 ve UO_2 sistemleri de bu bölümde yapılan çalışmamıza eklenmiştir. Birinci kısımda iki bileşenli sıvılar için statik yapı faktörü ile donma kriteri arasında daha önceden yapılan çalışmalar özetlenmiş ve daha fazla sistem kullanılarak bunların doğruluğu araştırılmıştır. İkinci kısımda ise statik dielektrik fonksiyonu hesaplanmış ve donma mekanizması ile ilgili genel bir sonuç çıkarılmaya çalışılmıştır. Sonuçlar deneysel datalardan yola çıkılarak HNC yaklaşımı kullanılarak bulunmuştur.

3.1 Donma ve Statik Yapı

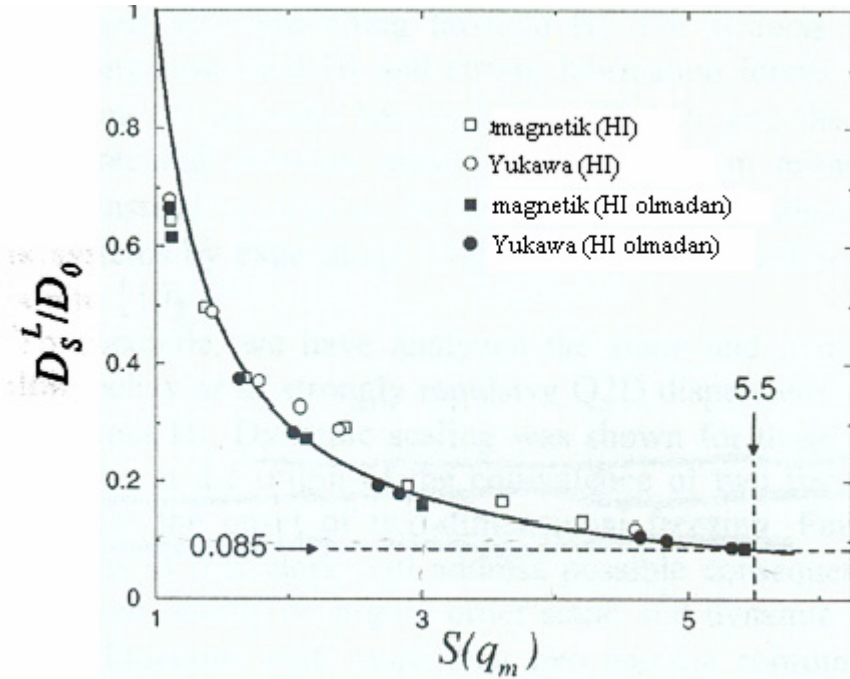
3.1.1 Giriş

Lindeman (1910) ile Hansen ve Verlet'in (1969) çalışmalarından bu yana statik ve dinamik sınıflandırma ve donma kriterleri birçok bilim adamını meşgul etmiştir.

Tek bileşenli sistemler için ilk donma kriteri Lindeman (1910) tarafından öngörülmüştür. Bu kriter gere, ortalama karekök yerdeğıştirmelerinin $\sqrt{\langle \Delta r^2 \rangle}$ ortalama parçacıklar arası mesafeye oranının, katının erime çizgisinde 0.15 değerine eşit olduğu önerilmiştir. İkinci statik donma kriteri Hansen ve Verlet (1969) tarafından Lennard-Jones sistemleri için önerilmiştir (Hansen ve Verlet, 1969; Ramarishnan ve Yussouff, 1979). Bu kriter gere üç boyutlu sistemler için donma çizgisi boyunca nôtür, tek atomlu bir sıvının donduğu k_0 değerinde, donmaya yakın durumda, statik yapı faktöründeki temel pikin genliğı 2.8 ile 3.1 arasında evrensel değerini almaktadır. Alkali metaller içinde statik yapı faktörünün temel pikinin yüksekliğinin 3.0 civarında olduğu bulunmuştur (March ve Tosi, 1984). Şekil 3.1'de alkali metallerin (Cs, K, Li, Na, Rb) erime sıcaklıklarına yakın sıcaklıklarda sıvı fazdaki $S(k)$ yapı faktörleri gösterilmektedir (Öztek, 2005). Burada parçacıklar arası etkileşmeler Ashcroft potansiyeli ile modellenmiş ve yapı faktörleri VMHNC teorisi kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 3.1'den de görüldüğü gibi yapı faktörlerinin temel pikinin yüksekliğı $S(k_0)$ Hansen-Verlet tarafından önerilen evrensel donma kriteri içindedir.



Şekil 3.1 Bazı alkali metallerin erime sıcaklıklarına yakın sıcaklıklarda yapı faktörleri (Öztek, 2005)



Şekil 3.2 İndirgenmiş uzun zaman self difüzyon katsayısı ile yapı faktörü arasındaki ilişki (Pesché vd., 2001)

Şimdi de dinamik donma kriteri ile ilgili yapılan temel çalışmalardan ve önerilerden kısaca bahsedelim. Kolloidler ve üç boyutlu sıvılar için Löwen (1993, 1996) D_L/D_0 uzun-süre ve kısa-süre difüzyon katsayılarının oranının donma çizgisi boyunca 0.1, iki boyutlu sıvılar için ise 0.085 evrensel değerine eşit olduğunu önermiştir. Bu önerilere ilave olarak Peschë ve arkadaşları (2001) kısa zaman önce iki boyutlu sistemler için yeni bir donma kriteri önermişlerdir. Çalışmalarında magnetik ve Yukawa sistemlerinin Brownian dinamik simülasyonu vasıtasıyla indirgenmiş uzun zaman self difüzyon katsayısı ile statik yapı faktörü arasında $D_S^L/D_0 = f(S(k_0))$ gibi fonksiyonel bir ilişkinin olduğunu göstermişlerdir (Peschë vd., 2001). Böyle bir ilişkinin varlığı Şekil 3.2’de açıkça görülmektedir. Şekil 3.2’ye dikkatle bakıldığında Löwen’ in önerdiği $D_S^L/D_0 \approx 0.085$ için statik yapı faktörü $S(k_0) \approx 5.5$ değerine karşılık geldiği bulunur. Ancak iki boyutlu sıvılar için elde edilen 5.5 değeri üç boyutlu Hansen-Verlet donma kuralı ile uyumlu değildir (Peschë vd., 2001; Broughton vd., 1982). Bu sonuç gösterir ki donmaya yakın değerlerde iki boyutlu sıvılarda statik korelasyonlar üç boyutlulara kıyasla daha güçlü olmaktadır. İndirgenmiş difüzyon katsayısı ile statik yapı faktörünün maksimumu arasındaki bu ilişkinin daha önce bahsedilen alkali metaller gibi sistemlere uygulanabilirliği varsayılırsa, tek bileşenli sistemlerde indirgenmiş difüzyon katsayısının yaklaşık olarak 0.2 gibi bir evrensel değere sahip olduğu bir dinamik donma kriteri sonucuna ulaşılabilir.

Alkali halojenürler gibi iki bileşenli bir sıvıda, yapısal olarak üç kısmi yapı faktörünün kullanılması gerekir (March ve Tosi, 1980, 1984). Altbölüm 1.6’da bahsedildiği gibi kısmi yapı faktörleri amaca göre farklı şekilde ifade edilebilir. Bu bölümün amacı gereği, şimdi Bhatia-Thornton yapı faktörleri uygun araçlardır.

NaCl gibi basit tuzların sıvı haldeki sayı-sayı yapı faktörleri $S_{NN}(k)$ gaz gibi davranırken sayı-yük yapı faktörü yok denecek kadar az bir yapı gösterir. Yük-yük korelasyon fonksiyonu $S_{QQ}(k)$ ise bunların tersi olarak çok belirgin ve keskin bir temel pik gösterir ve bu davranış nitel olarak donma sıcaklığının hemen üzerinde sıradan bir tek atomlu sıvının yapı faktörüne benzer. Yukarda NaCl’ye ait olarak bahsedilen bu özellikler diğer alkali halojenürlerinde genel özelliğidir. Erimiş NaCl’ye ait bu üç yapı faktörü Şekil 3.4’de gösterilmektedir. Sıvı NaCl’ye ait $S_{QQ}(k)$ ile Şekil 3.1’de verilen sıvı alkali metallerin yapı faktörleri birbiri ile kıyaslanınca yukarda bahsedilen nitel davranış benzerliği çok açık bir şekilde görülmektedir. Tek atomlu bir kristalde düzen parametresi periyodik atomik yoğunluk ρ_e ’nin Fourier bileşenleridir. Burada $\vec{G}$ ters örgü vektörleridir. İyonik kristaller için bunun açık bir şekilde

genelleştirilmesiyle $\rho_+(r)$ ve $\rho_-(r)$ 'nin Fourier bileşenleri sırasıyla katyon ve anyona ait periyodik yoğunlukları temsil eder. Yük ve sayı yoğunlukları $\rho_N \equiv \rho_+ + \rho_-$ ve $\rho_Q \equiv \rho_+ - \rho_-$ olarak tanımlanır ve bunlar iyonik kristaller için bir grup düzen parametresini oluşturur. Örneğin NaCl kayatuzu yapısı göz önüne alınırsa ρ_N basit kübik yapıyı belirler. Eğer katyonlarla anyonlar arasındaki fark gözardı edilirse yapı basit kübik yapıdır ve bu ρ_N ile belirlenir. Diğer taraftan ρ_Q katyonlarla anyonlar arasındaki farkı belirler. Böylece yüzey merkezli bir kübik örgü olarak iyonik kristali belirler. Bu nedenle ρ_Q doğrudan iyonik karakteri yani daha özgün olarak kristal yapıdaki iyonik yüklerin değişimini yansıttığı için, çekici (kohesive) kuvvetler Coulombik doğaya sahiptir temel gerçeğini içerir.

Katı ve sıvı yapı faktörlerinde ρ_N ile ρ_Q arasındaki bağlantı şu şekilde olur: $\rho_N(k)$ ve $\rho_Q(k)$ dalgalanmaları $\langle \rho_Q(k)\rho_Q(-k) \rangle$, $\langle \rho_N(k)\rho_N(-k) \rangle$ ve $\langle \rho_N(k)\rho_Q(-k) \rangle$ olarak ilişkilendirilerek sıvı fazda $S_{QQ}(k)$, $S_{NN}(k)$ ve $S_{NQ}(k)$ türetilir. Yukarda sıvı NaCl için bahsedilen deneysel kanıtlar bir iyonik sıvıda kısa mesafe düzeninin, öncelikli olarak $S_{QQ}(k)$ yük-yük yapı faktörü tarafından yansıtıldığını ifade eder. Toparlanırsa eğer, NaCl gibi iki bileşenli bir sistem için bir donma kriteri öne sürülürken özellikle yük-yük yapı faktörünün bir k_0 değerindeki bu kristal yapıdaki ters örgüdeki dalga vektörüne karşılık gelir, temel pikinin genliği $S_{QQ}(k_0)$ göz önüne alınmalıdır.

March ve Tosi (MT) (1980) klasik tek bileşenli plazma (OCP) (bak altbölüm 1.8.1) ile benzerliklerden yararlanarak ve temel alarak alkali halojenürler için bir donma kriteri önermiştir. Bu kriterin öngörüsü MT'ye göre şu şekilde yapılandırılmıştır: Klasik tek bileşenli plazma modeli bir Coulomb sıvısıdır ve OCP için $S_{QQ}(k)$ denklem (1.127) ile verilen plazma parametresinin fonksiyonu olarak belirlenebilir. OCP modeli kullanılarak yapılan hesaplar sonucu, bir hacim-merkezli kübik yapıya donma faz geçişinin yaklaşık olarak $\Gamma \cong 160$ (March ve Tosi, 1980) da gerçekleştiği ve bu plazma parametresinin kritik değerine karşılık gelen $S_{QQ}(k_0)$ 'ın değerinin 2.7 civarında olduğu bulunmuştur.

Buna ilave olarak, klasik tek bileşenli plazma saf sıvı metallerin yapı faktörlerinin hesaplanmasında ve alkali metallerin donma kriterleri için halihazırda bir temel oluşturmuştur. Erimiş alkali halojenürlere gelince benzer bir donma kriteri MT'ye göre öncelikle $S_{QQ}(k_0)$ 'i içermelidir. Buna göre MT, deneysel sonuçlardan yararlanarak sıvı NaCl, KCl, RbCl ve CsCl için Çizelge 3.1'deki sonuçları elde etmiştir

Çizelge 3.1 S_{QQ} 'nın ilk maximum pikinin değeri (March ve Tosi, 1980)

	NaCl	KCL	RbCl	CsCl
$S_{QQ}^{\max}$	3.2	4.4	3.6	3.1
$(T - T_M)/T_M$	0.070	0.023	0.035	0.059
Γ	71	65	66	65

Çizelge 3.1'deki $(T - T_M)/T_M$, $S_{QQ}(k_0)$ 'ın elde edildiği sıcaklığın (T), erime sıcaklığından (T_M) yüzde olarak sapmasını gösterir. Sonuçlar erime sıcaklığına extrapole edildiğinde ise $S_{QQ}(k_0) \cong 5.0$ olduğu bulunmuştur. Ayrıca tek bileşenli plazma ile benzerliklerden yola çıkarak alkali metaller için Γ plazma parametresi de hesaplanarak Çizelge 3.1'de verilmiştir. Görüldüğü gibi alkali metallerin plazma parametreleri dikkatlice üzerinde durmaya değecek şekilde sabit ve yaklaşık olarak Γ_{ocp} 'nin yarısı olan bir değer aldığı görülmüştür. March ve Tosi'nin iki bileşenli bir sistemin donma kriteri ve statik yapı ile ilgili bu çalışmasının sadece birkaç tane alkali klorür ele alınarak yapıldığına dikkat edersek bir statik donma kriteri ve sınıflandırması için çok daha kapsamlı bir çalışma ihtiyacı hemen ortaya çıkar. Burada MT'nin izlediği yolu ve düşüncüyü takip ederek yeteri kadar çok sayıda sistem ele alınıp yukarda bahsedilen kriter incelenirse bu donma kriteri hem daha kapsamlı bir şekilde incelenmiş olur hem de eğer geçerli ise kriterin evrenselliğinin sınırları belirlenir. Geçerli değil ise de başka bir kriterin olup olmayacağı tespit edilebilir. Ayrıca bu çalışma, sonuçlar kısmında da görüleceği gibi donma ile iyon çap oranı, yoğunluk,... gibi diğer fiziksel parametreler arasındaki ilişkilerin incelenmesine imkan verecektir.

3.1.2 Yöntem ve Teori

Bu bölümde sıvı yapıların yapı faktörlerinin nasıl hesaplandığı hakkında kısa bilgi vereceğiz. Yapı faktörü, saçılma deneyleri, bilgisayar simülasyonu veya sıvı hal teorilerinden elde edilebilir. Bu çalışma (1.51) denklemi ile verilen Ornstein-Zernike denklemi (1.107) denklemi ile verilen Hypernetted-Chain yaklaşımı kullanılarak çözülmüştür. Ornstein-Zernike denkleminin HNC yaklaşımı ile çözülebilmesi için iyonlar arası çiftli etkileşmelerin bilinmesi gerekmektedir. Bunun için çalışılan sistemler için kullanılan iyonlar arası etkileşmeler (1.130) denklemi ile verilen Fumi-Tosi (FT) veya (1.135) denklemi ile verilen Vashishta-Raman (VR)

katı iyon potansiyelleri kullanılmıştır. OZ denkleminin çözülmesiyle dağılım fonksiyonlarından yapı faktörleri bulunur. Böylece (1.95) bağıntıları ile Bhatia-Thornton yapı faktörleri elde edilmiştir.

3.1.3 Sonuçlar ve Tartışma

Bu kısımda dikkatimizi yük yoğunluk dalgalanmaları arasındaki korelasyon fonksiyonunun genliğine yani $S_{QQ}(k_0)$ 'a toplayacağız. Termodinamik tutarlılık açısından Çizelge 3.3'deki çalışma sıcaklığı T erime sıcaklığı T_M 'den %5 daha yüksek olması sağlanmıştır. Ancak iyonik yoğunluğun sıcaklığın bir fonksiyonu olarak literatürde bulunmayan sistemler için bu değer %5'ten farklıdır. Bhatia-Thornton yapı faktörünü bulabilmek için önce çiftli potansiyel için kullanılan parametreler Çizelge 3.2'de verilmiştir. Burada potansiyel parametreleri literatürden bulunmuştur. UCl_3 ve UO_2 sistemleri için bir önceki bölümde bulunan potansiyel parametreleri kullanılmıştır. Bu yüzden kullanılan bu parametreler Çizelge 3.2'de tekrar yazılmaya gerek görülmemiştir. Dikkat edileceği gibi normal tuzlar için FT potansiyel formu süperiyonik sistemler içinde VR potansiyel formu kullanılmaktadır. Fakat CaF_2 süperiyonik bir malzeme olmasına karşın farklı bir potansiyel kullanılmıştır.

Ayrıca bunlara ek olarak $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $ZnCl_2$ sistemlerinin yapı faktörleri deneysel sonuçlardan yola çıkarak hesaplanmıştır (Salmon, 1992). Süperiyonik sistemler için etkin yük değeri 0.68 civarında alınırken normal tuzlar ise tam iyonik olarak alınmıştır. Bu da süperiyonik sistemlerde kovalent yapının normal tuzlarda ise iyonik yapının hakimiyetinin bir sonucudur. Çizelge 3.3'e baktığımız zaman süperiyonik sistemlerin erime sıcaklıklarının daha düşük olduğunu görmekteyiz. Bu da moleküller arası bağlanma kuvvetinin daha az olduğu anlamına gelmektedir. Bu sonuçta kovalent yapı yormunu desteklemektedir. Yarıçaplar incelendiğinde süperiyonik yapılarda $\sigma_+ < \sigma_-$ olduğunu görmekteyiz. Bu fark normal tuzlara göre daha fazla olmaktadır. Bu da katyonların mobilitelerinin daha fazla olduğu anlamına gelmektedir.

Çalışılan bu tuzlar içindeki grupları temsil etmesi açısından Şekil 3.3'de bazı sistemlerin potansiyel grafikleri gösterilmiştir. UCl_3 ve UO_2 sistemlerinin potansiyel grafikleri bir önceki bölümde Şekil 2.2 ve Şekil 2.3' de çizilmişti.

Çizelge 3.2 Sistemlerin etkin potansiyelleri için kullanılan parametreler tablolardaki birinci satır katyon-katyon ikinci satır anyon-anyon üçüncü satır ise katyon-anyon parametreleridir.

Uzunluklar Å, enerji ise $e^2 / \text{\AA} = 14.399 \text{ eV}$ birimindedir. (Kullanılan referanslar kaynaklarda verilmiştir)

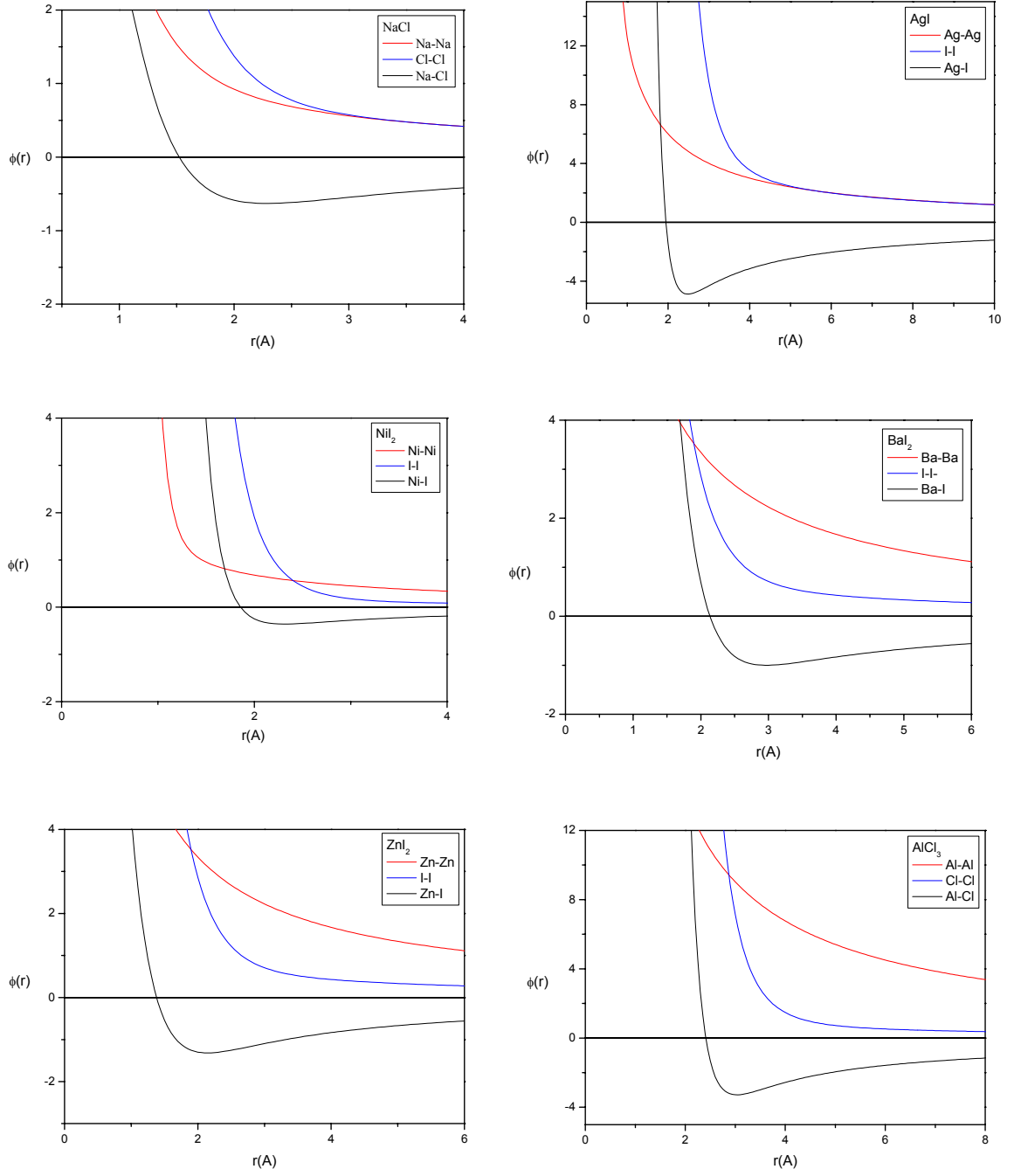
SİSTEM	Z_+	Z_-	σ_+^c	σ_-^c	ρ	$C_{\alpha\beta}$	$D_{\alpha\beta}$	$H_{\alpha\beta}$	$P_{\alpha\beta}$	$B_{\alpha\beta}$
TlBr ^c	0.7	0.7	1.45	1.99		0.0		9.58	0.0	
						9.1		62.3	2.19	
						0.0		26.3	1.10	
TlCl ^c	0.68	0.68	1.40	1.92		0.0		15.0	0.0	
						5.8		133	1.60	
						0.0		48.8	0.80	
TlI ^c	0.68	0.65	1.54	2.10		0.0		3.20	0.0	
						19.0		4719	3.08	
						0.0		97.9	1.54	
AgBr ^f	0.66	0.66	0.85	2.04		0.0		0.30	0.0	
						7.79		59.5	1.81	
						0.0		7.43	0.91	
AgCl ^f	0.68	0.68	0.81	1.96		0.0		0.25	0.0	
						6.01		48.9	1.60	
						0.0		6.12	0.80	
AgI ^g	0.6	0.6	0.81	1.95		0.0		0.02	0.0	
						6.93		446	2.35	
						0.0		107	1.17	
CuCl ^g	0.5	0.5	0.46	1.81		0.0		0.004	0.0	
						5.77		132	0.87	
						0.0		4.29	0.43	
CuBr ^g	0.48	0.48	0.46	1.96		0.0		0.005	0.0	
						9.03		185	1.04	
						0.0		5.99	0.52	
CuI ^g	0.6	0.6	0.46	2.20		0.0		0.01	0.0	
						6.93		339	2.35	
						0.0		13.0	1.17	
NaCl ^h	1.0	1.0	0.99	1.81	0.33	0.07	0.04			0.069

					0.33	5.03	10.1			0.601
					0.27	0.49	0.60			0.052
NaBr ⁱ	1.0	1.0	1.17	1.72	0.34	0.07	0.04			0.018
						8.50	19.5			0.011
						0.61	0.82			0.015
NaI ^j	1.0	1.0	1.17	1.91	0.39	0.07	0.04			0.018
						17.0	47.7			0.011
						0.83	1.34			0.015
NaF ^h	1.0	1.0	0.99	1.29	0.33	0.07	0.03			0.051
					0.33	0.72	0.87			0.035
					0.27	0.0	0.0			0.049
KCl ^h	1.0	1.0	1.37	1.81	0.33	1.06	1.04			0.252
					0.33	5.40	10.8			0.033
					0.27	2.08	3.17			0.018
KBr ⁱ	1.0	1.0	1.46	1.72	0.34	1.05	1.04			0.018
						8.93	19.5			0.011
						2.60	4.29			0.015
KI ^j	1.0	1.0	1.46	1.91	0.36	1.05	1.04			0.018
						17.5	49.0			0.011
						3.55	6.76			0.015
KF ^h	1.0	1.0	1.37	1.29	0.33	1.06	1.04			0.246
					0.33	0.81	0.95			0.003
					0.27	0.0	0.0			0.019
LiCl ⁱ	1.0	1.0	0.82	1.59	0.34	0.0	0.0			0.029
						4.81	9.67			0.011
						0.09	0.10			0.020
LiI ^j	1.0	1.0	0.82	1.91	0.43	0.0	0.0			0.029
						16.4	46.0			0.011
						0.14	0.23			0.020
LiF ⁱ	1.0	1.0	0.82	1.80	0.30	0.0	0.0			0.029
						0.63	0.74			0.011
						0.03	0.03			0.020
RbCl ⁱ	1.0	1.0	1.59	1.56	0.32	2.58	3.56			0.018

						5.64	11.3			0.011
						3.43	5.81			0.015
RbBr ⁱ	1.0	1.0	1.59	1.72	0.34	2.58	3.56			0.018
						9.32	21.2			0.011
						4.29	7.80			0.015
RbI ^j	1.0	1.0	1.59	1.91	0.34	2.58	3.56			0.018
						18.6	52.0			0.011
						5.85	12.1			0.015
NiBr ₂ ^k	1.06	0.53	0.78	1.85		0.0		1.51	0.0	
						9.0		113	1.26	
						0.0		71.3	2.51	
NiCl ₂ ^k	1.1	0.55	0.73	1.77		0.0		0.95	0.0	
						5.8		98.1	1.04	
						0.0		54.4	2.09	
NiI ₂ ^k	0.9	0.45	0.81	1.95		0.0		2.58	0.0	
						19.0		182	1.48	
						0.0		122	2.95	
CaBr ₂ ^l	2.0	1.0	0.99	1.95			0.0			0.0
							2.95			265
							3.03			0.015
CaF ₂ ^m	2.0	1.0	1.18	1.33	0.27					0.0
										0.012
										0.018
CaI ₂ ^l	2.0	1.0	0.99	2.16			0.0			0.0
							2.59			215
							3.03			0.015
ZnBr ₂ ⁿ	2.0	1.0	0.74	1.95			0.0			0.0
							2.95			265
							3.03			0.015
ZnI ₂ ^l	2.0	1.0	0.74	2.16			0.0			0.0
							2.59			215
							3.03			0.015
MgBr ₂ ⁿ	2.0	1.0	0.65	1.95			0.0			0.0

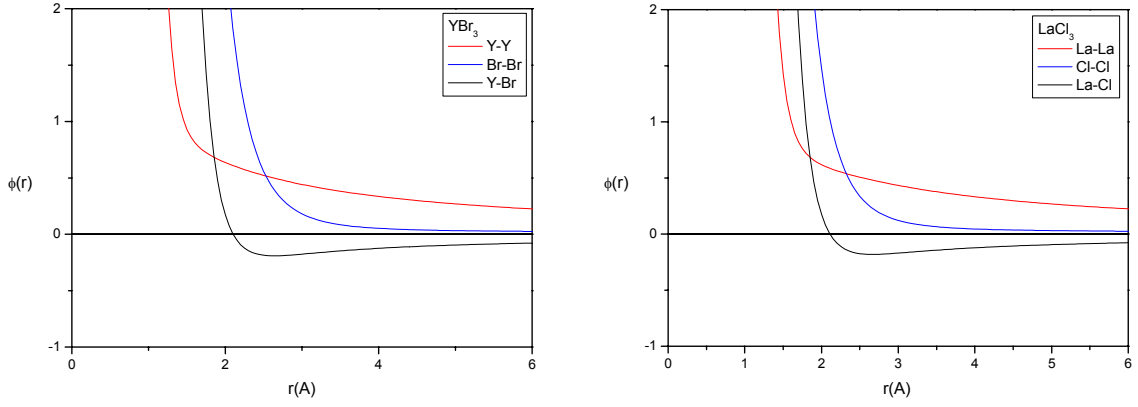
							2.95			265
							3.03			0.015
MgI_2^{I}	2.0	1.0	0.65	2.16			0.0			0.0
							2.59			215
							3.03			0.015
SrBr_2^{I}	2.0	1.0	1.13	1.95			0.0			0.0
							2.95			265
							3.03			0.015
SrI_2^{I}	2.0	1.0	1.13	2.16			0.0			0.0
							2.59			215
							3.03			0.015
BaBr_2^{I}	2.0	1.0	1.35	1.95			0.0			0.0
							2.95			265
							3.03			0.015
BaI_2^{I}	2.0	1.0	1.35	2.16			0.0			0.0
							2.59			215
							3.03			0.015
YCl_3^{P}	0.9	0.3	1.02	1.72		0.08		38.2	0.45	
						6.30		86.4	0.33	
						0.69		131	1.51	
YBr_3^{P}	0.9	0.3	0.90	1.96		0.08		9.64	0.45	
						9.96		213	0.43	
						0.88		192	1.96	
CeCl_3^{P}	0.9	0.3	1.01	1.81		0.0		34.3	0.0	
						6.30		122	0.33	
						0.0		169	1.48	
CeI_3^{P}	0.9	0.3	1.01	2.20		0.0		34.3	0.0	
						20.1		478	0.64	
						0.0		542	2.88	
LaCl_3^{P}	0.9	0.3	1.03	1.81		0.25		43.4	0.84	
						6.30		122	0.33	
						1.19		181	1.53	
ErCl_3^{P}	0.9	0.3	1.02	1.68		0.08		38.2	0.45	

						6.30		72.5	0.33	
						0.68		114	1.51	
ErBr ₃ ^p	0.9	0.3	0.89	1.96		0.08		8.53	0.45	
						9.96		213	0.43	
						0.86		186	1.96	
ScCl ₃ ^p	0.9	0.3	0.75	1.81		0.02		1.21	0.23	
						6.30		122	0.33	
						0.38		69.6	1.50	
HoCl ₃ ^p	0.9	0.3	1.01	1.70		0.0		35.0	0.0	
						6.30		78.5	0.33	
						0.0		118	1.48	
HoBr ₃ ^p	0.9	0.3	0.90	1.96		0.0		9.76	0.0	
						9.96		213	0.43	
						0.0		192	1.93	
TbCl ₃ ^p	0.9	0.3	0.92	1.81		0.0		12.7	0.0	
						6.30		122	0.33	
						0.0		127	1.48	
GdCl ₃	0.9	0.3	0.94 ^c	1.81 ^c		0.0		15.2	0.0	
						6.30		122	0.33	
						0.0		134	1.48	
DyCl ₃	0.9	0.3	0.91 ^c	1.71 ^c		0.0		11.2	0.0	
						6.30		82.1	0.33	
						0.0		87.9	1.48	
NdCl ₃	0.9	0.3	0.98 ^c	1.81 ^c		0.0		25.4	0.0	
						6.30		122	0.33	
						0.0		155	1.48	
AlCl ₃	0.9	0.3	0.53 ^c	1.81 ^c		0.0		0.03	0.04	
						6.30		122	0.33	
						0.62		31.8	1.49	



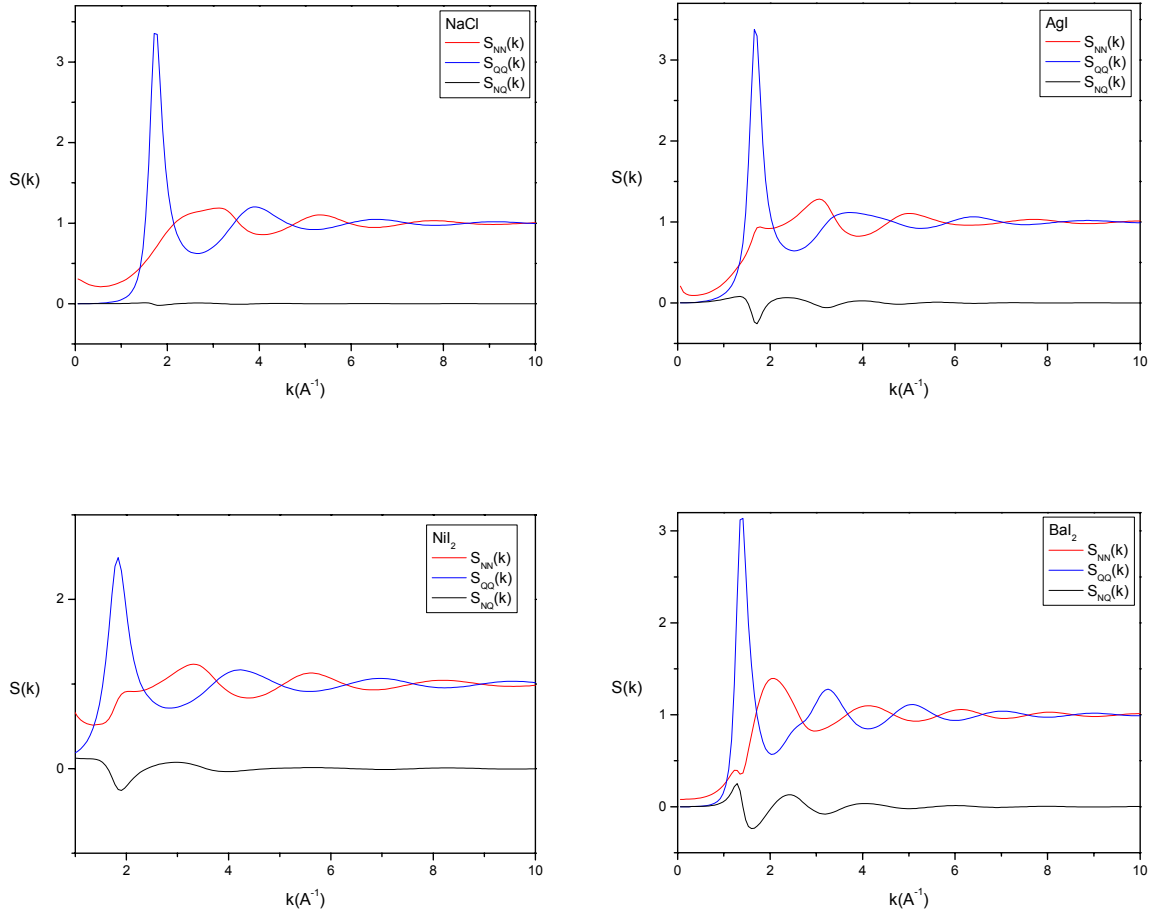
Şekil 3.3 Seçilen bazı sistemlerin çiftli etkileşme potansiyelleri. Uzunluklar $\text{\AA}$, enerji ise

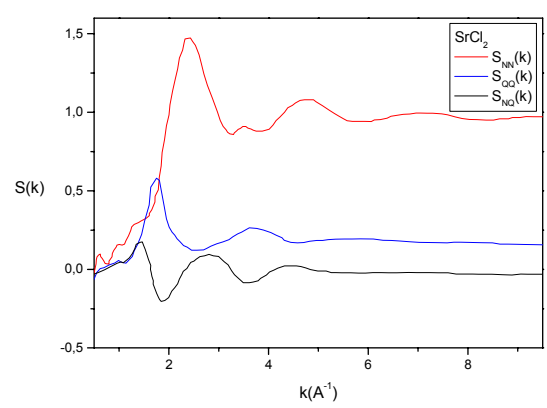
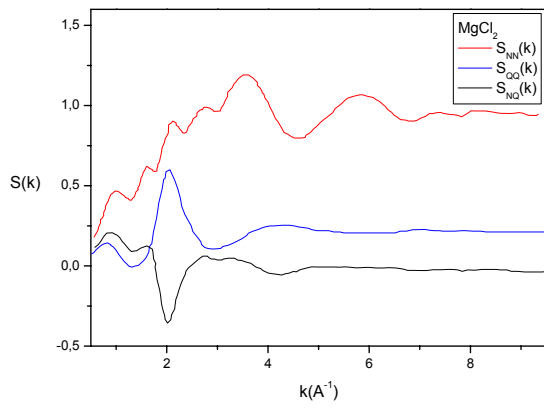
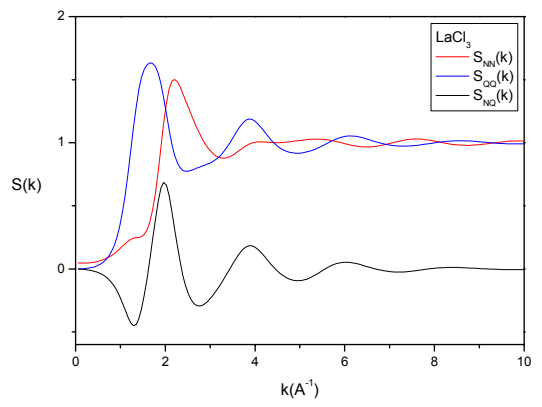
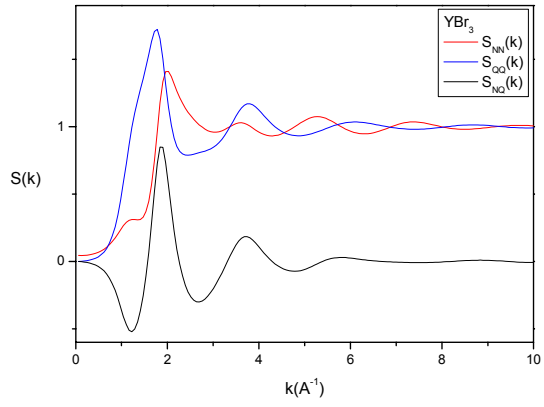
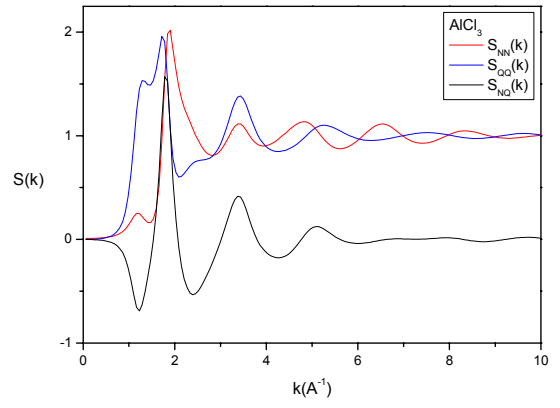
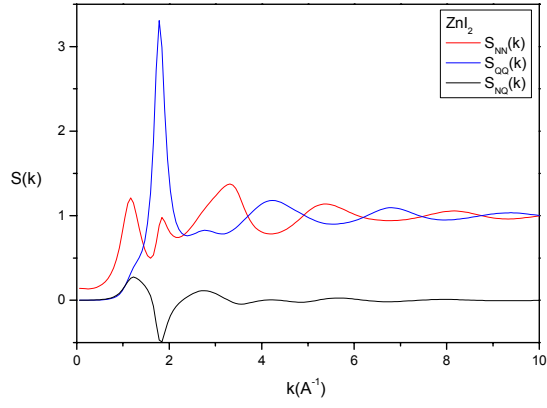
$$e^2 / A = 14.399 \text{ eV birimindedir}$$

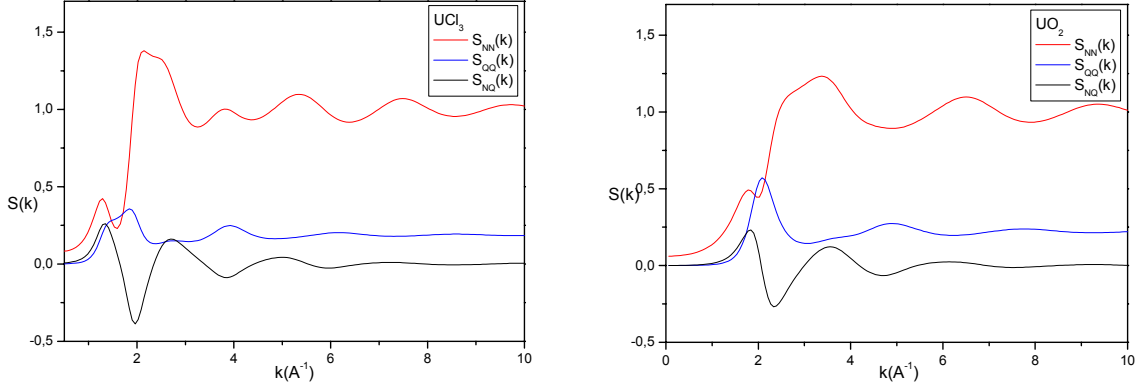


Şekil 3.3 (devam)

Bu potansiyel parametreleri kullanılarak sistemlerin $S_{QQ}(k_0)$ değerleri hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 3.3’de verilmiştir. Ayrıca potansiyel grafiklerine benzer olarak aynı sistemler için Şekil 3.4’de Bhatia-Thornton yük ve sayı yapı faktörlü grafikleri sunulmuştur. Bu grafikte yukarda verilen tuzlara ek olarak UCl_3 ve UO_2 sistemleri ile deneysel sistemleri temsil etmesi açısından $MgCl_2$ ve $SrCl_2$ de ilave edilmiştir.







Şekil 3.4 Çalışılan sistemlerden bazılarının hesaplanmış BT kısmi yapı faktörleri

Çizelge 3.3'den de görüldüğü gibi $S_{OO}(k_0)$ MX 'ler için 2.7-3.8 arasında, MX_2 'ler için 2.0-3.2 arasında ve MX_3 'ler içinde 1.3-2.0 arasında değerler aldığı bulunmuştur. Fakat bir önceki bölümde parametrelerini belirlediğimiz UCl_3 ve UO_2 bu genellemeye uymamaktadırlar. Bu durum aynı zamanda Şekil 3.5'te grafik olarak gözükmemektedir. Yoğunluğu sıcaklığın bir fonksiyonu olarak literatürde bulunan sistemler için değişik sıcaklıklarda hesaplanan $S_{OO}(k_0)$ 'lar (bakınız Şekil 3.6) erime sıcaklığına extrapole edildiğinde yapı faktörünün temel pikinin yüksekliği yaklaşık %5 daha büyük değerler aldığı görülmüştür. Bunlar Çizelge 3.3'te $S_{OO}(k_0)$ değerlerinin yanında parantez içinde verilmektedir. Buradan yola çıkarak donma sıcaklığında yük-yük yapı faktörünün temel pikinin genliğinin MX 'ler için ortalamasının yaklaşık olarak 3.5 olması gerektiği sonucuna varılır. MX 'ler için yaklaşık olarak elde edilen 3.5 değeri, March ve Tosi'nin (1980) alkali halojenürler için tahminde bulunduğu $S_{OO}(k_0) \cong 5.0$ ile karşılaştırılırsa gözardı edilemeyecek kadar birbirinden farklı olduğu açıktır. Ancak MT'nin çalışmasındaki $S_{OO}(k_0)$ değerleri ile (bakınız Çizelge 3.1) bu çalışmada elde edilenlerle (bakınız Çizelge 3.3) tek tek karşılaştırıldığında aradaki farkın genellikle çok önemli olmadığı görülür. Bunun sebebi MT'nin çalışmasının sınırlı sayıda sistem içermesi ve deney ile teori arasındaki genel farklılıklar olabilir. Çizelge 3.3'te sunulan sonuçlardan yapı faktörünün temel pikinin yüksekliği üç, iki ve tek değerlikli halojenürler sırasına göre artması, metal iyonun valansı ile halojenür iyonunun valansı arasındaki fark arttıkça kristal faza donmanın daha güçlü statik korelasyonlarla veya daha şiddetli yük yoğunluğu dalgalanmaları ile gerçekleştiği yorumuna ulaştırır. Güçlü bir statik korelasyonun yüksek dereceden bir kısa mesafe düzen anlamına geleceğini de eklemek gerekir. March ve

Tosi tarafından önerilen “alkali halojenürlerin donma çizgisi boyunca yapı faktörü sabit bir genliğe sahiptir” basit evrensel kuralının tüm tuzlar ailesi için geçerli olmadığı, metal iyonu ile halojenür iyonu arasındaki valans farkı ile sınırlandığı bu çalışmadaki temel sonuçlardan biridir. Yani evrensel bir donma kuralı önereceksek bu kuralın kapsadığı sistem grubu aynı stoichiometreye sahip üyelerden oluşmalı. Buna göre $S_{QQ}(k_0)$ 'in aynı stoichiometric sistemler üzerinden ortalaması alınırsa MX 'ler için ~ 3.3 , MX_2 'ler için ~ 2.8 ve MX_3 'ler için ~ 1.7 evrensel $S_{QQ}(k_0)$ değeri bulunur. Fakat UO_2 ve UCl_3 bu evrensel değerlerle uyumlu değildir. Bunun başlıca nedeni olarak UO_2 bir alkali halojenür değildir. Dioksitler için ayrı bir donma mekanizması aranmalıdır. Ayrıca parametrelerden de görüldüğü gibi etkileşme potansiyelindeki polarizyon katsayıları sıfır alınmıştır. UCl_3 'ün uymamasının nedeni olarak bir önceki altbölümde açıklamaya çalıştığımız $S_{QQ}(k)$ 'nin davranışdır. $S_{QQ}(k)$ keskin bir pik göstermelidir. Fakat UCl_3 'ün $S_{QQ}(k)$ eğrisi keskin bir pik yerine daha geniş bir eğri şeklindedir. Keskin bir pik göstermemesinin nedeni olarak ta iyonlar arasındaki Coulombik etkileşmelerin zayıflığı sayılabilir. Bu davranışta uymamasının nedeni olarak sayılabilir.

Yük simetrik durumu (1:1) göz önüne alındığında daha öncede bahsettiğimiz gibi, basit tuzlar için kısmi yapı faktörleri hemen hemen özdeş olduğundan yük ve sayı yoğunluğu dalgalanmaları yok denecek kadar zayıf ilişkilidir, yani $S_{NQ}(k) \cong 0$. Oysa, süperiyonik iletkenler söz konusu olduğunda, atom merkezleri arasında kayda değer bir elektron yoğunluğu vardır (yani kovalent bağlanma) ve dalgalanmalar daha güçlü ilişkilidir, $S_{NQ}(k) \neq 0$ (Şekil 3.4). Yük simetrisinin olmadığı durumlarda (1:2 ve 1:3) ise beklendiği gibi bu dalgalanmalar çok daha güçlüdür. $S_{QQ}(k_0)$ daha az belirgin yapısal özelliklere sahiptir ve anyon ve katyon arasındaki valans farkı arttıkça yük-sayı yoğunluğu dalgalanmaları $S_{NQ}(k)$ daha güçlü ilişkilendirilmiş hal alır. Bu paragrafta yük-sayı kısmi yapı faktörleri hakkında bahsettiğimiz genel karakteri, yukardaki tuzlar için tartışılan donma kriterini doğal olarak etkilemiştir. χ_M değeri süperiyonik sistemlerde daha büyük değerlere sahiptir. Bu iyoniklik açısından mantıklı bir sonuçtur.

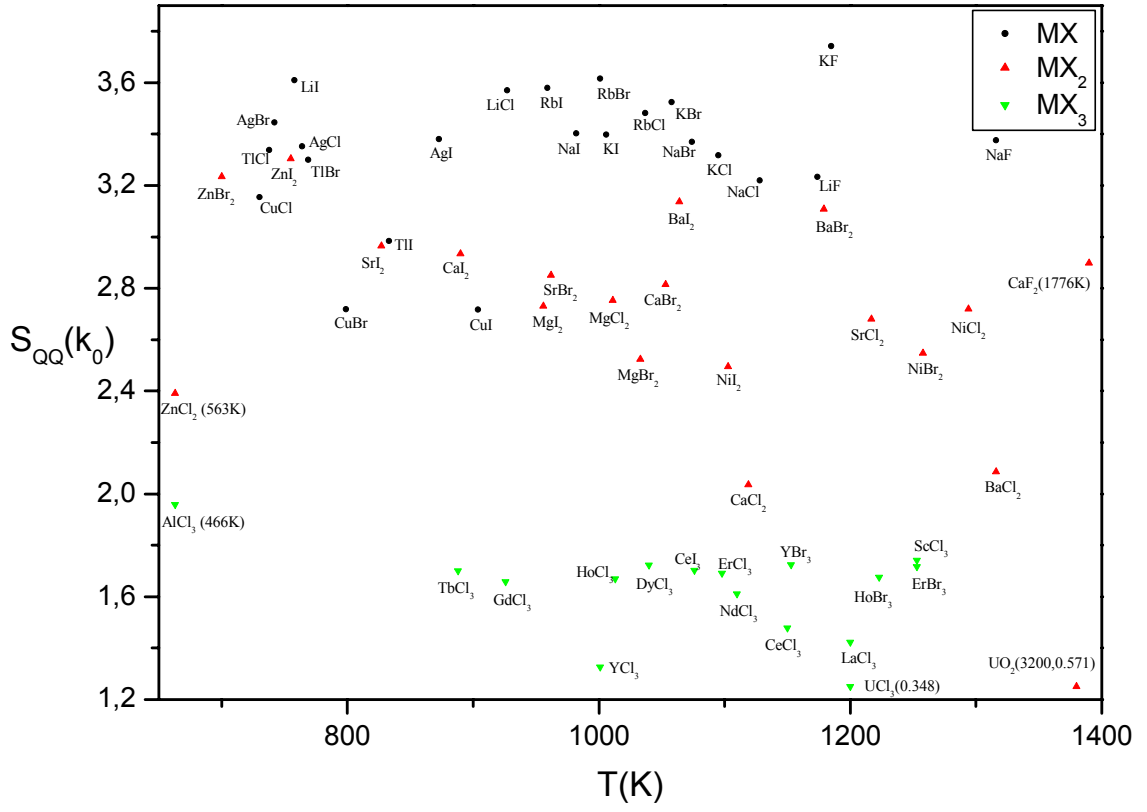
Çizelge 3.3 Çalışılan sistemler için kullanılan ve hesaplar sonucunda bulunan fiziksel büyüklükler (Kullanılan referanslar kaynaklar kısmında verilmiştir).

SİSTEM	$T_M(K)^{a,b}$	T/T_M	σ_+/σ_-	$n(A^{-3})^{a,b}$	η	χ_M^d	Γ	$k_0(A^{-1})$	$S_{QQ}(k_0)$	$-\varepsilon(k_0)$
TlBr	732	1.05	0.732	0.0246	0.575	1.56	102	1.47	3.300	0.009623

									(3.353)	
TlCl	703	1.05	0.732	0.0271	0.573	1.56	110	1.53	3.338 (3.41)	0.00895
TlI	713	1.16	0.732	0.0210	0.564	1.56	99	1.411	2.983	0.0126
AgBr	707	1.05	0.414	0.0354	0.678	1.18	119	1.78	3.445 (3.497)	0.009232
AgCl	728	1.05	0.414	0.0406	0.689	1.18	121	1.841	3.352 (3.531)	0.00913
AgI	831	1.05	0.416	0.0281	0.470	1.18	93	1.72	3.380 (3.491)	0.01203
CuCl	695	1.05	0.254	0.0402	0.564	1.20	126	1.96	3.154 (3.152)	0.00960
CuBr	761	1.05	0.235	0.0338	0.539	1.20	108	1.84	2.718	0.01380
CuI	861	1.05	0.209	0.0266	0.599	1.20	89	1.72	2.717	0.01790
NaCl	1074	1.05	0.547	0.0319	0.455	0.40	76	1.72	3.219 (3.278)	0.01588
NaBr	1023	1.05	0.682	0.0211	0.375	0.40	69	1.657	3.368	0.01574
NaI	935	1.05	0.613	0.0217	0.388	0.40	76	1.534	3.402	0.01516
NaF	1253	1.05	0.770	0.0556	0.361	0.40	78	2.08	3.375 (3.4347)	0.01470
KCl	1043	1.05	0.757	0.0245	0.431	0.35	71	1.595	3.317 (3.400)	0.01598
KBr	1008	1.05	0.852	0.0211	0.362	0.35	70	1.472	3.524	0.0149
KI	958	1.05	0.767	0.0174	0.367	0.35	69	1.411	3.398	0.01591
KF	1129	1.05	1.066	0.0394	0.381	0.35	77	1.84	3.742	0.01333

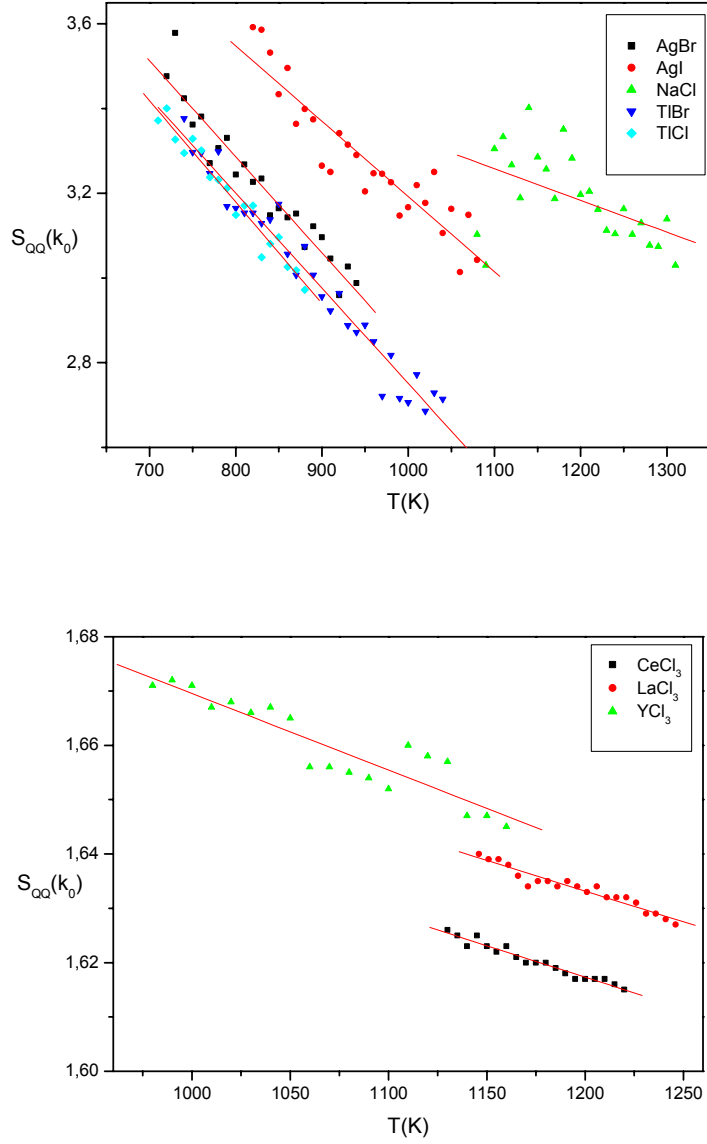
LiCl	883	1.05	0.514	0.0421	0.399	0.45	101	1.963	3.570	0.01144
LiI	722	1.05	0.428	0.0279	0.435	0.45	101	1.718	3.610	0.01071
LiF	1118	1.05	0.692	0.0828	0.378	0.45	100	2.577	3.134	0.0139
RbCl	988	1.05	1.001	0.0220	0.366	0.30	73	1.472	3.481	0.01421
RbBr	953	1.05	0.925	0.0194	0.368	0.30	72	1.411	3.616	0.0137
RbI	913	1.05	0.832	0.0162	0.371	0.30	71	1.35	3.579	0.01458
NiBr ₂	1236	1.018	0.419	0.0313	0.577	1.09	134	1.963	2.547	0.0297
NiCl ₂	1274	1.016	0.414	0.0369	0.593	1.09	138	2.086	2.720	0.0265
NiI ₂	1070	1.031	0.414	0.0250	0.534	1.09	142	1.841	2.495	0.0286
CaBr ₂	1003	1.05	0.508	0.0279	0.616	0.60	156	1.779	2.815	0.0206
CaF ₂	1691	1.05	0.887	0.0575	0.510	0.60	116	2.025	2.898	0.02062
CaI ₂	848	1.05	0.458	0.0219	0.646	0.60	170	1.657	2.934	0.0177
ZnBr ₂	667	1.05	0.379	0.0276	0.587	1.44	232	2.025	3.235	0.01516
ZnI ₂	719	1.05	0.343	0.0217	0.619	1.44	198	1.779	3.304	0.01615
MgBr ₂	984	1.05	0.333	0.0256	0.536	1.28	154	2.025	2.524	0.03242
MgI ₂	910	1.05	0.301	0.0196	0.559	1.28	152	1.840	2.731	0.0282
SrBr ₂	916	1.05	0.579	0.0268	0.609	0.55	168	1.657	2.850	0.01672
SrI ₂	788	1.05	0.523	0.0215	0.650	0.55	180	1.534	2.965	0.01472
BaBr ₂	1123	1.05	0.692	0.0240	0.579	0.50	132	1.473	3.108	0.0166
BaI ₂	1013	1.05	0.625	0.0193	0.610	0.50	136	1.411	3.137	0.01555
MgCl ₂ ^o	987	1.024	0.398		0.545	1.28		2.000	2.753	0.02219
CaCl ₂ ^o	1055	1.061				0.60		1.900	2.035	0.02738
BaCl ₂ ^o	1235	1.066				0.50		1.483	2.086	0.02333
SrCl ₂ ^o	1148	1.06				0.55		1.533	2.681	0.01689

ZnCl ₂ ^o	548	1.028				1.44		2.166	2.392	0.01474
UO ₂	3173	1.008	0.659	0.0588		0.735	65	2.086	0.571	0.239
YCl ₃	953	1.05	0.592	0.0307	0.526	0.66	252	1.72	1.326 (1.676)	0.02369
YBr ₃	1177	0.979	0.459	0.0257		0.66	204	1.779	1.724	0.0350
CeCl ₃	1095	1.05	0.558	0.0316	0.615	0.7025	222	1.59	1.478 (1.629)	0.02424
CeI ₃	1025	1.046	0.459	0.0212	0.732	0.7025	207	1.595	1.702	0.0284
LaCl ₃	1143	1.05	0.570	0.0312	0.613	0.705	210	1.65	1.422 (1.639)	0.02651
ErCl ₃	1046	1.035	0.607	0.0316	0.506	0.68	237	1.779	1.691	0.0261
ErBr ₃	1223	1.024	0.454	0.0250	0.610	0.68	189	1.718	1.717	0.0378
ScCl ₃	1212	1.034	0.412	0.0262	0.499	0.67	192	1.841	1.742	0.0463
HoCl ₃	993	1.02	0.594	0.0324	0.534	0.6825	255	1.718	1.670	0.0224
HoBr ₃	1187	1.03	0.460	0.0255	0.622	0.6825	195	1.718	1.675	0.0340
TbCl ₃	861	1.03	0.510	0.0325	0.634	0.6825	291	1.841	1.701	0.0198
GdCl ₃	882	1.05	0.518	0.0306	0.596	0.69	273	1.841	1.658	0.02174
DyCl ₃	991	1.05	0.533	0.0298	0.493	0.685	240	1.841	1.723	0.0297
NdCl ₃	1057	1.05	0.543	0.0290	0.569	0.6975	225	1.718	1.611	0.026
AlCl ₃	453	1.03	0.294	0.0234	0.440	1.66	495	1.718	1.958	0.0099
UCl ₃	1110	1.08	0.799	0.0318		0.735	213	1.84	0.348	0.148



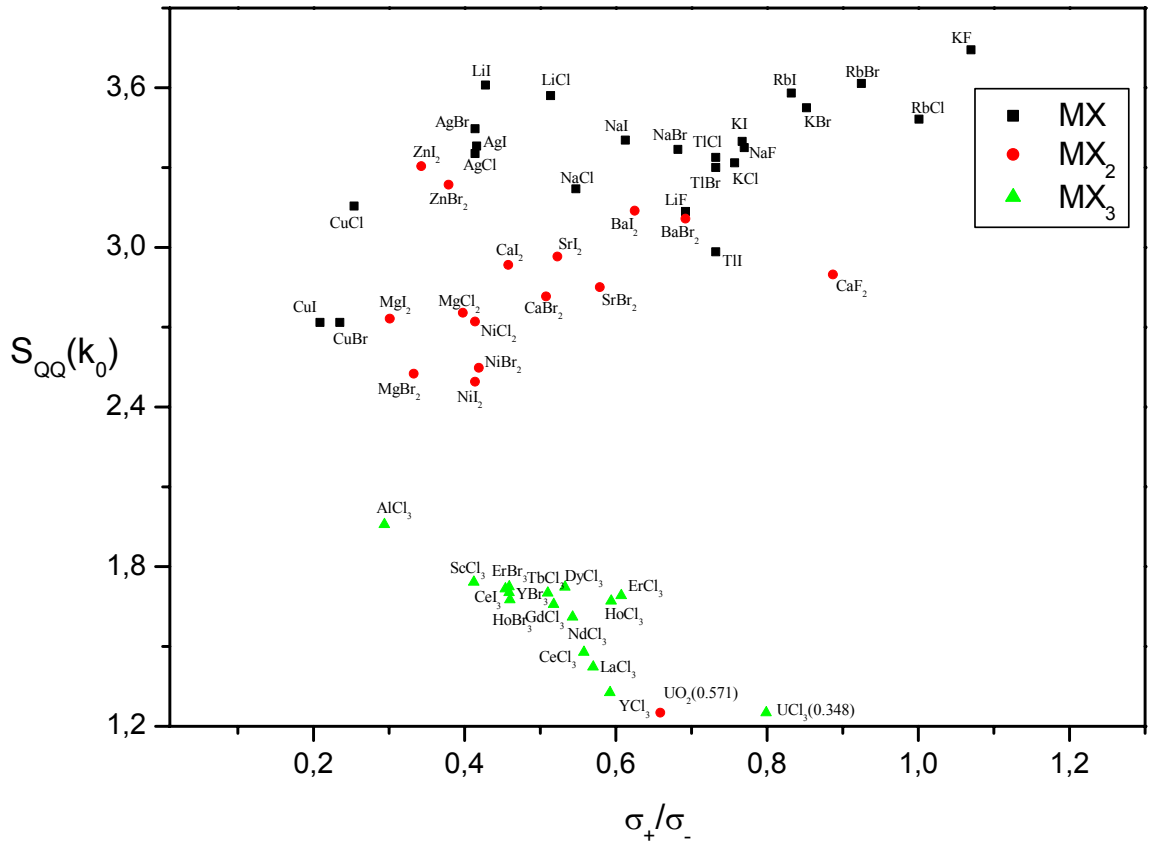
Şekil 3.5 $S_{QQ}(k_0)$ 'ın çalışılan sıcaklığa göre dağılımı

Yük-yük yapı faktörlerinin temel piklerinin yüksekliğinin erime sıcaklığının yaklaşık %5 üzerindeki sıcaklıkta dağılımın daha rahat görülebilmesi için Şekil 3.5 çizilmiştir. UO_2 , UCl_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$ ve CaF_2 çizilen grafik ekseninin dışında yer aldığından bunların yanında parantez içinde sıcaklıklar ve $S_{QQ}(k)$ belirtilmiştir.



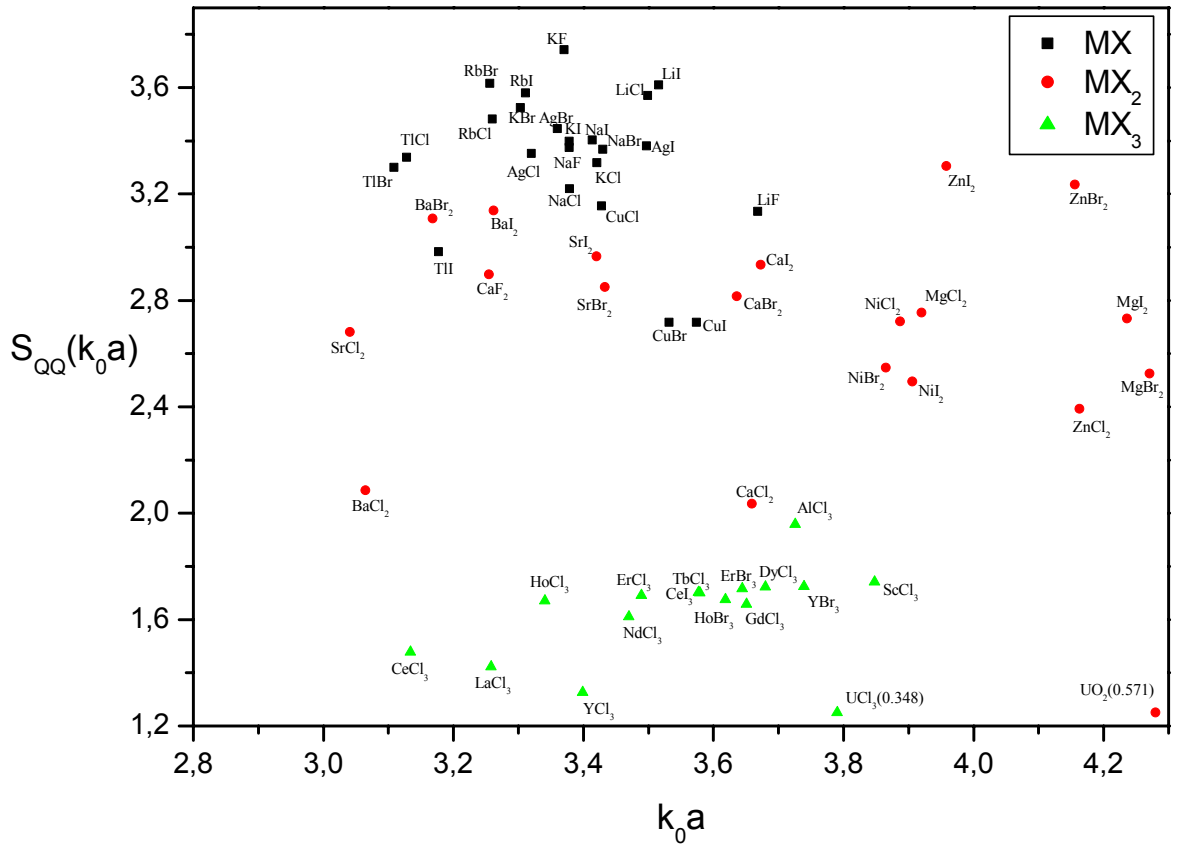
Şekil 3.6 Yoğunluğu sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bilinen sistemler için sıcaklıkla $S_{QQ}(k)$ arasındaki ilişki

Şekil 3.6'ta daha önce bahsettiğimiz gibi süperiyonik ve normal tuzlar bazı sıcaklık aralıklarında çalıştırılmış ve bu sıcaklıklarda elde edilen $S_{QQ}(k_0)$ 'ların sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiştir. Bu malzemelerin seçilmesinde çalışılan sıcaklık aralığında yoğunluk değerlerinin bilinmesi önemli olmuştur. Şekil 3.6 incelendiğinde sıcaklık artıkça $S_{QQ}(k_0)$ değerinde doğrusal bir azalmanın görüldüğüdür. Buradan herhangi bir sıcaklıkta maddenin $S_{QQ}(k_0)$ değeri tahmin edilebileceği görülmektedir. Bu sistemlere bakıldığında yine 1-1 ve 1-3 tuzlarının kendi aralarında gruplaştığı görülmektedir.



Şekil 3.7 Sistemlerin yarıçap oranları ile $S_{QQ}(k_0)$ arasındaki ilişki

Şekil 3.7’de sistemlerin yarıçap oranları ile $S_{QQ}(k_0)$ değerleri arasındaki ilişki görülmektedir. Bu grafikten görüldüğü gibi 1-3 tuzlarda bu oran belli değerler arasında iken (0.3-0.7) 1-2 ve 1-1 tuzları arasında yarıçap oranları daha geniş bir bölgede bulunmaktadır. UO_2 ve UCl_3 sistemlerinin bu grafikte uyumlu olmadığı görülmektedir. Ayrıca tablolardaki datalarda görüldüğü gibi süperiyonik sistemlerde bu oran normal tuzlara göre daha küçük olmaktadır. Ayrıca bu oranlarda σ_+/σ_- oranlarında katyonlar arasında bir gruplanma görülmektedir ($TlBr=0.732$, $TlCl=0.732$, $TlI=0.732$).



Şekil 3.8 Sistemlerin ka ile $S_{QQ}(k_0)$ arasındaki ilişki

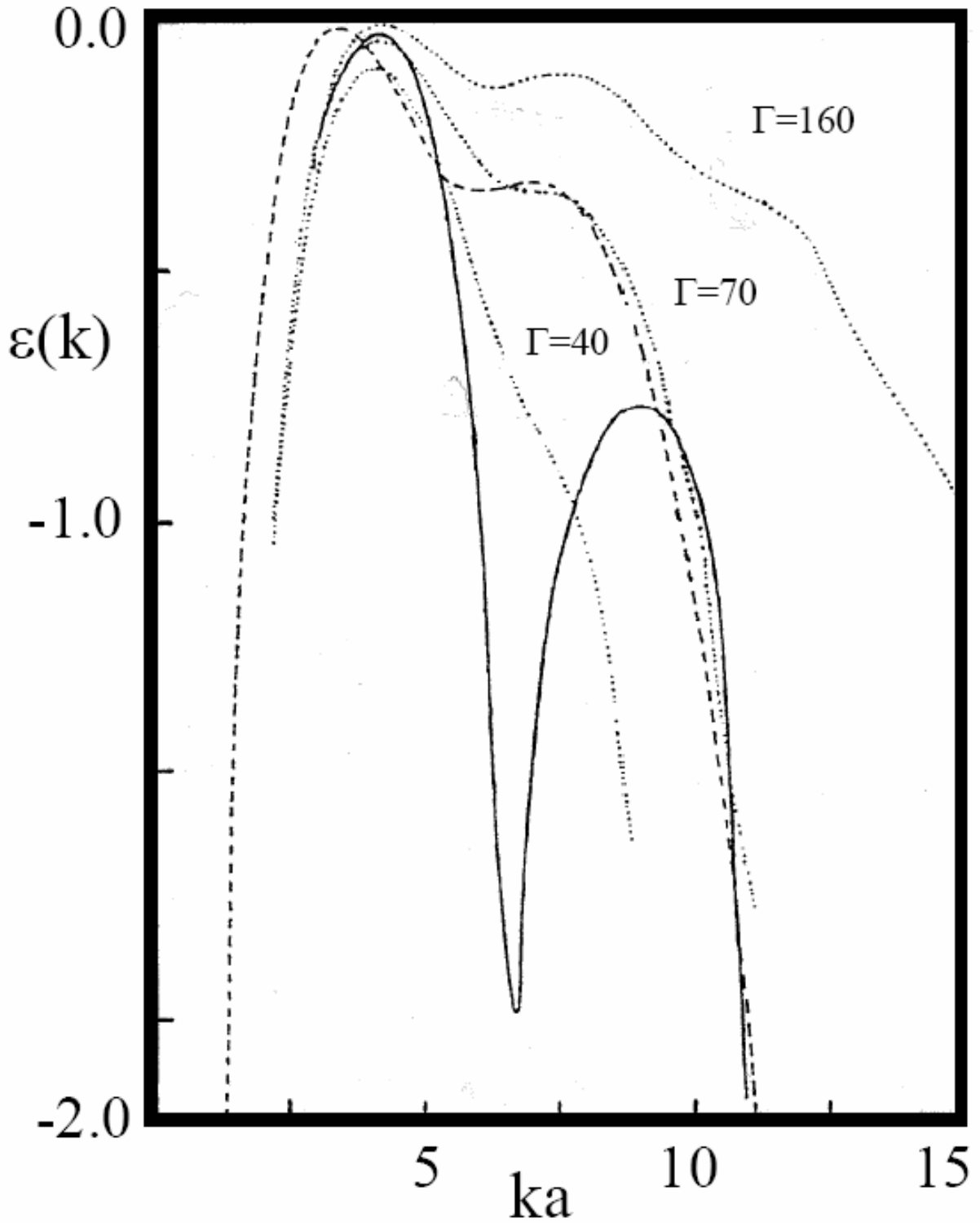
Şekil 3.8’te ka ile $S_{QQ}(k_0)$ arasında ilişki görülmektedir. Burada a değeri denklem (1.126) ile tanımladığımız ortalama iyon yarıçapıdır. Bu şekilde 1-1, 1-2, 1-3 tuzlarının gruplanmalarını görmekteyiz. 1-1 tuzları daha topraklanmış gözükmemektedirler. Ayrıca katyonlar arasında gruplaşma daha belirgin gözükmemektedir. UO_2 ve UCl_3 ’ün değerleri parantez içinde verilmektedir.

3.2 Donma ve Statik Tepki (Dielektrik Fonksiyonu)

3.2.1 Giriş

Dalga sayısına bağlı olan statik dielektrik fonksiyonu $\varepsilon(k)$ 'nin davranışı iyonik sıvıların donma mekanizmaları ile ilişkilidir ve statik yapı faktöründen doğrudan hesaplanabilmektedir (March ve Tosi, 1980; Slattey vd., 1980; Jones ve Ceperley, 1996). Eğer $\varepsilon(k) > 1$ ve $\varepsilon(k) < 0$ ise sıvı yük yoğunluk dalgalanmalarının oluşumuna karşı karardır. $\varepsilon(k)$ 'nin negatif bölgede bir k_0 değerde sıfıra doğru yükselmesi sıvının kararsızlığa yaklaşması anlamına gelir. Ancak $\varepsilon(k)$ hiçbir zaman sıfır olmaz. $\varepsilon(k)$ 'nin negatif bölgede sıfıra yaklaşması sıvıdan katıya donmanın tetiklendiğine işaret eder.

Bu k_0 statik yapı faktöründeki temel pike veya sıvının donduğu katının ters örgü vektörüne karşılık gelir. Şu ana kadar halojenür tuzlardaki erime olaylarının anlaşılmasında $\varepsilon(k)$ üzerinde yapılan çalışmalar sadece AgI, NaCl ve bakır halojenürler ile sınırlı kalmıştır (Aniya vd., 1990; Tasseven vd., 1995). Bilindiği gibi AgI süperiyonik iletkenlerin NaCl ise sıradan katıların temsilcisi olarak ele alınabilir. Yapılan çalışmalar süperiyonik iletkenlerin statik dielektrik fonksiyonlarının sıradan katılarınkine kıyasla sıvı- katı geçişine yakın sıcaklıklarda klasik tek bileşenli plazmanın dielektrik fonksiyonuna çok benzediğini göstermiştir. Bunun sebebi süperiyonik iletkenlerin kovalent doğası ve katı halde iken bile alt yapılardan birinin sıvı gibi davranıp tüm sistemin OCP yapısal özellikleri göstermesidir. Şekil 3.9'dan da açık olarak görüldüğü gibi AgI'nın $\varepsilon(k)$ 'sı tek bileşenli plazmanın, plazma parametresinin donma kritik değeri olan $\Gamma = 160$ daki $\varepsilon(k)$ 'sına çok benzer davranmaktadır.



Şekil 3.9 Dalgasayısına bağlı olarak klasik akışkanların statik dielektrik fonksiyonu değişimi. Noktalı eğriler farklı 3 Γ değerine sahip klasik OCP, çizgili eğri simetrik erimiş tuz ve tam eğri 1148 K sıcaklığındaki erimiş NaCl'yi göstermektedir.

3.2.2 Statik Tepki

Yoğun madde fiziğinin diğer önemli bir fiziksel büyüklüğü sistemin dielektrik tepkisinin doğrudan bir ölçüsünü veren $\varepsilon(\vec{k}, \omega)$ dielektrik fonksiyonudur. Yük yoğunluğunun Fourier bileşeni $\rho_e(\vec{k}, \omega)$ olduğu bir dış kaynaktan dolayı, göz önüne alınan sistemde bir indüklenmiş yük $\rho_i(\vec{k}, \omega)$ meydana gelir. Toplam yük yoğunluğu

$$\rho_t(\vec{k}, \omega) = \rho_e(\vec{k}, \omega) + \rho_i(\vec{k}, \omega) \quad (3.1)$$

olmaktadır. Dielektrik fonksiyonu $\varepsilon(\vec{k}, \omega)$, elektrik yerdeğiştirme $D(\vec{k}, \omega)$ ve elektrik alan $E(\vec{k}, \omega)$ büyüklüklerine bağlı olarak

$$\varepsilon(\vec{k}, \omega) = \frac{\vec{k} \cdot D(\vec{k}, \omega)}{\vec{k} \cdot E(\vec{k}, \omega)} \quad (3.2)$$

şeklinde yazılabilir. Maxwell denklemlerinden

$$\vec{\nabla} \cdot D(\vec{k}, \omega) = -4\pi e \rho_e(\vec{k}, \omega) \quad (3.3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot E(\vec{k}, \omega) = -4\pi e \rho_t(\vec{k}, \omega) \quad (3.4)$$

olduğunu bilerek sonuçta

$$\rho_e(\vec{k}, \omega) = \varepsilon(\vec{k}, \omega) \rho_t(\vec{k}, \omega) \quad (3.5)$$

elde edilir.

Bir sistem üzerine olan $\vec{I}$ etkisi ile bunun sonucu $\vec{A}$ arasındaki ilişkiyi oluşturan büyüklük $\vec{R}$ tepki fonksiyonudur ve arasındaki ilişki;

$$\vec{A} = \vec{R} \times \vec{I} \quad (3.6)$$

ile verilir. Eğer sistem üzerine sadece $I = \rho_e$ yükü etki eder ve bunun sonucunda $A = \rho_t$ toplam yük dağılımı ise tepki fonksiyonu ile dielektrik fonksiyonu $R = \frac{1}{\varepsilon}$ olarak ilişkilendirilir. Sistem üzerine etkinin sadece dış yükten dolayı değil toplam yük dağılımından olduğunu düşünürsek $I = \rho_t$ ve bunun sonucu dış yükün indüklenmesi ise $A = \rho_e$ bu durumda $R = \varepsilon$ olur.

3.2.3 İyonik Sistemin Statik Dielektrik Fonksiyonu

Dielektrik fonksiyonunun yoğun madde fiziğindeki önemi sistemin dielektrik tepkisi, iyonların dağılım veya simetrisi ve ilgilenilen sistemin erime ve donma mekanizması hakkında bilgi vermesinden kaynaklanmaktadır.

Dış yük potansiyeli

$$V(\vec{k}, \omega) = \frac{4\pi e^2}{k^2} \rho_e(\vec{k}, \omega) \quad (3.7)$$

ve indüklenmiş yük

$$\rho_i(\vec{k}, \omega) = R(\vec{k}, \omega) V(\vec{k}, \omega) \quad (3.8)$$

şeklinde yazılabilir. Bu durumda statik dielektrik fonksiyonu statik tepki fonksiyonuna bağlı olarak yazılabilir (March ve Tosi, 1984):

$$\frac{1}{\epsilon(\vec{k})} = 1 + \frac{4\pi e^2}{k^2} R(\vec{k}) \quad (3.9)$$

dalgalanma-dağılım teoreminden faydalanarak bir iyonik sistem için

$$R(\vec{k}, 0) = -\frac{\rho}{k_B T} S(\vec{k}) \quad (3.10)$$

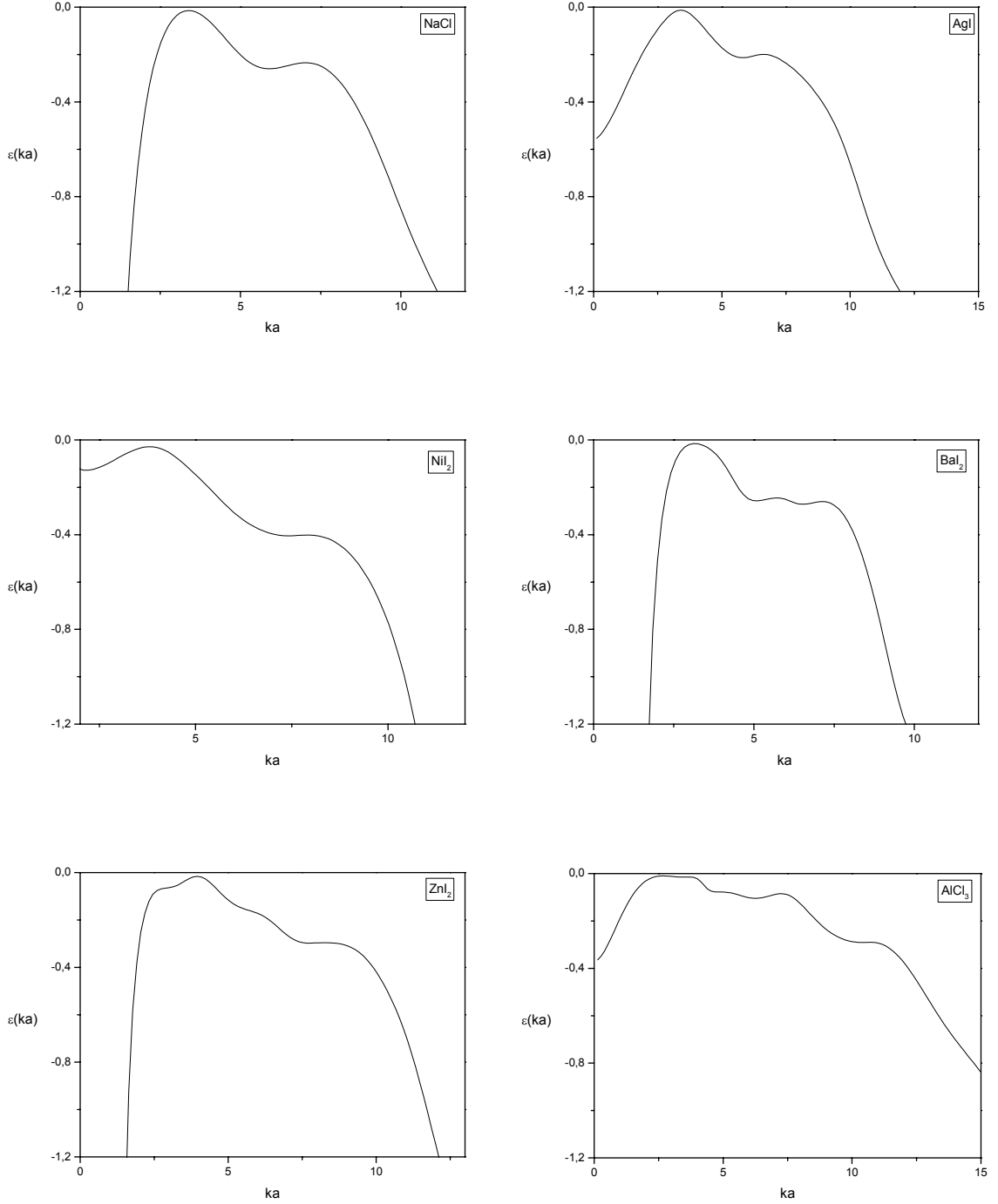
yazılabilir. Buradan;

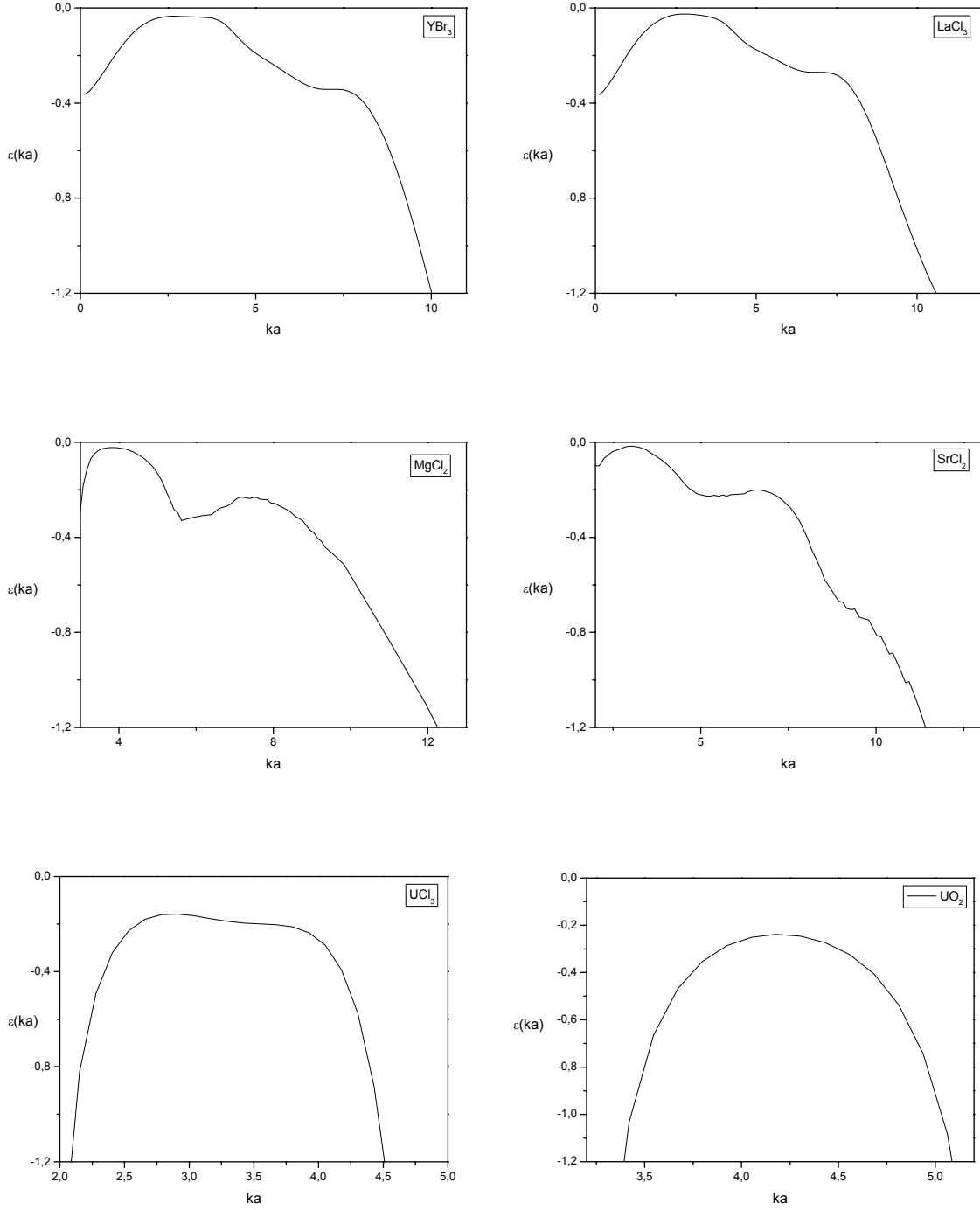
$$\frac{1}{\epsilon(\vec{k})} = 1 - \frac{4\pi \rho e^2}{k_B T k^2} S_{QQ}(\vec{k}) \quad (3.11)$$

elde edilir. Burada $S_{QQ}(\vec{k})$ Bhatia-Thornton yük-yük yapı faktörüdür.

Daha önce bahsettiğimiz gibi yapı faktörleri arasında ilk göze çarpan özellik normal tuzlarda $S_{++}(k) \cong S_{--}(k)$ olduğundan yoğunluk dalgalanma ve yük dalgalanmaları arasındaki korelasyonu ifade eden $S_{NQ}(k) \cong 0$ olmaktadır. Süperiyonik malzemelerde ise belirgin bir pik görülmektedir. İki sistemde de yük-yük yapı faktörü aynı k değerinde keskin ve yüksek bir pik göstermektedir. Bu da iki sistemde de Coulombik etkileşmelerin etkili olduğunu ifade etmektedir. Genelde normal tuzlarda Coulombik etkileşmeler daha güçlü olduğundan yük-yük yapı faktörünün daha keskin ve yüksek çıkması beklenmelidir. Bir önceki bölümde olduğu

gibi burada da seçilen bazı sistemler için statik dielektrik eğrileri verilmektedir. Yine burada UO_2 ve UCl_3 'ün yanında deneysel sistemleri temsil etmesi için MgCl_2 ve SrCl_2 ilave edilmiştir. Şekil 3.10'da statik dielektrik eğrilerine bakıldığında normal tuz olan NaCl 'nin dielektrik eğrisi daha dar görülmektedir. AgI 'nin eğrisinin ise daha geniş ve daha önce belirttiğimiz tek bileşenli plazmanın eğrisine daha fazla benzediğini görmekteyiz.





Şekil 3.10 Seçilen bazı sistemlerin bulunan statik dielektrik eğrileri

3.2.4 Sonuçlar ve Tartışma

Bu bölümün ikinci kısmında (3.11) denkleminde $S_{QQ}(k)$ 'lerden elde edilen statik dielektrik fonksiyonu $\varepsilon(k)$ üzerinde durulacaktır. $\varepsilon(k)$ 'nin donma mekanizması ile ilişkili olduğu iyi bilinir: bir akışkanın kristalleşmesi statik dielektrik fonksiyonunun negatif bölgede

k -eksenine en yakın olduğu bir k_0 değerinde gerçekleşir ve bu aynı zamanda $S_{QQ}(k)$ 'da bu k_0 değerinde temel pike sahiptir. k_0 , soğutulan bir akışkanın donduğu kristal örgünün ters örgü vektörüne karşılık gelir. Sonuçlar tablo halinde Çizelge 3.3'de verilmiştir. Ayrıca sistemlerin donma esnasında donma mekanizmalarına göre nasıl sınıflanacakları ve $\varepsilon(k_0)$ ile k_0 ilişkisini görebilmek için datalar Şekil 3.11'de sunulmuştur. Şekil 3.11 grafiğinde ilk göze çarpan sonuç, erime sıcaklığına yakın sıvı fazdaki kararsızlığın iki değerli ve üç değerli halojenürlere kıyasla tek değerli halojenürlerde çok daha tercih edilebilir bir olay olduğudur. Bu gözlemin doğal sebebi grafikten de görüleceği gibi 1:1'lerin $\varepsilon(k_0)$ 'larının çoğunlukla ka eksenine daha yakın olmalarından kaynaklanır.

Statik dielektrik fonksiyonu sıfıra en yakın olduğu k_0a yaklaşık olarak $2.5 \sim 4.5(k_0 \cong 1.6 \sim 2.2)$ arasında değer alır. Bu aralık soldan sağa doğru 1:3, 1:1 ve 1:2 tuzları tarafından işgal edilmiştir. Ancak 1:2 sistemlerinin bazıları 1:1 ler tarafından işgal edilen k_0a 'nın ortak bölgesine dağılmıştır. İki değerli halojenürlerden bazılarının bu farklı davranışı bu kısımda daha sonra açıklanacaktır. Şekil 3.11'de katı çizgi ile gösterilen eğri $\varepsilon(k_0)$ datalarına fit edilen altıncı dereceden bir polinomu temsil etmektedir $(389.27281+714.61693* X-543.661227* X^2+219.323639* X^3-49.47421* X^4+5.916042* X^5-0.292963* X^6)$. Bu fonksiyonun davranışı, daha önce Şekil 3.10'da bazı sistemler için verilen $\varepsilon(k)$ ile karşılaştırılınca $\varepsilon(k_0)$ 'ların $\varepsilon(k)$ gibi davranan bir fonksiyonla belirlenen bir eğri etrafında dağıldıkları sonucuna ulaşılır. Şimdi, bu dağılımın, çalışılan sistemlerin donma mekanizmaları ile ilgisini açıklamaya çalışalım.

Pettifor (1986) tarafından metal atomları için önerilen kimyasal aktivite parametresi χ_M kimyasal bağın yapısı ile ilgili bir ilişki sunar. Buna göre χ_M 'nin artması bağın kovalentlik derecesinin iyoniklik derecesine göre artması anlamına gelmektedir. Bu, $\varepsilon(k_0)$ 'ların davranışına açıkça yansımaktadır. Şekil 3.11'de de görüldüğü gibi yüksek kimyasal aktivite parametresine sahip sistemler diğerlerine göre, $\varepsilon(k_0)$ 'ın sıfıra daha yakın olan bölgelerinde yer alma eğilimi göstermektedir. Tek değerli halojenürleri göz önüne alırsak gümüş, bakır ve talyum halojenürler diğer 1:1'lere kıyasla daha kovalent karaktere sahiptir ve güçlü bir erime (premelting) olayı gösterirler. Erime sıcaklığından önce, süperiyonik (veya hızlı iyon) fazında sistemi oluşturan alt yapılardan biri (genellikle artı iyonların oluşturduğu) erimiş gibi davranır ve bu nedenle bu sistemler erimeden önce (katı faz) ve eridikten sonra (sıvı faz) yapısal benzerlikler gösterir. Bu çalışmada bulunan sonuçlar gösteriyor ki böyle hızlı iyon fazına

sahip sistemler genel olarak $\varepsilon(k_0)$ 'nın sıfıra en yakın olan bölgesini işgal etmiştir. Bunun anlamı süperiyonik faza sahip sistemlerde görülen erken erime olayı gibi erken donma (pre-freezing) olayı da gözlemek mümkündür. Bu tezde erken donma olayını şu şekilde açıklanmaktadır: kararlı bir durumda bulunan sıvı faz donma noktasından önce kararsız duruma gelmekte ve donma tetiklenmektedir. $\varepsilon(k)$ 'nin sıfır değerine yakınlık derecesi donmanın tetiklenmesinin ne kadar güçlü olduğunun bir ölçüsüdür. Böylece sonuçlar göstermektedir ki süperiyonik faza sahip sistemlerde (örneğin gümüş, bakır ve talyum halojenürlerde) sıradan sistemlere kıyasla (alkali halojenürler) aynı termodinamik şartta olmalarına karşın $(T/T_M \cong 1.05)$ $\varepsilon(k_0)$ 'larının sıfıra daha yakın olması daha güçlü bir pre-freezing olayının gerçekleştiği yani katı fazda olduğu gibi daha kararsız bir sıvı faz mevcuttur. Şekil 3.11'den görüldüğü gibi Lityum halojenürler tipik iyonik bileşikler olmasına karşın $\varepsilon(k)$ 'nin tepe bölgesi civarında yer almaktadır. Bu zıtlığın sebebi bize göre, Lityum halojenürlerin diğer alkali halojenürlere kıyasla, daha düşük erime sıcaklığı, yüksek kimyasal aktivite parametresi ve küçük katyon boyutudur. Bunlar da doğal olarak $\varepsilon(k_0)$ 'nin davranışında yansıtılmaktadır. Ayrıca, sıvı fazda LiCl ile CuCl arasında yapısal benzerlikler gözlemlendiği bilinmektedir (McGreevy ve Pusztai, 1990; Tosi vd., 1993).

Birinci keskin saçılma piki (FSDP) birçok MX_2 sisteminin karakteristik özelliği olarak bilinir. FSDP, gerçek uzayda orta mesafeli düzen hakkında bilgi verir ve yaklaşık olarak saçılma vektörü k 'nin $k_{FSDP} \cong 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ civarında ($r \cong 2\pi/k$) meydana gelir. Birçok çalışma FSDP 'in yönsel bağlanmanın veya yüksek kovalent karakterin kanıtı olduğunu önermiştir (Salmon, 1992). Nötron saçılma deneyinden elde edilen yapısal verilere ulaşabildiğimiz $ZnCl_2$, NiI_2 , $NiBr_2$, $MgCl_2$, $NiCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ ve $BaCl_2$ FSDP'leri en belirgin olandan en az belirgin olana doğru sıralanmıştır. Eğer I, Br, Cl halojenürlü bileşiklerden birisi ilk keskin pike sahipse diğer iki halojenüründe pike sahip olduğunu söylemek oldukça doğru bir analizdir. Bu pik en belirgin olarak iyodürlü, sonra bromürlü ve sonra da klorürlü bileşikte yer alır. Bu özellik nikel halojenürlerin yapı faktörlerinde belirgin bir şekilde görülmektedir (Newport vd., 1985; Wood, 1988a, 1988b; Salmon, 1992). Düşük kimyasal aktivite parametresi değerinde genellikle FSDP küçüktür veya yoktur. Buna göre FSDP'nin belirginliğinin azalması zayıf kovalentlik demektir ve bu özellikteki sistemler Şekil 3.11 grafiğinde düşük aktivite parametrelili monovalentlerin toplandığı orta bölgeye doğru göçetme eğilimi göstermektedir. Oysa MX ve MX_3 'leri göz önüne alırsak χ_M arttıkça (ya da kuvvetli kovalentlik) $\varepsilon(k_0)$ sıfıra daha yakın değer alır. MX_2 'lerin bu davranışı sanki MX ve

MX_3 'lerinki ile zıt gibidir ancak $\varepsilon(k_0)$ orta bölgelerine doğru (ki burası sıfıra en yakındır) hareket etme eğilimi gösteren sistemlerin süperiyonik iki değerli halojenürler (örneğin $SrCl_2$, CaF_2 , $BaCl_2$, $SrBr_2$) olduğuna dikkat edilirse bunun MX 'lerdeki gibi bir erken donma olayı olduğu görülür. Yani süperiyonik MX_2 'lerin $\varepsilon(k_0)$ 'ın sıfıra yakın olduğu bölgeye hareket etmesi donmanın tetiklenmesini işaret eder. Süperiyonik faza donma teorisine göre, süperiyonik sistemde donma mobilitesi düşük olan iyonların düzenli bir yapı oluşturması ile gerçekleşir (March ve Tosi, 1981). Mobilitesi düşük olan iyon MX 'ler için anyon ve MX_2 'ler için ise katyonlardır. Oysa, anyon ve katyonun hemen hemen eşit mobilitelere sahip olduğu sistemlerde (örneğin alkali halojenürler) her iki iyonda eşit ölçüde donmaya katkıda bulunur ve sıvı faz süperiyonik sistemlerin sıvı fazına kıyasla daha kararlıdır. YCl_3 , $DyCl_3$, $HoCl_3$ ve $ErCl_3$ sistemleri benzer sıvı yapıya ve erime mekanizmasına sahiptir. Bu 1:3 grubu içindeki YCl_3 'ün $AlCl_3$ ile aynı kristal yapıya sahip olmasına rağmen farklı erime mekanizmaları nedeniyle $AlCl_3$, daha güçlü kovalentliğin olduğu bir kimyasal skalada yer alır. $AlCl_3$ 'ü yukarıda bahsedilen diğer MX_3 'lerden ayıran bu erimedeki özellik statik dielektrik fonksiyonunun donmadaki kritik değerinin Şekil 3.11'deki konumuna açıkça etkilemektedir. Yüksek kimyasal aktivite parametresine sahip olan $AlCl_3$ 'ün diğerlerine kıyasla, ka -eksenine daha yakın bir değer alması, bu sistem sıvı-katı faz geçişi için donmanın daha kolay tetiklendiği anlamına gelir. Bir önceki bölümde çalıştığımız UO_2 ve UCl_3 sistemleri ka - ekseninden uzak çıkması ise donmanın daha zor tetiklendiği olarak yorumlayabiliriz. Bunun nedenleri bir önceki alt bölümde tartışılmıştı.

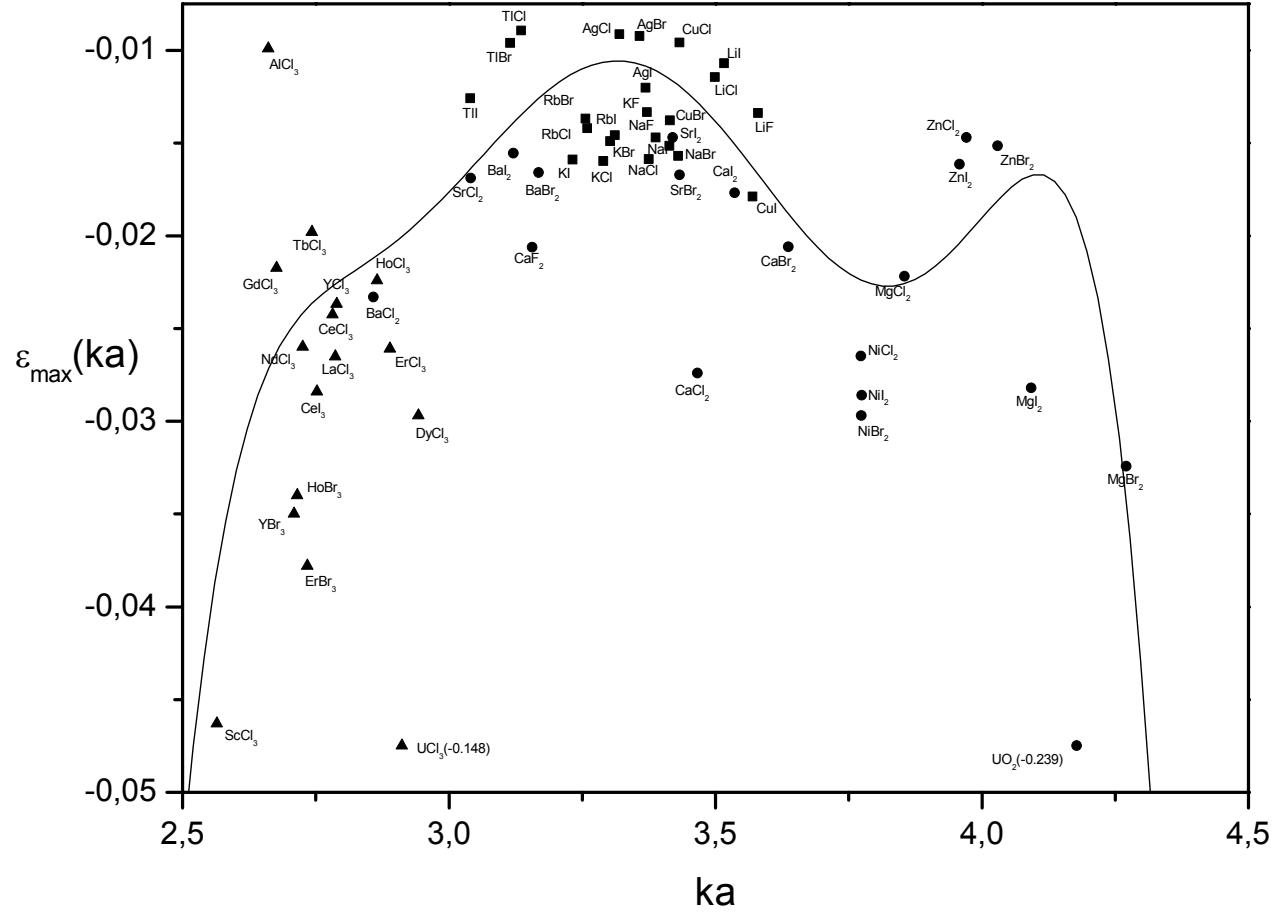
Bu bölümde ayrıca Çizelge 3.3'de verilen plazma parametresinden bahsedeceğiz. Tek bileşenli plazmada yük ve yoğunluk dalgalanmaları plazma parametresinin bir fonksiyonu olarak hesaplanabilir. March ve Tosi'nin (1981) alkali halojenürler çalışmasından yola çıkarak, tek bileşenli plazmaya benzeştirme ile, bu çalışmada halojenür tuzların plazma parametreleri hesapların yapıldığı sıcaklık ve yoğunlukta (1.126) ve (1.127) numaralı denklemlerden hesaplanmıştır. Alkali halojenürler için Γ 'nın erime noktasındaki sabit bir değer aldığı $\Gamma \cong 70$ görülmektedir. Bu değer March ve Tosi'nin tahmini ile uyum içindedir. Tek değerli tuzların süperiyonik faza sahip olanlarına gelince plazma parametresini kritik değeri yaklaşık olarak $\Gamma \cong 100 - 130$ arasındadır. Daha önce bir çalışmada bakır halojenürlerin yaklaşık olarak $\Gamma \cong 100$ civarında statik dielektrik fonksiyonunun, $\Gamma \cong 90$ 'daki OCP'ninkini anımsattığı belirtilmişti (Tasseven vd., 1995). Burada süperiyonik tuzların plazma parametresinin kritik değerinin alkali halojenürlerinkinin yaklaşık iki katı olması ve OCP'nin kritik Γ değerine çok yakın olmasının sebebi; alkali halojenürlerde hem

anyon hem de katyonlar iletkenliğe eşit katkıda bulunurken süperiyonik iletkenlerde iyonlardan biri (genellikle küçük olan) iletkenliğe çok büyük katkıda bulunur, bu da süperiyonik iletkenlerin daha az mobiliteye sahip olan iyonların oluşturduğu düzgün (uniform) örgü içersinde çok daha mobil olan zıt iyonların rahat hareketliliklerinden dolayı tek bileşenli plazma davranışı göstermesi anlamına gelir. 1:2 ve 1:3 tuzları içinde benzer yorumlar yapılabilir ancak anyon ve katyonların valansları arasındaki fark arttıkça Γ 'nın donmadaki kritik değeri de artmaktadır.

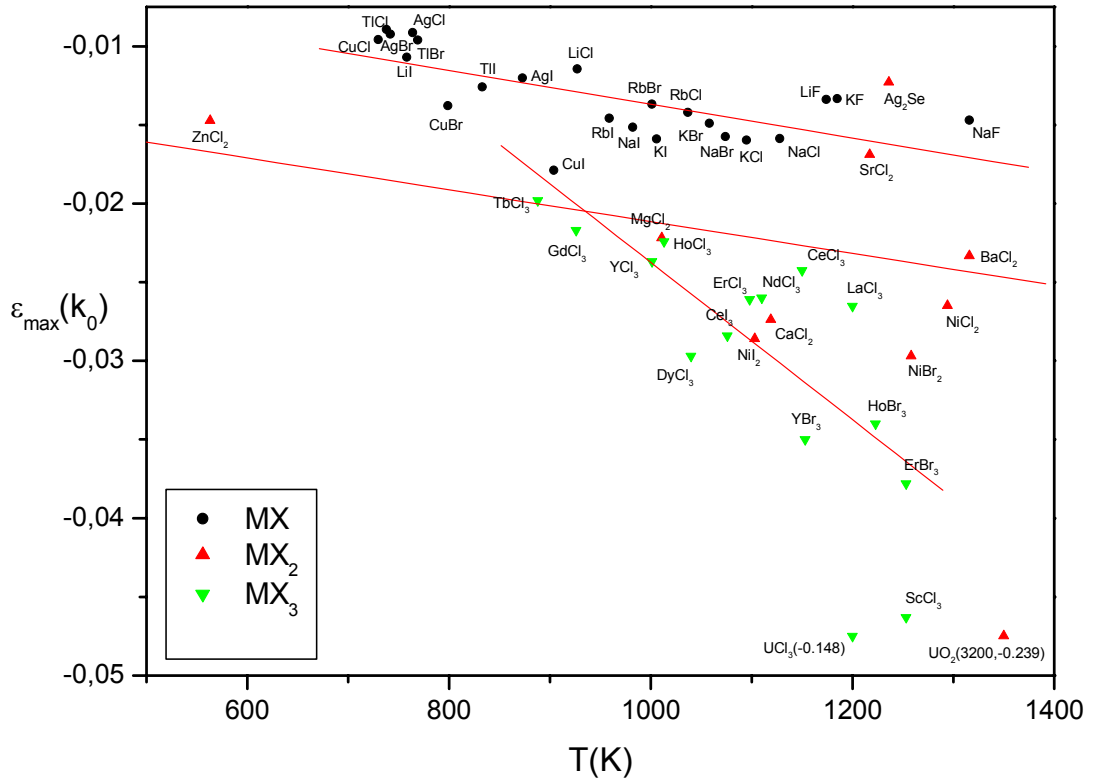
Son olarak, Fasolino ve arkadaşlarının (1978) NaCl için “süpersoğuma” tahminini göz önüne alacağız. Bu tahmini, Schneider ve arkadaşlarının (1970) monoatomik basit sıvılar için geliştirdiği sava benzer olarak NaCl için

$$\frac{T - T_M}{T_M} \sim \frac{1}{S_{QQ}(k_0, T_M)} \quad (3.12)$$

şeklinde ifade etmiş ve $\frac{T - T_M}{T_M} \sim 0.32$ olduğunu öne sürmüşlerdir. Eğer bu “süpersoğuma” ki biz buna benzer olarak “erken donma” demiştik, savına burada çalışılan tüm tuzlara uygularsak MX , MX_2 ve MX_3 için sırasıyla $\frac{T - T_M}{T_M} \sim 0.31, 0.36, 0.63$ sonuçlarına ulaşılır.

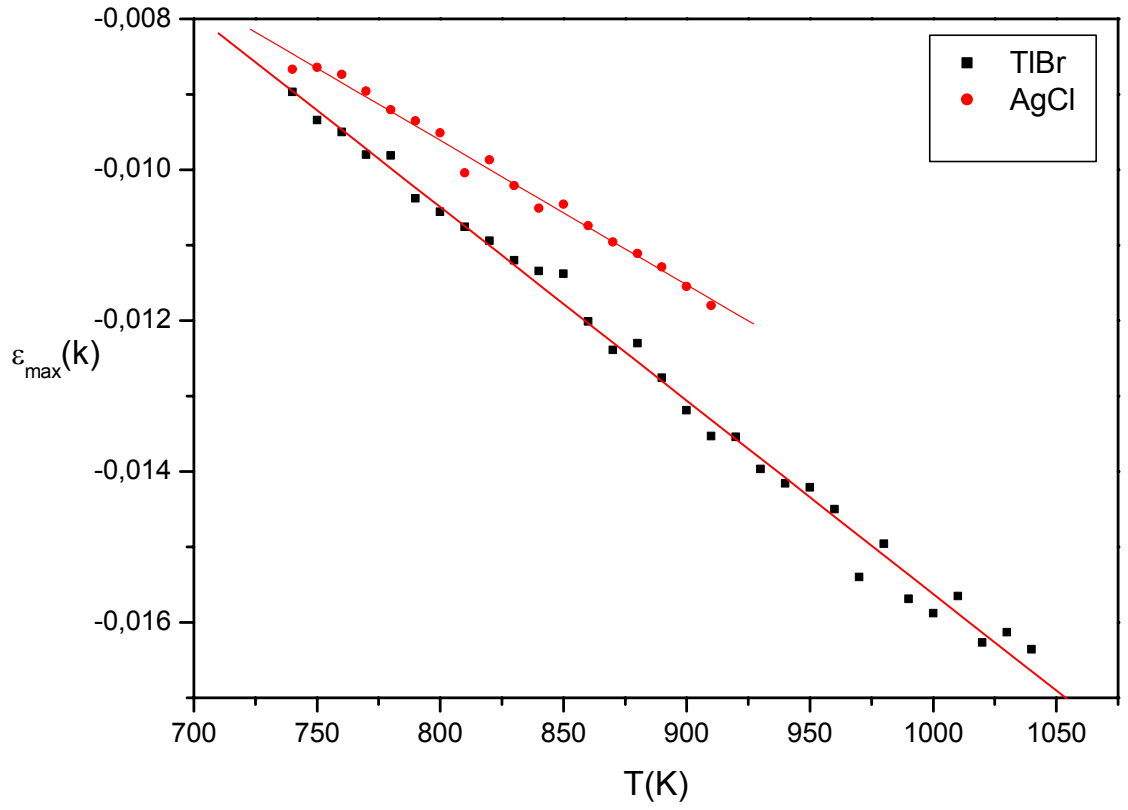


Şekil 3.11 Halojenür tuzların statik dielektrikfonksiyonunun k -eksenine en yakın değerlerinin ka 'ya göre dağılımı



Şekil 3.12 Dielektrik fonksiyonunun negatif bölgedeki sıfıra en yakın değerinin çalışma sıcaklığına göre dağılımı

Şekil 3.12’de çalışılan sıcaklık ile bulunan dielektrik sabiti arasındaki ilişki görülmektedir. Dielektrik sabiti $S_{QQ}(k_0)$ yapı faktöründen hesaplanmasına rağmen grafikte $S_{QQ}(k_0)$ grafiğinde görüldüğü gibi bir ayırım göze çarpmamaktadır. 1-1 tuzlarında kısmen bir gruplanma gözükmesine rağmen genelde bütün sistemler bir arada görülmektedir. 1-1 tuzları içinde süperiyonik sistemlerde daha sıfıra yakın değerler almaktadır. Sıfıra yakın olması sistemin donma mekanizmasındaki kararsızlığının bir ölçüsü olduğunu bildiğimizden bu bilgilerimizle uyum içersinde olmaktadır. Grafikten görüldüğü gibi çalışılan sıcaklık arttıkça dielektrik sabitinin değeri düşmektedir ve grafiğin sağ üst köşesine doğru sistemlerin toplandığı görülmektedir. Bu noktalar arasında lineer fit yapıldığı zaman 1-1 tuzları bu eğriyle uyumlu olarak değişirken 1-2 ve 1-3 tuzları eğrilerine uymadığı ya da çok kaba bir şekilde uyduğu görülmektedir.



Şekil 3.13 Yoğunluğu sıcaklığın fonksiyonu olarak bilinen iki sistem için sıcaklık değişimleri ile statik dielektrik fonksiyonlarının sıfıra en yakın değerleri arasındaki ilişki

Şekil 3.13'te seçilen iki sistem için sıcaklık değişimi ile statik dielektrik katsayısı arasındaki ilişki görülmektedir. Burada da Şekil 3.6'da yapı faktöründeki gibi lineer bir değişim görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Allen, M.P. ve Tildesley, D.J., (1993), Computer Simulation of Liquids, Oxford Science Publications, Oxford
- Aniya, M., Okazaki, H. ve Kobayashi, M., (1990), "Static Dielectric Function of Superionic Conductor α -AgI", Phys. Rev. Lett., **65**:1474-1477
- Ashcroft, N.W. ve Langreth, D.C., (1967), "Structure of Binary Liquid Mixtures. II. Resistivity of Alloys and The Ion-Ion Interactions" Phys. Rev., **159-3**:500-510
- Barker, J.A. ve Handerson, D., (1976), "What is 'Liquid'? Understanding The States of Matter", Rev. Modern Phys., **48**:587-671
- Barrat, J.L. ve Hansen, J.P., (2003), Basic Concepts for Simple and Complex Liquids, Cambridge Univ. Pres, Cambridge
- Bhatia, A.B. ve Thornton, D.E., (1970), "Structural Aspects of The Electrical Resistivity of Binary Alloys", Phys. Rev. B, **2-8**:3004-3012
- Born, M. ve Green, H.S., (1946), "A General Kinetic Theory of Liquids.I. The Molecular Distribution Functions", Proc. Roy. Soc., **A188**:10-18
- Born, M. ve Huang, K., (1962), Dynamical Theory of Crystal Lattice, Oxford Univ. Pres., Oxford
- Boyce, J.B. ve Huberman, B.A., (1979), "Superionic Conductors: Transition, Structures, Dynamics", Phys. Reports, **51**:189-265
- Broughton, J.Q., Gilmer, G.H. ve Weeks, J.D., (1982), "Molecular-Dynamics Study of Melting in Two Dimensions. Inverse-Twelfth-Power Interaction", Phys. Rev. B, **25-7**:4651-4669
- Croxton, C.A., (1974), Liquid State Physics, Cambridge Univ. Pres., Cambridge
- Debye P., (1915), "Zerstreuung von Roentgenstrahlen", Ann.d. Physik, **46**:809-823
- Evans, R., (1979), "The Nature of The Liquid-Vapour Interface and Other Topics in The Statistical Mechanics of Non-uniform, Classical Fluids", Adv. Phys., **28**, No:2:143-200
- Evans, R., (1989), "Microscopic Theories of Simple Fluids and Their Interfaces", (eds. J. Charvolin, J.F. Joanny and J. Zinn-Justin), Elsevier Science
- Evans, R., (1991), "Fundamentals of Inhomogeneous Fluids", (ed. D. Handerson, Chapter 5), Dekker
- Faber, T.Z. ve Ziman, J.M., (1965), "A Theory of The Electrical Properties of Liquid Metals. III. The Resistivity of Binary Alloys", Phil. Mag., **11**:153-73
- Fasolino, A., Parrinello, M. ve Tosi, M.P., (1978), "Static Dielectric Behavior of Charged Fluids Near Freezing", Phys.Lett., **66A**:119-121
- Frenkel, D. ve Smit, B., (2002), Understanding Molecular Simulations, Academic Pres, California
- Fumi, F.G. ve Tosi, M.P., (1964), "Ionic Sizes and Born Repulsive Parameters in The NaCl-Type Alkali Halides-I", J. Phys. Chem.: Solid State, **25**:31-43

- Gillan, M.J., (1979), *Mol. Phys.*, **39**:839
- Guiner, A., (1964), *Theory and Techniques for X-Ray Crystallography*, Dunod, Paris
- Hansen, J.P. ve McDonald, I.R., (1986), *Theory of Simple Liquids*, 2nd Edition, Academic Pres., London
- Hansen, J.P. ve Verlet, L., (1969), "Phase Transitions of Lennard-Jones Systems", *Phys. Rev.*, **184-1**:151-161
- Hohenberg, P. ve Kohn, W., (1964), "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.*, **136-3B**:864-870
- Jones, M.D. ve Ceperley, D.M., (1996), "Crystallization of The One-Component Plasma at Finite Temperature", *Phys. Rev.Lett.*, **76-24**:4572-4575
- Kirkwood, J.G., (1935), "Statistical Mechanics of Fluid Mixtures", *J. Chem. Phys.*, **3**:300-313
- Kirkwood, J.G., ve Buff, F.P., (1951), "The Statistical Mechanical Theory of Solutions. I", *J. Chem. Phys.*, **19**:774-777
- Kittel, C., (1986), *Introduction to Solid State Physics*, Sixth Edition, John Wiley&Sons, New York
- Klug, H.P. ve Alexander, L.E., (1954), *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley&Sons, Inc., New York
- Kohn, W. ve Sham, L.J., (1965), "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.*, **140-4A**:1133-1138
- Lebowitz, J.L ve Percus, J.K., (1963), "Statistical Thermodynamics of Nonuniform Fluids", *J. Math. Phys.*, **4**:116-123
- Lindeman, F.A., (1910), "Über die Berechnung Molecularer Eigenfrequenzen", *Phys. Z.*, **11**:609-612
- Löwen, H., (1996), "Dynamical Criterion for Two-Dimensional Freezing", *Phys. Rev. E*, **53-1**:R29-R32
- Löwen, H., Palberg, T. ve Simon, R., (1993), "Dynamical Criterion for Freezing of Colloidal Liquids", *Phys. Rev. Lett.*, **70-10**:1557-1560
- March, N.H. ve Tosi, M.P. (1981), "Theory of Freezing of Alkali Halides and Binary Alloys", *Phys. Chem.Liq.*, **11**:79-88
- March, N.H. ve Tosi, M.P., (1984), *Coulomb Liquids*, Academic Pres., London
- March, N.H., (1968), *Liquid Metals*, Pergamon Pres. Inc., New York
- March, N.M. ve Tosi, M.P., (1980), "Charge-Charge Liquid Structure Factor and The Freezing of Alkali Halides", *Phys. Chem. Liq.*, **10**:185-188
- March, N.M. ve Tosi, M.P., (1984), *Coulomb Liquids*, Academic Pres., London
- Mayer, J.E., (1933), "The Lattice Energies of The Silver and Thallium Halides", *J. Chem. Phys.*, **1**:327-334
- McGreevy, R.L. ve Pusztai, L., (1990), "The Structure of Molten Salts", *Prog. R. Soc.*

London A, **430**:241-261

Morita, T. ve Hiroike, K., (1961), "A New Approach to The Theory of Classical Fluids. III", Prog. Theoretical Phys., **25**:537-578

Newport, R.J., Howe, R.A. ve Wood, N.D., (1985), "The Structure of Molten Nickel Chloride", J. Phys. C: Solid State Phys., **18**:5249-5257

Okamoto, Y., Kobayashi, F. ve Ogawa, T., (1998), "Structure and Dynamic of Molten Uranium Trichloride", Journal of Alloys and Comp., **271-273**:355-358

Öztek, H.Ö., (2005), Sıvı Alkali Metallerin Tek Parçacık Dinamiği, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü

Parinello, M., Rahman, A. ve Vashishta, P., (1983), "Structural Transitions in Superionic Conductors", Phys. Rev. Lett., **50**:1073-1076

Pesché, R., Kollmann, M. ve Nägele, G., (2001), "Brownian Dynamics Study of Dynamics Scaling and Related Freezing Criteria in Quasi-Two-Dimensional Dispersions", J.Chem. Phys., **114**:8701-8707

Pesché, R., Kollmann, M. ve Nägele, G., (2001), "Dynamic Scaling and Freezing Criteria in Quasi-Two-Dimensional Dispersions", Phys. Rev. E, **64**, 052401:1-4

Pettifor, D.G., (1986), "The Structures of Binary Compounds: I. Phenomenological Structure Maps", J. Phys. C: Solid State Phys., **19**:285-313

Ramakrishnan, T.V. ve Yussouff, M., (1979), "First Principles Order-Parameter Theory of Freezing", Phys. Rev. B, **19**:2775-2794

Rice, S. ve Gray, P., (1965), The Statistical Mechanics of Simple Liquids, Interscience, New York

Rosenfeld, Y. ve Ashcroft, N.W., (1979), "Theory of Simple Classical Fluids: Universality in The Short-Range Structure", Phys. Rev. A, **20-3**:1208-1235

Rosenfeld, Y., (1986), "Comments on The Variational Modified-Hypernetted-Chain Theory for Simple Fluids", J. of Stat. Phys., **42**:437-457

Saam, W.F. ve Ebner, C., (1977), "Density-Functional Theory of Classical Systems", Phys. Rev. A, **15**:2566-2568

Salmon, P.S., (1992), "The Structure of Molten and Glassy 2:1 Binary Systems: An Approach Using Bhatia-Thornton Formalism", Prog. R. Soc. London, **A437**:591-606

Schneider, T., Brout, R., Thomas, H. ve Feder, J., (1970), "Dynamics of The Liquid-Solid Transition", Phys. Rev. Lett., **25**:1423-1426

Sears, V.F., (1992), "Neutron Scattering Lengths and Cross Section", Neutron News **3:3**:26-38

Shimoji, M., (1977), Liquid Metals, Academic Pres., London

Slattery, W.L., Doolen, G.D. ve DeWitt, H.E., (1980), "Improved Equation of State for The Classical One-Component Plasma", Phys. Rev. A, **21-6**:2087-2095

Stafford, A.J. ve Silbert, M., (1987), "HNC Calculations of The Partial Structure Factors of Molten AgI", Z. Phys. B, **67**:31-33

Tasseven, Ç., Silbert, M. ve Trullas, J., (1995), "The Static Dielectric Function of The Molten Copper Halides", J. Phys.: Cond. Matter, **7**:8877-8881

Tosi, M.P., (1964), Solid State Physics, **16**, Academic Pres., New York

Tosi, M.P., Price, D.L. ve Saboungi, M.L., (1993), "Ordering in Metal Halide Melts", Annu. Rev. Phys. Chem., **44**:173-211

Vashishta, P. ve Rahman, A., (1978), "Ionic Motion in α -AgI", Phys. Rev. Lett., **40-20**:1337-1340

Wagner, C.N.J., (1972), Liquid Metals Physics and Chemistry, Edited by S.Z. Beer, Marcel Dekker, New York, Pages 258

Warren, B.E., (1969), X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, New York

Waseda, Y., (1980), The Structure of Non-Crystalline Materials, McGraw-Hill, New York

Wilson, M. ve Madden, P.A., (1993), "Polarization Effects in Ionic Systems From First Principles", J. Phys.: Condens. Matter, **5**:2687-2706

Wilson, M. ve Madden, P.A., (1993), "Short- and Intermediate – Range Order in MCl_2 Melts: The Importance of Anionic Polarization", J. Phys.: Condens. Matter, **5**:6833-6844

Wilson, M., Madden, P.A. ve Costa-Cabral, B.J., (1994), J. Phys.: Condens. Matter, **100**:1227

Wood, N.D. ve Howe, R.A., (1988), "The Structure of The Molten Nickel Halides", J. Phys. C: Solid State Phys., **21**:3177-3190

Wood, N.D., Howe, R.A., Newport, R.J. ve Faber, J., (1988), "The Structure of Molten Nickel Iodide", J. Phys. C: Solid State Phys., **21**:669-680

Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'de kullanılan kaynaklar:

^aJanz, G.J., Dampier, F.W., Lakshminarayanan, G.R., Lorentz, P.K. ve Tomkins, R.P.T., (1968), Molten Salts Volume 1, NSRDS-NBS 15, London

^bJanz, G.J., (1967), Molten Salts Handbook, Academic Pres, London,

^cShannon, R.D., (1976), "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", Acta Crysta A, **32**:751-767

^dPettifor, D.G., (1986), "The Structures of Binary Compounds: I. Phenomenological Structure Maps", J. Phys. C: Solid State Phys., **19**:285-313

^eTasseven, Ç., Alcaraz, O., Trullas, J., Silbert, M. ve Giro, A., (1997), "Integral Equation Calculations and Computer Simulations of The Static Structure and Ionic Transport in Molten Thallium Halides", J. Phys.:Condens. Matter, **9**:11061-11075

^fTasseven, Ç., Alcaraz, O., Trullas, J., Silbert, M. ve Giro, A., (1997), "Static Structure and Ionic Transport in Molten AgBr and AgCl", J. Chem. Phys., **106**:7286-7294

^gStafford, A.J., Silbert, M., Trullas, J. ve Giro, A., (1990), "Potentials and Correlation Functions for The Copper Halide and Silver Iodide Melts: I. Static Correlations", J. Phys.:Condens. Matter, **2**:6631-6641

^hGillan, M.J., (1982), "Estimation of The Free Energy of Charge Transfer in Molten UO_2 ", Phil. Magazine B, **46- 3**:191-206

- ⁱAdams, D.J. and McDonald, I.R., (1974), "Rigid-ion Models of The Interionic Potential in The Alkali Halides", J. Phys. C:Solid State Phys, **7**:2761-2775
- ^jSangster, M.J.L. ve Dixon, M., (1976), "Interionic Potentials in Alkali Halides and Their Use in Simulations of The Molten Salts", Advances in Phys., **25-3**:247-342
- ^kTasseven, Ç., Alcaraz, O., Trullas, J. ve Silbert, M., (1998), "Integral Equations Calculations and Computer Simulations of The Static Structure and Ionic Transport in Molten Nickel Halides", High Temp. Mat. and Proc., **17-3**:163-176
- ^lWilson, M. ve Madden, P.A., (1994), "Anion Polarization and The Stability of Layered Structures in MX₂ Systems", J. Phys. Condens. Mat., **6** :159-170
- ^mde Leeuw, S.W., (1978), "Computer Simulation of Alkaline Earth Halides I. Thermodynamic and Structural Properties", Molecular Physics, **36-1**:103-111
- ⁿViolette, R.A. ve Budzien, J.L., (2000), "Inherent Structure of Molten Salt", J. Chem. Phys., **112-18**:8072-8078
- ^oSalmon, P.S., (1992), "The Structure of Molten and Glassy 2:1 Binary Systems: An Aproach Using Bhatia-Thornton Formalism", Prog. R. Soc. London, **A437**:591-606
- ^pYılmaz, M., Gürbüz, H., Kavanoz, H.B., Taşseven, Ç. ve Silbert, M., (2001), "Static Structure of a Group of Trivalent Molten Salts: An Alternatif Rigid Ion Model Potential", High Temp. Mat. and Proc., **20**:421-428
- ^rLide, D.R., (1993), CRC Handbook of Chemistry and Physics 74th Edition, CRC Press, Florida
- ^sNiselson, L.A. ve Liyziov, Y.N., (1975), Doklady Akademii Nauk, **220**:608-610

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 07.05.1974

Doğum yeri İstanbul

Lise 1988-1991 Behçet Kemal Çağlar Lisesi

Lisans 1991-1995 Ege Üniversitesi Fen Fak.
Fizik Bölümü

Yüksek Lisans 1996-1999 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Doktora 2000-2006 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Çalıştığı kurum(lar)

1998-Devam ediyor YTÜ Fen Fak. Fizik Bölümü Araştırma Görevlisi