T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DÜZENSİZ SİSTEMLERDE MOLEKÜLER SİMÜLASYON HESAPLAMALARI

MUTLU ÇOLAKOĞULLARI

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI
DANIŞMAN: DOÇ. DR. SEYFETTİN DALGIÇ

EDİRNE – 2011

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DÜZENSİZ SİSTEMLERDE MOLEKÜLER SİMÜLASYON HESAPLAMALARI

MUTLU ÇOLAKOĞULLARI

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. SEYFETTİN DALGIÇ

EİRNE 2011

T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DÜZENSİZ SİSTEMLERDE MOLEKÜLER SİMÜLASYON HESAPLAMALARI

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANA BİLİM DALI

Mutlu ÇOLAKOĞULLARI

Bu tez 25/10/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ
Tez Yöneticisi

Prof. Dr. Handan GÜRBÜZ
Üye

Prof. Dr. Aydın ULUBEY
Üye

Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ
Üye

Yrd. Doç. Dr. Mehmet YILMAZ
Üye

Doktora Tezi
Düzensiz Sistemlerde Moleküler Simülasyon Hesaplamaları
T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bu tez çalışmasında, sıvı durumda bulunan CdTe, As_2Te_3 ve aşırı soğutulmuş Si düzensiz sistemlerinin kısa menzilli yapılarından yola çıkarak bulk yapılarına ait bilgisayar modellemeleri üretilmiştir. Uygulamaların yapılabilmesi için kullanılan yöntemler hem reverse Monte Carlo (RMC) hem de yoğunluk fonksiyonel teoriye dayalı orbital-free ab-initio moleküler dinamik (OF-AIMD) simülasyonlarıdır. Sadece istatistiksel ortalamalar üzerinden sonuç veren RMC modelleme tekniği ile göz önüne alınan tüm sistemlere ait kısmi çiftler dağılım fonksiyonları ve Fourier dönüşümü kısmı statik yapı faktörleri hesaplandı. Modellerde kısa menzilde atomların nasıl dağılım gösterdiklerini ve birbirleriyle ne şekilde bağlandıklarını bulabilmek için ortalama koordinasyon sayısı ve ortalama bağ açı dağılım fonksiyonları kullanılarak araştırılmıştır. Ayrıca aşırı soğutulmuş Si için ortalama kare yer değiştirme, hız oto-korelasyon ve difüzyon gibi tek parçacık özelliklerinin yanında orta-menzil saçılma fonksiyonu ve dinamik yapı faktörleriyle birlikte enine ve boyuna akı korelasyon fonksiyonları kullanılarak kollektif özellikleri hesaplandı. Bunun yanında kollektif özellikler yardımıyla kesme viskozitesi ve adyabatik ses hızı hesaplamaları yapıldı.

Oluşturulan modellerin başarısı, hesaplanan statik ve/veya dinamik yapısal fonksiyonların deneysel veri ve diğer teorik sonuçlar ile yapılan karşılaştırmaları ile elde edilmiştir.

Yıl : 2011
Sayfa Sayısı : 73
Anahtar Kelimeler : Düzensiz sistemler, Moleküler modelleme, Simülasyon, Monte Carlo, ab-initio moleküler dinamik, Sıvı CdTe, Sıvı As_2Te_3, Undercooled sıvı silisyum.

Ph.D. Thesis
Molecular Simulation Calculations on Disordered Systems
T.Ü. Institute of Naturel Sciences
Physics Department

ABSTRACT

In this PhD. thesis, the computer models have been produced beginning from its short range local structure for bulk materials such as liquid CdTe, liquid As_2Te_3 and undercooled liquid Si. The methods used are Reverse Monte Carlo (RMC) modeling technique which only gives statistical averages for ensembles and orbital-free ab-initio molecular dynamic simulations (OF-AIMD) under density functional theory framework, have been used to make a model onto the interested liquid materials. By using RMC modeling technique, partial pair distribution functions and its Fourier transform partial static structural factors have been calculated for whole systems considered. From the resulting models it has been investigated that at local range how the tagged atom has been distributing, acting and bonding by neighbors using with average coordination numbers, average distribution functions and bond angle distributions. On the other side, the single particle dynamics properties which are mean square displacements, velocity auto-correlation functions, and collective properties which are intermediate scattering function, dynamic structure factors and transverse and longitudinal current correlation functions have been evaluated for undercooled liquid silicon by OF-AIMD simulations. Besides, the shear viscosity coefficient and adiabatic sound velocity has been found by the current correlation functions.

The success of models produced is lying under comparison among present results, experimental data and other theoretical results.

Year **:** 2011
Number of Pages **:** 73
Keywords **:** Disordered systems, Molecular modelling, Simulation, Monte Carlo, ab-initio molecular dynamics, Liquid CdTe, Liquid As_2Te_3, Undercooled liquid silicon.

TEŞEKKÜR

Bana bu çalışma ortamını sağlayan, danışmanlığımı üstlenen ve çalışmamın her adımında bilgilerinden yararlandığım hakkını ödeyemeyeceğim çok değerli Sayın Hocam Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mart-Haziran 2008'de ERASMUS programı ile mentörlüğü altına girdiğim ve bu tez çalışmasının bir kısmının yapımında inanılmaz derecede çok yardımları olan olağan-üstü insanlar İspanya Valladolid Üniversitesi'nden Prof. Dr. Luis Enrique GONZALEZ ve Prof. Dr. David Jose GONZALEZ'e çok teşekkür ederim.

Savunma jürisinde yer alan ve her daim arkamdaki destekçim olduğunu hissettiğim Sayın Hocam Prof. Dr. Serap DALGIÇ'a verdiği bilgi, güven ve destekten dolayı teşekkür ederim.

Her 6 aylık dönemde sabahın erken saatlerinde İstanbul'dan kalkıp Edirne'ye tez çalışmalarımı izlemeye gelen ve her daim en doğru yolu gösteren Prof. Dr. Handan GÜRBÜZ'e çok teşekkür ederim.

Arkadaşım, dostum, hocam...kısacası, muthiş insan sayın Yrd.Doç. Dr. Sedat ŞENGÜL'e ve değerli Ailesi'ne yaptıkları desteklerden ve özverilerden dolayı sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Fizik Bölümünden çalışma arakdaşlarım Arş.Gör. Ünal Dömekeli, Arş.Gör. Cem Canan ve Arş.Gör. Murat ÇELTEK'e, Kimya Bölümü'nden Arş.Gör. Murat BATIGÖÇ ve Arş.Gör. Ozan YÖRÜK'e, değerli dostum Yük. Müh. Umut KANTUR'a ve kıymetli AİLEM'e üzerimden maddi-manevi desteklerini eksik etmedikleri için teşekkür ederim.

...ve adını sayamadığım tüm arkadaşlarıma verdikleri desteklerden dolayı çok teşekkür ederim.

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

Semboller

$\langle A \rangle$: A gözlenebilir niceliğinin topluluk ortalaması

$\exp(\beta U(r))$: Boltzman çarpanı.

χ^2 : Chi-kare dağılımı.

$\phi(r)$: Atomlar arası çiftler potansiyeli.

$S(q)$: Toplam statik yapı faktörü.

$S_{ij}(q)$: Kısmi statik yapı faktörü.

$g(r)$: Çiftler dağılım fonksiyonu.

$g_{ij}(r)$: Kısmi çiftler dağılım fonksiyonu.

$G(r)$: Toplam çiftler dağılım fonksiyonu.

$4\pi\rho r^2 G(r)$: Radyal dağılım fonksiyonu.

$n(\vec{r})$: Taban durum elektron yoğunluğu.

$E\left[n, \{\vec{R}\}\right]$: Toplam enerjisi.

$E_g\left[n, \{\vec{R}\}\right]$: Elektronik taban durum enerjisi.

$E_{XC}^{LDA}\left[n(\vec{r})\right]$: Yerel yoğunluk yaklaşımına göre değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi.

$E_{i-i}\left[\{\vec{R}\}\right]$: İyon-iyon enerjisi.

$V_{ext}\left(\vec{r}, \{\vec{R}\}\right)$: Elektron-iyon potansiyeli yada pseudopotansiyel.

$\psi(\vec{r})$: Dalga fonksiyonu.

$T_s\left[n(\vec{r})\right]$: Elektron kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli.

$T_{vW}\left[n(\vec{r})\right]$: von Weizsäcker kinetik enerji fonksiyoneli.

$T_\beta\left[n(\vec{r})\right]$: Thomas-Fermi kinetik enerji fonksiyoneli.

$P(\theta)$: Bağ açı dağılımı.

$P(n)$: Komşu sayı dağılımı.

κ_T : Termal sıkıştırılabilirlik.

D : Difüzyon katsayısı.

η : Viskosite katsayısı.

$F(q,t)$: Orta-menzil saçılma fonksiyonu.

$S(q,\omega)$: Dinamik yapı faktörü.

$\delta r^2(t)$: Kare ortalama yerdeğiştirme.

$Z(t)$: Hız oto-korelasyon fonksiyonu.

$C_l(q,\omega)$: Boyuna akı korelasyon fonksiyonu.

$C_t(q,\omega)$: Enine akı korelasyon fonksiyonu.

$\omega(q)$: Dispersiyon bağıntısı.

Kısaltmalar

CNL : konik-başlı gaz levitasyonu.

EXAFS : Extended x-ray absorption fine structure.

EML : Elektromanyetik levitasyon.

ESL : Elektrostatik levitasyon.

FPMD : First principle moleküler dinamik.

MC : Monte Carlo.

MD : Moleküler dinamik.

MMC : Metropolis Monte Carlo.

OF-AIMD : Orbital-free ab-initio moleküler dinamik

RMC : Reverse Monte Carlo.

RDF : Radyal dağılım fonksiyonu.

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR iv
İÇİNDEKİLER vi
TABLOLAR VE ŞEKİLLER LİSTESİ vii
1. GİRİŞ 1
2. REVERSE MONTE CARLO VE ORBITAL-FREE ab-initio MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON YÖNTEMLERİ 5
2.1. Reverse Monte Carlo Simülasyonu 5
2.2. Orbital-Free ab-initio Moleküler Dinamik Simulasyonu 20
3. STATİK VE DİNAMİK YAPISAL FONKSİYONLAR
3.1. Statik Yapısal Fonksiyonlar 28
3.2. Dinamik Yapısal Fonksiyonlar 31
3.3. Difüzyon, Kare Ortalama Yerdeğiştirme ve Hız Otokorelasyon Fonksiyonu arasındaki ilişki 35
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA 37
4.1. Sıvı Kadmiyum Tellür (CdTe) 38
4.2. Sıvı Arsenik Tritellür (As_2Te_3) 45
4.3. Aşırı Soğutulmuş Silisyum 52
4.3.1. RMC Hesaplamaları 53
4.3.2. OF-AIMD Hesaplamaları 59
4.4. Tartışma 73
KAYNAKLAR
ÖZGEÇMİŞ

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1. Sıvı CdTe için ortalama koordinasyon sayıları
Table 2. Sıvı As_2Te_3 için ortalama koordinasyon sayıları
Tablo 3. Sıvı silisyumun RMC giriş parametreleri
Tablo 4. Sıvı ve undercooled Si için ortalama koordinasyon sayıları
Tablo 5. Termodinamik durumlar ve bazı simülasyon detayları
Tablo 6. Undercooled Si için hesaplanan S(0) ve izoterrmal sıkıştırılabilirlik katsayıları
Table 7. Undercooled bölgede sıvı silisyum için hesaplanan difüzyon katsayıları.
Tablo 8: Adiyabatik ses hızları ve viskosite katsayıları

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. RMC programı akış şeması.
Şekil 2. ab-inito moleküler dinamik simülasyonu akış şeması.
Şekil 3. Malzeme biliminde simülasyon simülasyonların kullanımı.

Şekil 4. Sıvı CdTe için oluşturulan 3-boyutlu atomik görüntü. Kırmızı yuvarlaklar Cd atomlarını gri yuvarlarklar Te atomlarını temsil etmektedir.
Şekil 5. Sıvı CdTe için toplam statik yapı faktörleri.
Şekil 6. Sıvı CdTe'nin kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.
Şekil 7. Sıvı CdTe için kısmi statik yapı faktörleri.
Şekil 8. Sıvı CdTe için bağ açı dağılımları.
Şekil 9. Sıvı CdTe için hesaplanan komşu sayı dağılımları.
Şekil 10. Sıvı As_2Te_3 için oluşturulan 3-boyutlu atomik görüntü. Sarı yuvarlaklar As atomlarını gri yuvarlarklar Te atomlarını temsil etmektedir.
Şekil 11. Sıvı As_2Te_3 için toplam statik yapı faktörleri.
Şekil 12. Sıvı As_2Te_3 için RMC'den hesaplanan ve deneysel radyal dağılım fonksiyonları.
Şekil 13 Sıvı As_2Te_3 için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.
Şekil 14. Sıvı As_2Te_3 için kısmi statik yapı faktörleri.

Şekil 15. Sıvı As_2Te_3 için RMC simülasyonundan hesaplanan bağ açı dağılımları.

Şekil 16. Sıvı As_2Te_3 için RMC simülasyonundan hesaplanan hesaplanan komşu sayı dağılımları

Şekil 17 Sıvı ve aşırı soğutulmuş silisyum için statik yapı faktörleri.

Şekil 18 Sıvı ve aşırı soğutulmuş silisyum için karşılaştırılmış kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.

Şekil 19. RMC simülasyonu ile sıvı ve aşırı soğutulmuş silisyumun bağ açı dağılımları.

Şekil 20. Değişik sıcaklıklarda sıvı ve aşırı soğutulmuş silisyum için hesaplanan komşu sayı dağılımları.

Şekil 21. Değişik sıcaklıklarda aşırı soğutulmuş silisyum için statik yapı faktörleri.

Şekil 22 Değişik sıcaklıklarda aşırı soğutulmuş silisyum için çiftler korelasyon fonksiyonları.

Şekil 23. Değişik sıcaklıklarda aşırı soğutulmuş silisyum için hesaplanan en yakın 2 ve tüm komşularına ait bağ açı dağılımları.

Şekil 24. Değişik sıcaklıklarda aşırı soğutulmuş silisyum için normalize hız oto-korelasyon fonksiyonu ve ortalama kare yerdeğiştirmesi.

Şekil 25. Değişik sıcaklıklarda aşırı soğutulmuş silisyum için değişik q değerleri için hesaplanan orta-menzil saçılma fonksiyonları.

Şekil 26. Değişik sıcaklıklarda aşırı soğutulmuş silisyum için hesaplanan değişik q değerleri için dinamik yapı faktörleri.

Şekil 27. Değişik sıcaklıklarda aşırı soğutulmuş silisyum için dispersiyon bağıntıları.

Şekil 28. Değişik sıcaklıklarda aşırı soğutulmuş silisyum için değişik q değerleri için boyuna akı koralasyon fonksiyonunun Fourier dönüşümü.

Şekil 29. Değişik sıcaklıklarda aşırı soğutulmuş silisyum için değişik q değerleri için hesaplanan a) Normalize enine akı koralsayon fonksiyonu b) Enine akı korelasyon fonksiyonu zamana göre Fourier dönüşümü.

Şekil 30. Değişik sıcaklıklarda aşırı soğutulmuş silisyum için $C_t(1.17,\omega)$ fonksiyonunun sıcaklığa bağlı değişimi.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Yoğun madde fiziğinde mutlak kristal yapısında ısıtma ve/veya soğutma teknikleri gibi termal değişimler aracılığıyla bir kristali oluşturan atomların mutlak konumlarından yeni bir termodinamik denge oluşturacak şekilde deformasyonlara uğratılmaları ile düzensiz sistemler elde edilir. Sıvı, amorf ve camsı yapılar düzensiz sistemlere ait başlıca örneklerdir. Düzensiz sistemlerdeki atomların uzayda oluşturdukları konfigürasyonlarının deneysel olarak anlık görüntülerinin elde edilmesi hem zaman hem de maliyet açısından oldukça masraflıdır. Deneysel gözlemler ve teorik hesaplanmalar arasında köprü görevini simülasyonlar sağlar. Bunlar hem deneylerin masraflarını hem de teorideki belirsizlikleri azaltmaktadır. Simülasyon sonuçları her ne kadar matematiksel bilinenlerin deneysel gözlemler ile birleşimini sağlasa da oluşturdukları modellerin atomik konfigürasyonları benzersiz değildir. Elde edilen 3-boyutlu nano boyutlardaki atomik konfigürasyon görüntüleri yanıltıcı olabilir. Bu nedenle üretilen modellerin zamana bağlı tek parçacık ve kollektif konfigürasyonel niceliklerinin bulunup deneysel gözlemler ile karşılaştırılması gerekmektedir. Farklı atomik konfigürasyonlar ile aynı sonuçların üretilebileceği unutulmamalıdır. Bu durumda, düzensiz sistemler üzerine moleküler modellemelerin önemi artar. Son yıllarda düzensiz sistemler yoğun bir şekilde çalışılmıştır (Voyles 2000, Donth 2001, Sopper 2005, Evrard ve Pusztai 2005, Sopper 2007).

Bilgisayar teknolojisindeki ilerlemeler ve gelişmeler hayatımızı anlamlı bir şekilde değiştirmektedir. Bu devrim niteliğindeki güç artışı bilim alanlarında da uygulamalar yaratmış ve yaratmaktadır. Bilgisayar teknolojisindeki bu gelişmeler, fiziksel sistemler hakkında yeni düşünce yollarına gidilmesini sağlamaktadır. Deneyler bilgisayar tarafından kontrol edilmekte, deney sonucu elde edilen veriler bilgisayar tarafından analiz edilmektedir. Teorinin gerçeği, analitik ifadelerden türetilen kompleks formüllerin

hesaplanmasında kullanılan yoğun sayısal hesaplamalarda yatmaktadır. Yeni bir yöntem, teori ve deney arasında duran simülasyon aracılığı ile geliştirilmektedir. Bu yapay deneyler temel teorik kavramların kullanılmasıyla oluşturulmaktadır. Bilgisayar simülasyonları genelde en temel seviyede çalışmaktadır. Simülasyon, bir problemi tanımlayan denklemler kullanılarak oluşturulmaktadır. Örneğin, bir çok-cisim simülasyonu elektrostatik gibi bilinen bir kuvvet ile etkileşen 10^6 parçacık içerebilir. Burada sistemi belirleyen çok sayıda parçacık üzerinden alınan ortalama; yoğunluk, basınç, sıcaklık gibi makroskopik niceliklerin parçacık konumu ve hızı gibi mikroskopik değerlerden ortaya çıkartılmasını sağlar.

Bir model bilgisayar programına çevrildiğinde gerçek yapıyı yansıtmalıdır. Eğer model parametreler içeriyorsa bu parametreler deneyi doğru bir şekilde tanımlamalıdır. Bunun için modelin geçerliliği denenmelidir. Bu durumda ilk ve en açık adım programlama seviyesinde hata kontrollerinin yapılmasıdır. Bunun için genellikle bilgisayar koduna dönüştürülen model, ya analitik hesaplamalardan ya da daha önceki simülasyonlardan bir kaç bilinen durum için çalıştırılır ve karşılaştırma yapılır. İkinci adım ise modelin kendisinin kontrolüdür. Bilgisayar ortamında oluştulan model sonuçları laboratuvar ortamında yapılan deneysel veri ile karşılaştırılarak uyumsuzlukların ve tutarsızlıkların tanımı yapılır.

Bilgisayar simülasyonları, laboratuvar deneyleri ile çok ortak durum paylaştıkları için çoğunlukla bilgisayar deneyleri olarak adlandırılmaktadırlar. Bir bilgisayar simülasyonunun başlangıç noktası ilgilenilen bir fiziksel sistemin ideal bir modelinin geliştirilmesidir. Daha sonra ihtiyaç olan bilgisayar üstünde modelin oluşturulması için işlemler sırasının ya da algoritmanın oluşturulmasıdır. Bilgisayar programı fiziksel sistemi simüle eder ve bilgisayar deneyini tanımlar. Bu tür bilgisayar deneyleri, laboratuvar deneyleri ve teorik hesaplamalar arasında bir köprü kurar. İdeal bir model aracılığı ile laboratuvar deneylerine gerek kalmadan simülasyon ile kesin sonuçları elde edilir. Bunun yanında, deney simülasyonları var olan düşünceyi değiştirmez fakat karmaşık problemlerin daha iyi anlaşılmasını sağlamakta laboratuvar deneylerinin tamamlayıcısı olarak kullanılır. Temel problemler üzerine yapılan bu araştırmaların amacı çözülememiş fiziksel problemlere bir açıklama aramak ve bir yanıt bulmaktır.

Bir bilgisayar simülasyonu sonsuz bir zaman üzerinden bir yol takip etmez. Faz uzayı, örneklenmesi için gözlem zamanı kadar sonlu bir yol uzunluğuna sınırlandırılır. Bazı problemler için sonlu gözlem zamanı, sonsuz olarak gözönünde bulundurulabilinir. Örneğin gözlem zamanının moleküler zamandan çok daha büyük olduğu bir moleküler sistemin hesaplanması gözönüne alınsın. Ayrıca istatistiksel hatalar da hesaba katılmak zorundadır. Bu durumda, sorulacak olan soru faz uzayı boyunca sistemin nasıl yayılacağıdır. Burada geliştirilen yaklaşımlar, hesaplanan $\mathbf{r}^N$ atomik konumların bulunma şekline göre moleküler dinamik (deterministik) ve Monte Carlo (stokastik) metotlardır (Alder, Wainwright, 1959, van Kampen 1981, Cicotti ve Hoover 1986, Allen ve Tildesly 1987, Haile 1997, Leach 2001, Frenkel ve Simit 2002, Hincliffe 2003).

Moleküler dinamikte, konumlar diferansiyel hareket denkleminin sayısal çözümüyle elde edilmektedir ve bu nedenle konumlar zaman ile doğrudan ilişkilidir. Konumlar, bir hareket görüntüsündeki gibi bireysel moleküllerin dinamiğini göstermektedir. Buna karşıt olarak Monte Carlo simülasyonlarında konumlar, sadece önceki konfigürasyona bağlı bir $\mathbf{r}^N$ moleküler konfigürasyonu biçiminde stokastik olarak oluşturulmaktadır. Simülasyon sürecinde asıl problem bir konfigürasyondan bir diğerine nasıl geçileceğidir. Deterministik yaklaşımda bu işlem momentum ile yapılmaktadır. Stokastik metotlarda ise böyle geçişler Markov süreci aracılığıyla bir olasılıksal hesabın yapılmasına neden olmaktadır. *Birbirini izleyen bir sırada oluşan bir dizi olaylarda, rasgele bir olayın sonucu sadece hemen önceki bir olayın sonucuna bağlı olması durumunda, bu sıra Markov zinciri olarak adlandırılmaktadır* (Madras 2000, Robert ve Casella 2004). Literatürde bulunan diğer simülasyon metotlarında konumlar, Monte Carlo'daki gibi bazı stokastik özelliklerin moleküler dinamikteki gibi bazı deterministik özellikleri içeren karma algoritma kullanılarak hesaplanmaktadır.

Her ne kadar Monte Carlo'nun fiziksel ve matematiksel dayanağı moleküler dinamiğe göre daha az anlaşılır olsada, Monte Carlo genellikle yüksek seviyeli bir programlama dilinde kodlanması için moleküler dinamikten daha kolaydır. Potansiyel enerjiden moleküler arası kuvvet kanunlarını çıkartmanın zor olduğu sistemlerde Monte Carlo'nun uygulaması daha kolaydır. Bu zorluğu içeren sistemler, katı-küre cisim modellerinde olduğu gibi süreksiz kuvvetler boyunca etkileşen moleküler oluşumu içerir.

Benzer zorluklar, ab-initio hesaplamalarıyla üretilebilen potansiyel fonksiyonunun karmaşık çok-boyutlu bir yüzey olduğu sistemlerde ortaya çıkar.

Yörüngelerin deterministik yoldan üretilmeleri nedeniyle moleküler dinamik mutlak hesaplama avantajlarını sağlar. Bilinenen bir zaman değişkeninin olması, bir simülasyon çalışmasının ihtiyaç duyduğu uzunluğun elde edilmesine izin verir. Simülasyon zamanı, çalışılan en yavaş problem için en azından gevşeme zamanının birkaç katı kadar olmalıdır. Monte Carlo hesaplamalarında böyle bir durum söz konusu değildir. Sonuç olarak, bir moleküler dinamik programında, bir çok türde küçük hata zamanla birikmeye yönelir ve hata miktarı artar. Bir Monte Carlo programında ise küçük hata miktarları, belirgin bir biçimde belli olmadığından önemsizdir. Bu bilinenlere göre literatürde, bir tek en kısa hesaplamalı algoritmanın olmadığı anlamına gelir. Dolayısıyla seçilecek olan algoritma ilgili konuya göre değişim gösterebilir.

Bu tez aşağıdaki şekilde planlanmıştır. Birinci bölümde tezin adına uygun bir giriş yapılmış ve genel bilgiler verilmiştir. İkinci bölümde, ele alınan atomik sistemlerin modellemelerinde kullanılan reverse Monte Carlo ve orbital-free ab-initio moleküler dinamik simülasyon yöntemlerine ait teorik bilgiler açık bir biçimde yoğun formülasyondan kaçınılarak verilmiştir. Son bölümde ise incelenilen sistemlere ait simülasyonların sonuçları detaylı olarak ele alınmıştır. Bu hesaplamalarda statik ve/veya dinamik yapısal fonksiyonlardan başlanılarak her sistemin atomik modeli üretilmiştir. Bu durumlar şekiller ve tablolar ile desteklenerek tartışılmıştır.

BÖLÜM 2

REVERSE MONTE CARLO VE ORBITAL-FREE ab-initio MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON YÖNTEMLERİ

2.1. Reverse Monte Carlo Simülasyonu

Literatürde yaygın bir biçimde kullanılan Monte Carlo metodu bu bölümde temel prensipleriyle geniş şekilde ele alınacaktır (Binder 1986, Kalos ve. Whitlock 1986) . Özellikle, verilen sabit V hacminde, T sıcaklığında ve N parçacıklı termodinamik büyüklüklere sahip bir sistemlerin simülasyonları üzerine odaklanılacaktır.

Sayısal olarak tek-boyutlu integral,

$$I = \int_a^b dx\, f(x) \tag{2.1}$$

hesaplanması istensin. İntegralin yatay eksen boyunca önceden belirlenen değerlerinde bulunduğu geleneksel bir kuadratiklik yöntemi kullanmak yerine başka birşeyler yapılarak sonuca gidilebilir. Ayrıca belirtilmelidir ki, (2.1) denklemi,

$$I = (b-a)\langle f(x)\rangle \tag{2.2}$$

formunda yeniden yazılabilir. Burada $\langle f(x)\rangle$, $[a,b]$ integrali üzerinden $f(x)$'in ağırlıklandırılmamış ortalamasıdır. Monte Carlo'da sarf edilen en büyük çaba, bahsi geçen bu ortalamayı, $[a,b]$ aralığında rasgele dağılmış çok miktardaki (L olarak bahsedilen) x değerlerinde, $f(x)$ fonksiyonunun hesaplanmasında harcanmaktadır. $L \to \infty$ limitinde bu

işlemin I'nın doğru değerini vereceği açıkça görülmektedir. Bununla beraber, geleneksel kuadratiklik prosedürü ile aynı şekilde bu metot, hesaplamanın büyük kısmının Boltzmann faktörünün ihmal edilebildiği noktalar üzerinde harcanması nedeniyle ortalamaları hesaplamak için kullanılmaktadır. Boltzmann faktörünün büyük ve bazı yerlerde küçük olduğu bölgedeki bir çok noktayı örneklemektedir. Bu, etkili örnekleminin arkasında bulunan temel düşüncedir.

Monte Carlo örneklemesiyle (2.1) denkleminde yer alan tanımlı integralin hesaplanması istendiğinde negatif olmayan olasılık yoğunluğu *w(x)*'e göre $[a,b]$ aralığında örnekleme noktalarında uniformsuz dağılım gösterdiği farz edilir. Buna göre $[0,1]$ aralığında (2.1) denklemi,

$$I = \int_0^1 dx \mathsf{w}(x) \frac{f(x)}{\mathsf{w}(x)} \tag{2.3}$$

formunda yeniden yazılabilir. *w(x)*'in negatif olmayan ve azalmayan başka bir u(x) fonksiyonunun türevi olduğunu varsayılsın ve *w(x)*'in normalize olduğunu belirtmek için $\mathrm{u}(0) = 0$ ve $\mathrm{u}(1) = 1$ başlangıç koşulları kullanılsın. Değişimin büyüklüğü, $f(x)/w(x)$'in *x*'in yumuşak bir fonksiyonu olduğu *w(x)*'in seçimiyle büyük bir miktarada düşürülebilmektedir. İdeal olarak, değişimin ortadan kaybolduğu durumda $f(x)/w(x)$ sabit olmalıdır. Buna zıt olarak, *w(x)* sabit olursa I'daki hata oldukça büyük olabilir.

İstatistik fizik, Monte Carlo metodunun çıkış kaynağıdır. Bölüşüm fonksiyonunun klasik ifadesi,

$$Q = c \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp\left[- \mathcal{H}\left(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N\right) / k_B T \right] \tag{2.4}$$

formunda verilir. Burada c bir orantı sabiti, $\mathbf{r}^N$ ve $\mathbf{p}^N$ tüm N parçacıklarının konumlarını ve momentumlarını göstermektedir. $\mathcal{H}\left(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N\right)$ fonksiyonu sistemin hamiltonyenidir. Hamiltonyen, konumların ve momentumların bir fonksiyonu olarak izole bir sistemin

toplam enerjisini $H = K + U$ ifade eder. Burada K sistemin kinetik enerjisi U ise potansiyel enerjisidir.

Klasik mekanikde bir $\mathcal{A}$ gözlenebilirinin termal ortalaması,

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \, \mathcal{A}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \exp\left[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)\right]}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp\left[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)\right]} \tag{2.5}$$

formundadır. Burada $\beta = 1/k_B T$ 'dir. Ayrıca bu denklemde $\mathcal{A}$ gözlenebiliri koordinatların ve momentumların bir fonksiyonu olarak ifade edilmektedir. K ise momentumun bir kuadratik fonksiyonu iken momentum üzerinden bir integrasyon analitik olarak ilerletilebilir. Bundan dolayı, sadece momentuma bağlı fonksiyonların ortalamalarını hesaplamak genellikle kolaydır. Problemin zor olan kısmı, $\mathcal{A}(\mathbf{r}^N)$ fonksiyonunun ortalamasının hesaplanmasıdır. Parçacık konumları üzerinden integral, analitik olarak çok zor hesaplanabilmektedir bu nedenle sayısal hesaplama tekniklerinin kullanılmalıdır. En doğru yaklaşımın Simpson kuralı gibi bir sayısal kuadratiklik yöntemi ile (2.5) denklemindeki $\langle \mathcal{A} \rangle$'nın hesaplanabileceği gibi görünebilir. Daha ileri seviye bir örnekten bahsedebilmek için termal ortalamaları daha iyi sayısal teknikler ile hesaplamaya gereksinim duyulur. Böyle bir teknik, Monte Carlo metodudur yada, daha belirgin bir biçimde, Metropolis ve arkadaşları tarafından 1953'te ortaya konulan Monte Carlo etkili örnekleme algoritmasıdır. Yoğun moleküler sistemlerin sayısal hesaplamalarına bu metodun uygulaması, bu tezin konusudur.

Monte Carlo örneklemesiyle doğrudan $\int dr^N \exp\left[-\beta H(r^N, p^N)\right]$ gibi bir integralin hesaplanabilmesinin genellikle olası olmadığı önceki bölümde öne sürülmüştü. Bununla birlikte, bir çok durumda, bölüşüm fonksiyonunun kendisinin konfigürasyonel kısmı ile ilgilenilmez fakat

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N \, A(\mathbf{r}^N) \exp\left[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}^N)\right]}{\int d\mathbf{r}^N \exp\left[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}^N)\right]} \tag{2.6}$$

formundaki bir ortalama ile ilgilenilir. Bu nedenle iki integralin oranının bilinmesi istenir. Metropolis ve arkadaşları (Metropolis vd. 1953), böyle bir örnekleme için Monte Carlo algoritmasının tasarlanmasının olası olduğunu göstermekti. Metropolis metodunu anlamak için (2.6) denklemi daha yakından incelenilmelidir. Bölüşüm fonksiyonunun konfigürasyonel kısmı,

$$\mathcal{Z} = \int d\mathbf{r}^N \exp\left[-\beta\mathcal{H}\left(\mathbf{r}^N\right)\right] \tag{2.7}$$

formunda gösterilir. (2.6) denklemindeki $\exp(-\beta U)/\mathcal{Z}$ oranı $\mathbf{r}^N$ civarındaki bir konfigürasyonda olan sistemin bulunma olasılık yoğunluğudur. Bu olasılık yoğunluğu,

$$N\left(\mathbf{r}^N\right) = \frac{\exp\left[-\beta\mathcal{H}\left(\mathbf{r}^N\right)\right]}{\mathcal{Z}} \tag{2.8}$$

formunda gösterilsin. Açıkça görüldüğü üzere $N\left(\mathbf{r}^N\right)$ negatif değildir. Bu olasılık dağılımı $N\left(\mathbf{r}^N\right)$'ye göre konfigürasyon uzayında bir şekilde rasgele noktalar üretilebildiği varsayılsın. Bu, ortalama olarak, bir $\mathbf{r}^N$ noktası civarında birim hacim başına üretilen n_i noktalarının sayısı $LN\left(\mathbf{r}^N\right)$'dir. Burada L üretilen noktaların toplam sayısıdır. Diğer bir deyişle bu ifade,

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{1}{L}\sum_{i=1}^{L} n_i \, A\left(\mathbf{r}_i^N\right) \tag{2.9}$$

formunda gösterilmektedir.

Geleneksel kuadratiklik algoritmasında integrandın değeri önceden belirlenen bir grup nokta ile ölçülmektedir. Bu noktaların seçimi integrandın değerinden bağımsız iken birçok nokta integrandın sıfıra gittiği bölgelerde yer alabilmektedir. Buna karşıt olarak Metropolis algoritmasında rasgele bir yürüyüş, integrandın ihmal edilemediği uzay bölgesi boyunca oluşturulmaktadır. Bu rasgele yürüyüşte, bir deneme hareketi integrandı

hesaplanacak bölgenin dışında yer alırsa geri çevrilir fakat diğer durumlarda kabul edilir. Kabul edilsede edilmesede her deneme hareketi sonrası integrand hesaplanmaktadır. Tüm bu hesaplamaların ağırlıklandırılmamış ortalaması integranda ait ortalamanın tahmini bir değerini verir. Bu Metropolis metodunun temelidir.

Bir sonraki göz önünde bulundurulacak olan, Boltzman faktörüne orantılı göreceli bir olasılığa sahip konfigürasyon uzayında noktaların nasıl üretileceğidir. Genel yaklaşım, o ile $\exp(-\beta U(o))$ gösterilen ve sıfıra gitmeyen bir Boltzmann çarpanına sahip bir $\mathbf{r}^N$ konfigürasyonundaki sistemin ilk olarak hazırlanmasıdır. Örneğin bu konfigürasyon katı-küre binmeleri olmayan tek bir kristal örgüye karşılık gelebilir. Bu aşamadan sonra, o'ya küçük bir Δ rasgele yerdeğiştirmesi eklenerek n ile gösterilen yeni bir $\mathbf{r}'^N$ deneme konfigürasyonu üretilir. Bu deneme konfigürasyonunun Boltzmann çarpanı $\exp(-\beta U(n))$'dir. Artık sıra deneme hareketinin kabul edilip edilmeyeceğidir. Bu kararın yapılması için birçok kural, bir n konfigürasyonundaki sistemin bulunma olasılığının $N(n)$'e orantılı olması şeklindeki bir sınırlamayı sağlar.

Şimdi, Metropolis algoritmasını o konfigürasyonundan n konfigürasyonuna gitmek için $\pi(o \to n)$ geçiş olasılığını belirlenmesi için türetelim. Bunun için bir deneyle aslında bir simülasyon ile başlanılması uygundur. M ile gösterilen çok büyük sayıda birbirine paralele Monte Carlo simülasyonlarını oluşturulsun. Burada M girilebilir konfigürasyonların toplam sayısından çok daha büyüktür. $m(o)$ ile herhangi bir o konfigürasyonundaki noktaların sayısını belirtelim. Ortalama olarak, $m(o)$'nun $N(o)$'ya orantılı olması istenir. $\pi(o \to n)$ matris elemanları dengeye ulaşılır ulaşılmaz böyle bir dengeyi ortadan kaldıramamaları şeklindeki belli bir koşulu sağlamalıdır. Bunun anlamı dengede kabul edilen deneme hareketlerinin sayısıdır. Yani o durumundan ayrılan sistemde tüm diğer n durumlarından o durumuna kabul edilmiş deneme hareketlerinin sayısına kesin olarak denk olmalıdır. çok daha güçlü bir koşulun empose edilmesi uygundur. Denge durumunda o durumundan herhangi bir n durumuna ortalama kabul edilen hareketlerin sayısı, ters hareketlerin sayısı ile kesin olarak örtüşmelidir. Bu ayrıntılı denetimin olduğu balans koşulu,

$$N(o)\pi(o \to n) = N(n)\pi(n \to o) \tag{2.10}$$

eşitliğini ifade eder. $\pi(o \to n)$ geçiş matrisinin birçok olası formu (2.10) denklemini sağlar. Pratikte $\pi(o \to n)$'i oluşturmak için iki bölümden oluşan bir Monte Carlo hareketi oluşturulur. İlk bölümde, o durumundan n durumuna bir deneme hareketi gerçekleştirilir ve o durumundan n durumuna bir deneme hareketinin gerçekleştirilmesinin olasılığını belirleyen $\alpha(o \to n)$ geçiş matrisi belirlenir. Burada α, genellikle Markov zincirinin [N.G. van Kampen, 1981] temelini teşkil eden matris olarak gösterilir. İkinci bölüm, bu deneme hareketini ya kabul etme yada geri çevirme kararının verilmesidir. o durumundan n durumuna geçen bir deneme hareketinin kabul edilme olasılığını $acc(o \to n)$ ile gösterelsin. Bu durumda,

$$\pi(o \to n) = \alpha(o \to n) \times acc(o \to n) \tag{2.11}$$

formu açık olarak ifade edilebilir. Orjinal Metropolis algoritmasında, α simetrik matris olarak seçilmektedir. Buna karşın, simetrik olmayan matris durumunda da seçilebilmesi mümkündür. Eğer α simetrik $acc(o \to n)$ ile ilişkili olarak,

$$N(o) \times acc(o \to n) = N(n) \times acc(n \to o) \tag{2.12}$$

formu yeniden yazılabilir. (2.12) denkleminden ise,

$$\frac{acc(o \to n)}{acc(n \to o)} = \frac{N(n)}{N(o)} = \exp\{-\beta[U(n) - U(o)]\} \tag{2.13}$$

ifadesi elde edilir. $acc(o \to n)$ için birçok seçim bu koşulu ve $acc(o \to n)$ olasılığının 1'i aşamama koşulunu gerektirir. Metropolis ve arkadaşları,

$$acc(o \to n) = \begin{cases} N(n)/N(o) & ; N(n) < N(o) \\ 1 & ; N(n) \geq N(o) \end{cases} \tag{2.14}$$

seçimini yapmışlardır. $acc(o \to n)$ için diğer seçimler de olasıdır fakat Metropolis ve arkadaşlarının orjinal seçimi ortaya atılan tüm diğer stratejilerden daha verimli bir konfigürasyon uzayı örneklemesi yapılabildiği görülmektedir.

Özetlenirse, Metropolis algoritmasında o durumundan n durumuna ilerleme geçiş olasılığı,

$$\begin{aligned} \pi(o \to n) &= \alpha(o \to n) && ; N(n) \geq N(o) \\ &= \alpha(o \to n)[N(n)/N(o)] && ; N(n) < N(o) \end{aligned} \tag{2.15}$$

$$\pi(o \to n) = 1 - \sum_{n \neq o} \pi(o \to n)$$

ifadesiyle verilir. Hala simetrik olması haricinde α matrisi belirlenmedi. Bu deneme hareketlerimizin seçiminde göz önüne alınabilir serbestliktir.

Deneme hareketinin kabul etme yada geri çevirme kararının nasıl verilmesi önemli bir işlem sırasına bağlıdır. Genel olarak kullanılan işlem sırası aşağıdaki gibidir. $U(n) > U(o)$ koşulu ile o durumundan n durumuna geçen bir deneme hareketi üretildiğini farz edilsin. Denklem (2.13)'ya göre deneme hareketi,

$$acc(o \to n) = \exp\{-\beta[U(n) - U(o)]\} < 1 \tag{2.16}$$

formunda gösterilen olasılığı ile kabul edilecektir. Deneme hareketini kabul etme yada geri çevirmek için gereken kararı vermek için $[0,1]$ aralığındaki bir uniform dağılımdan rasgele bir sayı üretilir. Rasgele üretilen sayinin $acc(o \to n)$'den küçük olması durumunda, Ranf $acc(o \to n)$'ye eşit olur. Bu kural, o durumundan n durumuna geçen deneme hareketinin

kabul edilme olasılığının gerçekten $acc(o \to n)$'ye eşit olmasını garanti eder. Bu nedenle, kullanılan rasgeles-sayı üretecinin ciddi bir şekilde $[0,1]$ aralığında uniform rasgele sayılar üretmesi fazlasıyla önemli hale gelmektedir. Aksi durumda Monte Carlo örneklemesi sapma gösterecektir. Rasgele sayı üreteçlerinin kalitesi asla garanti edilemez. Rasgele sayılar üzerine yapılan bir inceleme Numerical Recipes'te (Press vd., 1986) bulunabilmektedir.

Düzensiz sistemlerdeki kırınım deneylerine ait verilerin analizindeki büyük problemlerden biri veri ile niceliksel uyumlu yapısal modeller üreten genel bir metodun olmamasıdır. Analizin büyük bir kısmı son derece niteldir ve radyal dağılım fonksiyonundan türetilen koordinasyon sayıları ve bu fonksiyoların tepe noktaları gibi verinin birkaç özelliğine dayalıdır. Atomlararası potansiyele dayalı Monte Carlo ve Moleküler Dinamik simülasyonaları zaman zaman deney ile uyumludur fakat uyumluluk genellikle niteldir ve zaman zaman deney ile simülasyon arasında büyük farklılıklar vardır. Uyumluluğun seviyesini geliştirmek için potansiyelin nasıl değiştirilmesi yada nasıl düzeltilmesi gerektiği çoğu durumda açık değildir. Bu durumun üstesinde gelebilecek bir itearasyon, işlem hesaplama süreci bakımından fazlasıyla masraflıdır ve bu masraftan dolayı sadece bir kaç kere uygulanmaktadır.

Reverse Monte Carlo (RMC) metodu, bu problemlerin üstesinden gelir. Deneysel kırınım verisi ile nicel olarak uyumlu, düzensiz materyallerin yapısının üç-boyutlu modellerini üreten bir metotdur (McGreevy ve Pusztai, 1988). Nötron, x-ray ve EXAFS gibi farklı kaynaklardan elde edilen kırınınım verisini birleştirebilir. RMC'nin en önemli özelliklerinden biri de atomlararası potansiyel gerektirmemesidir. Simülasyon süreci sonunda elde edilen yapısal modeli kırınım verisine fit eder ve bu fitleme işlemi nedeniyle model ile veri arasında iyi bir uyum olmalıdır (Biswas vd. 2004, Howe ve McGreevy 1991, Howe vd. 1993)

RMC, standart Metropolis Monte Carlo (MMC) işleminin bir türüdür. Bu gibi az bilinen Monte Carlo metotları için ilk önce MMC algoritmasının kısaca tanıtılması yararlıdır. Temel prensip, Boltzmann enerji dağılımı ile atomların istatistiksel topluluğunun yada diğer bir deyişle atomik konfigürasyonun üretilmeye çalışılmasıdır. Konfigürasyonun

basitçe üretilmesinden ve rasgele bir konfigürasyon olmasından daha çok ağırlıklı örnekleme yada Markov zinciri kullanılır. Bu kurala göre;

1. $x^{(n)}$ değişkenleri, $x^{(n+1)}$ olasılık dağılımına sahip olunması için $(n+1)$'inci elemanın gerektiği ve bunun sadece x'inci elemanın $x^{(n)}$ dağılımına dayalı olduğu bir kural ile üretilmektedir.

2. Eğer $P(x \Rightarrow y)$, x durumundan y durumuna geçen olasılık ise $P(x \Rightarrow y)$, topluluktaki her duruma ilerleyişi kabul etmelidir.

3. Sistem dengedeyken $xP(x \Rightarrow y) = yP(y \Rightarrow x)$ mikro dönüşebilirliği beklenmelidir.

Sabit parçacık, hacim ve sıcaklıklı (N,V,T) bir topluluk için aşağıdaki algoritma kullanılabilir:

1. N tane atom periyodik sınır koşullu bir hücre içinde rasgele yada belirli bir kristal örgü düzeninde dizilir. Normal olarak kübik hücre seçilebildiği gibi başka bir geometrik hücrede seçilebilir. L kenarlı bir küp için $\rho = N/L^3$ atom sayı yoğunluğu sistemin yoğunluğuna eşit olmalıdır. Bu özel baslangıç konfigürasyonunun olasılığı "e" indisi ile belirtilmek üzere,

$$P_e \propto \exp(-U_e/k_BT) \tag{2.17}$$

formunda verilmektedir. Burada U_e, özel bir forma sahip interatomik potansiyele dayalı olarak hesaplanan toplam potansiyle enerjiyi ve T ise sistemin sıcaklığını belirtmektedir.

2. Bir atom rasgele hareket ettirilir ve "y" indisi ile belirtilen yeni konfigürasyonun olasılığı,

$$P_y \propto \exp(-U_y/k_BT) \tag{2.18}$$

ile gösterilir ve her iki denklemi kullanırsak,

$$P_y/P_e = \exp(-(U_y - U_e)/k_BT) = \exp(-\Delta U/k_BT) \tag{2.19}$$

formu elde edilir.

3. Eğer $\Delta U < 0$ ise yeni konfigürasyon kabul edilir ve bir sonraki başlangıç konfigürasyonu olarak kabul edilir. Eğer $\Delta U > 0$ ise P_y / P_e ile konfigürasyon kabul edilir. Diğer durumlarda yeni konfigürasyon kabul edilmez ve önceki konfigürasyona geri dönülür.

4. İşlem 2. adımdan tekrarlanır.

Atomlar hareket ettirilirken U dengeye varana kadar azalır. Rasgele hareketin maksimum sayısı denge durumunda kabul edilen hareketlerin geri çevrilen hareketlere oranının yaklaşık olarak "bir" olması için ayarlanabilir. Konfigürasyonlar, istatistiksel bağımsız N tane kabul edilen hareket şeklinde gözönünde bulundurulur ve saklanır. Bu şekilde uygun bir topluluk üretilir.

RMC'de normal dağılıma sahip sadece istatistiksel hataları içeren deneysel olarak ölçülmüş $S^D(q_n)$ yapı faktörü göz önünde tutulur. Gerçekçi bir yapı modelinden hesaplanan $S^H(q_n)$ yapı faktörü ve deneysel olarak ölçülen arasındaki fark,

$$e_n = S^D(q_n) - S^H(q_n) \tag{2.20}$$

formunda gösterilir ve olasılığı,

$$p(e_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(q_n)} \exp\left(- \frac{e_n^2}{2\sigma(q_n)^2} \right) \tag{2.21}$$

formundadır. Burada $\sigma(k_i)$ normal dağılımın standart sapmasıdır. S^C'nin toplam olasılığı,

$$P = \prod_{n=1}^{m} p(e_n) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\bar{\sigma}} \right)^m \exp\left(- \sum_{i=1}^{m} \frac{e_n^2}{2\sigma(q_n)^2} \right) \tag{2.22}$$

formundadır. Burada m, S^D'deki q_n noktalarının sayısıdır ve

$$\overline{\sigma} = \left(\prod_{n=1}^{m} \sigma(q_n) \right)^{1/m} \tag{2.23}$$

ile gösterilir. S^D'yi kullanarak bir sistemin yapısını modellemek için yapı faktörü üstteki olasılık dağılımını sağlayan atomların istatistiksel topluluğunu yaratmayı istemektedir. Eksponansiyel ifade,

$$\chi^2 = \sum_{n=1}^{m} \left(S^H(q_n) - S^D(q_n) \right)^2 / \sigma(q_n)^2 \tag{2.24}$$

formunda yazılır. Dolayısıyla $P \propto \exp\left(-\chi^2/2\right)$ olmaktadır ve RMC'deki $\left(\chi^2/2\right)$ ifadesi MMC'deki $\left(U/k_B T\right)$'ye denk olduğu kolayca görülmektedir.

Buna göre Reverse Monte Carlo algoritması maddeler halinde sıralanırsa:

1. Periyodik sınır koşullu bir başlangıç konfigürasyonu ile başlanır. N atomun konumları rasgele olarak seçilebilir, bilinen bir kristal yapısına sahip olabilir yada modelden elde edilecek bir konfigürasyon olabilir.

2. Üstteki aşamada elde edilen ve "e" indisi ile belirtilen eski konfigürasyon için radyal dağılım fonksiyonu,

$$g_{ij}^{He}(r) \frac{n_{ij}^{He}(r)}{4\pi r^2 \Delta r \, \rho_i} \tag{2.25}$$

formundan hesaplanır. Burada n^{He}, tüm atomlara göre ortalama olarak merkez sayılabilecek bir merkez atomdan r ve $r + \Delta r$ arasındaki bir mesafede yer alan atomların sayısıdır. ρ_i ise sayı yoğunluğunu göstermektedir. L konfigürasyon boyu, hücre boyunca korelasyonların olmıyacağı kadar büyük olmalıdır yani $g(r > L/2) = 1$. Sadece $r < L/2$ için radyal dağılım fonksiyonu g(r) hesaplanmaktadır ve atomik uzaklıkları belirlemekte en yakın görüntü uzlaşımı kullanılmaktadır.

3. Toplam yapı faktörüne dönüşüm,

$$S_{ij}^{He}(q)-1=\frac{4\pi\rho}{q}\int_0^{\infty} r\left(g_{ij}^{He}(r)-1\right)\sin qr\,dr \tag{2.26}$$

ifadesi ile yapılır. Burada k momentum transferini belirtmektedir.

4. Deneysel ölçülen S_{ij}^{D} ve konfigürasyondan belirlenen S_{ij}^{H} toplam yapı faktörleri arasındaki fark

$$\chi_e^2=\sum_n\left(S_{ij}^{He}(q_n)-S_{ij}^{De}(q_n)\right)^2/\sigma(q_n)^2 \tag{2.27}$$

formunda hesaplanır. Burada toplam, n deney noktaları üzerinden yapılmaktadır. $\sigma(q_n)$ deneysel hata miktarıdır. Pratikte, sistematik hataların dağılımı bilinmediği taktirde uniform dağılım gösteren bir σ'nın kullanılması uygundur.

5. Tek bir atom rasgele olarak hareket ettirilir ve yeni sistemin radyal dağılım fonksiyonu $g_{ij}^{Hy}(r)$, toplam yapı faktörü $S_{ij}^{Hy}(q_n)$ ve yeni chi-kare,

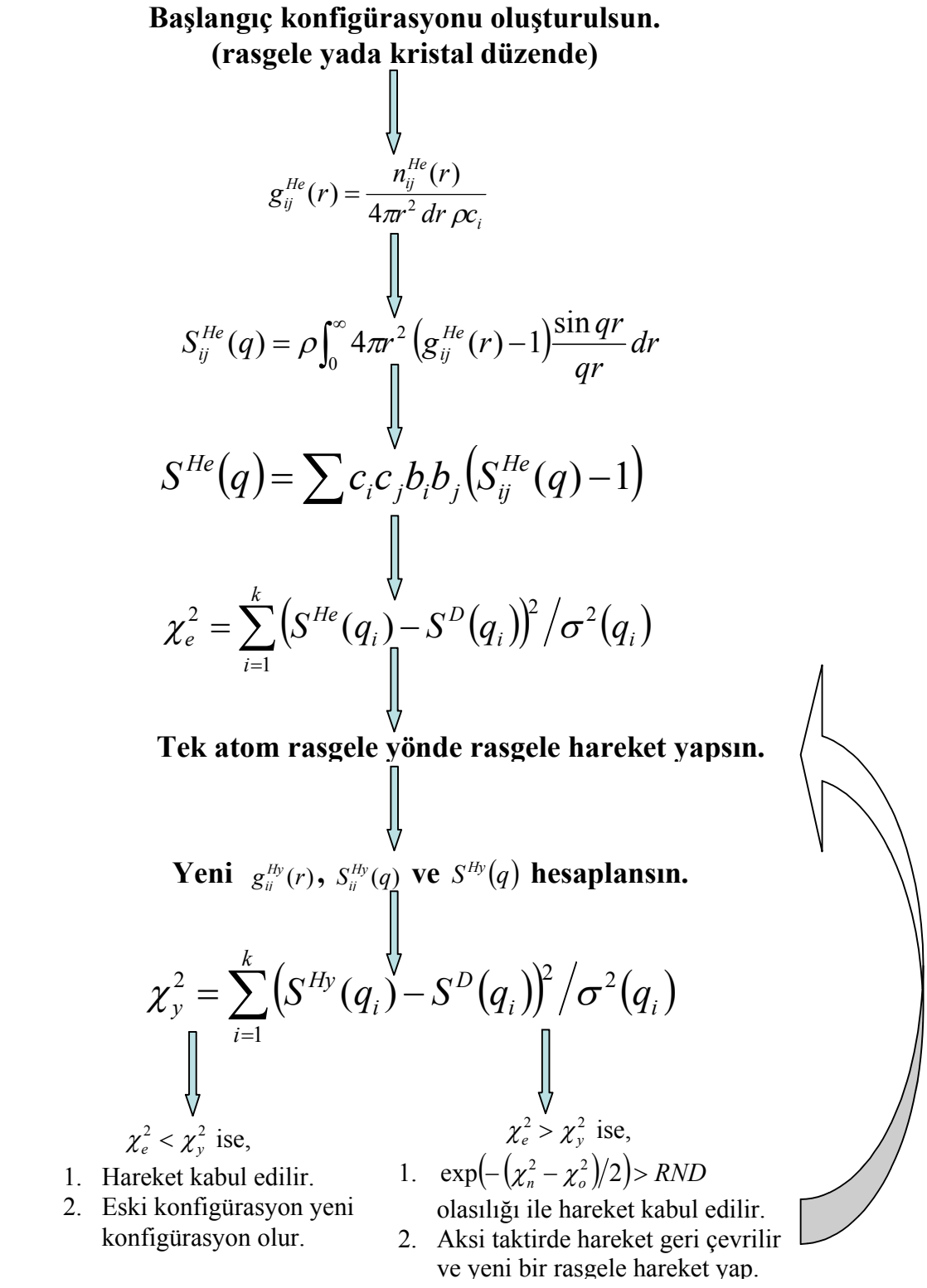
$$\chi_y^2=\sum_n\left(S_{ij}^{Hy}(q_n)-S_{ij}^{Dy}(q_n)\right)^2/\sigma(q_n)^2 \tag{2.28}$$

ifadesi hesaplanır.

6. Eğer $\chi_y^2<\chi_e^2$ ise hareket kabul edilir ve yeni konfigürasyon eski konfigürasyon olarak atanır. Eğer $\chi_y^2>\chi_e^2$ ise hareket $\exp\left(-\left(\chi_y^2-\chi_e^2\right)/2\right)$ olasılığı ile kabul edilir. Diğer durumlarda hareket kabul edilmez.

7. Adım 5'e geri dönülüp işlem tekrarlanır.

RMC programı akış şeması detaylı bir biçimde Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. RMC programı akış şeması.

Bu iterasyon süreci devam ederken χ^2 dalgalanacağı bir denge değerine ulaşana kadar azalır. Sonuçta elde edilen konfigürasyon içinde deneysel hata bulunduran deneysel toplam yapı faktörü ile uyumlu üç boyutlu yapı olacaktır. İstatistiksel olarak bağımsız konfigürasyonlar denge durumundan sonra saklanabilir.

Aslında, burada kullanılan algoritma istatistiksel olarak doğru değildir. Çünkü S^D'nin çoklu ölçümlerinden elde edilecek verilerin değil S^H değişimiyle elde edilen χ^2 örneklemesi yapılmaktadır. Dolayısıyla, $\exp\left(-\left(\chi_y^2 - \chi_e^2\right)/2\right)$ yerine,

$$\left(\frac{\chi_y^2}{\chi_e^2}\right)^{\frac{m}{2}-1} \exp\left(-\left(\chi_y^2 - \chi_e^2\right)/2\right) \tag{2.29}$$

ifadesi kullanılmalıdır. RMC'de hesaplanan ve ölçülen yapı faktörleri arasındaki farkı örneklerken MMC'de potansiyel enerji örneklenmektedir. Bu farklılık RMC ve MMC arasındaki ayrımı ortaya koymaktadır. Bunun yanında RMC, Markov zinciri özelliğinden faydalanır ve dolayısıyla elde edilen son konfigürasyon ile başlangıç konfigürasyonu birbirlerinden bağımsızdır.

Literatürde birçok yapısal modelleme metodu vardır. Bunlardan birisi olan RMC'nin bazı avantajları vardır. RMC, nicellikten daha çok nitel anlamda sadece özel bazı özelliklere bakmaksızın tüm kullanılabilir yapısal veriyi kullanır. Radyal dağılım fonksiyonlarıdan elde edilen tepe noktaları ve koordinasyon sayıları gibi temel özellikleri kullanan birçok model yanlış izlenim verebilir. RMC potansiyelden bağımsızdır. Moleküler Dinamik yada Monte Carlo simülasyonlarınada kullanıldığında deneysel yapı faktörleri ile niceliksel uyum sağlayan potansiyel(ler) vardır. Bu şekilde üretilen bir model neredeyse RMC ile üretilene denk yada benzer olması beklenir. Bununla birlikte, sadece birkaç potansiyel böyle nicel bir uyum sağlar. Ayrıca, birçok simülasyon $g(r)$ bölümünde deney ile karşılaştırılır. Çünkü konfigürasyonlar $S(q)$'ya dönüşüme izin vermesi için çok küçüktür. Üstte bahsedilen bu nedenlerden ötürü $S(q)$ bölümünde karşılaştırmanın yapılması iyi bir yapısal modelleme için önemlidir. RMC, üç boyutlu bir yapı modeller.

Dolayısıyla, $g^H(r)$ ve $S^H(q)$ olası bir fiziksel yapıya karşılık gelmelidir. Model, basit fakat sabit yoğunluk ve hacim gibi kuvvetli sınırlamalara maruz kalır. Bununla birlikte, geleneksel metotlar ile türetilen $g^D(r)$, olası bir fiziksel yapıya karşı gelmeyen hatalar içerebilir. Çok bileşenli sistemlerde, gelenekesel metotlar tarafından türetilen kısmi radyal dağılım fonksiyonlarının birbirleriyle uyumlu olması aranmaz iken RMC'de uyumlu ve fiziksel olarak mümkün olmalılar. Bu sınırlama, ayırma matrislerinin kötü olduğu durumlarda kısmı fiziksel fonksiyonların ayrılması işlemini geliştirir. Ayrıca, geleneksel metotlar ile hiçbir sonucun elde edilemediği durumlarda bile RMC ile kısmi fiziksel fonksiyonlar üzerine bilgi elde edilebilir. Nötron ve x-ışını kırınımı gibi farklı veri tipleri modellenebilir. Farklı veri grupları farklı q menzillerine, veri sayısına ve adım aralıklarına sahip olabilir. Yapı üzerine ek sınırlamalar eklenmesi de ayrıca kolaydır. Bunlar, başka deneysel bilgilerden (NMR gibi) yada başka bir sisteme ait bilinenlerden ve öngörülerden (kimyasal bağlanmalar gibi) gelebilir. RMC farklı fiziksel problemlere kolayca uygulanabilir.

RMC ile üretilen üç-boyutlu yapı özel değildir. Deneysel veri ile ve bazı ek sınırlamalar ile uyumlu basit bir modeldir. Veri ile eşit uyumlulukta yapılar üreten diğer metotlar eşit geçerliliktedir ve herhangi bir ek bilgi olmadığında doğru veriyi tanımlamanın yolu yoktur. RMC'nin tek olası dezavantajı, konfigürasyonel entropiyi maksimize eden veri ve sınırlamalar ile uyumlu en düzensiz yapıyı elde etmeye yönelmesidir.

Bütünüyle çiftler etkileşim katkılı atomlararası potansiyellerin bulunduğu özel bir sistemde tek boyutlu bir $g(r)$ yada $S(q)$'dan üç-boyutlu yapının tanımlanması için bir gerekçe vardır (R.A. Evans, 1990). Yapıyı tanımlayan özel potansiyel,

$$\phi(r) \Rightarrow g^{(2)}(r_1,r_2), g^{(3)}(r_1,r_2,r_3), g^{(4)}(r_1,r_2,r_3,r_4)... \tag{2.30}$$

formunda gösterilmektedir. Burada $g^{(2)}(r_1,r_2) = g(r)$'dir ve $g^{(n)}(...)$ ise n-cisimli korelasyon fonksiyonudur. Çiftler katkılı bir potansiyel için $\phi(r)$ ve $g(r)$ arasında,

$$g^{(2)}(r_1, r_2) \Rightarrow \phi(r) \tag{2.31}$$

formunda fonsiyonel bir ilişki vardır. Buna göre $g(r)$, $\phi(r)$'ye özgü olarak tanımlanır. Eğer $g(r)$, $\phi(r)$'yi tanımlarsa ve $\phi(r)$ de yapıyı tanımlar ise $g(r)$,

$$g(r) \Rightarrow g^{(3)}(r_1, r_2, r_3), g^{(4)}(r_1, r_2, r_3, r_4)... \tag{2.32}$$

şeklinde yapıyı tanımlar. Teoriksel testler, potansiyelin sadece çiftler katkılı olduğu durumlarda RMC metodunun arzulandığı şekilde çalıştığını göstermektedir (Howe, McGreevy, 1991).

Her ne kadar böyle potansiyeller MC ve MD simülasyonlarının büyük bir bölümünde kullanılsalarda gerçek sistemlerdeki potansiyeller asla tam olarak çiftler katkılı değillerdir. Bununla birlikte üstteki sonuçlar, duyarlı bir şekilde ölçülmüş $g(r)$ yada $S(q)$'nun üç boyutlu yapı hakkında bir hayli bilgi içerdiğini gösterir. RMC, bu bilgilerin açığa çıkarılmasında kullanılabilecek yollardan biridir. Üç-cisim terimlerinin bulunduğu potansiyellerde sınırlamalar, var olan bilgiyi hesaplamalara dahil edecek şekilde kullanılmaktadır. Örneğin moleküler sıvı durumunda, moleküllerin model içinde açık bir biçimde bulunabilmektedir.

2.2. Orbital-Free ab-initio Moleküler Dinamik Simulasyonu

Bir elektronik sistemin tüm taban durum özelliklerini elde etmek için sadece elektron yoğunluğunun yeterli olduğu fikri, 1964'te Hohenberg ve Kohn (Hohenberg ve Kohn 1964) ve 1965'te Khon ve Sham (Khon ve Sham 1965) tarafından ileri sürülen teori ile literatüre girdi. Bu teorinin Born-Oppenheimer yaklaşımı ile birleştirilmesi ile bir çekirdek ve elektronlardan oluşan sistemin tüm atomik özelliklerinin elde edilmesi sağlanmaktadır.

Bir $v(\vec{r})$ elektron-iyon dış potansiyeli boyunca Z valans elektronuna sahip $N_e = NZ$ kadar toplam valans elektronları ile etkileşen N iyonlu bir sistemin taban durum enerjisi, $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli ve $\vec{R}$ iyon konumlarının bir fonsiyonu olarak,

$$E\left[n,\left\{\vec{R}\right\}\right]=T_s[n]+\frac{1}{2}\iint\frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}'+\int n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}+E_{xc}[n]+E_{i-i}\left(\left\{\vec{R}\right\}\right) \qquad (2.33)$$

formunda yazılabilir. Bu toplam enerji, iyonik enerji ve taban durum elektronik enerjinin toplamı olarak,

$$E\left[n,\left\{\vec{R}\right\}\right]=\sum_{i<j}\frac{Z^2}{\left|\vec{R}_i-\vec{R}_j\right|}+E_g\left[n(\vec{r}),V_{ext}\left(\vec{r},\left\{\vec{R}\right\}\right)\right] \qquad (2.34)$$

şeklinde ifade edilebilinir. Bu formalizmdeki terimler, sırasıyla, ilgilenilen etkileşimli sistem ile aynı yoğunluğa sahip etkileşimsiz elektron gazının kinetik enerji fonksiyoneli, klasik elektron-elektron itici enerji fonksiyoneli, elektronlar ve dış potansiyel arasındaki etkileşim enerjisi fonksiyoneli ve değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonelidir. Burada her bir iyon, bir çekirdek ve kor elektronlarını içermektedir. Pratikte, $n(\vec{r})$ sadece valans elektronlarından dolayı oluşan elektron yoğunluğu olarak hesaplamalara alınmaktadır. Bu nedenle $V_{ext}\left(\vec{r},\left\{\vec{R}\right\}\right)=\sum_{i=1}^{N}v\left(\left|\vec{r}-\vec{R}_i\right|\right)$ her zaman iyonların anlık konfigürasyonlarına bağlı dış potansiyeldir. E_{xc} kesin olarak bilinmemektedir fakat bazı yaklaşımlar ile yaklaşık olarak tahmin edilebilmektedir. Bu tezde değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyoneli,

$$E_{XC}^{LDA}\left[n(\vec{r})\right]=\int d\vec{r}\,n(\vec{r})\varepsilon_{XC}^{(0)}\left[n(\vec{r})\right] \qquad (2.35)$$

formunda yerel yoğunluk yaklaşımı kullanılarak bulunmuştur. Burada $\varepsilon_{XC}^{(0)}$ uniform elektron gazının değiş-tokuş enerji yoğunluğudur. Bu fonksiyonun yaklaşık olarak hesaplanmasına karşın kinetik enerji fonksiyonelinin kesin hesaplanabilmesi olasıdır. Bu,

yoğunluk fonksiyonel teorinin Kohn-Sham gösterimi olarak bilinen $\psi_i(\vec{r})$ keyfi tek-parçacık orbitallerinin gösterimi ile başarılmıştır. N_e tane ortonormal $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ keyfi orbital olmak üzere elektron yoğunluğu ve kinetik enerji

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \psi_i(\vec{r}) * \psi_i(\vec{r}) \tag{2.36}$$

ve

$$T_s[n] = \sum_{i=1}^{N_e} \int d\vec{r}\, \psi_i(\vec{r})^* \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \right) \psi_i(\vec{r}) \tag{2.37}$$

Eşitlikleri ile verilir. Burada orbitallere dayalı Kohn-Sham metodunun sonuçlarını yeniden elde edebilecek başka bir fonksiyonel bulunmamaktadır. Buna karşın orbitallerin kullanımı sadece bir kaç yüz atomdan oluşan küçük sistemlerde bile sayısal hesaplamalar sırasında ve özellikle hesaplama zamanında zorluklar yaratmaktadır. Bu güçlüklerin üstesinden gelebilmek için Kohn-Sham orbitallerini kullanmayan kinetik enerjinin kesin fonksiyonel formundan vazgecilen teori, "orbital-free" (orbitalsiz) yoğunluk fonksiyonel yaklaşımıdır (Pearson vd. 1993). Tek parçacık orbitallerinin olmaması Kohn-Sham algoritmasının ölçeklemesini domine eden orbital ortogonalizasyonuna ihtiyaç duyulmaması anlamına gelmektedir. Bilinen limitlerde etkileşimsiz doğru kinetik enerjiyi veren bazı yaklaşık fonksiyonellerden biri Garcia-Gonzalez vd. (Garcia-Gonzalez vd. 1996) tarafından öne sürülen kinetik enerji,

$$T_s[n] = T_{vW}[n] + T_\beta[n] \tag{2.38}$$

şeklindeki forma sahiptir. Bu ifade, von Weizsäcker fonksiyoneli ile homojen elektron gazının ortalama yoğunluğunu içeren Thomas-Fermi benzeri bir terim toplamıdır. Bu ifadede birinci terim C.F. von Weizsäcker tarafından öne sürülen (von Weizsäcker 1935),

$$T_{vW} = \frac{1}{8}\int d\vec{r}\,\frac{|\nabla n(\vec{r})|^2}{n(\vec{r})} \tag{2.39}$$

formu ile ifade edilen kinetik enerji fonksiyoneline iyi bir tanımlama getirilmiştir. Hartree-Fock yaklaşımında tek elektronlu yada iki elektronlu sistemler için mutlak kinetik enerji fonksiyoneli ve yoğunluğun kısa dalga boyu yada hızlı değişim gösteren genel sistemler için oldukça uygun bir ifadedir. İkinci terim ise,

$$T_{\beta} = \frac{3}{10}\int d\vec{r}\, n(\vec{r})^{5/3-2\beta}\,\widetilde{k}(\vec{r})^2 \tag{2.40}$$

formuna sahiptir ve,

$$\widetilde{k}(\vec{r}) = \left(2k_f^0\right)^3 \int d\vec{s}\, k(\vec{s}) w_{\beta}\left(2k_f^0|\vec{r}-\vec{s}|\right) \tag{2.41}$$

olarak verilmektedir. Burada $k(\vec{r}) = \left(3\pi^2\right)^{1/3} n(\vec{r})^{\beta}$ şeklinde ve k_f^0, n_0 ortalama elektron yoğunluğuna karşılık gelen Fermi dalga vektörü, w_{β} ise ağırlık fonksiyonudur. Ayrıca, $\widetilde{k}(\vec{r})$ bilinen Fast Fourier Dönüşümü tekniği ile konvolüsyon yöntemiyle elde edilmektedir.

$\vec{R}_i$ konumunda bulunan bir iyon üzerindeki kuvvet, $\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{R}_i} E$ formundan türetildiği bilinmektedir fakat $n(\vec{r})$ taban durum elektron yoğunluğu olması için elektronlar, $\left\{\vec{R}\right\}$ iyon konfigurasyonunda taban durumun bulunması ile iyon üzerindeki yoğunluk fonksiyonel teori kullanılarak elde edilen enerjiden iyon üzerine etkiyen elektronik kuvvet,

$$\begin{aligned}\vec{F}_i &= -\frac{\partial E_g\left[n,\left\{\vec{R}\right\}\right]}{\partial R} \\ &= -\frac{\partial E_g\left[n,\left\{\vec{R}\right\}\right]}{\partial R} - \frac{\delta E_g\left[n,\left\{\vec{R}\right\}\right]}{\delta n}\frac{\delta n}{\delta R} \\ &= \int n(r)\vec{\nabla}\left(\frac{Z}{|r-R_I|}\right)dr\end{aligned} \tag{2.42}$$

formunda hesaplanır. Bu eşitlik, Hellman-Feynman teoremi olarak bilinir. Denklem kendisiyle-kararlı (self-consistent) yöntemiyle çözülür. Kendisiyle-kararlılık (self-consistency) elde edildiğinde denklemdeki ikinci terim sıfıra eşittir. Hellman-Feyman kuvvet teorisi, güncel iyon konfigürasyonunun taban durumundaki elektronlardan oluşması gerekmektedir. Önce bir Δt zaman aralığındaki sabit atomik konfigurasyon için taban durumda elektronların enerji minimizasyonu yapılır ve daha sonra elektronik ve iyonik kuvvetlerin toplamı,

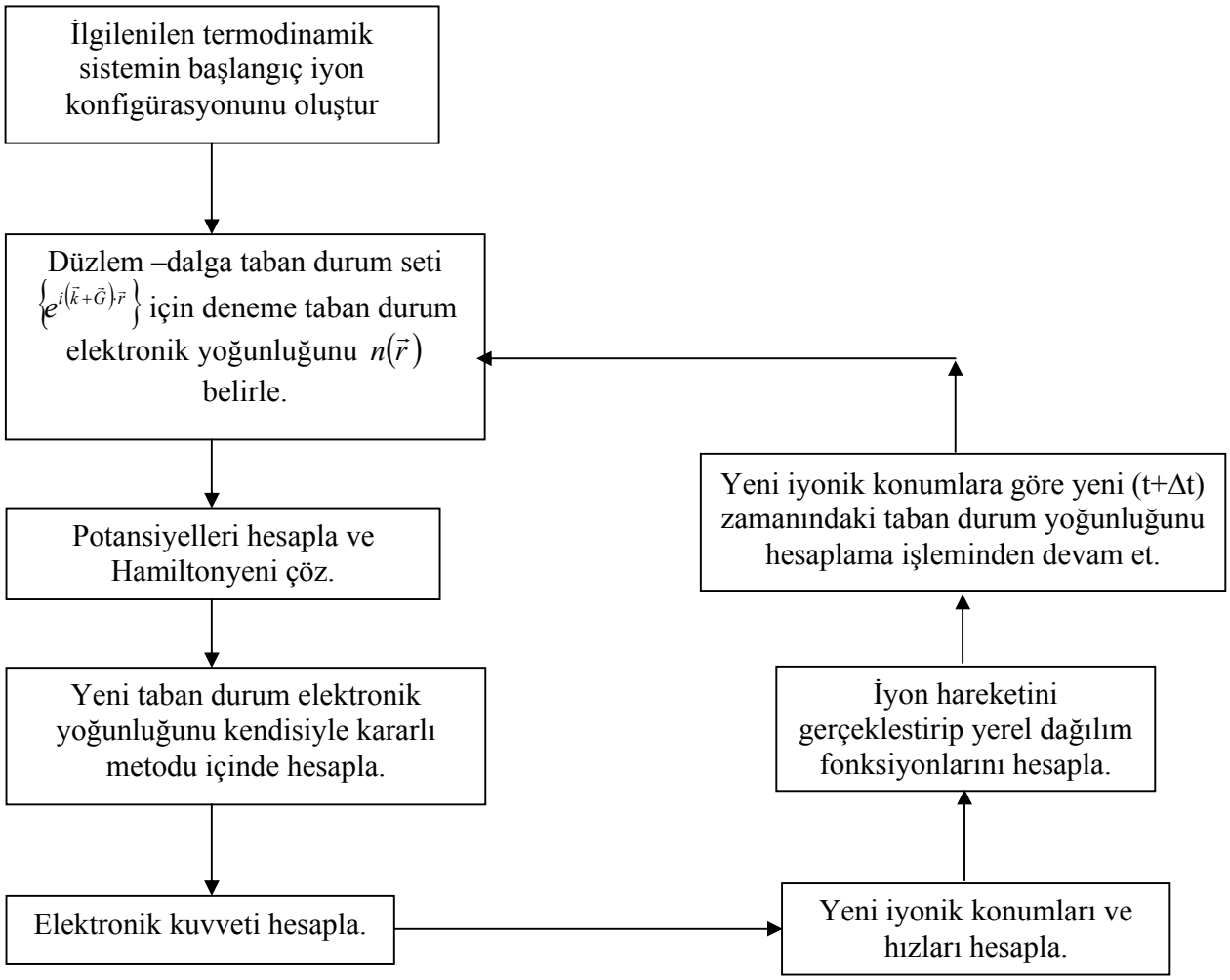
$$M_I \frac{d^2\vec{R}_I}{dt^2} = -\left[\vec{\nabla}_{\vec{R}_I}\left(\sum_{I<J}\frac{Z_I Z_J}{\left|\vec{R}_I - \vec{R}_J\right|}\right) + \vec{\nabla}_{\vec{R}_I} E_{el}\left(\left\{\vec{R}_I\right\}\right)\right] \tag{2.43}$$

formunda ve klasik Newton kuvvet denklemi yardımıyla iyonik moleküler dinamik hareketi elde edilir. Bu, Born-Oppenheimer ab-initio moleküler dinamik simülasyonu olarak bilinir. Born-Oppenheimer yaklaşımında, çekirdeğin kütlesinin elektronlara göre yaklaşık 2000 kat büyük olmasından dolayı çekirdek elektronlara göre çok daha yavaş hareket eder. Bu durumda çekirdeğin, elektronik minimizasyon sırasında durağan davranış gösterdiği düşünülür. Bu yaklaşım ile dalga fonksiyonunun çekirdek ve elektronik kısımlara ayrılmasına izin verilerek kuantum kimyası hesaplamalarında büyük kolaylık sağlanmıştır. Bu yaklaşım, Born-Oppenheimer MD simulasyonlarını Car-Parinello MD simulasyonlarından ayıran en temel özelliktir. Car-Parinello simulasyonlarında elektronik ve iyonik hareket aynı anda yapılmaktadır. İlk adım sırasında elektron-çekirdek etkileşimleri ortadan kaldırılmamıştır. Dolayısıyla, hala elektronlar, uzayda kesin bir

konumda sıkıştırılmış çekirdeğin Coulomb potansiyelini hissetmektedirler. Born-Oppenheimer yaklaşımında elektronik dalga fonksiyonu, her bir çekirdek konfigürasyonu için çözülebilir ve çekirdek bu elektronik durumun enerjisi üzerinde hareket eder. Diğer bir deyişle; eğer $\{R_I\}$ konumlarında M tane çekirdek var ise taban-durum enerjisi yada elektronların en düşük enerji konfigürasyonu bu çekirdeklerin konumlarının bir fonksiyonu olarak, $(E\{R_I\})$ şeklinde ifade edilebilir. İyonik hareketin gerçekleştiği bu enerji yüzeyi *potansiyel enerji yüzeyi* olarak tanımlanır. Çekirdeğin her zaman sadece bu potansiyel enerji yüzeyinde adyabatik olarak hareket etmesinden dolayı Born-Oppenheimer yaklaşımı aynı zamanda *adyabatik yaklaşım* olarak da bilinmektedir. Born-Oppenheimer yaklaşımı elektronlar çekirdekten çok daha hızlı hareket ettiğinde geçerlidir. Bu ifade taban durumlar için doğrudur fakat nükleer kinetik enerjinin çok büyük olduğu uyarılmış durumlarda her zaman geçerli değildir. Yaklaşım, aynı zamanda nükleer vibrasyonel dalga fonksiyonları arasında büyük üst üste binmelerin olabildiği ve non-adiyabatik geçişlerin görünebildiği dejenere ve yakın-dejenere elektronik dalga fonksiyonları için de geçersiz kalmaktadır.

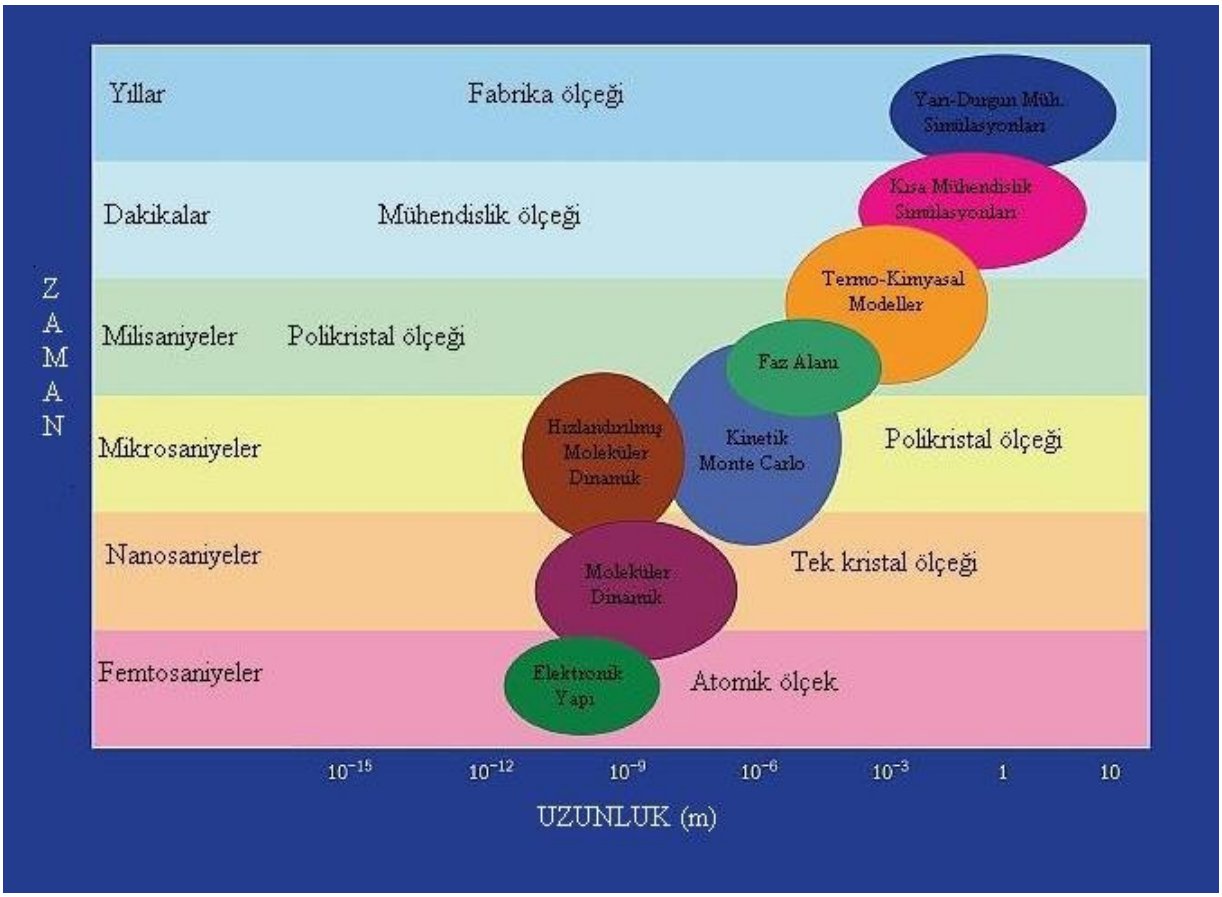
Tam Kohn-Sham yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanan ab-initio simulasyonları serbest atom özelliklerine fitleme ile elde edilen yerel-olmayan (non-local) pseudopotansiyeller kullanır. Elektronik yoğunluğun değişken olduğu orbital-free yaklaşımında, orbitallerin farklı açısal momentum bileşenleri üzerinde farklı etkiler gösterdiği yerel-olmayan pseudopotansiyeller yerine açısal momentumda bağımsız ve sadece yerel elektron yoğunluğuna bağlı yerel (local) pseudopotansiyeller kullanılmaktadır (Gonzalez vd. 2001, Chai ve Weeks 2007, Watson vd. 2008). Diğer yandan orbital-free yaklaşımı içinde Kohn-Sham orbitallerinin kullanılmaması nedeniyle açısal momentuma bağımlılık bulunmamaktadır. Bu nedenle açısal momentuma bağlılığı bulunan yerel olmayan pseudopotansiyeller kullanılamaz. Bu durum metalik sistemler üzerinde orbital-free yaklaşımının başarılı olup kovalent bağlı yarı-iletken sistemlerde yetersiz kalmasının başlıca nedenidir. Bu zorluğun üstesinden gelebilmek için bazı gruplar tarafından kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli üzerine yapılan yeni çalışmalar bulunmaktadır (Foley ve Madden 1996, Zhou ve Carter 2005, Zhou vd. 2005, Choly ve Kaxiras 2005, Chai ve Weeks 2007, Ho ve ark 2007, González vd. 2008, Hung vd. 2010, Chen ve Zhou 2010, Aguado vd. 2010).

Yoğunluk fonksiyonel teoriye dayalı bir moleküler dinamik simülasyonunda izlenilen temel adımlar Şekil 2'deki akış şeması ile verilmektedir.



Şekil 2. ab-inito moleküler dinamik simülasyonu akış şeması.

Malzeme biliminde her iki simülasyon yöntemi de ilgilenilen fiziksel sistemin büyüklüğü ve zaman içinde değişimi göz önüne alınarak temel bilimlerin ve mühendisliğin çeşitli alanlarında kullanılmaktadır. Monte Carlo ve moleküler dinamik simülasyonlarının malzeme biliminde kullanılış biçimleri Şekil 3'de zaman ve uzunluk ölçeklerine bağlı olarak gösterilmektedir.



Şekil 3. Malzeme biliminde simülasyon simülasyonların kullanımı.

BÖLÜM 3

STATİK VE DİNAMİK YAPISAL FONKSİYONLAR

3.1. Statik Yapısal Fonksiyonlar

Deneysel olarak Fourier dönüşümünün elde edilebilir olması sebebiyle en yaygın kullanılan dağılım fonksiyonu iki parçaçık çiftler dağılım fonksiyonu,

$$\mathrm{ng(r)} \equiv \frac{1}{\mathrm{N}} \sum_{\mathrm{i}\neq\mathrm{j}} \left\langle \delta(\vec{\mathrm{r}} - \vec{\mathrm{R}}_{\mathrm{ij}}) \right\rangle \tag{3.1}$$

şeklinde tanımlanır ve mikroskobik yapısal büyüklüklerin en basitidir. N parçacıklı bir sistemde,

$$\begin{aligned} ng(r) &= \left[\frac{(N-1)}{Q_N(V,T)} \right] \int d\vec{R}_1 \int d\vec{R}_2 \delta(\vec{r} - \vec{R}_{ij}) \int d\vec{R}_3 \ldots\ldots d\vec{R}_N \, e^{-\beta V} \\ &= \left[\frac{(N-1)}{Q_N(V,T)} \right] (V) \int d\vec{R}_{13} \ldots\ldots d\vec{R}_{1N} \end{aligned} \tag{3.2}$$

formunda verilir. Burada Q_N, N parçacıklı bir sistemin bölüşüm fonksiyonunu ve β ise $1/k_B T$'yi göstermektedir. İzotropik akışkanlara bakıldığında g(r), $\mathrm{r} = |\vec{\mathrm{r}}|$ ye bağlıdır. Fiziksel anlam olarak g(r), bir parçacıktan r kadar uzaklıkta bir başka parçacığın bulunma olasılığına ilişkin yoğunluk ile orantılıdır. Çiftler dağılım fonksiyonu kullanılarak, verilen bir parçacığın komşularının ortalama sayısı,

$$N = 4\pi\rho\int_0^R dr\, r^2\, g(r) \tag{3.3}$$

formundan hesaplanır. Burada R radyal dağılım fonksiyonunun birinci minimumunu göstermektedir. Katı-küre çapındna daha küçük mesafelerde kuvvetli paçacıklar arası itmeye bağlı olarak $g(r) \approx 0$ olur. Daha uzun mesafeler için birkaç salınım gözlenmektedir. Bu salınımlar, düzensiz sistemdeki komşu paçacıkların ortalama düzenlenme işlemini belirten birkaç Friedel salınımlarıdır. Düzensiz sıvı sistemlerinde bu salınımlar bir kaç tanenin ötesine geçmez. Bu salınımların ardından, g(r)'nin değeri 1'e yaklaşmaktadıreşit olmaktadır. Çiftler dağılım fonksiyonları yada diğer bir deyişle ardyal dağılım fonksiyonları bulk malzemede merkez olarak seçilen bir atomun, kendisine komşu diğer atomlar ile korelasyonunu yani ilişkisini göstermektedir. Uzun mesafelerde çiftler dağılım fonksiyonunun 1'e eşit olması artık bu mesafelerde seçilen parçacık ile uzak komşuları arasında bir korelasyon olmadığını ve yerel atomik yoğunluğun artık bulk yoğunluğuna eşit olduğu anlamına gelmektedir. İkili ve daha çok farklı türden atom içeren malzemelere ait g(r) ise toplam çiftler dağılım fonksiyonu olarak ifade edilmektedir. Her bir tür atomik parçaçığın malzeme içinde nasıl dağılım gösterdikleri toplam çiftler dağılım fonksiyonunua,

$$G(r) = \frac{\sum_{i,j} c_i b_i c_j b_j g_{ij}(r)}{\left(\sum_i b_i\right)^2} \tag{3.4}$$

şeklinde bağlıdır. Burada c ve b, sırasıyla, her bir tür atomun konsantrasyonlarını ve atomik nötron yadax-ray saçılma uzunluklarını göstermektedir.

Çiftler dağılım fonksiyonu deneysel olarak gözlemlenebilir değildir. Buna karşın deneysel olarak elde edilen bir büyüklük, g(r)'nin Fourier dönüşümü olan statik yapı faktörüdür. Bu iki büyüklük arasında ilişki ise,

$$S(q) = 1 + \rho \int d\vec{r}\,[g(\vec{r}) - 1]\exp(i\,\vec{q}\cdot\vec{r}) \tag{3.5}$$

formuyla açıklanmaktadır. Burada ρ atomik sayı yoğunluğu N/V'yi belirtmektedir. Bu büyüklük x-ışını yada nötron kırınımı deneyleri ile ölçülebilir. Her iki fonksiyon da oldukça benzer görünmelerine rağmen, fiziksel yorumları kendilerine has özelliklerine bağlıdır. $S(q \to 0)$'ın, g(r)'nin özelliklerinin ortalamasında kendini gösterdiğini ve gerçekte sistemin bazı makroskobik özellikleriyle alakalı olduğuna dikkat edilmelidir. Yani, $S(q \to 0) \equiv n\kappa_T / \beta$ gibi. Burada κ_T izotermal sıkıştırılabilirliktir.

İkili ve daha çoklu bir alaşıma ait S(q) toplam yapı faktörü olarak adlandırılmaktadır ve farklı formalizmler altında kısmi (yada tek tür) statik yapı faktörlerinin kombinasyonu ile elde edilebilmektedir. Bu tez çalışmasında Faber-Ziman tanımlaması (Faber ve Ziman 1965) ile kısmi yapı faktörlerini toplam yapı faktörlerine ilişkilendirdik. Faber-Ziman formalizmine göre kısmi statik yapı faktörleri,

$$S_{ij}^{FZ}(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty dr\, r^2\, \frac{\sin qr}{qr}\left(g(r) - 1\right) \tag{3.6}$$

formunda verilmektedirler. Toplam statik yapı faktörü,

$$S(q) = \sum_{i,j} c_i b_i c_j b_j \left[S_{ij}^{FZ}(q) - 1\right] \tag{3.7}$$

bağıntısı ile kısmi yapı faktörlerinden elde edilebilmektedir.

Kısmi statik yapı faktörlerinin deneysel olarak gözlemlenebilmeleri son derece masraflıdır. Bu nedenle toplam statik yapı faktörü gözlemleri yapıldıktan sonra RMC gibi çeşitli simülasyon programları aracılığı ile daha kolay bir biçimde kısmi statik yapı faktörleri elde edilmeye çalışılır. Ayrıca düzensiz sistemlerde küçük dalga boyu limitinde deneysel olarak çalışabilmek oldukça güçtür ve S(0) değeri hesaplanabilir yada

gözlemlenebilir değildir. Dolayısıyla bu tez çalışması sırasında küçük dalga boyu limitinde $S(q) = S_0 + S_1 q^2$ ekstrapolasyon ifadesi kullanılmıştır. .

3.2. Dinamik Yapısal Fonksiyonlar

Zaman korelasyon fonksiyonları, dengede bulunan bir akışkanın anlık termal dalgalanmalarını tanımlayan uzay-zaman fonksiyonlarıdır ve akışkan dinamiklerinin incelenmesindeki temel büyüklüklerdir. Bu fonksiyonlarının en ilgi çekenleri, deneyler ile ölçülebilen yada simülasyonlar ile saptanabilenlerdir. Bir zaman korelasyon fonksiyonu, iki dinamik değişkenin çarpımlarının termodinamik ortalaması olarak tanımlanır. Bu dinamik değişkenler, denge durumundan akışkana ait özelliğin anlık sapmasını ifade eder. Her iki dinamik değişkende aynı değişken olarak ifade edilebildiğinde zaman otokorelasyon fonksiyonu ortaya çıkar.

Herhangi bir akışkan sisteminin sayı yoğunluğu,

$$\langle \mathrm{n}(\vec{\mathrm{r}},\mathrm{t}) \rangle = \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{N}} \delta\left(\vec{\mathrm{r}} - \vec{\mathrm{R}}_{\mathrm{i}}(\mathrm{t})\right) \tag{3.8}$$

formunda verilir. Bu ifade için $\langle \mathrm{n}(\vec{\mathrm{r}},\mathrm{t}) \rangle = \langle \mathrm{n}(\vec{\mathrm{r}},0) \rangle = \mathrm{N}/\mathrm{V} = \rho$ olduğunu kullanılırsa yoğunluk değişimleri,

$$n(\vec{r},t) = n(\vec{r},t) - \langle n(\vec{r},t) \rangle = n(\vec{r},t) - \rho \tag{3.9}$$

şeklini alır ve bu yoğunluk değişimlerine karşılık gelen Fourier dönüşümü de,

$$n(\vec{q},t) = \sum e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_i(t)} - (2\pi)^3 \rho \delta(\vec{q}) \tag{3.10}$$

şeklinde yazılabilir. q'ya bağlı yoğunluk değişimlerinin dinamikler ile bağlantılı olan zaman korelasyon fonksiyonu,

$$F(q,t) = \frac{1}{N}\left\langle n^*(\vec{q},0)\; n(\vec{q},t)\right\rangle = \frac{1}{N}\left\langle \sum_{i=1}^{N} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_i(t+t_o)} \sum_{j=1}^{N} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_j(t_o)} \right\rangle \tag{3.11}$$

formunda tanımlanır. Bu fonksiyonun t=0 daki değeri F(q,t=0)=S(q) statik yapı faktörünü veren orta-menzil saçılma fonksiyonu olarak adlandırılır. Orta menzil saçılma fonksiyonu, yoğunkuk dalgalanmalarının kollektif dinamikleri üzerine uzaysal geçici bilgiyi içermektedir. Küçük q değerlerinden güçlü salınımlara sahiptir. Büyüyen q değeri ile birlikte salınımlar ortadan kalkar. F(q,t)'nin zamana göre Fourier dönüşümü alındığında,

$$S(q,\omega) = \frac{1}{2\pi}\int dt\, F(q,t)\, e^{-i\omega t} \tag{3.12}$$

şeklindeki dinamik yapı faktörü bulunur. Statik yapısal fonksiyonların açıklamasında belirtildiği gibi dinamik korelasyon fonksiyonlarında da deneysel olarak gözlemlenebilen, dalga vektörüne ve frekansa bağlı olarak yapı faktörüdür. Bunun yanında, S(q,ω)'nın yan piklerinin merkezlerinin bulunduğu frekans değerlerinden, $\omega_m(q)$ yoğunluk dalgalanmaları dispersiyonu elde edilebilir.

Diğer ilginç kollektif dinamik büyüklükler, enine ve boyuna akı korelasyon fonksiyonlarıdır. Akışkan içinde parçacık hareketlerinin dalga vektörüne göre enine ve boyuna hareketlerini göstermektedirler. Enine akı zaman korelasyon fonksiyonu,

$$C_t(q,t) = (1/N)\langle j(q,0)\, j(q,t)\rangle \tag{3.13}$$

formundadır ve enine akı,

$$j(q,t) = \sum_{j=1}^{N} v(t)\, e^{-iq\cdot R_j(t)} \tag{3.14}$$

formunda verilmektedir. Bu fonksiyonunun zamana göre Fourier dönüşümü yada frekans spekturumu, $C_t(q,\omega)$ ile ifade edilmektedir. Bu büyüklük deneyden doğrudan tanımlanamaz ve bu büyüklüğe ait bilgi MD simülasyonlarından gelir. Kesme (shear) modları üzerine bilgi sağlaması nedeniyle önemli bir büyüklüktür. Fonksiyonun şekli $q \to \infty$ serbest parçacık limitinde q ve t'ye göre Gaus formundan $q \to 0$ hidrodinamik limitte

$$C_t(q \to 0, t) = (1/\beta m)\exp\left(-q^2 \eta |t| / m\rho\right) \tag{3.15}$$

olarak q'ya göre Gaus formuna ve t'ye göre eksponansiyel forma dönüşmektedir. Burada η viskosite, $\beta = 1/k_B T$ ve m atomik kütledir. Her iki limitte de $C_t(q,t)$ pozitifdir fakat orta-menzil q-değerlerinde sınırlı bir q menzili içinde salınımlar gösteren daha karmaşık bir davranış sergilemektedir. En göze çarpan özelliği sıfır civarında salınımların aşırı zayıflığıdır. Bu durum, katı küre sistemleri Lennard-Jones sıvıları ve basit sıvı metaller gibi $C_t(q,t)$'nin kuvvetli salınımlar gösterdiği farklı sıvı sistemleri MD simulasyonlarına göre zıt bir durumdur. Zamana göre Fourier dönüşümü $C_t(q,\omega)$ sperktrumu küçük q-değerlerinde ve sonlu bir q menzili için inelastik piklere sahiptir.

$C_t(q,t)$'den viskosite katsayısı η hesaplanabilmektedir. $C_t(q,t)$'nin hafıza fonksiyonu gösterimi,

$$\tilde{C}_t(q,z) = 1/\beta m \left\{ z + \left[\left(q^2/\rho m\right) \tilde{\eta}(q,z) \right] \right\}^{-1} \tag{3.15}$$

formundadır ve burada $\tilde{\eta}(q,z)$ genelleştirilmiş viskosite katsayısını belirtmektedir. Normalize $C_t(q,t)$'nin altında kalan alan, $\tilde{\eta}(q,z=0)$ için olan değerlerde $\tilde{C}_t(q,z=0)$ değerlerini verir ve η bilinen viskosite katsayısı için q=0'a ekstrapole edilebilir.Ayrıca, boyuna akı korelasyon fonksiyonu,

$$C_l(q,\omega) = \omega^2 S(q,\omega) \tag{3.16}$$

Formu ile dinamik yapı faktörüne doğrudan bağlıdır. Bu zaman korelasyon fonksiyonunun maksimumundan $\omega_l(q)$ dispersiyon bağıntısı da hesaplanabilinir.

Dinamik rejim, dalga vektörü ile ortalama parçacıklar arası uzaklık ve frekans ile ortalama çarpışma süresinin incelendiği üç bölgeye ayrılır.

i) *Serbest parçacık rejimi* $q\ell \gg 1$ *ve* $\omega\tau \gg 1$ ile tanımlanır. Bu rejimde dalga boyu, ortalama parçacıklar arası uzaklıktan çok daha kısadır ve zaman, ortalama çarpışma süresinden daha küçüktür. Bu nedenle her bir parçacık pratik olarak etrafındaki diğer parçacıkların varlığından etkilenmez. Burada yükseklik ve genişlik k_B Boltzmann sabiti ve T sıcaklığı göstermek üzere $v_t = \sqrt{k_B T/m}$ termal hızıyla ilişkilidir. S(q,ω)'da yan maksimumlar oluşmaz ve sonuç olarak boyuna kolektif uyarılmalar bu bölgede ortaya çıkmaz. Diğer taraftan $C_l(q,\omega)$, ω^2 ile bir Gaussian'ın çarpımına orantılıdır. Bu fonksiyon herhangi bir fiziksel anlamı olmayan yan maksimumlara sahiptir. Enine akı korelasyon fonksiyonu ise enine kolektif uyarılmalar göstermeksizin bir Gaussian'dir.

ii) *Hidrodinamik rejim,* $q\ell \ll 1$ *ve* $\omega\tau \ll 1$ ile tanımlanır. Dalga boyu bir çok parçacık içerecek kadar uzundur. Bu bölgedeki zaman süreci, bir çok çarpışma sürecini içine alır ve bu nedenle durum, uzay-zamanda sürekli bir akışkanın evrim süreci şeklinde tanımlanabilir. Dinamik yapı faktörü S(q,ω), yaklaşık olarak ω=0'da ve c_s adiyabatik ses hızı olmak üzere $\omega = \pm c_s q$'da merkezlenmiş üç Lorentzian'ın toplamıdır. Bu yan maksimumlar, sıvıdaki boyuna kolektif uyarılmaları ifade eder ve katı sistemlerdeki fonon karakterine benzer olarak ses yayılımı gibi yorumlanır. Boyuna akı korelasyon fonksiyonu $C_l(q,\omega)$, sadece ω^2 ile çarpılmış dinamik yapı faktörüne orantılıdır ve bu nedenle boyuna kolektif uyarılmalar ile gösterilen yan maksimumlara sahiptir. Diğer taraftan enine akı korelasyon fonksiyonu $C_t(q,\omega)$, ω=0'da monoton azalan bir Lorentzian'dır ve bu büyüklüğün yüksekliği ve genişliği sıvının kayma viskozitesi ile ilişkilidir. Herhangi bir yan maksimuma sahip değildir ve bu nedenle bu rejimde katı sistemdeki davranışa zıt olarak enine kolektif uyarılmalar yoktur.

iii) *Kinetik rejim* $q\ell \approx 1$ *ve* $\omega\tau \approx 1$ olduğu bölgede geçerlidir. Artık herhangi bir basitleştirme önerisi yoktur ve korelasyon fonksiyonları ya hesaplanır yada eğer mümkünse deneysel olarak ölçülür. Dinamik yapı faktörü, boyuna kolektif modlar ile gösterilen yan maksimumlar sergileyebilir. Bu yan maksimumlar, sistemin davranışına bağlı bir q aralığında ortaya çıkar. Boyuna akı her zaman yan maksimumlar gösterir fakat her zaman serbest parçacık rejimindeki gibi gerçek boyuna kolektif modları göstermez. Sonunda, $C_t(q,\omega)$ enine kolektif uyarılmaları gösteren yan maksimumlar ya sergileyebilir yada sergileyemeyebilir.

3.3. Difüzyon, Kare Ortalama Yerdeğiştirme ve Hız Otokorelasyon Fonksiyonu Arasındaki İlişki

Sıvıdaki işaretli bir parçacığın kare ortalama yer değiştirmesi,

$$\delta r^2(t) \equiv \left\langle \left| \vec{r}_1(t) - \vec{r}_1(0) \right|^2 \right\rangle \tag{3.17}$$

formunda tanımlanır. Bu ifade ile ilişkili Einstein bağıntısı ile difüzyon katsayısı,

$$D = \lim_{r\to\infty} \frac{\delta r^2(t)}{6t} \tag{3.18}$$

formu ile 3 boyutlu olarak tanımlanır. Sıvı fazda bir lineerliğe sahip bu ifade, sistem katı faza ilerledikçe eğimi sıfıra doğru ilerleyen bir hal alır. Bu durumda sistemin hangi fazda olduğunu tahmin etmek kolaylaşır. Difüzyon katsayısını elde etmenin diğer bir yolu ise normalize hız otokorelasyon fonksiyonu,

$$Z(t) = \left\langle \vec{v}_1(t)\vec{v}_1(0) \right\rangle \Big/ \left\langle v_1^2 \right\rangle \tag{3.19}$$

İfadesini kullanmaktır .En basit ve en önemli zaman otokorelasyon fonksiyonudur. Akışkan içinde hareket eden bir parçacığın $\vec{v}_i(t)$ hızına ait otokorelasyon fonksiyonunu gösterir. Bu

fonksiyon t anında parçacık hızının başlangıç değeri üzerine izdüşümünü gösterir ve bütün başlangıç şartları üzerinden ortalama ile bulunur. Burada $\langle v_i(0)v_i(0)\rangle = \langle (v_i(0))^2 \rangle = 3/\beta m$ olduğu hatırlanmalıdır.

Zaman, mikroskobik gevşeme zamanları ile karşılaştırılabilecek kadar uzun ise, başlangıç ve son hızların tamamen bağımsız olması beklenir ve böylece $Z(t \to \infty) = 0$ 'dır. Tipik bilgisayar simülasyonları hızların $t \geq 10^{-12}$ sn'de bağımsız olduğunu göstermektedir. Z(t), yoğunluk ve sıcaklık gibi termodinamik durumlara bağlı azalan fonksiyondur. Yoğunluk büyük olduğunda Z(t) nin davranışı kafes etkisi olarak açıklanır. Buna göre, yüksek yoğunluklarda referans parçacığı en yakın komşuları tarafından oluşturulan kafes içine hapsedilmiş varsayılabilir. Bu şekilde parçacık kısa mesafeler boyunca hareket edebilecek ve komşu parçacığa çarpıp geri dönecektir. Bu durumda Z(t) değerlerinin negatif olması anlamına gelir. Sonunda, Z(t)'nin hızlı bir şekilde sıfıra gitmesi ile başlangıç hızına ait hafıza kaybolur. Yoğunluk azaldığında ise kafes neredeyse görünmez oluncaya kadar büyüyecek ve parçacık çarpışma yapmaksızın büyük uzaklıklar kat edebilecektir. Bu durum, Z(t)'deki yavaş sönüm ile görülür. Hız otokorelasyon fonksiyonu Green-Kubo bağıntısında kullanılmasıyla difüzyon katsayısı,

$$D = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty Z(t)dt \tag{3.20}$$

ifade edilebilir. Burada k_B Boltzmann sabiti, T sıcaklık ve m parçacıkların kütlesini göstermektedir. Hem Einstein hem de Green-Kubo bağıntılarından elde edilecek olan difüzyon katsayıları birbirlerini olduça iyi doğrulamaktadır.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında düzensiz yapıdaki malzemelerin literatürde sıkça kaynak olarak gösterilen moleküler modelleme yöntemler yardımıyla simülasyonları gerçekleşmiştir. Bu nedenle temel anlamda Monte Carlo ve yoğunluk fonksiyonel teoriye dayalı ab-initio moleküler dinamik simülasyonları olarak bilinen iki farklı yöntem seçildi. Ele alınan simülasyon yöntemlerinin $N \approx 10^4$ mertebesinde atom sayısı ile modelleme yapabilir güçte olabilmesi, gerçeğe yakın bir model üretebilmek ve istatistiksel hataları minimuma indirebilmek için son derece önemlidir. Bu bilinen gerçekler doğrultusunda Reverse Monte Carlo ve Orbital-Free ab-initio moleküler dinamik simülasyon yöntemleri ile istenilen malzemelerin gerçeğe yakın fakat benzersiz olmayan modelleri üretildi.

Ele alınan malzemeler sıvı CdTe, sıvı As_2Te_3 ve aşırı soğutulmuş sıvı Si hem güncel teknolojiyi doğrudan oluşturmaları hem de hala açık problem olarak gizemlerini korumaları nedenleriyle özellikle inceleme altına alınmıştır. Ayrıca bu malzemelerin davranışları, termodinamik koşulların değişimi altında metal-yarıiletken faz geçişlerine uğramaları nedeniyle üzerlerindeki ilgiyi arttırmaktadır. Bu tez çalışmasında oluşturulan modellerin gerçekliğini belirleyebilmek için statik ve/veya dinamik yapısal nicelikler hesaplanmıştır. RMC modelleme tekniğinin zaman üzerinden beklenen değere sahip olmaması modellemelerde statik yapısal fonksiyonlar gibi zamandan bağımsız nicelikler üzerinde ilginin yoğunlaşmasını sağlamıştır. Buna karşın OF-AIMD simülasyonlarında ise tüm ortalamaların zamanın değişimi üzerinden ele alınması nedeniyle tek parçacık ve kollektif özelliklerin her ikisinin de dinamiklerinin incelenmesini sağlamıştır. Bu iki yöntem ele alınan sistemlerin elektronik özellikleri göz önüne alınarak birbirlerinin tamamlayıcıları olarak kullanılmıştır. Şimdi sırası ile ele alınan sistemler detaylı bir şekilde incelenecektir.

4.1. Sıvı Kadmiyum Tellür (CdTe)

II-VI yarı iletkenlere dayalı ikili alaşımlara ait çalışmalar optoelektronik araçlarda geniş ölçekte kullanılabilme potansiyellerinden dolayı teknolojik alanda oldukça önem kazanmaktadırlar (Daneu vd., 1986; Britt vd., 1993; M. Dagenais ve ark, 1995). Bu tip yarı iletkenler arasından kadmium-tellür (CdTe) ile özellikle ilgilenilmektedir. CdTe ve CdTe alaşımların fabrikasyonu ile elektro-optik araçlar, yüksek performanslı kızıl-ötesi dedektörler ve oda sıcaklığında radyasyon dedektörleri gibi geniş bir spektrumda teknolojik araçlar üretilmektedir.

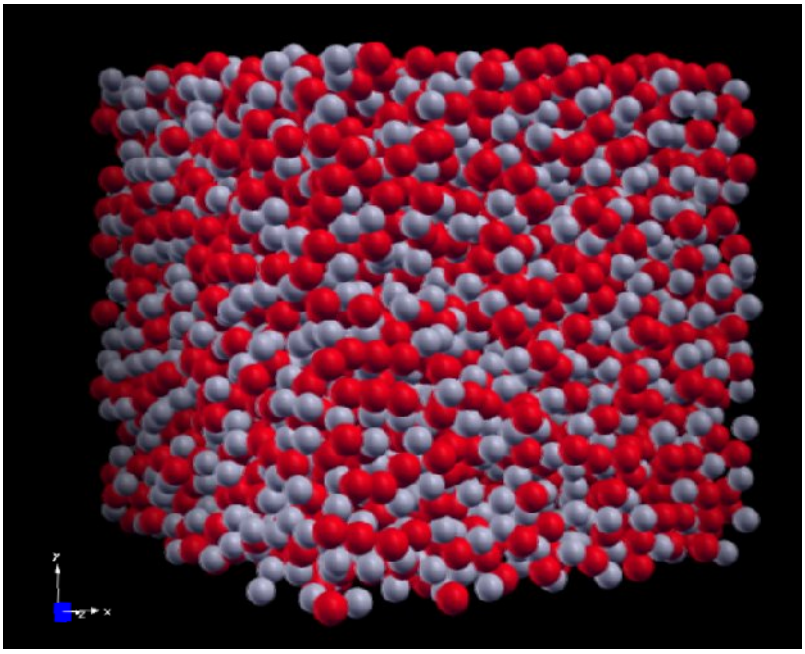
II-VI yarı iletkenleri yanı sıra özellikle CdTe ve alaşımları üzerine teorik ve deneysel bir çok çalışma yapılmıştır. Teorik olarak, yerel-olmayan pseudopotansiyeller kullanarak CdTe'yi de içeren 11 yarı-iletken üzerine sistematik bir çalışma Chelikowsky ve Cohen tarafından yapılmıştır (Chelikowsky vd. 1976). Yine lokal yoğunluk yaklaşımı altında ab-initio potansiyeli kullanarak quasi-parçacık bant yapısı üzerinde Zkharov vd. (Zakharov vd. 1994) tarafından çalışılmıştır. Deligöz ve Çolakoğlu (Deligöz vd. 2006) ise elastik, elektronik ve kafes yapılarını incelemek üzere norm-conserving pseudopotansiyeli ve yoğunluk fonksiyonel teoriye dayalı ab-initio hesaplamalarını kullanmışlardır. Huang ve Ching (Huang vd. 1993) elektronik yapı sonuçlarını ve lineer dielektrik fonksiyonlarını kendisiyle kararlı ortogonalize olmuş atomik orbitaller metoduyla incelemişlerdir. Son zamanlarda Dalgıç vd. (Dalgıç vd. 2001) ‘varyasyonel yeniden düzenlenmiş aşırı ağlı zincir yapı’ (VMHNC) sıvı hal teorisi ile analitik gömülü atom metoduna dayalı etkin potansiyeller kullanarak sıvı CdTe’nin statik yapısal özelliklerini hesapladılar. Dalgıç ve Çolakoğulları (Dalgıç vd. 2006) Fiolhais pseudopotansiyelini kullanarak CdTe’nin sıvı yapısını VMHNC teorisini kullanarak elde etmişlerdir. Deneysel olarak ise literatüre girmiş başarılı çalışmalar bulunmaktadır. Pulsed laser deposition kullanılarak CdTe’nin büyütülmesi, zinc-blend yapıdan cinnabar yapıya ve cinnabar yapıdan da NaCl yapıya faz geçişleri basınç artma ve azalmasının her ikisi sırasında da gözlenebilmiştir. Kafes dinamikleri deneyleri, nötron kırınımı kullanılarak gözlemlenmiştir ve CdTe’nin taşıma özellikleri başarılı bir şekilde ölçülmüştür. Sıvı haldeki CdTe’nin yapısal özellikleri üzerine sadece bir kaç deney bulunmaktadır (Gaspard vd. 1987; Gaspard vd. 1996). Joffe ve Regel’in (Joffe vd. 1960) formule ettiği deneysel bir kurala göre eğer sıvı durumdaki bir

yarı iletkenin kristal fazındaki kısa menzil örgü düzeni korunuyor ise sistem sıvı faza geçtiğinde de aynı yarı iletken özelliklerini korunması beklenmektedir. Sıvı CdTe üzerine yapılan nötron kırınım deneylerine göre CdTe'nin, 4 civarındaki koordinasyon sayısı ile açık-yapıdaki örgü düzenini koruduğu gözlemlenmiştir. Bu tür malzemelerin özelliklerini anlamak ve geliştirmek için atomik yapısı bilinmek zorundadır. Bu nedenle, bu çalışmanın önemi sıvı yarı iletkendeki en yakın komşu atomlar arasındaki konfigürasyona ait yoğunluk korelasyonlarını belirlemektir. Bu tez çalışmasında zinc-blende fazında bulunan sıvı CdTe sisteminin statik yapısal özellikleri üzerine odaklanıldı. Zinc-blend fazın yapısında Cd atomları, bir tetrahedronun köşelerinde eş uzaklıkta bulunan 4 tane Te atomuyla çevrelenmekte iken Te atomları da aynı şekilde Cd atomları tarafından çevrelenmektedir.

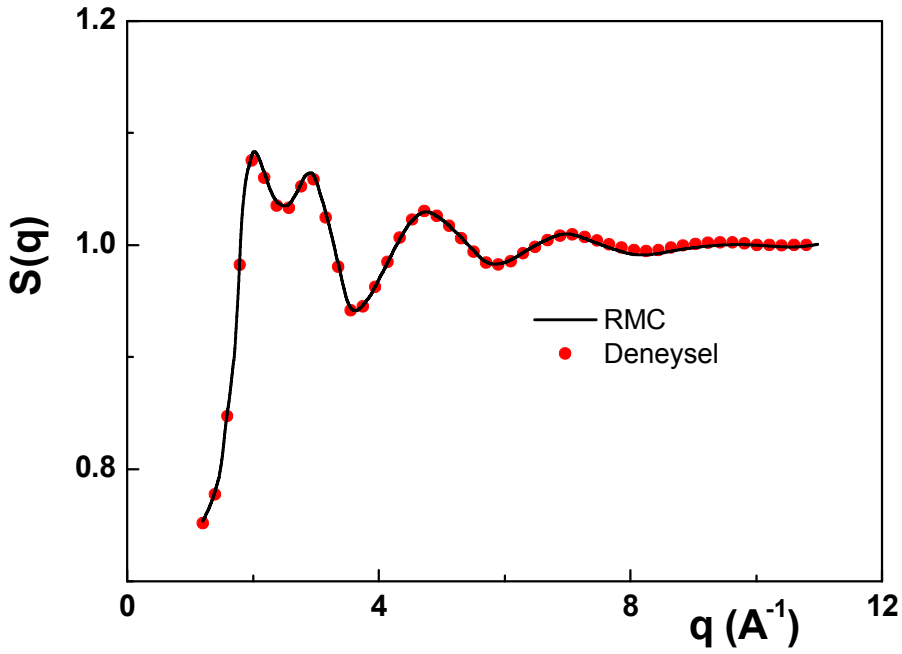
Kübik kutu içine başlangıçta rasgele yerleştirilen toplam 5000 Cd ve Te atomlarından oluşan başlangıç konfigürasyonu üzerine RMC programı aracılığıyla bazı sınırlamalar uygulanarak gerçek sisteme en yakın model oluşturuldu. Bunun için, CdTe alaşımının molar oranları doğrultusunda 2500 Cd ve 2500 Te atomları içeren 5000 atom rasgele bir dağılımla simülasyon kübünün içine dağıtıldı. Simülasyon kutusunun boyutları, 0.02715 atom/A^3 deneysel ölçülmüş yoğunluğu belirleyecek şekilde 56.90A olarak hesaplanmıştır. Kutu içine yerleştirilen atomlar herhangi bir veriye fitleme yapılmadan 4 saat boyunca katı küre kesme mesafesi sınırlaması kullanılarak 3 farklı atom çiftlerinin en fazla katı küre mesafeleri kadar birbirlerine yaklaşmaları sağlanarak başlangıçta rasgele düzende bulunan atomik konfigürasyonun yeniden düzenlenmesi sağlanmıştır. Zinc-blend yapıyı oluşturmak için fiziksel olarak mümkün olan koşullar altında bazı sınırlamalar uygulandı ve RMC programını 25 saat 4 katlı koordinasyon sınırlaması altında çalıştırıldı. Böylelikle %99.4 civarında bir tane Cd atomundan eşit uzaklıkta dört tane Te atomu ile 4-katlı koordinasyon yapması sağlandı. Sınırlamalar altında oluşturulan model, toplam yapı faktörü fitleme sınırlaması eklenmesiyle yeniden bir seri RMC simülasyonuna tabii tutuldu. Toplam 60 saatlik RMC simülasyonları sonrasında oluşturulan modelin büyük oranda tetrahedral yapıyı kurduğu bulunmuştur. σ parametresi, χ^2 bir değer etrafında salınmaya başladığında simülasyon süreci durdurulup yeni değeri verilip kaldığı yerden simülasyon devam ettirilerek toplam yapı faktörüne en iyi fitlemenin yapılması sağlandı. Bu σ değişimi 0.01'den başlayarak 0.0001'e kadar adım adım düşürülmüştür. Çeşitli sınırlamalar

sonrasında elde edilen model böylece 3 boyutlu olarak görüntülenebilir hale gelmiştir. Şekil 4'de sıvı CdTe eş konsantrasyonlu alaşımına ait 3 botulu atomik görüntü gösterilmektedir.

RMC metodu kullanarak 1373 K sıcaklıkta sıvı halde bulunan eşatomik konsantrasyonlu CdTe yarı iletken alaşımının toplam yapı faktörünü hesaplandı. Bu sıcaklıktaki yoğunluk Gaspard vd. (Gaspard vd. 1987) yaptığı çalışmadan alındı. Şekil 5'de RMC simülasyonundan hesaplanan toplam yapı faktörü nötron kırınım verisiyle (Glazov vd. 2002) karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Şekilden de açıkça görüleceği üzere çeşitli sınırlamalar ile hesaplanan simülasyon sonuçları, ~3.5A^{-1} ve ~7.5A^{-1}'civarında her ne kadar tam uyumlu olmasa da genel olarak deneysel veriler ile son derece uyumlu olduğu görülmektedir.

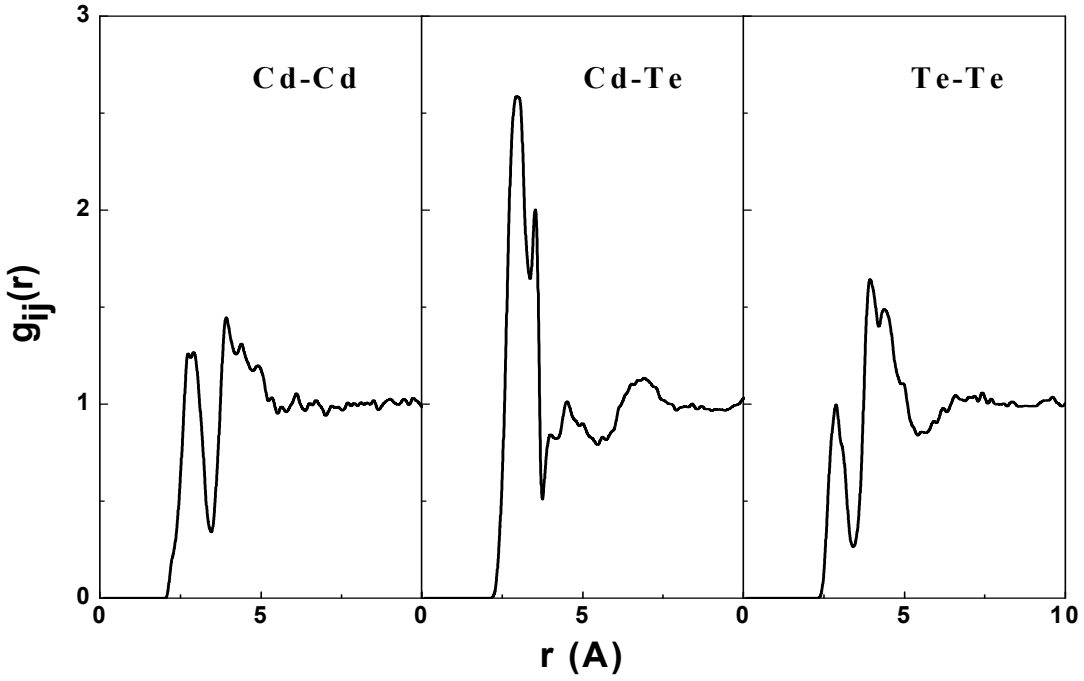


Şekil 4. Sıvı CdTe için oluşturulan 3-boyutlu atomik görüntü. Kırmızı yuvarlaklar Cd atomlarını gri yuvarlarklar Te atomlarını temsil etmektedir.

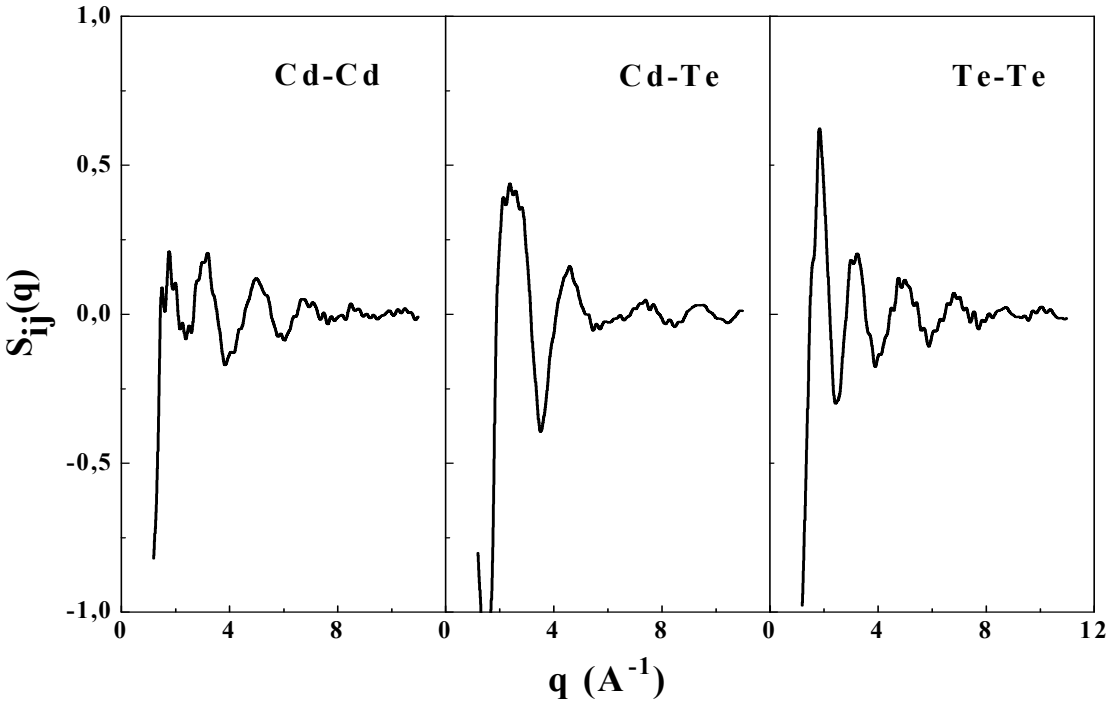


Şekil 5. Sıvı CdTe için toplam statik yapı faktörleri.

Çok basit bir sistem olsa bile ikili yada çoklu düzensiz bir alaşım sisteminin yerel yapısını konfigürasyon bazında anlayabilmek için kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının bilinmesi gereklidir. Bunu yapabilmenin etkin bir yolu RMC modelleme tekniğinin nötron kırınım verisine fitlenmesi yanı sıra deneysel gözlemlerden elde edilen bazı bilgiler dogrutusunda sınırlamaların uygulanması ile denenmelidir. Simülasyon sonucu elde edilen Cd-Cd, Cd-Te ve Te-Te için $g_{ij}(r)$ kısmi çiftler dağılım fonksiyonları Şekil 6'da verilmiştir. Bu kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının Fourier dönüşümü ile elde edilen $S_{ij}(q)$ kısmi statik yapı faktörleri Şekil 7'de gösterilmektedir. Açıkça belinmelidir ki, modelleme sonucu elde edilen eğriler üzerinde herhangi bir fitleme yada yumuşatma uygulanmamıştır. Literatürde bildiğimiz kadarıyla deneysel bir verinin bulunamaması nedeni ile karşılaltırma yapılamamıştır. Buna karşın $g_{ij}(r)$'in altında kalan alanın hesaplanması ile koordinasyon kabuklarına yerleşen ortalama komşu atom sayısı bulunabilir. Tablo 1'de 1. koordinasyon kabuğu içinde bulunan ortalama koordinasyon sayıları literatürde bulunan moleküler dinamik simülasyonu sonuçları ile karşılaştırmalı olarak verilmektedir (Godlevsky vd. 1999) RMC ile hesaplanan sonuçlarının mutlak tetrahedral yapıya çok yakın olduğu açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6. Sıvı CdTe'nin kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.

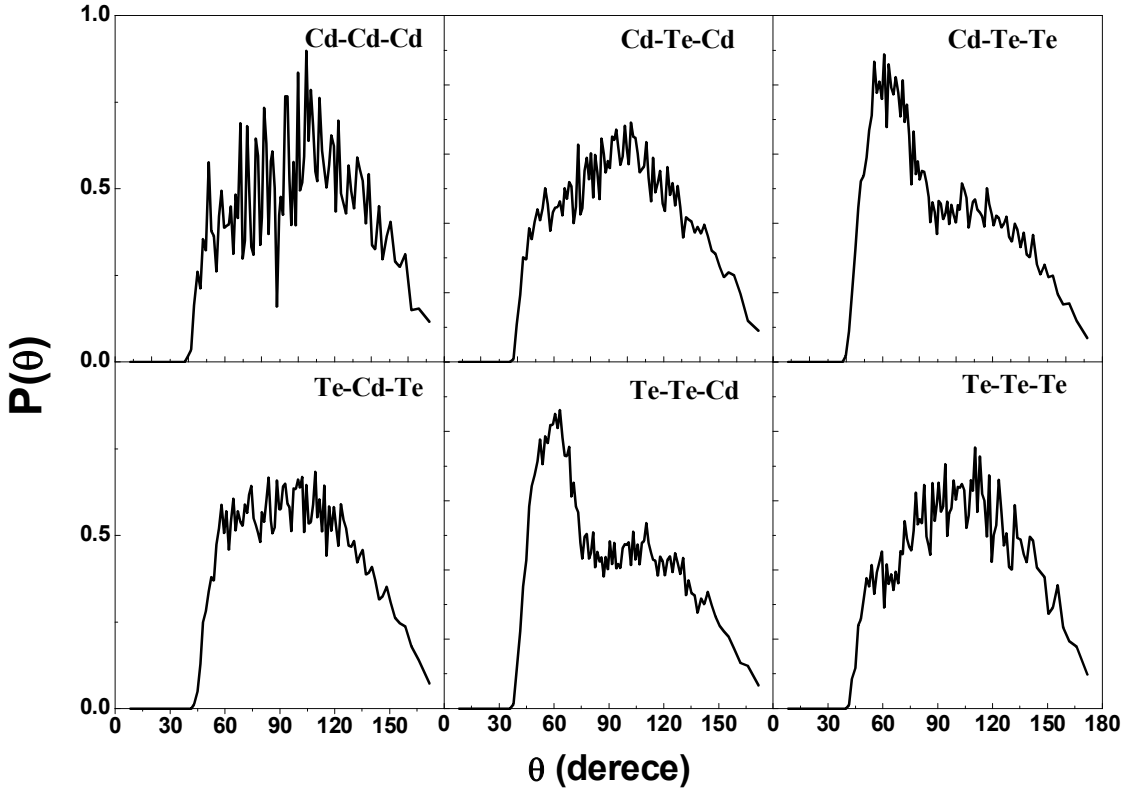


Şekil 7. Sıvı CdTe için kısmi statik yapı faktörleri.

Tablo 1. Sıvı CdTe için ortalama koordinasyon sayıları

	Cd-Cd	**Cd-Te**	**Te-Te**
Bu çalışma	1.49	3.96	0.96
Godlevsky vd.	1.50	3.30	0.90

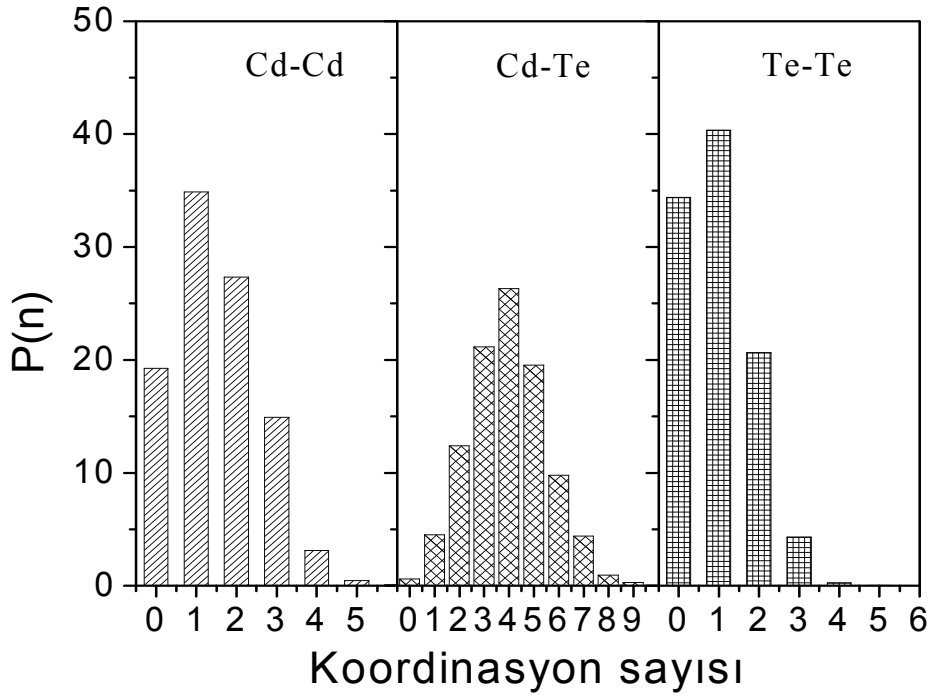
Ortalama koordinasyon sayıları yanında oluşturulan modelin istenilen yapıda olduğunu görebilmek için bağ açı dağılımlarının da incelenmesi gerekmektedir. Şekil 8'de altı kısmı bağ açı dağılım fonksiyonu verilmiştir. Tetrahedral yapının en belirgin özelliği merkez atom ve buna komşu iki atom arasındaki açının ~109° olmasıdır. RMC simülasyonu sonucu elde edilen sonuç konfigürasyona göre uyguladığımız sınırlamalar doğrultusunda, modelden elde edilen Te-Cd-Te ve Cd-Te-Cd arasındaki açının ~110° olduğu görülmektedir.



Şekil 8. Sıvı CdTe için bağ açı dağılımları.

Ayrıca RMC simülasyonundan elde edilen farklı atom çiftleri için birinci koordinasyon kabuğu altında bulunan komşu sayı dağılımlarını Şekil 9'da gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi Cd-Cd,ve Te-Te bağlanma olasılıklarının tek katlı, Cd-Te bağlanma olasılıklarının ise 4 katlı olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak, atomik ve geometrik sonuçlara göre RMC simülasyonu ile elde edilen modelde sıvı CdTe'nin atomik yapısının deneysel gözlemler ile son derece uyumlu olduğu tetrahedral yerel atomik yapının oluşturulduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre nötron kırınım verisiyle başarılı bir şekilde fitlemenin elde edilmesinin dolayısıyla model oluşturmada RMC metodunun sıvı yarı iletken malzemeler üzerinde kolaylıkla uygulanabileceğini göstermektedir.



Şekil 9. Sıvı CdTe için hesaplanan komşu sayı dağılımları.

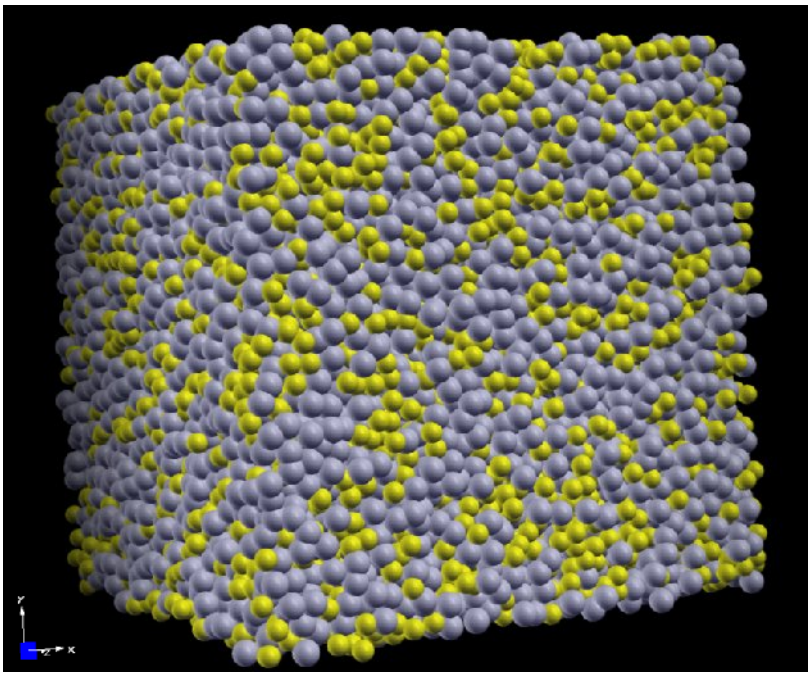
4.2 Arsenik Tritellür (As_2Te_3)

Sıvı As-bazlı kalkojen karışımlar üç boyutlu ağ yapısına sahiptirler. Arsenik ve kalkojen atomları sırasıyla 3-katlı ve 2-katlı koordinasyona sahiptirler. Bu sıvı karışımların elektronik yapısı, termodinamiksel olarak üçlü nokta civarında yarı iletken karakteri gösterir (Shimojo ve ark 1999). Buna karşın sıcaklık ve basınç artışıyla birlikte metalik özellik göstermeye başlar. Elektriksel iletkenlik ölçümleri sıvı As_2Te_3'ün ergime noktasının hemen üstünde yarı iletken-metal geçişine sahip olduğunu gösterir. Literatürde sıvı As_2Te_3 üzerine bir çok deneysel ve teorik çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalardan bazıları, EXAFS spektrumu ölçümleri Endo vd. tarafından ölçtülmüştür (Endo vd. 2000). Aynı zamanda bu çalışmada atomlar arasındaki bağ uzunlukları ile sıcaklığa bağlı olarak atomik koordinasyon sayısı araştırılmıştır. As_2Te_3 için atomik ve elektronik yapı ab-initio MD simülasyonları ile Shimojo vd. tarafından çalışılmıştır. (Shimojo vd. 2002). Bu çalışmanın sonucuna göre sıcaklık artışı ile malzemenin yerel yapısında anlamlı bir değişimin olmadığı yargısına varmışlardır.

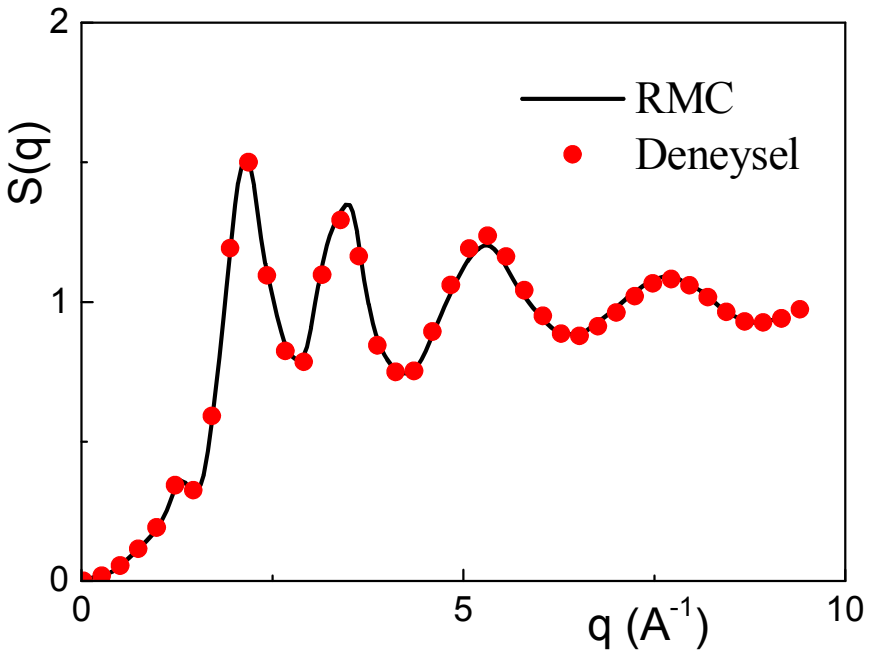
Şimdi yapılan RMC çalışmasına dönülürse, nötron kırınımı toplam statik yapı faktörü verisine (Uemura vd. 1979) fit edilen 700K'de sıvı As_2Te_3'un gerçekçi bir modelini üretmek için program adım adım çalıştırıldı. Simülasyon sürecinin başında başlangıç konfigürasyonunun oluşturulması hakkında bazı bilgiler ortaya konulmalıdır: Gerçekçi bir model oluşturabilmek için atom sayısı ne olmalıdır? Başlangıç konfigürasyonu kristal yapıda mı olmalıdır yoksa rasgele dağılım mı göstermelidir? Bu sorulara yanıtlar araştırılmakta olan sistemin durumuna göre değişim gösterebilir. RMC temelde istatistik mekanik metodudur ve entropiyi yani atomik düzensizliği otomatik olarak artırmaya çalışmaktadır. Deneyimlerimize (Dalgıç vd. 2007) ve önceki çalışmalara (Ebata vd. 1998, Zotov vd. 2005) göre, RMC simülasyonunun sonuçları başlangıç konfigürasyonundan ve atom sayısından bağımsızdır. Buna karşın büyük atomik konfigürasyonlar dağılım fonksiyonlarının sonuçlarını değiştirmemesine karşın sonuçlar üzerinde daha az gürültü yaratmayı sağlamaktadır. Bilinen bu gerçekler doğrultusunda kübik kutu içinde malzemenin molar oranları doğrultusunda rasgele yerleştirilmiş 8000 As ve 12000 Te atomu içeren 20000 atomdan oluşan başlangıç konfigürasyonu oluşturulmuştur. Kübik kutunun ayrıtları 0.0302Atom/A^3 deneysel ölçülen yoğunluk (Tver'yanovich vd. 1996) ve

atom sayısına bağlı olarak 43.58A olarak ayarlanmıştır. Gerçekçi bir model oluşturak için atomlar arasındaki katı küre yaklaşma mesafelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu belirlemenin nasıl yapılacağı literatürde açık değildir. Bu nedenle 2.2A ve 2.6A arasında en yakın katı küre mesafesini atom çiftleri için test edildi. As-As, As-Te ve Te-Te çiftleri için sırasıyla 2.3A, 2.4A ve 2.5A bulundu. Başlangıç parametrelerinin ayarlanmasının ardından ilk adım olarak kırınım verisine fitleme olmaksızın atom çiftlerine ait konumların katı küre mesafelerinden daha yakın olmasını engellemek için katı küre RMC çalıştırıldı. Bu adımın kullanılmasıyla atom ve/veya atom çiftlerinin kübik kutu içine üst üste binme olmaksızın daha iyi dağılmaları sağlandı. Daha sonra kırınım verisine fitlemesi ile model oluşturuldu. Bu süreç sırasında σ değeri 0.01'den başlayarak 0.0001'e kadar adım adım değiştirildi. Tek bir kırınım verisi ile fitleme sürecinin yapılması bir modelin oluşturulması yada modelin iyileştirilmesi için yeterli değildir. Bu nedenle yerel atomik koordinasyonlar ile ilgili sınırlamaların da modelin iyileştirilmesi için kullanılmalıdır. Bundan dolayı fiziksel özellikleri değiştirmeden atomik koordinasyonları ve birinci koordinasyon kabuğu altında kalan ortalama koordinasyon sayıları gibi kimyasal özellikleri içeren bazı sınırlamalar kullanıldı. Bu sınırlamalar aynı zamanda kısa menzilli atomik düzeni ayarlamaya yardımcı olmaktadır. RMC simülasyonu sonrasında sistem 3-boyutlu atomik konfigürasyonun görüntülenmesi için hazır hale getirilmiştir. Şekil 10'da sıvı As_2Te_3 için 3 botulu atomik görüntü gösterilmektedir.

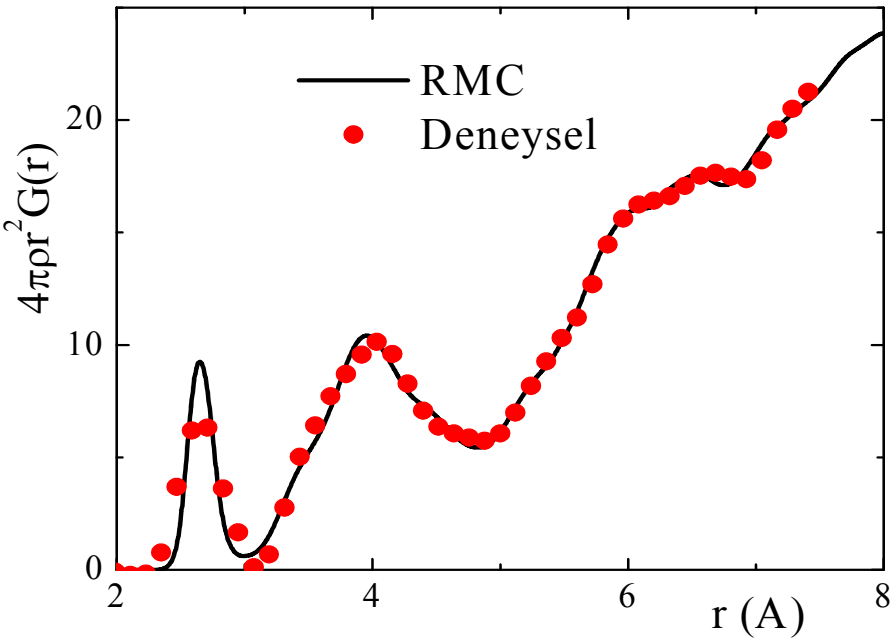
Bilgisayar modeli, deneysel ve simülasyon verileri yeteri kadar uyumlu olana kadar iyileştirildi. 700K'de sıvı durumdaki As_2Te_3'ün RMC modelleme tekniğine dayandırılarak elde edilen atomik konfigürasyondan toplam yapı faktörü S(q) ve radyal dağılım fonksiyonu hesaplandı. Radyal dağılım fonksiyonu $4\pi\rho r^2G(r)$'ye eşittir. Burada ρ ve G(r) sırasıyla deneysel atomik yoğunluğu ve toplam radyal dağılım fonksiyonunu göstermektedir. Şekil 11 ve Şekil 12, toplam statik yapı faktörü ve radyal dağılım fonksiyonu (Uemura vd. 1979) için RMC sonuçlarının ve deneysel verilerin karşılaştırmalı durumlarını göstermektedirler. Şekil 12'de RMC modellemesine dayalı eğri birinci pik her ne kadar deneysel veriden yüksek olsa da birinci pikin konumu ve orta ve uzun menzildeli durumu ile deneysel veri ile oldukça iyi uyum içinde olduğu gözlemlendi. Bu uyumun, uygulanan sınırlamaların başarısının bir sonucu olduğu aşikardır.



Şekil 10. Sıvı As_2Te_3 için oluşturulan 3-boyutlu atomik görüntü. Sarı yuvarlaklar As atomlarını gri yuvarlarklar Te atomlarını temsil etmektedir.

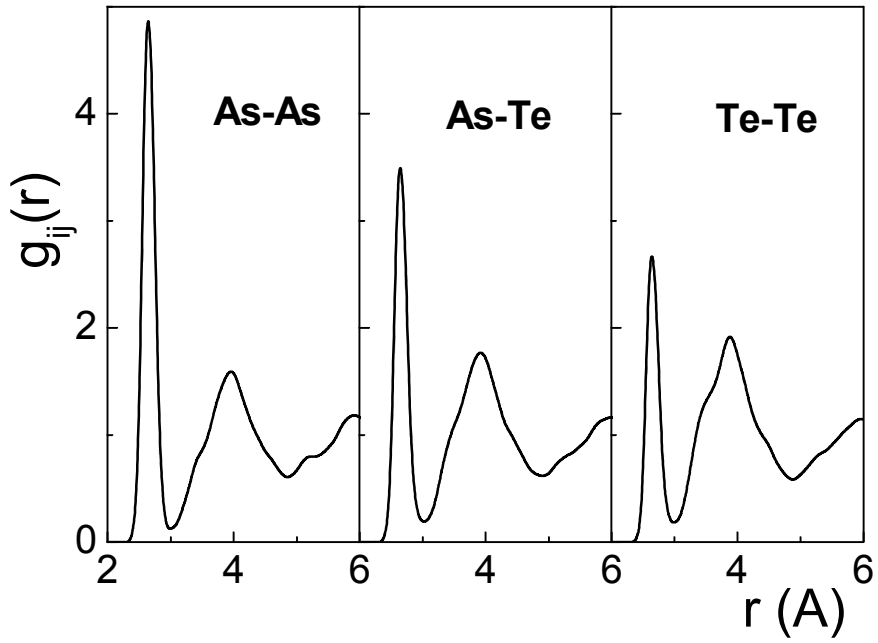


Şekil 11. Sıvı As_2Te_3 için toplam statik yapı faktörleri.

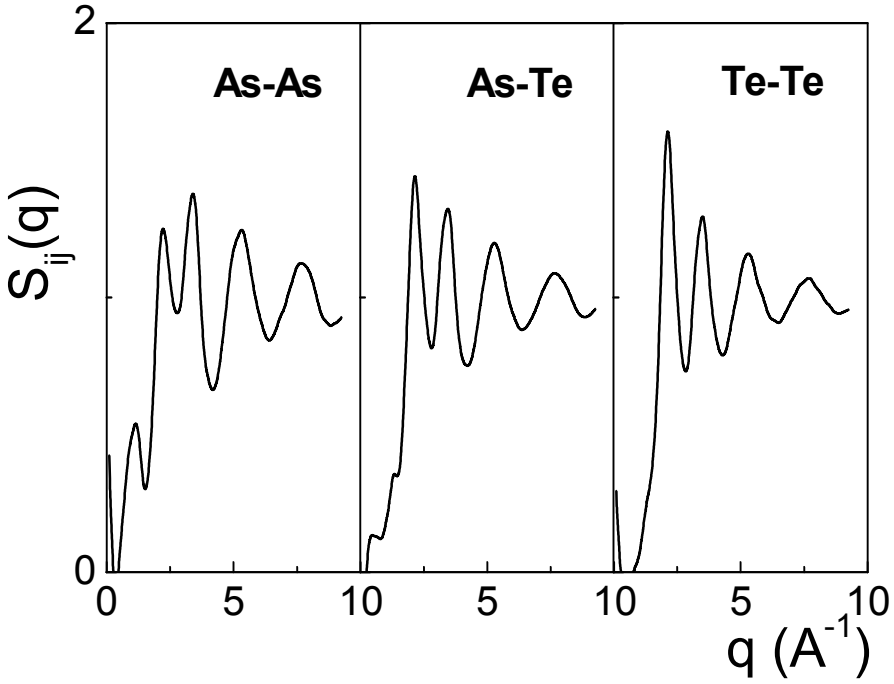


Şekil 12. Sıvı As_2Te_3 için RMC'den hesaplanan ve deneysel radyal dağılım fonksiyonları.

Düzensiz sistemler üzerine derinlemesine bilgi edinebilmek için kısmı çiftler dağılım fonksiyonlarının ve kısmı yapı faktörlerinin alaşımdaki tüm atom çiftleri için bilinmesi gerekmektedir. Kısmi çiftler dağılım fonksiyonu seviyesindeki bilgiyi elde etmek için kullanılan bazı deneysel teknikler ya pahalı yada ölçüm çözünürlüğü bilgiyi elde etmekte yetersiz kalmaktadır. Bu nedenlerden dolayı modelleme araçları artan bir trendde önem kazanmaktadır. Bu dağılım fonksiyonlarının her ikisi de oluşturulan bilgisayar modelinden elde edilmiştir. Hesaplanan kıdmi çiftler dağılım fonksiyonları, Şekil 13'de As-As, As-Te ve Te-Te çiftleri için gösterilmiştir. Kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının Fourier dönüşümü ile elde edilen kısmi yapı faktörleri Şekil 14'de verilmiştir. Ayrıca belirtilmelidir ki As ve Te atomlarının nötron saçılma uzunlukları sırasıyla b_{As}=6.58fm, b_{Te}=5.80fm (Sears vd. 1995)'dir ve birbirlerine çok yakındır. Bu nedenle, $g_{ij}(r)$'ler temel olarak neredeyse aynı bilgiyi vermektedir. RMC simülasyonu sonucundan elde edilen kısmi çiftler dağılım fonksiyonları ile ilişkili sonuçlarda birinci pik bir miktar yüksek bulunmuştur. Toplam çiftler dağılım fonksiyonu G(r) ise $g_{ij}(r)$'lerin bir kombinasyonudur. Bu sonuç simülasyondan hesaplanan RDF'nin ilk pikinin neden deneysel gözlemden daha yüksek olduğu sorusunun yanıtıdır.



Şekil 13. Sıvı As_2Te_3 için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



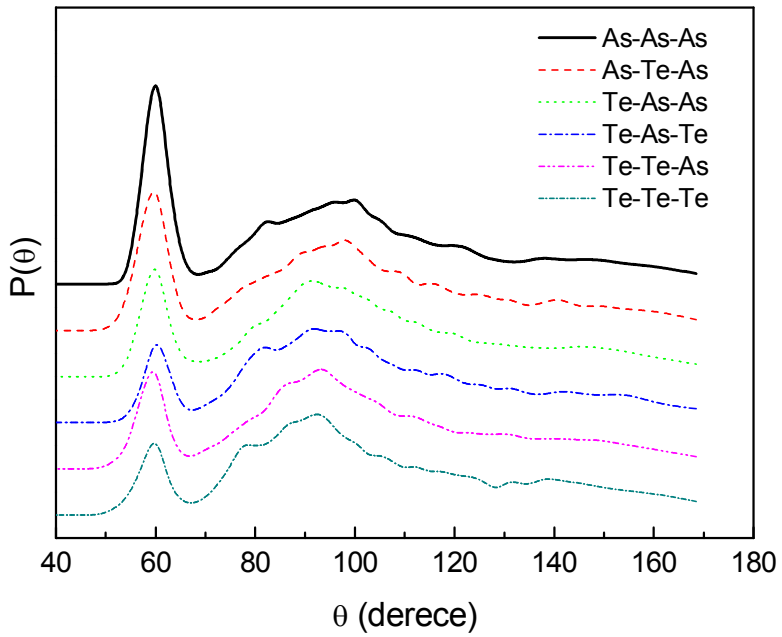
Şekil 14. Sıvı As_2Te_3 için kısmi statik yapı faktörleri.

Table 2. Sıvı As_2Te_3 için ortalama koordinasyon sayıları

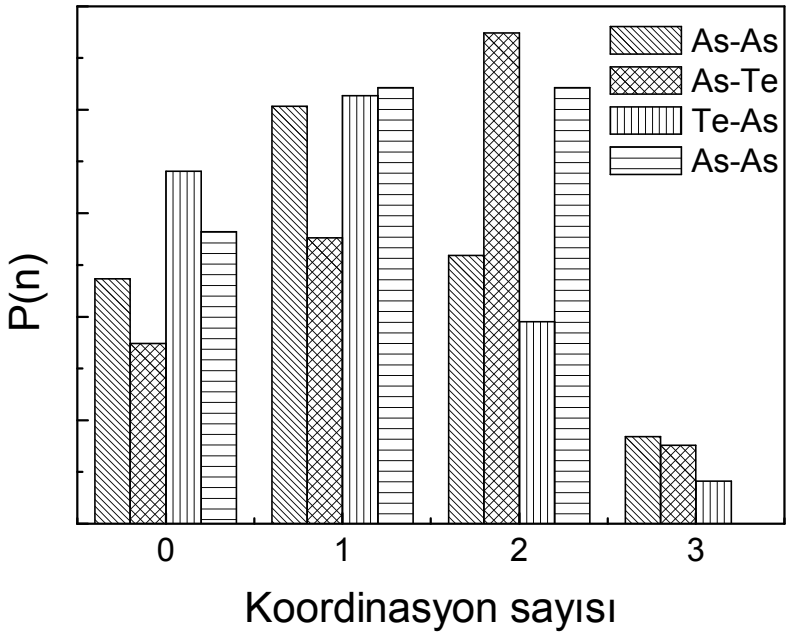
	As-As	**As-Te**	**Te-Te**
Bu çalışma	1.29	1.52	1.10
Shimojo vd.	1.44	1.77	1.14

Ayrıca ilk 2 komşu atom arasındaki bağların açısal dağılımlarının incelenmesi atomik modelin belirlenmesinde önemlidir. Değişik kısmi bağ açı dağılımları Şekil 15'de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi sistemlerin tamamı 60 derece civarında keskin bir pike sahiptir. Ayrıca 90-100 derece arasında ise ikinci bir pik gözlemlenmiştir. Şekil 16'da ise çalışılan sistemin RMC simülasyonlarından hesaplanan farklı atom çiftlernin birinci koordinasyon kabuğu altında kalan komşularının dağılımı gösterilmiştir.

Çiftler dağılım fonksiyonlarının birinci minimumuna kadar olan kısmının integrasyonu ile sıvı As_2Te_3 alaşımının ortalama en yakın komşu sayıları hesaplanabilir. Tablo 2'de RMC simülasyonundan hesaplananlar Shimojo ve arkadaşları (Shimojo vd. 2002) tarafından hesaplanan değerler ile karşılaştırmalı olarak listelenmiştir. As-As ve As-Te için RMC simülasyonundan bulunanlar Shimoji vd. hesapladıklarından sadece 0.15 kadar daha düşüktür.



Şekil 15 Sıvı As_2Te_3 için RMC simülasyonundan hesaplanan bağ açı dağılımları.



Şekil 16. Sıvı As_2Te_3 için RMC simülasyonundan hesaplanan hesaplanan komşu sayı dağılımları

Tezin bu bölümünde sıvı As_2Te_3 alaşımındaki atomların aynı ve farklı türlerinin fiziksel dağılımları üzerine odaklanılmıştır. As-tabanlı kalkojen alaşımlarının atomik yapısının anlaşılması teknolojik açıdan her geçen gün büyük önem kazanmaktadır. Deneysel olarak gözlenmesi oldukça zor olan bu tür materyallerin bilgisayar simülasyonları ile gerçekçi modellerinin yapılabilmesinin mümkün olduğunu elde edilen sonuçlarla ortaya konulmuştur. RMC simülasyonlarının sadece uzay bölgesinde çalışması ve zaman bölgesinde işlem yapmaması nedeniyle zamana bağımlı dağılım fonksiyonlaırnın incelenemediğinin bu modelleme programı ile mümkün olmadığının ayrıca vurgulanmalıdır. Sımülasyon sonuçları göstermiştir ki çalışılan sistemin RMC simülasyonlarından elde edilen sonuçlarına göre, çalışılan termodinamik durumda As-tabanlı kalkojen materyallerde olduğu gibi zincir-benzeri bir yapısının bulunmadığı sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak sıvı As_2Te_3'ün kendine özgü bir yapısının olduğu yargısına varılmıştır.

4.3. Aşırı Soğutulmuş Silisyum

Silisyum kristal formda iken yarı iletken özellikler gösterip sıvı hale geçtiğinde ise metalik özellikler gösteren metaller ve yalıtkanlar arasında yer alan önemli bir malzemedir. Sıvı silisyumun genel özelliklerine bakıldığında, yarı iletken-metal geçişi vardır, sıcaklık ile yoğunluk eğrisi kuadratik değişim gösterir. Çok aşırı soğutulmuş sıcaklıkta yüksek yoğunluklu sıvıdan düşük yoğunluklu sıvıya sıvı-sıvı faz geçişine sahiptir.Koordinasyon sayısı 6-7 civarında düşük koordinasyon sayısına sahip olması basit metallere karşıt farklı bir özellikler gösterir. Sıvı silisyum 1673K gibi yüksek bir erime sıcaklığına ve yüksek kimyasal reaktiviteye sahiptir. Bu nedenle, geniş bir sıcaklık bölgesinde x ve nötron ışınları kullanılarak duyarlı kırınım deneylerinin yapılması deneysel olarak zor ve masraflı bir durumdur. Bu zorlukların üstesinden gelebilmek için elektromanyetik levitasyon (EML), elektrostatik levitasyon (ESL) ve konik-başlı gaz levitasyon (CNL) gibi deneysel metotlar kullanıldı. Ergimiş silisyumun atomik yapısını araştırmak için EML tekniğini kullanarak x-ışını ve yoğunluk ölçümlerini eş zamanlı olarak Higuchi vd. (Higuchi vd. 2007) tarafından çalışılmıştır. Diğer bir EML çalışması ise aşırı soğutulmuş bölgedeki sıvı silisyum üzerine, Kimura vd. (Kimura vd. 2001) tarafından incelenmiştir. Bu sıcaklıklarda sıcaklığın azalması ile birlikte koordinasyon sayısının artığı vurgulanmıştır. Buna karşıt olarak, Kim vd. (Kim vd.) ESL tekniği kullanarak atomik yapısal gözlemler yaparak koordinasyon sayısında anlamlı bir değişmenin olmadığını vurgulamışlardır. Bunun yanında, Ansel vd. (Ansel vd. 1998) sıcaklık azalırken koordinasyon sayısında bir azalmanın olduğunu rapor etmişlerdir. Farklı çalışmalarda farklı sonuçların rapor edilmiş olması aşırı soğutulmuş bölgedeki sıvı silisyumun hala açık bir problem olduğunu göstermektedir. Zhou vd. (Zhou vd. 2003) termo-fiziksel özellikleri ölçmek için ESL tekniğini kullandılar. Vardıkları sonuca göre, yoğunluk-sıcaklık eğrisinin kuadratik şekli aşırı soğutulmuş ergimiş silisyumda yapısal bir değişimi yada kümelenmeyi (clustering) göstermişler. Krishnan vd. (Krishnan vd. 2007) ve Jakse vd. (Jakse vd. 2003) aşırı soğutulmuş bölgedeki sıvı silisyumdaki yapısal değişimleri bulmak için CNL metodunu kullanmışlar. Aşırı soğutulmuş bölgede sıvı silisyum üzerine ölçüm yapmanın güçlüklerinden dolayı 1382K'den (Kim vd.2005) daha düşük sıcaklıklarda deneysel gözlemlerin yapılabilmesi mümkün olmamıştır. Bu nedenle araştırmacılar en azından teorik bir bakış açısından aşırı

soğutulmuş bölgede sıvı silisyumun fiziko-kimyasal özelliklerine bir açıklama getirebilmek için moleküler dinamik simülasyonları üzerine yoğunlaşmışlardır. Jakse vd. deneylerinin (Jakse vd. 2003) tamamlayıcısı olarak emprik potansiyele dayalı olarak aşırı soğutulmuş silisyumun atomik yapısı üzerine ab-initio MD simülasyonlarını kullanmışlardır. Stich vd.'da ab-initio MD simülasyonlarını sıvı silisyumun inelemesinde kullanmışlardır. Sastry ve Angel (Sastry vd. 2003), Stillinger-Weber potansiyeli kullanarak aşırı aşırı soğutulmuş bölgede sıvı silisyumun sıvı-sıvı faz geçişine uğradığını rapor etmişlerdir. Son 10 yıldır araştırmacılar sadece MD simülasyonları ile gözlenebilmiş fakat deneysel olarak zorluklardan dolayı henüz kanıtlanamamış olan sıvı-sıvı faz geçişi üzerine odaklanmışlardır. Beaucage ve Mousseau (Beaucage vd. 2005) sıvı-sıvı faz geçişindeki pertürbasyonların etkileri üzerine çalışmışlardır. Aşırı soğutulmuş sıvı silisyumda tetrahedral yapıyı izotermal-izobarik termodinamik durumda firs principle MD simülasyınaları ile Morishita (Morishita 2006) tarafından araştırılmıştır. Jakse ve Pasturel (Jakse vd. 2007) first principle MD ve klasik simülasyonları etkin bir biçimde birleştirerek 1070K'de düşük yoğunluk ve 1050K'de yüksek yoğunluk sıvı sıvı faz geçişinin meydana geldiğini rapor ettiler. Son zamanlarda Ganes ve Widow (Ganesh vd.) sıvı sıvı faz geçişinin (Jakse vd. 2007)'den 100K yukarıda 1182K'de meydana geldiğini bildirdiler. Literatürdeki bu bilgilere dayanarak sıvı-sıvı faz geçişinin hangi sıcaklıkta ve yoğunlukta meydana geldiği konusunda açık bir ortak sonuç yoktur.

4.3.1. RMC Hesaplamaları

Bu tezde daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi RMC simülasyonu aşırı soğutulmuş silisyum için 1732K'de sıvı durumundan başlanılarak adım adım x-ray kırınımı statik yapı faktörüne (Ansell vd. 1998) fitleme yapılarak çalıştırıldı. Daha önce de vurgulandığı gibi RMC simülasyonlarında başlangıç konfigürasyonunun seçimi üzerine kesin bir yargı bulunmamaktadır. Fakat genel simülasyon çalışmalarından edinilen deneyimlere göre, daha yüksek sayıdan oluşan atomik konfigürasyonlarda dağılım fonksiyonlarındaki geri plan titreşimlerinin daha da azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle bilgisayar kaynaklarının sınırlarını kullanarak kübik kutu içine rasgele yerleştirilen 20000 silisyum atomundan oluşan başlangıç konfigürasyonu seçilmiştir. Kutu boyutu, atom sayısı

ve 1732K'deki sıvı silisyumun deneysel atomik sayı yoğunluğuna bağlı olarak ayarlandı. Başlangıç parametrelerinin ayarlanmasının ardından atomik konfigürasyonun rasgele dağılımı sırasında üst üste binen atomları ayırmak için kesme mesafesi sınırlaması ile katı küre RMC'yi kırınım verisine fitleme olmaksızın çalıştırıldı. Sonraki aşama ise kırınım verisine fitleme yapılarak RMC simülasyonunun çalıştırılmasıdır. Bu süreç boyunca σ değeri, 0.01'den başlayarak 0.0001'e kadar χ^2 bir değer etrafında salınmaya başladıkça değiştirilen bir ayar parametresi olarak kullanıldı. Bir seri RMC simülasyonu sonrasında yeteri kadar iyi kırınım verisine fitlemenin yapıldığının öngörülmesi ile sıvı silisyumun 3-boyutlu görüntüsü ortaya çıkmıştır. Aşırı soğutulmuş bölgeye doğru diğer sıcaklıklar için yeniden rasgele konfigürasyon seçimi yerine, bir önceki sıcaklığa ait simülasyon atomik konfigürasyonu yeni simülasyonun başlangıç konfigürasyonu olarak seçildi. Öte yandan, yeni durumdaki atomların konumları ve kübik kutunun boyutları yeni atomik yoğunluğa bağlı olarak yeniden ölçeklendirildi. Sıvı silisyuma ait farklı sıcaklıklarda giriş parametreleri Tablo 3'de listelenmiştir. Atomik sayı yoğunlukları Zhou vd.'dan alınmıştır.

Tablo 3. Sıvı silisyumun için RMC giriş parametreleri

Sıcaklık [K]	**1732**	**1607**	**1557**
Yoğunluk (Atom/A^3)	0.0551	0.0557	0.0558
Kutu boyutu (A)	71.3334	71.0762	71.0338

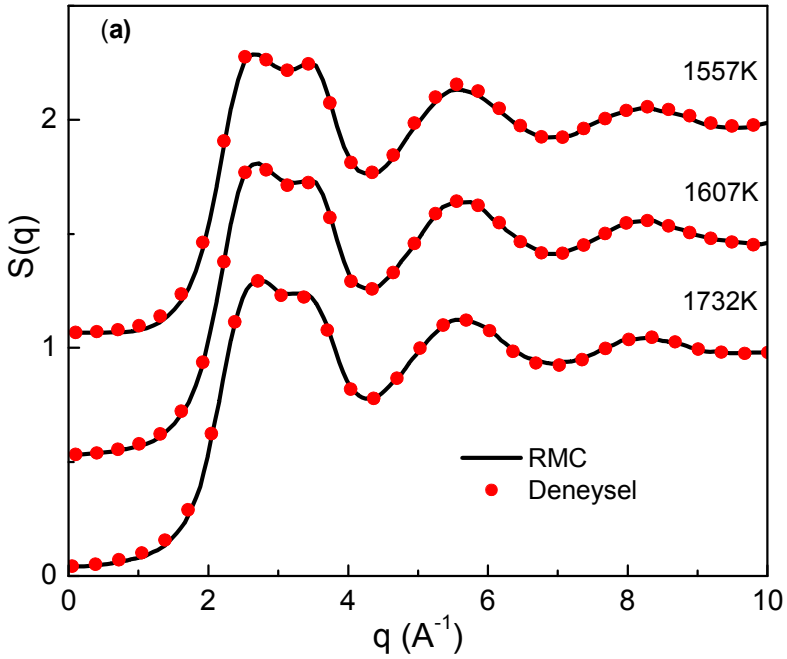
Deneysel verilere yeterince uyum sağlamak amacı ile RMC simülasyon hesaplamalarında iyileştirmeler yapıldı. Örneğin deneysel yapı faktörü q$\rightarrow$0 limitindeki hataları giderebilmek için $S(q) = S_0 + S_1 q^2$ formu kullanılarak ekstrapole edildi. Burada S_0 ve S_1 ekstrapolasyon sırasında üretilen sabitlerdir. Değişik sıcaklıklarda deneysel yapı faktörleri (Ansell vd. 1998) ile RMC simülasyonlarından hesaplanan yapı faktörleri Şekil 17'de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi uyum son derece başarılı olmuştur. Benzer şekilde aynı sıcaklıklarda radyal dağılım fonksiyonları için deneysel ve FPMD (Kim vd. 2005) sonuçları ile RMC simülasyon hesaplamalarından elde edilen sonuçlar Şekil 18'de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Şekil dikkatlice

incelendiğinde, sıvı silisyumun genel karakteristiğini görülür. Hesaplanan çiftler dağılım fonksiyonlarının birinci pikleri deneysel veriden bir miktar yukarıda olmasına karşın first principle MD sonuçları ile iyi bir uyum içindedir. Ayrıca pik konumları ise hem deneysel hem de MD sonuçları ile oldukça iyi örtüştüğü görülür.

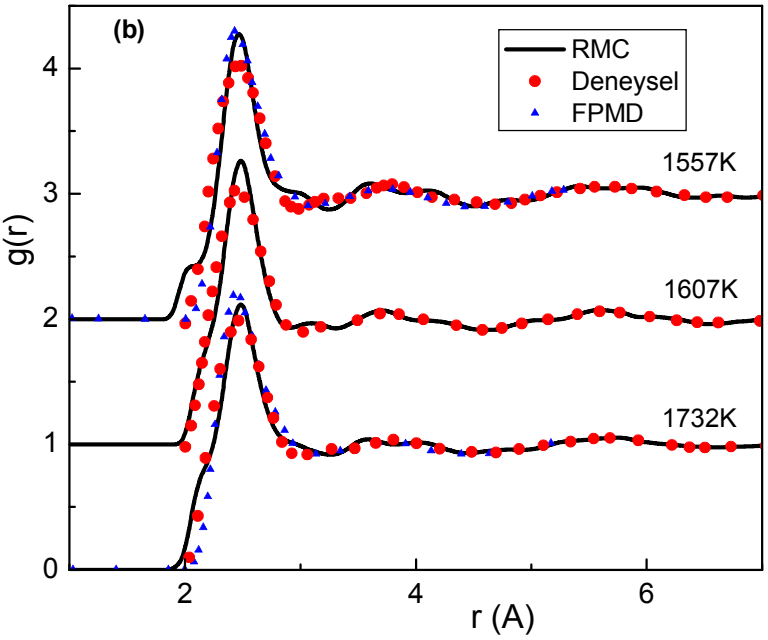
Ortalama koordinasyon sayısı g(r)'nin birinci minimumuna kadar radyal dağılım fonksiyonunun integrasyonuyla elde edildi. Tablo 4'de her bir termodinamik durumdaki sıvı silisyum için hesaplanan ortalama koordinasyon sayıları ile literatürdeki çalışmalar karşılaştırıldı. RMC ile hesaplanan sonuçlara göre sıvı silisyum 1607K'e kadar aynı koordinasyon sayısına sahip olmasına karşın aşırı soğutulmuş bölgeye gidildikçe azalmaya başlamaktadır. Bu durum beklenildiği üzere açık ağ-yapısında (network) olan sıvı silisyum için aşırı soğutulmuş bölgeye inildikçe koordinasyon sayısında az da olsa azalma gösterir. Jakse vd. 1767K'den 1468K' doğru ortalama koordinasyon sayısında bir azalmayı rapor ederken Morishita 1400K'e kadar 6.2 civarında bulduklarını belirttiler. Bunlara karşıt olarak Kimura vd. (Kimura vd. 2001) sıcaklığın azalması ile artış olduğunu bildirdiler. Şimdiye kadar literatürde yazarların hem teorik hem de deneysel olarak sıvı fazdan aşırı soğutulmuş bölgeye giden yolda kesin bir sonuca varamamışlardır.

Tablo 4. Sıvı ve aşırı soğutulmuş Si için ortalama koordinasyon sayıları

Sıcaklık [K]	**1732**	**1607**	**1557**
Bu çalışma	5.9	5.9	5.7
Kimura vd.	5.2	5.6	5.9
Ansell vd.	-	5.6	5.6
Morishita	6.2	6.2	6.2
Jakse vd.	-	-	5.9



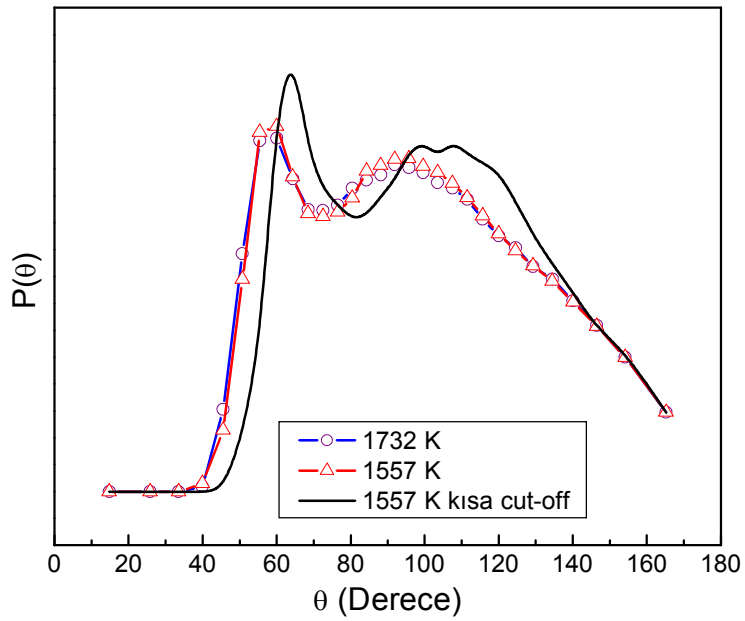
Şekil 17. Sıvı ve aşırı soğutulmuş silisyum için statik yapı faktörleri.



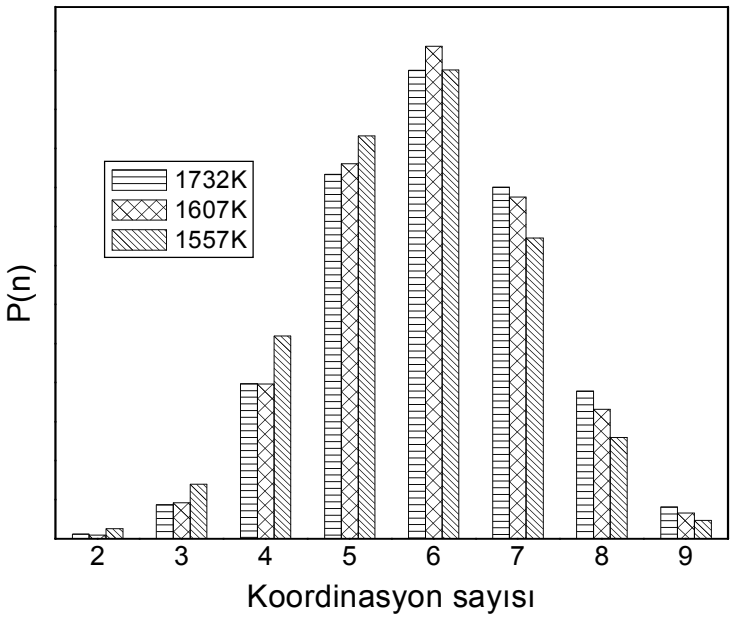
Şekil 18. Sıvı ve aşırı soğutulmuş silisyum için karşılaştırılmış kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.

Değişik sıcaklıklarda aşırı soğutma sırasında tetrahedral yapılanmanın artışına ilişkin ispaat Şekil 19'da bağ açı dağılım fonksiyonu ile gösterilmiştir. Sıvı fazda merkezleri 60 ve 90 derece civarında bulunan iki pik vardır. Sıcaklık aşırı soğutulmuş bölgeye doğru giderken 90 derece civarındaki geniş pik yavaşça daha etkin hale geçerken yavaşça gözden kaybolması beklenen sivri pik ise hala varlığını korumaktadır. Bunun sebebi bağ açı dağılımını hesaplanması sırasında metalik bağ uzunluğunu kullanılmasıdır. Literatürde bazı çalışmalarda (Jakse vd. 2003, Morishita 2006) bağ açı dağılımlarını hesaplamaları sırasında aşırı soğutulmuş bölgeye gidildikçe tetrahedralitenin artması ile birlikte yarı iletken yani kovalent sisteme doğru geçişi ifade edebilmek için g(r)'nin ana piki civarında 2.5A'de kovalent bağ uzunluğuna karşılık gelen daha küçük kesme mesafesi kullandıklarını rapor ettmişlerdir. Buna göre daha küçük kesme mesafesi kullanılmasıyla birlikte geniş pik tetrahedral düzendeki geometrik açı olan 109 dereceye doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Fakat keskin pik hala varlığını korumaktadır. Bunun nedeni olarak oluşturulan modelde hala metalik etkilerin yerel atomik yapıya hakim olmasıdır ve kovalent bağlanmanın daha derin etkilerini görmek için daha düşük sıcaklıklarda araştırmanın yapılması gereklidir. Buna karşın RMC simülasyon programı ile yapılacak bir modelleme doğrudan deneysel ölçümlere bağlı olduğu oldukça iyi bilinmektedir. Bu çalışma sırasında, bildiği kadarıyla literatürde 1557K'den daha düşük sıcaklıkta yeterli deneysel gözlemlerin yapılamamış olması çok aşırı soğutulmuş bölgede çalışmasını engellemiştir. Bu olumsuz durum sıvı-sıvı faz geçişinin modellemesini RMC simülasyonu ile yapılamamasının sebebidir. Ayrıca, Şekil 20'de her bir termodinamik durumdaki sıvı silisyum için hesaplanan birinci koordinasyon kabuğunun içinde kalan komşuların koordinasyon sayı dağılımları gösterilmiştir.

Silisyumun 1732K'deki sıvı durumundan başlayarak 1557K'deki aşırı soğutulmuş formuna kadar kısa menzilli yerel yapısını RMC simulasyon programı kullanılarak modellendi. Sonuçlar Higuchi vd. tarafından elde edilen sonuçlar ile karşılaştırıldı ve oldukça iyi bir uyumun olduğu gözlemlendi. Oluşturulmak istenen model fiziksel sınırlamaların eklenmesiyle özelliklerinden biri tamamiyle rasgele yapıdan gerçekçi bir yapıya ilerletilmiştir.



Şekil 19 RMC simülasyonu ile sıvı ve aşırı soğutulmuş silisyumun bağ açı dağılımları.



Şekil 20. Değişik sıcaklıklarda sıvı ve aşırı soğutulmuş silisyum için hesaplanan komşu sayı dağılımları.

Elde edilen RMC sonuçları silisyumun sıvı fazdan aşırı soğutulmuş faza doğru olası bir geçişin mümkün olduğunu ve sıcaklık azalırken yavaşça metalik yapıdan kovalent-benzeri bağlı açık network yapıya yavaşça bir dönüşümün gerçekleştiğini göstermektedir. Bu doğrultuda yapılacak ileri gelişmeler, RMC'yi deneysel bilgiyi içine alan öenmli bir program haline getirecektir. RMC metodunun atomlar arası potansiyel kullanmadan fiziksel olarak hassas sonuçlar üretebildiğini gösteren güçlü bir kanıttır.

4.3.2. OF-AIMD Hesaplamaları

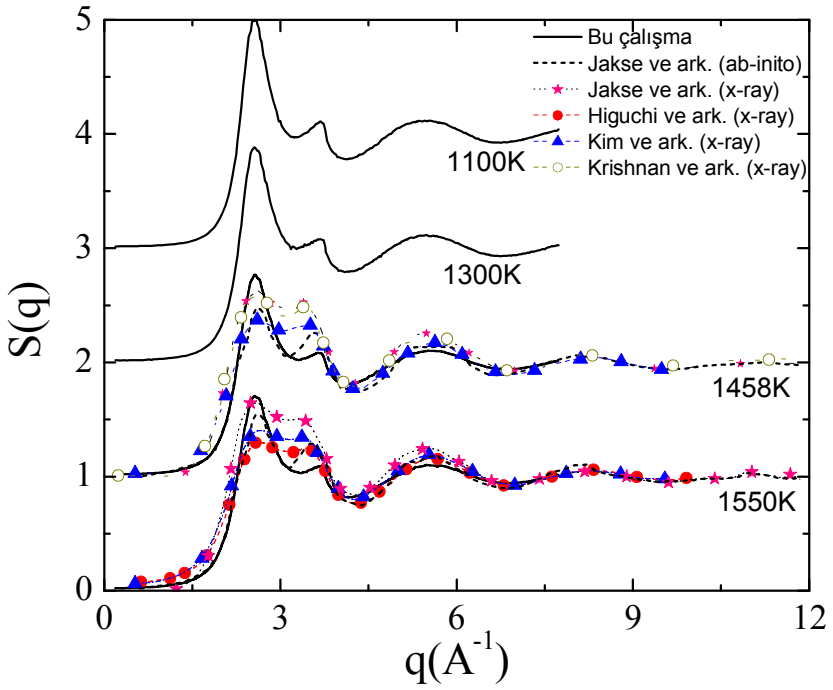
OF-AIMD simülasyonları erime sıcaklığının altında aşırı soğutulmuş bölgede sıvı silisyum için gerçekleştirildi. Termodinamik durumlar, sıcaklık ve iyonik yoğunluk (Zhou vd., Morishita 2006) aracılığıyla karakterize edildi. Tüm durumlarda 2000 iyon periyodik tekrarlanan ve boyutları deneysel iyonik sayı yoğunluklarıyla elde edilen kübik hücre içine yerleştirildi. Elektronik enerji fonksiyoneli, E_{cut}=16.75Ryd'luk bir enerji kesme mesafesine kadar düzlem dalgada uzatılan $\psi(\vec{r})$ tekil etkin orbitaline dayanarak yazılan $n(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2$ elektron yoğunluğu ile ilişkilendirilerek minimize edildi. Fourier katsayıları ile ilişkili enerji minimizasyonu, taban durum elektronik yoğunluğu ve enerjiyi bir quenching metodu kullanılarak her bir iyonik zaman adımı için hesaplandı. Ayrıca her bir iyonik zaman adımında Hellman-Feynman teoremi aracılığıyla iyonlar üzerindeki kuvvetler de hesaplandı. İyonik konumlar ve hızlar, her bir $\Delta t=2.5\times10^{-3}$'ps'lik bir zaman adımında Verlet kurbağa sıçraması algoritması kullanılarak Newton denklemlerinin çözülmesiyle güncellenmiştir. Bir denge zamanı sonrasında sıvı özellikleri, simülasyon toplam çalışma süresi üzerinden hesaplanmıştır. Bu simülasyonda kullanılan pseudopotansiyel nötral pseudoatom metodundan elde edildi (Gonzalez vd. 1993). Bu metot içinde referans durum, uniform elektron gazının pozitif yüklü arkaplanı içinde küresel bir kovuğun merkezindeki bir atomdur. Bunun yanında, gaz yoğunluğu ilgilenilen sistemin ortalama valans elektron yoğunluğu olarak alınmaktadır. OF-AIMD simülasyonu başlangıç parametreleri Tablo 5'te listelenmiştir.

Aşırı soğutulmuş bölgedeki sıvı silisyum için OF-AIMD simülasyonlarından elde edilen S(q) statik yapı faktörleri ve g(r) çiftler korelasyon fonksiyonları , x-ışını kırınım verisi (Higuchi vd. 2005, Kim vd.2005, Krishnan vd. 2007, Jakse vd. 2003) ve diğer simülasyon sonuçları (Jakse vd. 2003) ile birlikte sırasıyla Şekil 21 ve Şekil 22'de gösterilmiştir. Hesaplanan S(q), $q_p \approx 2.5A^{-1}$'de bir ana pik gösterirken sıvı silisyuma ait karakteristik yan çıkıntı yaklaşık $3.67A^{-1}$'de yer almaktadır. İkinci pik ise yaklaşık $5.51A^{-1}$ civarında ve daha sonraki osilasyonlar ise daha zayıftır. OF-AIMD sonuçları ile diğer sonuçlar arasında pik konumları arasında uyum söz konusu iken pik yükseklikleri arasında tutarsızlıklar vardır. Simülasyon doğrudan çiftler dağılım fonksiyonunu verir ve ana piki r_p genellikle ortalama en yakın komşu uzaklığı ile tanımlanmaktadır. Deneysel veriye göre $r_p \approx 2.42$'de (Morishita 2006) ana pik gözlemlenirken OF-AIMD simülasyonu sonucuna göre ise deneysel veriden biraz farklı olarak $r_p \approx 2.47A$'de yer almakta olmasının yanında pik yüksekliği de daha sığ olarak bulunmuştur. Ayrıca g(r)'nin ana pikinin büyük r değerlerinde ortaya çıkan yan çıkıntı ve diğer pikler x-ışını ve FPMD sonuçları ile arasındaki uyum aşırı soğutulmuş bölgeye doğru inildikçe kaybolmaktadır.

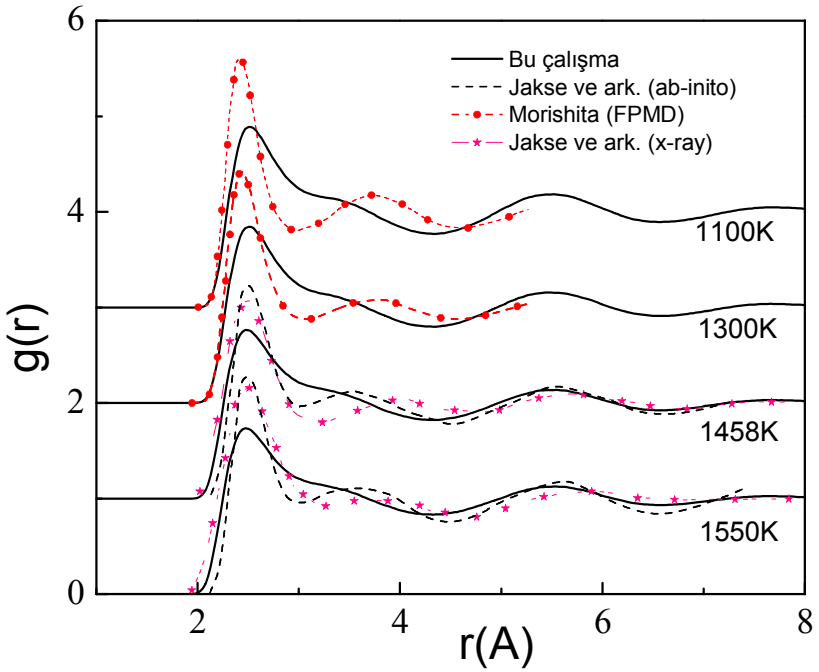
Tablo 5. Termodinamik durumlarda simülasyon başlangıç parametreleri

T(K)	**1550**	**1458**	**1300**	**1100**
$\mathbf{N_{konf.}}$	2000	2000	2000	2000
$\boldsymbol{\rho}$**(Atom/A^3)**	0.05585[a]	0.05607[a]	0.05640[b]	0.05650[b]
L (A)	32.9611	32.9179	32.8538	32.8330
$\mathbf{E_{cut}}$ **(Ryd)**	16.75	16.75	16.75	16.75
$\boldsymbol{\Delta t}$ **($\times 10^{-3}$ps)**	2.5	2.5	2.5	2.5
$\mathbf{t_{sim}}$ **(ps)**	50	50	25	12.5

[a] Beaucage vd. 2005, [b] Sastry vd. 2003.



Şekil 21. Değişik sıcaklıklarda aşırı soğutulmuş silisyum için statik yapı faktörleri.



Şekil 22. Değişik sıcaklıklarda aşırı soğutulmuş silisyum için çiftler korelasyon fonksiyonları.

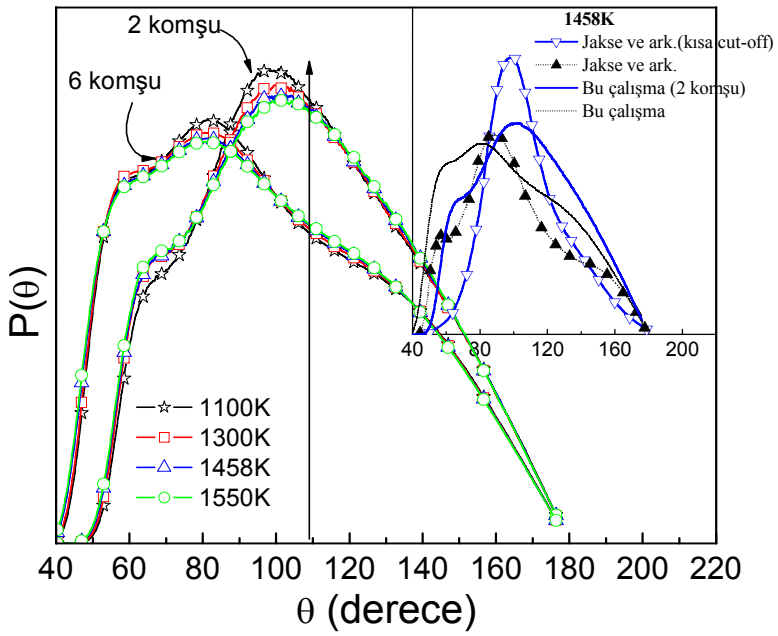
$q \to 0$ limitinde S(q)'nun ektrapolasyonu ve $S(0) = \rho k_B T \kappa_T$ bağıntısının kullanılarak κ_T izotermal sıkıştırılabilirlik bulunabilir. Başlangıçtan $0.8A^{-1}$ kadar olan düşük q değerlerinde $S(q) = S_o + S_1 q^2$ en küçük kareler fitlemesi kullanılarak S(0) değeri elde edilebilmektedir. Aşırı soğutulmuş sıvı silisyum için S(0) ve izotermal sıkıştırılabilirlik Tablo 6'da listelenmiştir.

Tablo 6. Aşırı soğutulmuş Si için hesaplanan S(0) ve izotermal sıkıştırılabilirlik katsayıları.

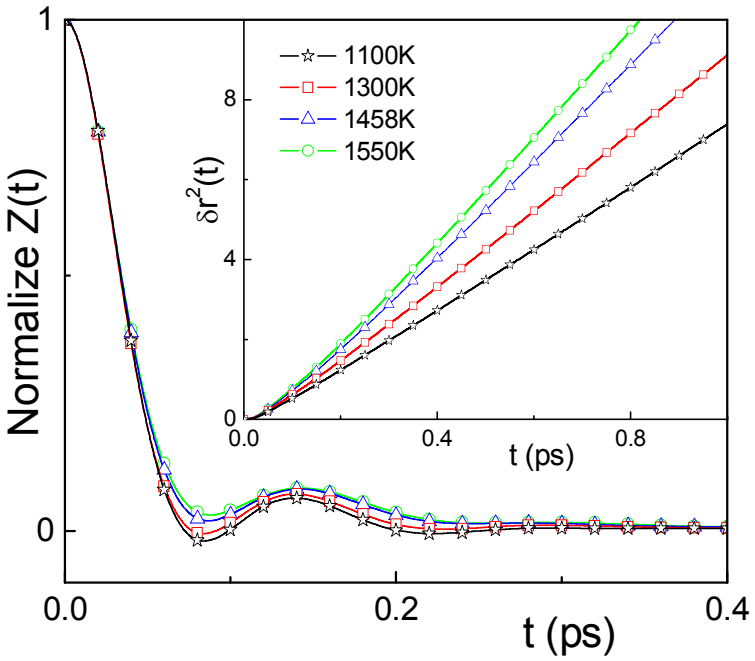
T (K)	**1550**	**1458**	**1300**	**1100**
S(0)	0.02060	0.01985	0.01810	0.01407
κ_T(10^{-11} m^2/N)	1.72	1.76	1.78	1.64

Aşırı soğutma boyunca sistemdeki tetrahedralite artışını test edebilmek için Şekil 23'de gösterilen bağ açı dağılım fonksiyonu hesaplandı. Sıvı silisyum üçlü nokta civarında biri 60 derece diğeri ise 90 derece civarında olan iki pik göstermektedir. Aşırı soğutma sürecinde ikinci pikin yüksekliği artar ve yavaşça yüksek derecelere kayar. Tetrahedral açı Şekil 23'de ok ile gösterilmiştir. Daha önce aşırı soğutulmuş silisyumun RMC hesaplamalarında bahsedildiği üzere sadece ilk iki komşu göz önünde bulundurularak hesaplanan bağ açı dağılımları da ayrıca gösterilmektedir. Şekil 23'deki iç grafikte 1458K'deki OF-AIMD sonuçlarını Jakse vd. (Jakse vd. 2003) tarafından hesaplanan değerler ile karşılaştırıldı. Ayrıca karşılaştırma hem tüm komşuları içine alacak hem de sadece metalik bağ uzunluğundan daha kısa olan kovalent bağ uzunluğunu göz önünde bulunduracak biçimde yapılmaktadır. 60 ve 109 derece civarındaki piklerin yüksekliklerindeki değişim her iki çalışmada da aynıdır. Fakat OF-AIMD sonuçları küçük açılarda daha fazla katkı göstermektedir. Buna göre OF-AIMD sonuçları Jakse ve arkadaşlarının sonuçları ile karşılaştırıldığında tetrahedral durumdaki artışın biraz daha az olduğu görülmektedir.

Özellikle aşırı soğutulmuş bölgede sistemin hala sıvı olduğunu test etmenin diğer bir yolu da $\delta r^2(t) = \left\langle \left| \vec{R}_i(t) - \vec{R}_i(0) \right|^2 \right\rangle$ formunda tanımlanan kare ortalama yer değiştirmenin ve $Z(t) = \langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0) \rangle / \langle \vec{v}_i \rangle^2$ normalize hız oto-korelasyon fonksiyonunun davranışını kontrol etmektir. Burada $\vec{R}_i(t)$ ve $\vec{v}_i(t)$, sırasıyla, t zamanında i atomunun konumu ve hızını gösterir. Aşırı soğutulmuş bölgedeki silisyum için her iki niceliğe ait sonuçlar Şekil 24'de gösterilmiştir. OF-AIMD simülasyonları ile elde edilen normalize hız oto-korelasyon fonksiyonu sonuçlarına göre, sistem aşırı soğutulmuş bölgeye doğru ilerledikçe özellikle 1300K ve 1100K için geri-saçılmanın meydana geldiği açıkça görülmüştür. Bu sıcaklıklarda hız oto-korelasyon fonksiyonlarının negatif bölgede salınım yapmasından kolayca anlaşılabilmektedir. Ayrıca çok aşırı soğutulmuş bölgeye inilmesine rağmen kare ortalama yer değiştirme uzun zaman bölgesinde eğrilerin eğimlerinden anlaşılacağı üzere difüzyon benzeri davranış sergilemektedir. Bu açıklamanın anlamı, sistemin hala sıvı durumda olduğudur.



Şekil 23. Değişik sıcaklıklarda aşırı soğutulmuş silisyum için hesaplanan en yakın 2 ve tüm komşularına ait bağ açı dağılımları.



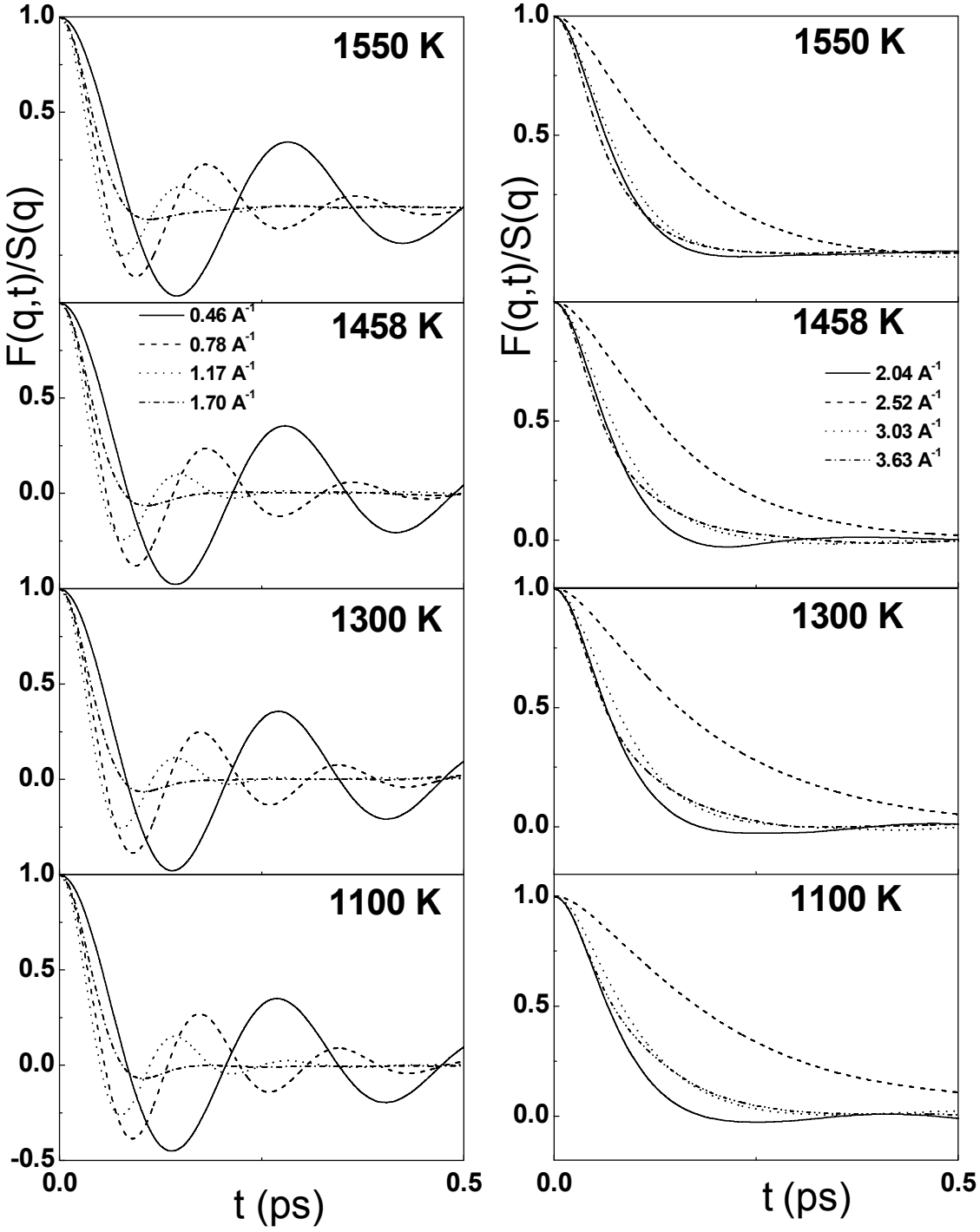
Şekil 24 Değişik sıcaklıklarda aşırı soğutulmuş silisyum için normalize hız oto-korelasyon fonksiyonu ve kare ortalama yerdeğiştirmesi.

Öz-difuzyon katsayıları hem $D = \frac{1}{\beta m}\int_0^\infty Z(t)dt$ formu ile Z(t)'nin zamana göre integraliyle hem de $D = \lim_{t\to\infty} \delta r^2(t)/6t$ formu ile kare ortalama yer değiştirmenin eğiminden hesaplanabilinir. Bu her iki hesaplama yöntemi de aynı sonuçları vermektedir ve Tablo 7'de her bir termodinamik durum için listelenmiştir. Literatürde, yapılan OF-AIMD sonuçlarının karşılaştırılabileceği data bulunamamıştır. Tablo 7'den kolayca görüleceği üzere sıcaklık azalmasıyla birlikte difüzyon katsayısı azalmaktadır. Kare ortalama yerdeğiştirme sonuçlarına göre silisyumun çok aşırı soğutulmuş bölgede her ne kadar hala sıvı durumda olduğu görülse de elde edilen öz-difüzyon sonuçlarına göre sistemin faz düzeninde yavaşça bir bozulmanın başladığı anlaşılmıştır.

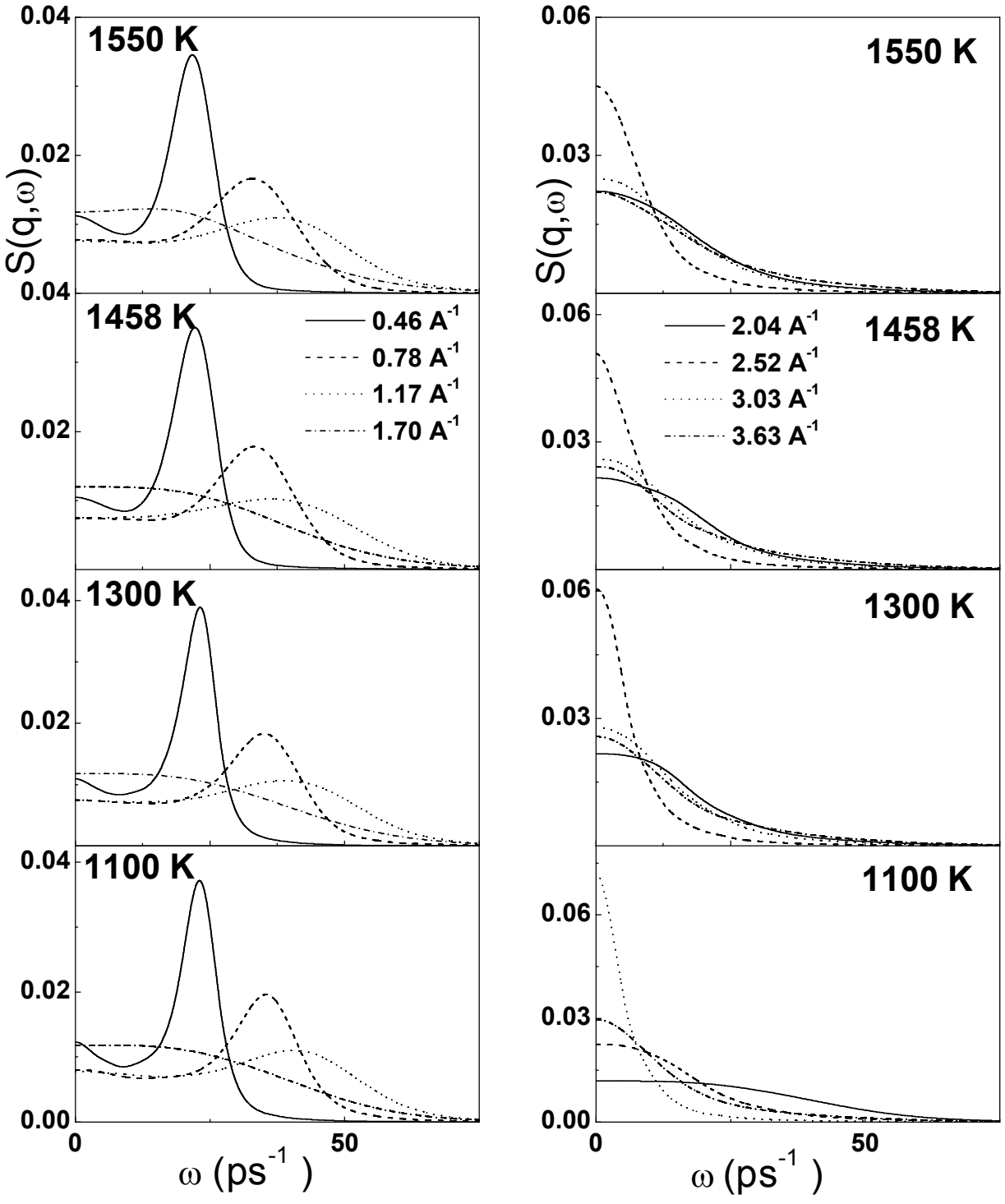
Table 7. Değişik sıcaklıklarda sıvı silisyum için hesaplanan difüzyon katsayıları.

T (K)	1550	1458	1300	1100
D(A^2/ps)	2.27	2.07	1.62	1.32

Kollektif dinamikler hakkındaki bilgi, $F(q,t) = 1/N \left\langle \sum_{m,j=1}^{N} \exp\left\{ i\vec{q}\left[\vec{R}_m(t) - \vec{R}_j(0)\right]\right\}\right\rangle$ formunda verilen orta-menzil saçılma fonksiyonu aracılığıyla elde edilmektedir. Bu fonksiyon uzunluk ve zaman ekseninin her ikisi üzerinden yoğunluk dalgalanmalarının kollektif dinamiklerlini içeren bilgiyi taşımaktadır. Şekil 25'de değişik q değerleri için OF-AIMD simülasyonlarından hesaplanan sonuçlar gösterilmiştir. F(q,t) yaklaşık $1.7A^{-1}$'a kadar küçük q değerlerinde daha güçlü salınım davranışı gösterir. Orta-menzil saçılma fonksiyonuna olan genel ilgi, bu fonksiyonun zamana göre Fourier dönüşümü olan S(q, ω) dinamik yapı faktörünün inelastik saçılma deneyleri ile doğrudan ölçülebiliyor olmasıdır. Şekil 26'da değişik dalga vektörleri için dinamik yapı faktörlerinin ω'ya göre değişimi verilmiştir. Dinamik yapı faktörü, $1.7A^{-1}$'a kadar kolektif uyarılmaların göstergesi olan yan pikler göstermektedir. Her ne kadar literatürde OF-AIMD sonuçlarını karşılaştırabilecek her hangi bir veri olmasa da S(q,ω)'nin $3q_p/5$ değerine kadar basit sıvı metallerin davranışını sergileyen yan piklere sahip olması önemlidir.

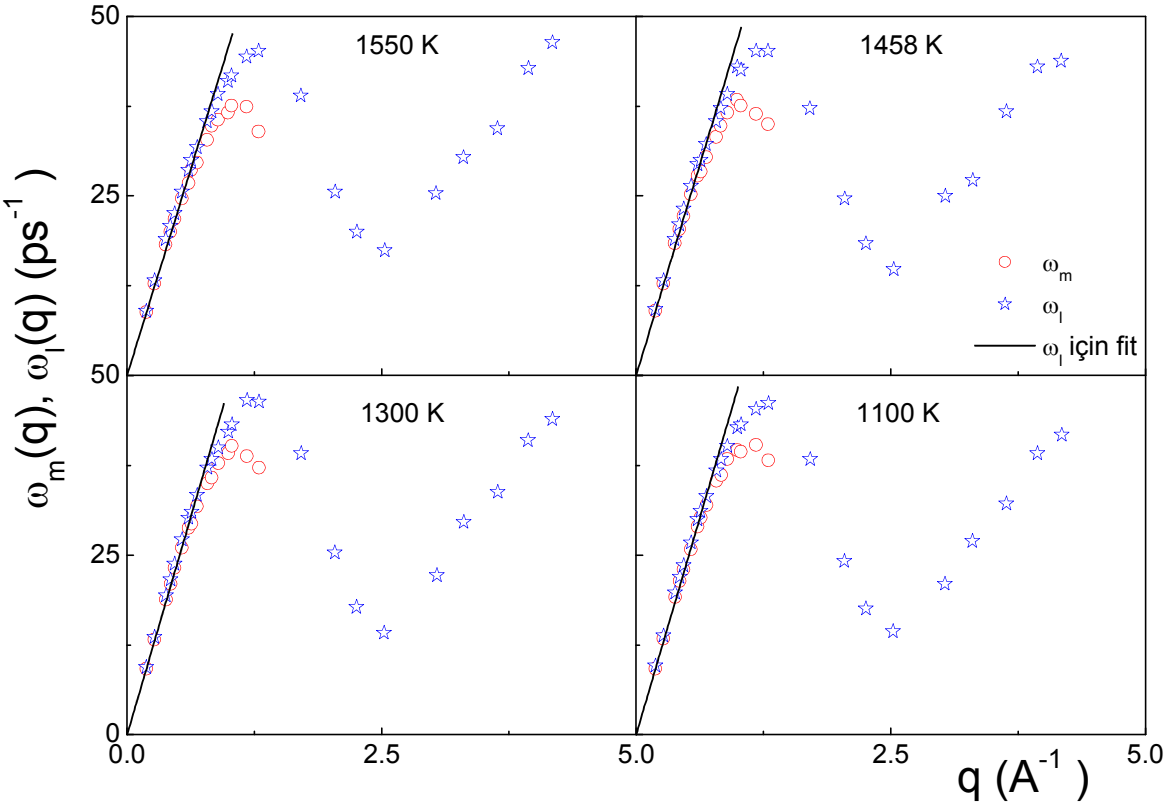


Şekil 25. Değişik sıcaklıklarda aşırı soğutulmuş silisyum için değişik q değerleri için hesaplanan orta-menzil saçılma fonksiyonları.

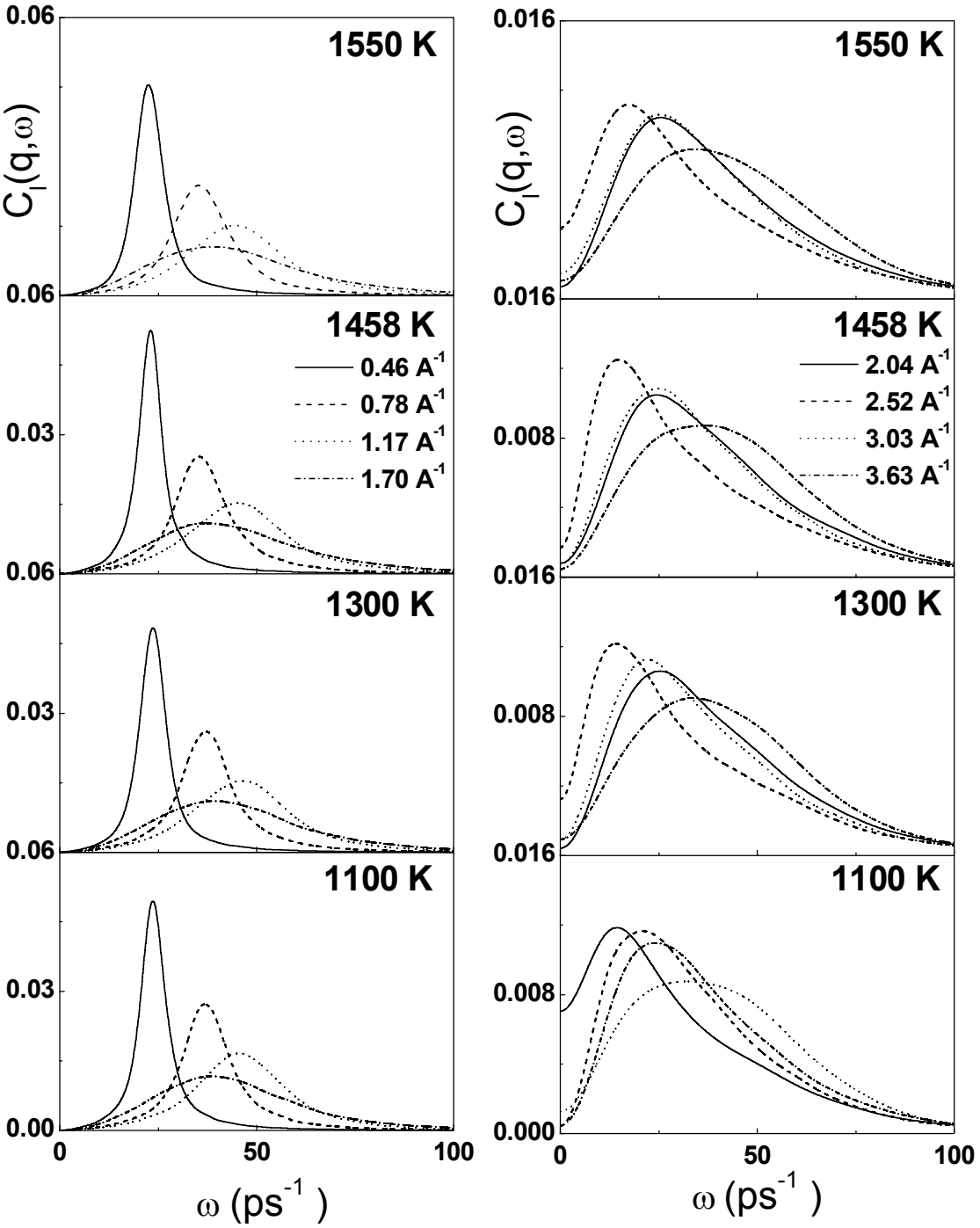


Şekil 26. Değişik sıcaklıklarda aşırı soğutulmuş silisyum için hesaplanan değişik q değerleri için dinamik yapı faktörleri.

Şekil 27'de ve Şekil 28'de sırasıyla değişik q-değerleri için OF-AIMD simulasyonlarından hesaplanan dispersiyon eğrileri ve boyuna akı korelasyon fonksiyonları gösterilmiştir. Bilindiği kadarı ile aşırı soğutulmuş bölgede deneysel verilerin bulunmaması nedeniyle herhangi bir karşılaştırma yapılamamıştır. Küçük q-değerlerinde yer alan hidrodinamik rejimde dispersiyon eğrisinin eğimi q'ya bağlı $c_s(q)$ adiyabatik ses hızını verir. $q \to 0$ limitinde ise $c_s(q)$ bulk malzemenin adiyabatik ses hızına indirgenir.

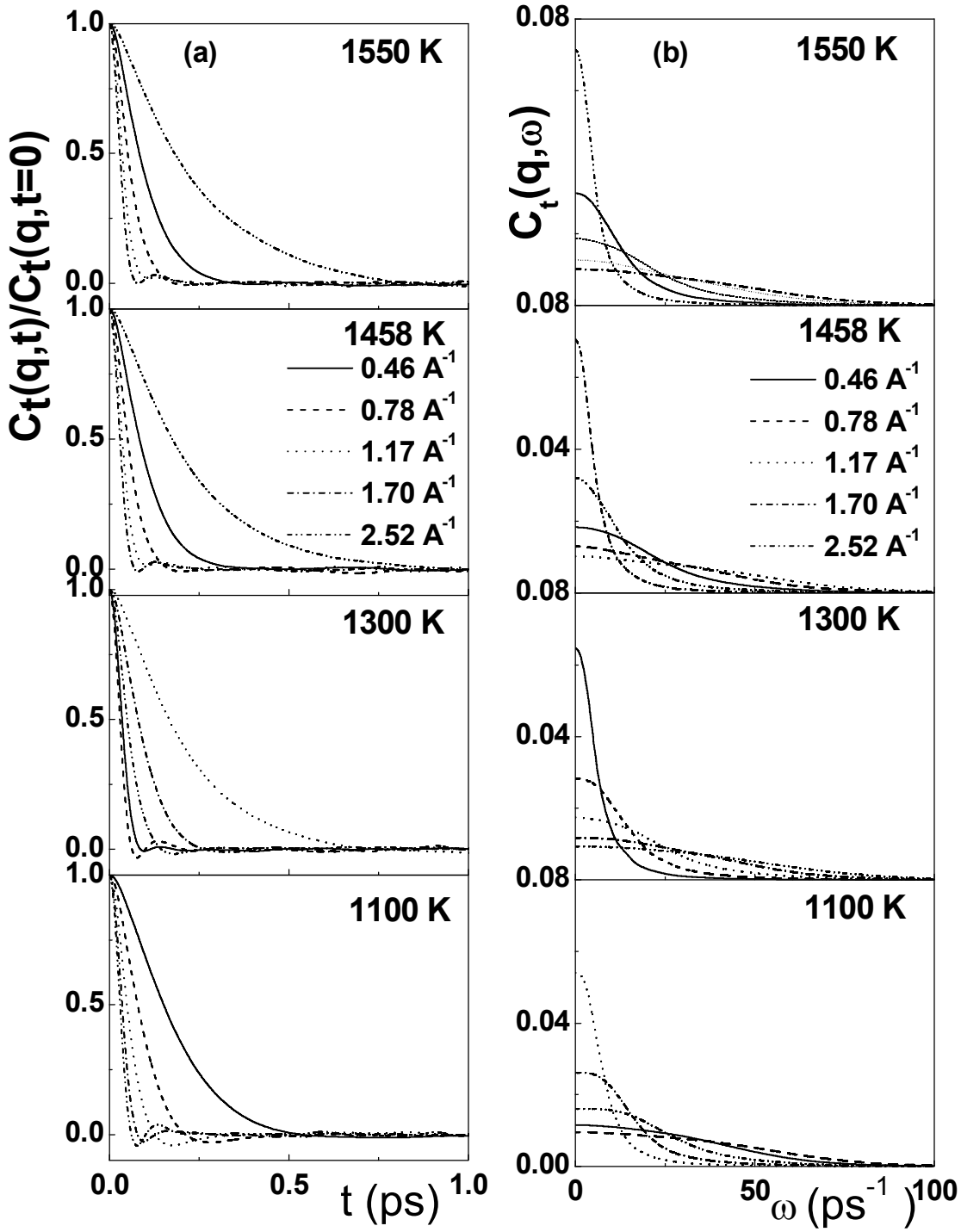


Şekil 27. Değişik sıcaklıklarda aşırı soğutulmuş silisyum için dispersiyon bağıntıları.

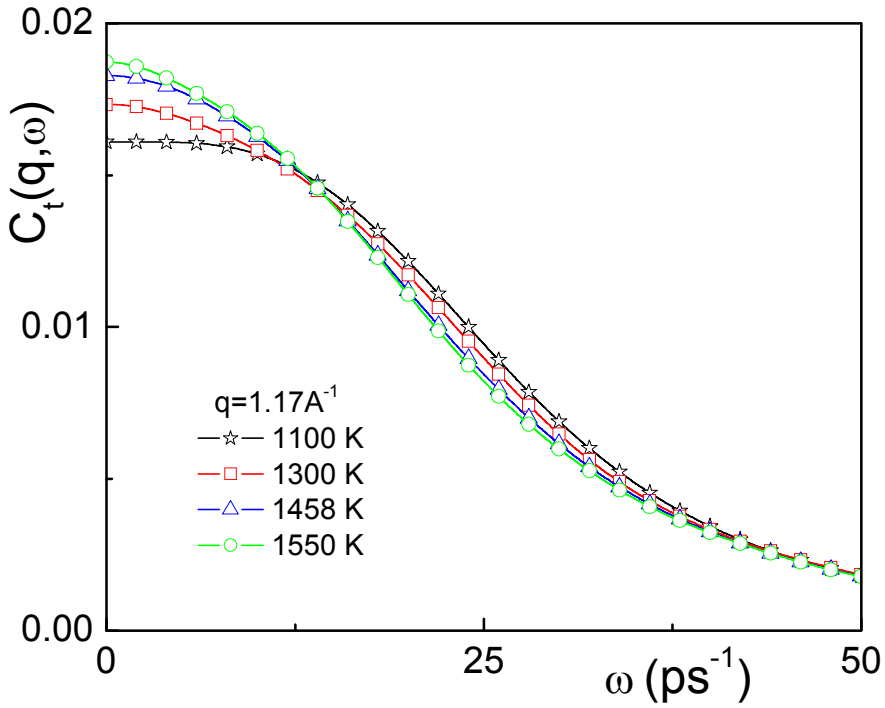


Şekil 28. Değişik sıcaklıklarda aşırı soğutulmuş silisyum için değişik q değerleri için boyuna akı koralasyon fonksiyonunun Fourier dönüşümü.

Diğer ilginç kollektif dinamik büyüklük, Şekil 29a'da gösterilen $C_t(q,t)$ enine akı korelasyon fonksiyonunun zamana göre Fourier dönüşümü $C_t(q,\omega)$'dır. Bu büyüklüklere ait bilgiler ancak MD simülasyonlarıyla elde edilebilmektedir. Bazı durumlarda yan piklere sahip olması nedeniyle kesme (shear) modları üzerine bilgi sağlar. OF-AIMD simülasyonlarından farklı q-değerleri için elde edilen $C_t(q,\omega)$ spektrumları Şekil 29b'de sıcaklığa bağlı olarak gösterilmiştir. $C_t(q,t)$'de olduğu gibi aşırı soğutulmuş bölgede $C_t(q,\omega)$'de farklı sonuçlar göstermektedir. Şekilden görüldüğü üzere tüm q-değerlerinde monotonik bir azalım davranışı sergiler. Ayrıca Şekil 30'da q_p'nin kabaca yarı değerine karşılık gelen q=1.17A^{-1}'de dört farklı durum için $C_t(q,\omega)$'nın sıcaklıkla değişimi görülür. $C_t(q,\omega)$'nın büyük frekanslardaki davranışı sıcaklıkla duyarsızdır. Bununla birlikte küçük frekans kısmında sıcaklık azalmasıyla birlikte aşağıya doğru bükülmektedir. Bu bükülme sistemdeki aşırı soğutma sürecinin bir belirtisi olarak gösterilebilinir.



Şekil 29. Değişik sıcaklıklarda aşırı soğutulmuş silisyum için değişik q değerleri için hesaplanan a) Normalize enine akı koralsayon fonksiyonu b) Enine akı korelasyon fonksiyonu zamana göre Fourier dönüşümü.



Şekil 30. Değişik sıcaklıklarda aşırı soğutulmuş silisyum için $C_t(1.17,\omega)$ fonksiyonunun sıcaklığa bağlı değişimi.

Tablo 8: Değişik sıcaklıklarda sıvı Si için adiyabatik ses hızları ve viskosite katsayıları

Sıcaklık (K)	**1550**	**1458**	**1300**	**1100**
Ses hızı (ω_m) (m/s)	4619.32	4716.19	4810.51	4807.67
Ses hızı (ω_l) (m/s)	4600.49	4699.16	4850.09	4837.52
Viskosite (GPa ps)	0.566797	0.617433	0.651159	0.761913

Deneysel verinin olmaması nedeniyle OF-AIMD sonuçları ile karşılaştırmalı bir gösterim yapılamasa da aşırı soğutulmuş bölgede sıcaklığa bağlı olarak hesaplanan adiyabatik ses hızları ve viskosite katsayıları Tablo 8'te listelenmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi sıcaklık düştükçe ses hızlarının ve viskositenin arttığı açıktır.

4.4. Tartışma

Seçilen düzensiz sistemlerde, moleküler simülasyon hesaplamaları her bakımdan başarılı olmuştur. Özellikle RMC modelleme programıyla yapılan hesaplamalar, seçilen sistemin atomik modellemesinde gerçeğe yakın durumlar elde edilmiştir. Bu durum düzensiz sistemlerde RMC modelleme programının işlerliğini ortaya koyması bakımından önemlidir. Ayrıca yoğun analitik hesaplamalar altında ab-initio moleküler dinamik simülasyonları değişik sıcaklıklarda aşırı soğutulmuş Si için uygun sonuçların elde edilmesi bu tezin önemini bir kat daha arttırmıştır. Sonuç olarak, elde edilen sonuçların sayılı bilimsel literatür dergilerinde yayınlanmış olması bu tezin orjinalliğini kanıtlamıştır.

Kaynaklar

A Hinchliffe, 2003, 'Molecular modelling for beginners', John Wiley and Sons.

A. Aguado, D.J. Gonzalez, L.E. Gonzalez, J.M. Lopez, S. Nunez, and M.J. Stott, 'An orbital-free ab initio method to liquid metals and clusters', Recent Advances in Orbital-Free Density Functional Theory edt.: Y. A. Wang and T. A. Wesolowski, Word Scientific (2010).

A. Delisle, D.J. Gonzalez, M.J. Stott, 2006, 'Structural and dynamical properties of liquid Si: An orbital-free molecular dynamics study', Phys. Rev. B 73, 64202.

A. Joffe, A. Regel, Progress in Semiconductors, Vol.4., London, 1960, p. 237.

A. K. Soper, 2005, 'Partial structure factors from disordered materials diffraction data: An approach using empirical potential structure refinement' Phys. Rev. B 72, 104204 .

A. K. Soper, 2007, 'Joint structure refinement of x-ray and neutron diffraction data on disordered materials: application to liquid water', J. Phys.: Condens. Matter 19, 335206.

A. R. Leach, 2001, 'Molecular modelling: principles and applications', Springer.

B.J. Alder, T.E. Wainwright, 1959, 'Studies in Molecular Dynamics. I. General Method', J. Chem. Phys. 31, 459.

B.J. Zhou, E.A. Carter, 2005, 'First principle local pseudopotential for silver: Towards orbital-free density-functional theory for transition metals', J.Chem. Phys. 122, 184108.

B.J. Zhou, V.L. Ligneres, E.A. Carter, 2005, 'Imprving the orbital-free density functional theory description of covalent materials', J. Chem. Phys. 122, 44103.

C.F. von Weizsäcker, 1935, 'Zur Theorie der Kernmassen', Z. Phys. 96, 431.

C.P.Robert, G.Casella, 2004, 'Monte Carlo statistical methods', Springer.

D. Frenkel, B. Smit, 2002, 'Understanding molecular simulation: from algorithms to applications' Springer.

D.J. Gonzalez, L.E. Gonzalez, J.M. Lopez, 2001, 'Pseudopotentials for the calculation of dynamic properties of liquids', J. Phys.: Condens. Matter 13, 7801.

D.J. Gonzalez, L.E. Gonzalez, J.M. Lopez, M.J. Stott, 2002, 'Dynamical Properties of Liquid Al Near Melting: an orbital-free Molecular Dynamics Study', Phys. Rev B 65, 184201.

D.J. Gonzalez, L.E. Gonzalez, M.J. Stott, 2006, 'Surface structure in simple liquid metals: An orbital-free first-principles study', Phys. Rev. B 74, 014207.

E. Deligöz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, 2006, 'Elastic electronic, and lattice dynamical properties od CdS, CdSe, and CdTe', Physica B 373, 124.

E.-J. Donth, 2001, 'The glass transition: relaxation dynamics in liquids and disordered materials', Springer.

F. Shimojo, S. Munejiri, K. Hoshino, Y. Zempo, 1999, 'The microskopic mechanism of the semiconductor-metal transition in liquid arsenic triselenide', J.Phys.: Condens. Matter 11, L153.

F.Shimojo, K. Hoshino, Y. Zempo, 2002, 'Atomic and electronic structures in liquid arsenic telluride by ab initio molecular dynamics simulations', J.Phys.: Condens. Matter 14, 8425.

G. Cicotti, E.G. Hoover, 1986, 'Molecular Dynamic Simulations of Statistical-Mechanical Systems', Nort-Holland, Amsterdam.

G. Evrard and L. Pusztai, 2005, 'Reverse Monte Carlo modelling of the structure of disordered materials with RMC++ : a new implementation of the algorithm in C++', J. Phys.: Condens. Matter 17, S1.

G. S. Ho, C. Huang, E. A. Carter, 2007, 'Describing metal surfaces and nanostructures with orbital-free density functional theory', Current Opinion in Solid State and Materials Science 11, 57.

H. Chen and A. Zhou, 2010, 'Finite Elment Approximations in Orbital-Free Density Functional Theory' Recent Advances in Orbital-Free Density Functional Theory edt.: Y. A. Wang and T. A. Wesolowski, Word Scientific.

H. Ebata, J. Tokuda, K. Maruyama, M. Misawa, 1998, 'Short range correlation between molecules in the liquid CS_2' J. Phys. Soc. Jpn. 67, 2747.

H. Endo, H. Hoshino, H. Ikemoto, T. Miyanaga, 2000, 'Semiconductor-metal transition in liquid As-Te mixtures', J.Phys.: Condens. Matter 12, 6077.

H. Ikemoto, H. Hoshino, T. Miyanaga, I. Yamamoto, H. Endo, 1999, 'The semiconductor-metal transition of liquid tellurium-arsenic mixtures', J. Non-Cryst. Solids 250, 458.

H. Kimura, M. Watanabe, K. Izumi, T. Hibiya, D. Holland-Moritz, T. Schenk, K. R. Bauchspiess, S. Schneider, I. Egry, K. Funakoshi, M. Hanfland, 2001, 'X-ray diffraction study of undercooled molten silicon', Appl. Phys. Lett. 78, 604.

J. Britt C. Ferekides, 1993, ‘Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency’, Appl. Phys. Lett. 62, 2851.

J. Gaspard, C. Bergman, C. Bichara, R. Bellissent, P. Chieux, J. Coffard, 1987, ‘Structure of liquid II-IV compounds: CdTe’, J. Non-Cryst. Solids 97, 1283.

J. Gaspard, J. Raty, R. Ceolin, R. Bellissent, 1996, ‘Local orders in II-VI liquid compounds’, J. Non-Cryst. Solids 205, 75.

J. M. Haile, 1997, ‘Molecular dynamics simulation: elementary methods’, Springer.

J.D. Chai, J.D. Weeks Orbital-free density functional theory: Kinetik potentials and ab-initio local pseudopotentials’ Phys. Rev. B 75, 205122 (2007).

K. Binder, 1986, “Monte Carlo Methods in Statistical Physics”, 2. Baskı, Springer-Verlag, Berlin.

K. Higuchi, K. Kimura, A. Mizuno, M. Watanabe, Y. Katayama, K Kurisbayashi, 2005, ‘Precise measurement of density and structure of undercooled molten silicon by using synchrotron radiation combined with electromagnetic levitation technique’, Meas. Sci. Technol. 16, 381.

K. Higuchi, K. Kimura, A. Mizuno, M. Watanabe, Y. Katayama, K Kurisbayashi, 2007, ‘Density and structure of undercooled molten silicon using synchrotron radiation combined with an electromagnetic levitation technique’, J. of Non-Cryst. Solids 353, 2997.

L. E. González, A. Meyer, M.P. Iniguez, D. J. González, M. Silbert, 1993, ‘Liquid structure of alkaline-earth metals’ Phys. Rev. E 47, 4120.

L. E. González, D. J. González, M. J. Stott,‘Covalentlike electronic effects in metallic liquids using an orbital-free ab initio method’, Phys. Rev. B 77, 14207 (2008).

L. Hung, C. Huang, I.Shin, G. Ho, V. L. Ligneres, E. A. Carter, ‘Introducing PROFESS 2.0: A parallelized, fully linear scaling program for orbital-free density functional theory calculations,’ Comput. Phys. Comm. 181, 2208 (2010).

M Pearson, E Smargiassi, P A Madden, 1993, ‘Ab initio molecular dynamics with an orbital-free density functional’, J. Phys.: Condens. Matter 5, 3221.

M. A. Howe, R. L. McGreevy, 1991, ‘Determination of three body correlations in simple liquids by RMC modeling of diffraction data’, Phys. Chem. Liq. **24,** 1.

M. Çolakoğulları, S. Dalgıç, L.E. González, D.J. González, 2011, 'An investigation of the local structure and dynamic properties of undercooled liquid silicon using the orbital-free ab-initio molecular dynamics method', Eur. Phys. J. Special Topics 196, 45.

M. Dagenais, W.F. Sharfin, 1995, 'Picojoule, subnanosecond, all-optical switching using bound excitons in CdS', Appl. Phys. Lett. 46, 230.

M. Foley, P. A. Madden, 1996, 'Further orbital-free kinetic-energy functionals for ab initio molecular dynamics', Phys. Rev. B 53, 10589.

M. P. Allen, D. J. Tildesley, 1987, 'Computer simulation of liquids' Clarendon, Oxford.

M.A. Howe, R.L. McGreevy, L. Pusztai, I. Borzsak, 1993, 'Determination of three body correlations in simple liquids by RMC modeling of diffraction data. II. Elemental liquids', Phys. Chem. Liq. 25, 204.

M.H. Kalos, P.A. Whitlock, 1986, 'Monte Carlo Methods', Vol.1:Basics, Wiley, New York.

M.Z. Huang, W.Y. Ching, 1993, 'Calculation of optical excitations in cubic semiconductors. I. Electronic structure and linear response', Phys. Rev. B 47, 9449.

N. Choly, E. Kaxiras, 2005, 'Kinetic energy density functionals for non-periodic systems', Solid State Commun., 121, 281.

N. Jakse, A. Pasturel, 2007, 'Liquid-liquid phase transformation in silicon: evidence from first-principle molecular dynamics simulations', Phys. Rev. Lett. 99, 205702.

N. Jakse, L. Hennet, D.L. Price, S. Krishnan, T. Key, E. Artacho, B. Glorieux, A. Pasturel, M. –L. Saboungi, 2003, 'Structural changes on supercooling liquid silicon', Appl. Phys. Lett. 83, 4734.

N. Zotov, H. Schlenz, J. Beck, B. Knopp, W. Schäfer, A Kirfel, P. Jovari, 2005, 'Structural study of amorphous Te2X (X=Br,I): X-ray diffraction neutron difraction and reverse Monte Carlo simulations', J. Non-Cryst. Solids 351, 3095.

N.A. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, 1953, 'Equation of state calculations by fast computing machines', J.Chem.Phys., 21, 1087.
N.G. van Kampen, 1981, 'Stochastic Processes in Physics and Chemistry',. North-Holland, Amsterdam.

N.N. Madras, 2000, 'Monte Carlo Methods', American Mathematical Soc.
O. Uemura, Y. Sagara, M. Tsushima, T. Kamikawa, T. Satow, 1979, 'The neutron diffraction study of liquid GeTe and As_2Te_3', J. Non-Cryst. Solids 33, 71.

O. Zakharov, A. Rubio, X. Blasé, M.L. Cohen, S.G. Louie, 1994, 'Quasiparticle band structures of six II-VI compounds: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdSe, and CdTe', Phys. Rev. B 50, 10780.

P. Beaucage, N. Mousseau, 2005, 'Liquid-liquid phase transformation in Stillinger-Weber silicon', J. Phys.: Condens. Matter 17, 2269.

P. Biswas, R. Atta-Fynn, D.A. Drabold, 2004, 'Reverse Monte Carlo modelling of amorphous silicon', Phys. Rev. B 69, 195207.

P. Ganesh, M. Widom, 2009, 'Liquid-Liquid transition in supercooled silicon determined by first-principle simulation', Phys. Rev. Lett. 102, 75701.

P. Garcia-Gonzalez, J. E. Alvarellos, E. Chacon, 1996, 'Kinetic-energy density functional: atoms and shell structure', Phys. Rev. A 54, 1897.

P. Hohenberg; W. Kohn, 1964, 'Inhomogeneous electron gas', Physical Review 136 (3B), B864.

P. M. Voyles, J. M. Gibson ve M. M. J. Treacy, 2000, 'Fluctuation microscopy: a probe of atomic correlations in disordered materials', J. Electron. Microsc. 49, 259.

R. Chelikowsky, M.L. Cohen, 1976, 'Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors', Phys. Rev. B 14, 556.

R.L. McGreevy, L. Pusztai, 1988, 'Reverse Monte Carlo Simulation: a new technique for the determination of disordered structures', Mol. Simul. 1, 359.

S. Ansell, S. Krishnan, J. J. Felten, D. L. Price, 1998, 'structure of supercooled liquid silicon', J. Phys.: Condens. Matter 10, L73.

S. Dalgic, M. Colakogullari, 2007, 'Structure of Liquid CdTe Alloys Using Local Evanescent Core Pseudopotential', J. of Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 1(3) 108.

S. Dalgic, M. Colakogullari, 2007, The structural properties of the liquid CdTe based on Reverse Monte Carlo modelling', J. Non-Cryst. Solids 353, 1936.

S. Dalgic, M. Colakogullari, 2009, 'Modelling Study on Liquid Arsenic Tritelluride: Reverse Monte Carlo Modelling', J. of Optoelectronics and Advanced Materials, 11(12) 2074.

S. Dalgic, M. Çolakoğulları, 2010, 'An Investigation on the Local Structure of Silicon: Liquid to Undercooled Regime', Advanced Materials Research, 123, 519.

S. Krishnan, L. Hennet, T. Key, B. Glorieux, M.-L. Saboungi, D.L. Price, 2007, 'The structures of normal and supercooled liquid silicon metal and SiGe alloy', J. of Non-Cryst. Solids 353, 2975.

S. Sastry, C. A. Angel, Nat. Mater., 2003, 'Liquid-liquid phase transition in supercooled silicon, 2, 739.

S. Watson, B. J. Jesson, E. A. Carter, P. A. Madden, 1998, '*Ab initio* pseudopotentials for orbital-free density functionals', Europhys. Lett. 41, 37.

S.S. Dalgic, S. Sengul, S. Kalayci, 2005, 'The liquid structure of CdTe alloy using the AMEAM potentials', J. Optoelectron. Adv. Mater. 7, 2001.

Sears, V.F., Thermal-Neutron Scattering Lengths and Cross Sections for Condensed-Matter Research, Atomic Energy of Canada, Ltd. Report AECL-8490, June, 1984. Updated by personal correspondence on June, 1995.

T. Morishita, 2006, 'How does tetrahedral structure grow in liquid silicon upon supercooling?', Phys. Rev. Lett. 97, 165502.

T.H. Kim, G. W. Lee, B. Sieve, A. K. Gangopadhyay, R. W. Hyers, T. J. Rathz, J. R. Rogers, D. S. Robinson, K. F. Kelton, A. I. Goldman, 2005, 'In situ High-Energy x-ray diffraction study of local structure of supercooled liquid Si', Phys. Rev. Lett. 95, 085501.

T. E. Faber, J. M. Ziman, 1965, 'A theory of electrical properties of liquid metals: 3. resistivity of binary alloys', Philosophical Magazine 11, 153.

V. Daneu, D.P. DeGloria, A. Sanchez, F. Tong, R.M. Osgood, Jr., 1986, 'Electron-pumped high-efficiency semiconductor laser', Appl. Phys. Lett. 49, 546.

V.V. Godlevsky, M. Jain, J.J. Derby, J.R. Chelikowsky, 1999, 'Pirst-principles calculations of liquid CdTe at temperatures above and below melting point', Phys. Rev. B60 8640.

W. Kohn; L.J. Sham, 1965, 'Self-consistent equations including exchange and correlation effects', Physical Review 140 (4A), A1133.

W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, 1986, 'Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing', Cambridge University Press, Cambridge.

Yu.S. Tver'yanovich, V.M. Ushakov, A. Tverjanovich, 1996, 'Heat of structural transformation at the semiconductor-metal transition in As_2Te_3 liquid', J. Non-Cryst. Solids 197, 235.

Z. Zhou, S. Mukherjee, W.-K. Rhim, 2003, 'Measurement of thermophysical properties of molten silicon using an upgraded electrostatic levitator', J. Crystal Growth 257, 350.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve Lise eğitimini doğum yeri olan İzmir'de tamamladı. Lisans eğitimini Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde 1997-2001 yılları arasında tamamladı. 2002-2005 yılları arasında aynı üniversitenin Fen Bilimleri Ensititüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimini Doç.Dr. Seyfettin DALGIÇ'ın danışmanlığı altında 'Sıvı Metallerin Dinamik Özellikleri' başlıklı tezini savunarak tamamladı. Eylül 2005 döneminde aynı enstitüde doktora eğitimine başladı. Aralık 2005 tarihinden itibaren Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.