T.C
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İYONİK SIVILARIN ATOMSAL TAŞIMA ÖZELLİKLERİ

CEM CANAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
DANIŞMAN: PROF. DR. SERAP DALGIÇ
EDİRNE - 2006

T.C
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İYONİK SIVILARIN ATOMSAL TAŞIMA ÖZELLİKLERİ

Cem CANAN

YÜKSEKLİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Tez yöneticisi: Prof. Dr. Serap DALGIÇ

2006

EDİRNE

ÖZET

Bu çalışmada ergimiş bakır halojenürlerin CuX (X=Cl,Br, I), bakır oksit (CuO), bakır sülfür (CuS) ve baryum bromür (BaBr) sistemlerinin yapısal ve atomik taşıma özellikleri araştırılmıştır. Ergimiş iki bileşenli karışımdaki iyonlar arası etkileşme potansiyelleri, katı iyon modeli ve polarize edilmiş iyon modellerinin (PIM) farklı fonksiyonel formları ile hesaplanmıştır. Vashista – Rahman katı iyon model potansiyelinin iki farklı versiyonu ele alınmış; Tatlıpınar-Akdeniz-Pastore-Tosi (TAPT) tarafından parametrize edilen PIM potansiyeli bu tez çalışmasında yeniden düzenlenerek (MTAPT) tezde çalışılan sistemlere ilk kez uygulanmıştır.

İncelenen sistemlerin kısmi statik yapı faktörleri, çiftler dağılım fonksiyonları sıvıhal integral teorilerinden Varyasyonel Hypernnetted Chain altındaki Hypernetted Chain yaklaşımı ile elde edilmiştir.

Hesaplanan tüm yapısal özellikler, iyonlar arası çiftler etkileşme potansiyelleri ile birlikte sistemlerin atomik dinamik özelliklerinden ortalama kare yerdeğiştirme, hız oto korelasyon fonksiyonları, ve her bir iyonun karışımdaki self difüzyon katsayılarının hesaplanmasında giriş verileri olarak kullanılmıştır.

Diğer taraftan, deneysel yapı faktörlerinden yola çıkarak yaklaşık ters dönüşüm formülü ile karışımdaki iyon çiftleri arasındaki etkileşmeleri tanımlayacak ters potansiyeller oluşturulmuştur. Elde edilen ters potansiyeller de dinamik yapı hesaplamalarında kullanılmıştır.

Bu tezde incelenen iki bileşenli sistemlerinin hem direkt hem de ters yöntem ile hesaplanan yapısal, atomik dinamik ve transport özellikleri, kendi aralarında, deneysel sonuçlar, moleküler dinamik simülasyon sonuçları ve diğer teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

ABSTRACT

In this work, the structural and atomic transport properties of cupper halides CuX(X=Cl,Br,I), cupper oxide (CuO), cupper sulfide and barium bromine (BaBr) systems have been investigated. Interionic interaction potentials in molten two component mixtures have been calculated with different functional forms of rigid ion model (RIM) and polarizable ion model (PIM) potentials. While the two different versions of Vashista – Rahman (VR) RIM potential have been considered; the PIM potential which was parametrized by Tatlıpınar-Akdeniz-Pastore-Tosi as TAPT has been modified and first applied to these systems studied in this thesis. The partial structure factors and pair distribution functions have been obtained by using the Hypernetted Chain approximation (HNC). under Variational Hypernetted Chain (VMHNC) which is one of the liquid state theory

The computed structural properties together with the inter ionic effective pair potentials have been used as input data for the calculation of atomic dynamic properties of the systems such as mean square displacements, velocity auto correlation functions, and diffusion coefficents of each ion in the mixture.

On the otherhand, the inverse potential which defining interactions between the ion pairs in the mixture has been constructed from the experimental structure data using the approximate inversion formula. The constructed potential has been used as input for dynamic structure calculations.

The structural, atomic dynamic and transport properties of the systems investigated in this thesis which are calculated using both direct and inverse method have been compared with each other and those obtained from experiments, molecular dynamics and other theoretical calculations.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimime başladığım andan itibaren danışmalığımı üstlenerek her zaman yanımda yeralarak beni destekleyen, çalışmalarım sırasında aydınlatıcı ve yönlendirici bilgilerini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Serap DALGIÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın yapıldığı T.Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Başkanına, yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ 'a, ve çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Sedat ŞENGÜL, Arş. Gör. Ünal DÖMEKELİ'ye teşekkür ederim.

Son olarak çalışmalarımda manevi desteklerini esirgemeyen başta eşim Deniz CANAN olmak üzere sevgili aileme teşekkürlerimi bir borç bilirim

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
TABLOLARIN LİSTESİ vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ vii
1 GİRİŞ 1
2 İYONİK SIVILAR VE ATOMLAR ARASI ETKİLEŞME POTANSİYELLERİ 4
2.1 İyonik Sıvılar 4
2.1.1 Ergimiş Bakır Halojenürler CuX (X=Cl, Br, I) 7
2.1.2 Bakır Oksit (CuO), Bakır Sülfür (CuS), Baryum Bromür (BaBr) 14
2.2 Atomlar Arası Etkileşme Potansiyelleri 15
2.2.1 Katı (rigit) İyon Model Potansiyelleri (RİM) 18
2.2.1.1 Vashista – Rahman Potansiyeli (VR-1) 18
2.2.1.2 Yeniden Düzenlenmiş VR Poansiyeli (VR-2) 23
2.2.2 Polarize Edilmiş İyon Modelleri (PİM) 24
2.2.2.1 Tatlıpınar – Akdeniz – Pastore – Tosi (TAPT) Potansiyeli 25
2.2.2.2 Yeniden Düzenlenmiş TAPT Potansiyeli (MTAPT) 26
2.3 Ters Potansiyeller 27
2.3.1 Yaklaşık Ters Dönüşüm Formülü 28
2.3.2 İntegral Denklem Yöntemleri ile Ters Potansiyeller 29
2.3.3 Bilgisayar Benzetişim Metotları İle Ters Potansiyeller 31
3 İYONİK SIVILARIN YAPISAL VE ATOMİK TAŞIMA ÖZELLİKLERİ 35
3.1 Temel Yapısal Büyüklükler 35
3.2 Ornstein – Zernike Denklemi 37
3.3 Hypernetted Chain (HNC) ve Yeniden Düzenlenmiş HNC (VMHNC) 38
3.4 Atomik Taşıma Özellikleri 40
3.4.1 Tek Parçacık Yoğunluk Fonksiyonları 42
3.4.2 Sayı Yoğunluğu 45

3.4.3 Hız Otokorelasyon Fonksiyonu 47
3.5 Zaman Korelasyon Fonksiyon Modelleri 48
3.5.1 Serbest parçacık 48
3.5.2 Tek parçacık hareketi 49
3.6 Hız Otokorelasyon Fonksiyonun Hafıza Fonksiyonu 51
3.7 Özdifüzyon Katsayısı 54
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 56
4.1 Bakır Alkali Halojenürler 56
4.1.1 Radyal Dağılım Fonksiyonları ve Statik Yapı faktörleri 68
4.1.2 Atomik Taşıma Özellikleri 82
4.2 CuO, CuS ve BaBr sistemleri 90
4.2.1 Radyal Dağılım Fonksiyonları ve Statik Yapı faktörleri 97
4.2.2 Atomik Taşıma Özellikleri 107
4.2.3 Sonuçlar 114
KAYNAKLAR
ÖZGEÇMİŞ

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 4.1: CuX (X=Cl,Br,I), CuO, CuS ve BaBr için termodinamik durum parametreleri 57
Tablo 4.2: CuX (X=Cl, Br, I) için VR-1 potansiyel parametreleri 57
Tablo 4.3: CuX (X=Cl, Br, I) için VR-2 potansiyel parametreleri 58
Tablo 4.4: CuX (X=Cl, Br, I) için MTAPT potansiyel parametreleri 58
Tablo 4.5: CuX (X=Cl, Br, I) için difüzyon katsayıları 83
Tablo 4.6 CuO, CuS ve BaBr için VR-1 potansiyel parametreleri 91
Tablo 4.7: CuO, CuS ve Ba Br için VR-2 potansiyel parametreleri 91
Tablo 4.8 CuO, CuS ve BaBr için MTAPT potansiyel parametreleri 92
Tablo 4.9: CuO, CuS ve BaBr için difüzyon katsayıları 107

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1: Ergimiş CuBr'a ait kısmi yapı faktörleri 10
Şekil 2.2: Ergimiş CuI'a ait kısmi yapı faktörleri 11
Şekil 2.3: Ergimiş CuBr (T = 810K) için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu 13
Şekil 2.4: Ergimiş CuI (T = 923K) için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu 13
Şekil 2.5: AgI için (a) İyonlar arası VR potansiyel (b) çiftler korelasyon fonksiyonu 21
Şekil 4.1: CuCl için VR-1,VR-2, MTAPT kısmi efektif atomlar arası etkileşme potansiyelleri 60
Şekil 4.2: CuCl için (a) VR-1, (b) VR-2, (c) MTAPT efektif atomlar arası etkileşme potansiyelleri ve model potansiyel 61
Şekil 4.3: CuBr için Mitev ters potansiyeli ve hesaplanan ters potansiyel 62
Şekil 4.4: CuBr için VR-1,VR-2, MTAPT efektif atomlar arası etkileşme potansiyelleri ve Ters potansiyeller 63
Şekil 4.5: CuBr için (a) VR-1, (b) VR-2, (c) MTAPT efektif atomlar arası etkileşme potansiyelleri ve Mitev ters potansiyeli (Mitev-TP) 64
Şekil 4.6: CuI için Mitev ters potansiyeli ve hesaplanan ters potansiyel 65
Şekil 4.7: CuI için VR-1,VR-2, MTAPT kısmi efektif atomlar arası etkileşme potansiyelleri ve Ters potansiyeller 66
Şekil 4.8: CuI için (a) VR-1, (b) VR-2, (c) MTAPT efektif atomlar arası etkileşme potansiyelleri ve Mitev ters potansiyeli (Mitev-TP) 67
Şekil 4.9: CuCl tuzunun (a) Cu-Cu, (b)Cu-Cl, (c) Cl-Cl kısmi çiftler dağılım fonksiyonları 69

Şekil 4.10: CuCl tuzunun (a) Cu-Cu, (b) Cu-Cl, (c) Cl-Cl statik yapı faktörleri, (d) CuCl tuzunun toplam yapı faktörü 70
Şekil 4.11: CuCl tuzu için BT yapı faktörleri 71
Şekil 4.12: CuBr tuzunun Cu-Cu kısmi çiftler dağılım fonksiyonu 72
Şekil 4.13: CuBr tuzunun Cu-Br kısmi çiftler dağılım fonksiyonu 73
Şekil 4.14: CuBr tuzunun Br-Br kısmi çiftler dağılım fonksiyonu 74
Şekil 4.15: CuBr tuzunun (a) Cu-Cu, (b) Cu-Br, (c) Br-Br statik yapı faktörleri, (d) CuBr tuzunun toplam yapı faktörü 75
Şekil 4.16: CuBr için BT kısmi yapı faktörleri 76
Şekil 4.17: CuI tuzunun Cu-Cu kısmi çiftler dağılım fonksiyonları 77
Şekil 4.18: CuI tuzunun Cu-I kısmi çiftler dağılım fonksiyonları 78
Şekil 4.19: CuI tuzunun I-I çiftler dağılım fonksiyonları 79
Şekil 4.20: CuI tuzunun (a) Cu-Cu, (b) Cu-I, (c) I-I statik yapı faktörleri, (d) CuI tuzunun toplam yapı faktörü 80
Şekil 4.21: CuI için BT yapı faktörleri 81
Şekil 4.22: CuCl tuzuna ait ortalama kare yerdeğiştirme 84
Şekil 4.23: CuCl tuzuna ait hız otokorelasyon fonksiyonları 85
Şekil 4.24: CuBr tuzuna ait ortalama kare yerdeğiştirme 86
Şekil 4.25: CuBr tuzuna ait hız otokorelasyon fonksiyonları 87
Şekil 4.26: CuI tuzuna ait ortalama kare yerdeğiştirme 88
Şekil 4.27: CuI tuzuna ait hız otokorelasyon fonksiyonları 89
Şekil 4.28: CuO için VR-1, VR-2 ve MTAPT efektif atomlar arası etkileşme potansiyelleri 94
Şekil 4.29: CuS için VR-1, VR-2 ve MTAPT efektif atomlar arası etkileşme potansiyelleri 95
Şekil 4.30: BaBr için VR-1, VR-2 ve MTAPT efektif atomlar arası çiftler potansiyelleri 96
Şekil 4.31: CuO tuzunun (a) Cu-Cu, (b) Cu-O, (c) O-O kısmi çiftler dağılım fonksiyonları 98
Şekil 4.32: CuO tuzunun (a) Cu-Cu, (b) Cu-O, (c) O-O statik yapı faktörleri, (d) CuO tuzunun toplam yapı faktörü 99
Şekil 4.33: CuO için BT yapı faktörleri 100

Şekil 4.34: CuS tuzunun (a) Cu-Cu, (b) Cu-S, (c) S-S kısmi çiftler dağılım fonksiyonları 101
Şekil 4.35: CuS tuzunun (a) Cu-Cu, (b) Cu-S, (c) S-S statik yapı faktörleri, (d) CuS tuzunun toplam yapı faktörü 102
Şekil 4.36: CuS için BT yapı faktörleri 103
Şekil 4.37: BaBr tuzunun (a) Ba-Ba, (b) Ba-Br, (c) Br-Br kısmi çiftler dağılım fonksiyonları 104
Şekil 4.38: BaBr tuzunun (a) Ba-Ba, (b) Ba-Br, (c) Br-Br statik yapı faktörleri, (d) BaBr tuzunun toplam yapı faktörü 105
Şekil 4.39: BaBr için BT statik yapı faktörleri 106
Şekil 4.40: CuO'e ait ortalama kare yer değiştirme 108
Şekil 4.41: CuO'e ait hız otokorelasyon fonksiyonları 109
Şekil 4.42: CuS'e ait ortalama kare yer değiştirme 110
Şekil 4.43: CuS'e ait hız otokorelasyon fonksiyonları 111
Şekil 4.44: BaBr'a ait ortalama kare yerdeğiştirme 112
Şekil 4.45: BaBr 'a ait hız otokorelasyon fonksiyonları 113

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günümüz teknolojisindeki son gelişmeler ile iyonik sıvılar olarak adlandırılan maddelerin yapılarının, dinamiğinin ve termodinamik özelliklerin anlaşılması üzerine yapılan deneysel çalışmalarda büyük aşamalar kaydedilmiştir.

İyonik sıvılar erime noktaları 100 ^{0}C nin altında, genellikle oda sıcaklığında eriyen katyonik kısmı organik yapıya sahip olan tuzlardır [Welton, 1999]. Kimyasal reaksiyon ve uygulamalarda, birçok organik ve anorganik bileşiği çözebilmesi, katalizör olması, yüksek polaritesi, düşük buhar basıncı, yüksek sıcaklıklara dayanıklı olması, defalarca kullanılması, tepkime ortamından kolayca uzaklaştırılması, geride artık bırakmaması, iletken katkı maddeleri gibi çeşitli kullanımları bulunmaktadır. Bu özellikler iyonik sıvıları diğer klasik çözgenlere göre üstün kılmakta ve çevre açısından tercih edilmelerine neden olmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı iyonik sıvılar "yeşil kimya" olarak da adlandırılırlar. İyonik sıvılar nötr parçacıklardan oluşmuş, akışkanlarda mevcut olmayan kesin özelliklere sahiptirler.

Bu konuda üç sistem inceleme konusu olmuştur bu sistemler, ergimiş tuzlar, sıvı metaller ve iyonik çözeltilerdir

Ergimiş tuzların yapılarının incelenmesinde yapılan ilk deneysel ve kuramsal çalışmalar alkali halojenürler üzerinde yoğunlaşmıştır [Blander, 1964, Sundheim, 1964, Mamantov, 1969, Mamantov ve Braunstein, 1981]. Bu yapılarda, kristal halden sıvı hale geçişte erime noktası civarında iyonlar arası kuvvetlerin değişmediğini varsayabiliriz. Yoğun iyonik sıvılarda kısa mesafede yapı, temel olarak Coulomb kuvvetinden kaynaklanan çekimden, kapalı kabuk üst üste binme itici kuvvetinden dolayı, benzer olmayan iyonlar arasında, verilen bir iyon etrafında birinci komşulukta zıt iyonlar toplanmasına ve benzer iyonlar arasındaki Coulomb itici kuvvetlerinden benzer iyonların ikinci komşuluğa yerleşmesi ile oluşur. Ergimiş tuzlar gibi mikroskobik düzeyde düzensiz yapıya sahip sistemleri kuramsal olarak incelemek için

istatistik fizik kullanılarak modeller yapılır ve bu modellerin tutarlılığı deneysel verilerle yaptığı uyuma göre değerlendirilir.

İyonik tuzların yapılarının incelenmesinde ilk deneysel ve kuramsal çalışmalar alkali halojenürler üzerinde yapılmıştır. Bu teorik çalışmalarda tetrahedral düzenli bileşiklerin yüksek basınçlardaki davranışları önceden belirlenebilmektedir [Chelikovsky, 1986, Chelikovsky, 1987, Mujica, 1993]. Deneysel çalışmalarda ise CuCl ve CuBr 'un yapısı ~100 kbar basınç bölgesinde kayatuzu olarak benimsenmiştir [Meisalo, 1973, Piermarini, 1979, Serebrtanaya, 1976, Hull, 1994].

Yarı iletkenlerden olan bakır halojenler (CuI, CuBr, CuCl) tetrahedral düzendeki son sınıfı oluştururlar. Phillips skalasında [Phillips, 1970], I-VII bileşikleri, f_c=0.785 kritik iyoniklik değerine yakın olan, f ~ 0.7 iyonikliğine sahiptirler. Bu değer, dört katlı yapılar (çinko karışımı) ve altı katlı (kayatuzu) yapılar arasında düzenlenmiştirler ve bu bileşiklerin arasındaki sınırı belirlemektedirler. Yüksek basınçlarda, I-VII bileşiklerinin, sıkı kovalent bağlı yarıiletkenlerle az da olsa benzer özelliklere sahip oldukları görülmektedir.

Bu tezde ergimiş tuz sistemlerinden bazı bakır halojenürler CuX (X=Cl, Br, I), CuO, CuS ve BaBr sistemleri ele alınmıştır. İlk olarak katı iyon model (RİM) potansiyellerinden, Vashista-Rahman (VR) [Vashista ve Rahman, 1978], Vashista-Rahman'ın fonksiyonel formu [Yılmaz vd.. 2001], ile polarize edilebilir iyon model potansiyellerinden (PİM) Tatlıpınar-Akdeniz-Pastore-Tosi (TAPT) tarafından önerilen form [Tatlıpınar vd.. 1992], bu tezde yeniden düzenlenmiş ve MTAPT olarak hesaplanmıştır. Ayrıca yapı hesaplarında, sıvı hal yapı teorilerinden Hypernetted Chain (HNC) kullanılarak CuX (X=Cl, Br, I), CuO, CuS ve BaBr tuzlarına ait yapısal özelliklerinden çiftler dağılım fonksiyonları, Ashcroft Langrenth statik yapı faktörleri, toplam yapı faktörleri, Bahatia-Thornton yapı faktörleri hesaplanmıştır. Ayrıca yine bu tezde ters yöntem kullanılarak deneysel yapı datalarından yola çıkılarak ters potansiyeller, March'ın yaklaşık ters dönüşüm metodu ile hesaplanmıştır. Tüm bu alt yapı iyonik sıvıların atomik transport özellikleri ortalama kare yer değiştirme ve hız oto korelasyon fonksiyonları hem direkt hem de ters metot ile karşılaştırmak için oluşturulmuştur.

Vashista – Rahman (VR), Vashista-Rahman'ın fonksiyonel formu,ve MTAPT potansiyelleri incelendiğinde Cu-Cu, Ba-Ba, ve X-X (X=Cl, Br, I), O-O, S-S iyon

türleri arasındaki etkileşmeleri gösteren potansiyellerin daha kuvvetli itici potansiyeller olduğu görülmektedir. Bu kuvvetli iticilik ilk olarak uzun menzilli Coulomb etkileşmelerinden kaynaklanmaktadır. İkinci olarak ise itme potansiyel enerjilerden kaynaklanmaktadır. Cu-X (X=Cl, Br, I), Cu-O, Cu-S ve Ba-Br iyon türleri arasındaki etkileşmelerin aynı tür iyonlara göre daha çekici olduğu görülmektedir. Bu çekiciliğin nedeni olarak model potansiyel formlarının ilk terimlerini oluşturan Coulomb etkileşmelerindeki, efektif yüklerin Cu-X (X=Cl, Br, I), Cu-O, Cu-S ve Ba-Br iyonları için alınmasından kaynaklanmaktadır.

Tüm sistemler için Hypernetted Chain (HNC) yaklaşımı ile hesaplanan yapısal özellikler ve dinamik özellikler karşılaştırıldığında hem Vashista-Rahman (VR) hem de (MTAPT) modellerinde farklılıklar bulunmasına rağmen aynı davranışı gösterdikleri söylenebilir.

Tez ana hatları ile şu şekilde düzenlenmiştir,

İkinci bölümde çalışmada kullanılan atomlararası etkileşme potansiyelleri ve iyonik sıvılar hakkında bilgi verilmektedir. Üçüncü bölümde ise iyonik sıvıların yapısal ve atomik taşıma özellikleri anlatılmıştır. Dördüncü bölüm ise elde edilen sonuçlara ve bu sonuçların tartışılmasına ayrılmıştır.

BÖLÜM 2

İYONİK SIVILAR VE ATOMLAR ARASI ETKİLEŞME POTANSİYELLERİ

2.1. İyonik Sıvılar

İyonik sıvıların önemli bir bölümünü oluşturan ergimiş tuzlar geniş bağlanma enerjileri, yüksek ergime sıcaklıkları ve $1\Omega^{-1}cm^{-1}$ civarında olan iyonik iletkenlikleri ile iyonik sıvıların en basit sınıfını oluşturmaktadır. Bazı durumlarda kristal yapısı daha bozulmamış şekilde bile ergimiş fazdaki iletkenlik değerleri ile karşılaştırılabilecek değerler bulunan tuzlar mevcuttur. Bu şekilde iyon türlerinden birinin yüksek sıcaklıkta sıvı gibi davranmasından dolayı bu tuzlara "hızlı – iyon" (fast – ion) iletkenler veya "katı – elektrolit" ler (solid – electrolyt) denmektedir [Dieterich vd., 1980].

Sıvı metaller de yüzeysel olarak ergimiş tuzlara benzemektedirler, en basit şekilde anlatmak gerekirse tuzdaki anyonun valans veya iletkenlik bandındaki elektronlar ile yer değiştirmesidir. Çok net anlaşılmayan bu tanımla birlikte elektronun çok küçük kütlesi metaldeki iki tür arasındaki güçlü ikili simetriye öncülük etmektedir. Özel olarak klasik istatistik mekanikte iyonların davranışları tartışılabilinir, fakat elektronların dejenere fermi gazı oluşturdukları durumlarda kuantum mekaniğine ihtiyaç vardır. Sıvı metallerde elektrik iletkenliğinin gerçekte başlangıcı serbest elektronların ergimiş tuzlara göre üç veya dört kat daha büyük olmasıdır.

Metal – tuz çözeltileri sıvı metaller ve ergimiş tuz karışımları olarak nitelendirilirler. Bu tip sistemlerin faz diyagramları genellikle karışabilir bir aralığa sahiptirler ve konsantrasyondaki metal oranı arttıkça iyoniklikten metalik davranışa doğru hızlı bir geçiş yaparlar.

İyonik çözeltiler içlerinde nötr, polar moleküllerin, pozitif ve negatif iyonların ayrı halde bulunduğu çözgen sıvılardan oluşmaktadırlar. Klasik elektrot çözeltilerinde katyonlar ve anyonlar karşılaştırılabilir büyüklüklere ve kesin yük değerlerine sahipken

makro molekül iyonik çözeltiler hem makro iyonlara hem de mikroskobik karşı iyonlara sahiptirler. Anlatılan üç sistemin çok geniş özellikleri mevcuttur fakat ortak iki belirleyici özellikleri vardır. İlk olarak makroskopik toplam yük nötrality koşulu, ikinci olarak da mobil yük taşıyıcılarının bulunması, toplam yük nötrality koşulu iyonların konsantrasyon oranlarına bir kısıtlama getirmektedir. ν akışkandaki iyon türleri olmak üzere akışkan, birim hacim başına $\rho_\nu = N_\nu / V$ şeklinde iyon içeriyorsa ve bu tür iyonların taşıdığı yük e elementer yük olmak üzere $q_\nu = z_\nu e$ şeklinde tanımlanıyorsa, toplam yüksüzlük koşulu,

$$\sum_{\nu=1}^{n} z_\nu \rho_\nu \tag{2.1}$$

şeklinde bir bağıntıya ihtiyaç duymaktadır. Buradaki n akışkandaki iyonların toplam sayısıdır. İyonik bir akışkana dışarıdan bir yük girişi olduğunda veya akışkandaki herhangi bir iyonun dış yük gibi düşünüldüğü durumlarda akışkanın yapısında yeniden düzenlenmeye sebep olmaktadır. Diğer bir şekilde çevredeki yük yoğunluklarının oluşturduğu polarizasyon bulutu net elektrostatik potansiyeli, Coulomb potansiyelinden daha hızlı ve exponansiyel olarak akışkanın yapısını bozmaktadır. Bu durumda perdeleme mekanizması iyonik dağılım fonksiyonunun uzun mesafe davranışını belirlemektedir. Ergimiş tuzlarda olduğu gibi yüksek yük yoğunluğuna sahip sıvılarda perdeleme ile paketleme etkileri arasında bir rekabet olmaktadır. Bu durum yüklerin birbirlerini izleyecek şekilde merkez iyonun çevresindeki ardıl koordinasyon kabukları tarafından taşınması ile iyonların yük sıralamasına öncülük etmektedir.

İyonik sıvıların dinamik özelliklerini belirlemede mobil yük taşıyıcıları önemli rol oynamakta ve elektriksel iletkenliğin çok popüler olduğu yeni bir tür atomlar arası taşıma yöntemine öncülük etmiştir.

İyonik sıvı teorileri iyonik etkileşmelerin temel özellikleri yardımı ile basit Hamiltonyenler ile çözülebilmektedir. Bu yaklaşımlardan birisi iyon polarizibiliteleri ihmal edilerek oluşturulan rigit iyon modelidir. Bu modelde toplam potansiyel enerji kısa mesafe etkileşmesi ve Coulomb teriminin toplamı şeklinde yazılabilir.

$$V_N(r^N) = V_N^S(r^N) + V_N^C(r^N)$$
$$= V_N^S(r^N) + \sum_{i<j}^{N}\sum \frac{z_i z_j e^2}{\varepsilon|r_i r_j|} \tag{2.2}$$

Burada ε gömülü iyonların dielektrik sabitidir. Mikroskobik yük yoğunluğunun Fourier bileşeni,

$$\rho_k^z = \sum_{v=1}^{n} z_v \rho_k^v$$
$$= \sum_{v=1}^{n} z_v \rho_k^v \sum_{i=1}^{N_v} \exp(-ik \bullet r_i^v) \tag{2.3}$$

şeklinde tanımlanır. Bu durumda V hacmindeki periyodik bir sistemin Coulomb potansiyel enerjisi,

$$V_N^C = \frac{1}{2V}\sum_k \hat{v}(k)\left(\rho_k^z \rho_{-k}^z - \sum_{i=1}^{N} z_i^2\right) \tag{2.4}$$

şeklindedir. Buradaki **k** periyodik bağ koşulu ve dalga vektörleri üzerinden toplamı göstermektedir. $\hat{v}(k)$ fonksiyonu iki elementer yük arasındaki Coulomb potansiyelinin Fourier transformudur.

$$\hat{v}(k) = \frac{4\pi e^2}{k^2} \tag{2.5}$$

şeklindedir. $k \to 0$ limitinde k^{-2} tekilliği Coulomb sisteminin en önemli karakteristik özelliğidir. Termodinamik limitleri dahilinde denklem (2.4) te dalga vektörleri üzerinden alınan toplam, k üzerinden $(2\pi)^3$ ile bölünebilen bir integral şekline gelmektedir. Bu durumda V_N^C ifadesi için denklem (2.2) ve (2.4) Fourier transformunun temelleri için önemli olmaktadır.

Yoğun iyonik akışkanlardan ergimiş basit metal, ve ergimiş iyonik tuzların mikroskobik yapılarının, dinamiğinin ve karışımlarının termodinamik özellikleri ile

ilgili son yıllarda birçok deneysel ve kuramsal çalışmalar yapılmaktadır. [Tosi ve March, 1984]. Deneysel kesimde yapılan çalışmalarla sıvı hal fiziğinde geliştirilen çağdaş tekniklerle büyük aşamalar kaydedilmiştir. Bunları kısaca X – ışınları [Edwards, 1975] ve nötron difraksiyonu [Langbein, 1974] gibi iki gruba ayırabiliriz. Ergime süresince hacim ve entropi değişimi, atomik taşıma gibi elde edilebilen fiziksel parametreler göz önüne alındığında, bu sistemleri ergime mekanizmaları ve sahip oldukları sıvı yapısı bakımından sınıflandırmak mümkündür. Bu konuda kuramsal olarak yapılan çalışmalar ise farklı integral denklem yaklaşıklık metotlarını içermektedir. Bu tekniklerin içerisinde Hypernetted-Chain (HNC), Modified-Hypernetted-Chain (MHNC), Percus-Yevic (PY) gibi yaklaşımlar da yer almaktadır.

2.1.1. Ergimiş bakır alkali halojenürler CuX (X=Cl, Br, I)

Bakır halojenler yüksek sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenlik gösteren bileşik gruplar oluşturduklarından bir çok kişi tarafından incelenme konusu olmuşlardır [Boyce, 1979]. Bu tip bileşikler genellikle elmas-çinko karışımı yapısına sahip olduklarından tam anlamıyla iyonik değillerdir. İyonların ve küçük boyutlardaki katyonların polarizasyonu sayesinde hızlı iyon iletimini sağladığı düşünülmektedir.

Bu yapıların incelenmesinde kristal halden sıvı hale geçişte erime noktası civarında iyonlar arası kuvvetlerin değişmediğini varsayabiliriz. İyonik tuz sistemleri ve bakır alkali halojenler arasında benzer ortak özellikler olmasına rağmen katı ve sıvı fazları arasında, erime mekanizmalarında bazı farklı özelliklerin olduğu görülmektedir.

Ergimiş halojenürlerin yapısal özellikleri, Page ve Mika'nın ergimiş CuCl nin kısmi yapısal özelliklerini nötron difraksiyonu ile izotop yerine koyma tekniğini kullanarak araştırmaya başlamasından bugününe çalışılmıştır [Page ve Mika, 1971]. Yapılan çalışmalarda CuCl'un yapısının nasıl moleküler sıvı davranışı gösterdiği incelenmiştir. Tosi, March ve Stafford bakır halojenürler için önerdikleri efektif çiftler potansiyelinde, Coulomb etkileşme potansiyelindeki birleşik yükten daha az bir efektif yük kullanarak yaptıkları hesaplamalardan ve kullandıkları moleküler dinamik

simülasyonlarından bakır halojenürlerin kısmi çiftler korelasyon fonksiyonlarını türetmişlerdir [Tosi ve March, 1984, Stafford vd., 1990]. Elde edilen sonuçların deneysel değerler ile uyum içerisinde olduklarını gözlemlemişler ve bu bakır halojenürlerin efektif yüklerinin birleşik yüklerden daha az olmasının aynı anda kısmi kovalent bağlarla bir arada olduğunun belirtisi olduğunu göstermişlerdir. Yapılan diğer deneysel çalışmalarda elde edilen bir diğer önemli sonuç Cu-Cu çiftlerinin kısmi yapısal fonksiyonlarının ergimiş halojenürlerinden farklı düzensiz bir yapıya sahip olduğunun ortaya çıkmasıdır [Waseda vd.. 2000]. Eisenberg ve çalışma arkadaşları CuCl için ölçümler yaparak Cu-Cu çiftleri için aynı özellikleri elde etmiştir [Eisenberg vd.. 1982]. Allen ve Howe nötron difraksiyonu tekniğini kullanarak ergimiş CuBr ‘ın üç kısmi yapısal fonksiyona sahip olduğunu ve ergimiş Cu halojenürlerinde Cu-Cu çiftlerinin korelasyon fonksiyonlarının belirli ortak özelliklere sahip olduğunu göstermiştirler [Allen ve Howe, 1992]. Cu içeren ergimiş tuzlar için karakteristik yapısal özelliklerin açıklanmasında farklı teorik girişimler mevcut olmasına karşın henüz tam anlaşılır ve doğru bir sonuç ortaya konulamamıştır [Gillian, 1976]. Benzer bir yaklaşımla, süperiyonik davranış sergileyen diğer ergimiş tuzlar içinde katyon-katyon korelasyonunu içeren durumlar önerilmiştir [Ginoza vd., 1987]. Bilinen iyi bir süperiletken olan CuI bu duruma çok iyi bir örnek olmaktadır. Fakat CuI da ergimiş durumda düzensiz bir yapıya sahiptir.

Ayrıca ergimiş Cu halojenür ve bileşiklerinin manyetik özellikleri de bir araştırma konusu olmuştur. Manyetik etki altında kalan Cu halojenür ve bileşiklerinin ölçümleri yapılırken sıcaklığın bir fonksiyonu gibi düşünülerek Wiedemann kuralına göre yapılmıştır [Shirakawa vd., 1993]. Bir diğer ölçüm tekniği ise EXAFS ölçme tekniğidir. Bu teknikte ölçme ergime sıcaklığı yakınlarında yapılmaktadır [Inui ve Takeda 1993]. Bunların yanı sıra Monte Carlo metodunu kullanarak modellenen ve Bragg saçılma kanunlarını da içine alarak Cu halojenürlerin toplam yapı faktörlerini ölçen deneysel teknikler mevcuttur. Bu tekniklerde toz nötron difraksiyonu üç kristal fazı için basınç altında uygulanır [Nield vd.. 1994].

Moleküler Dinamik simülasyon çalışmaları için geliştirilmiş olan atomlar arası potansiyeller ise alfa-, beta- ve gamma- fazlarındaki difüzyon sabitleri ve fonon yoğunluk durumlarının deneysel olarak elde edilmesiyle üretilmiştir [Zhengjohansson vd..1995]. Gelişen teknoloji ile yapılan deneylerle Cu halojenürlerin tek tek kısmi yapı

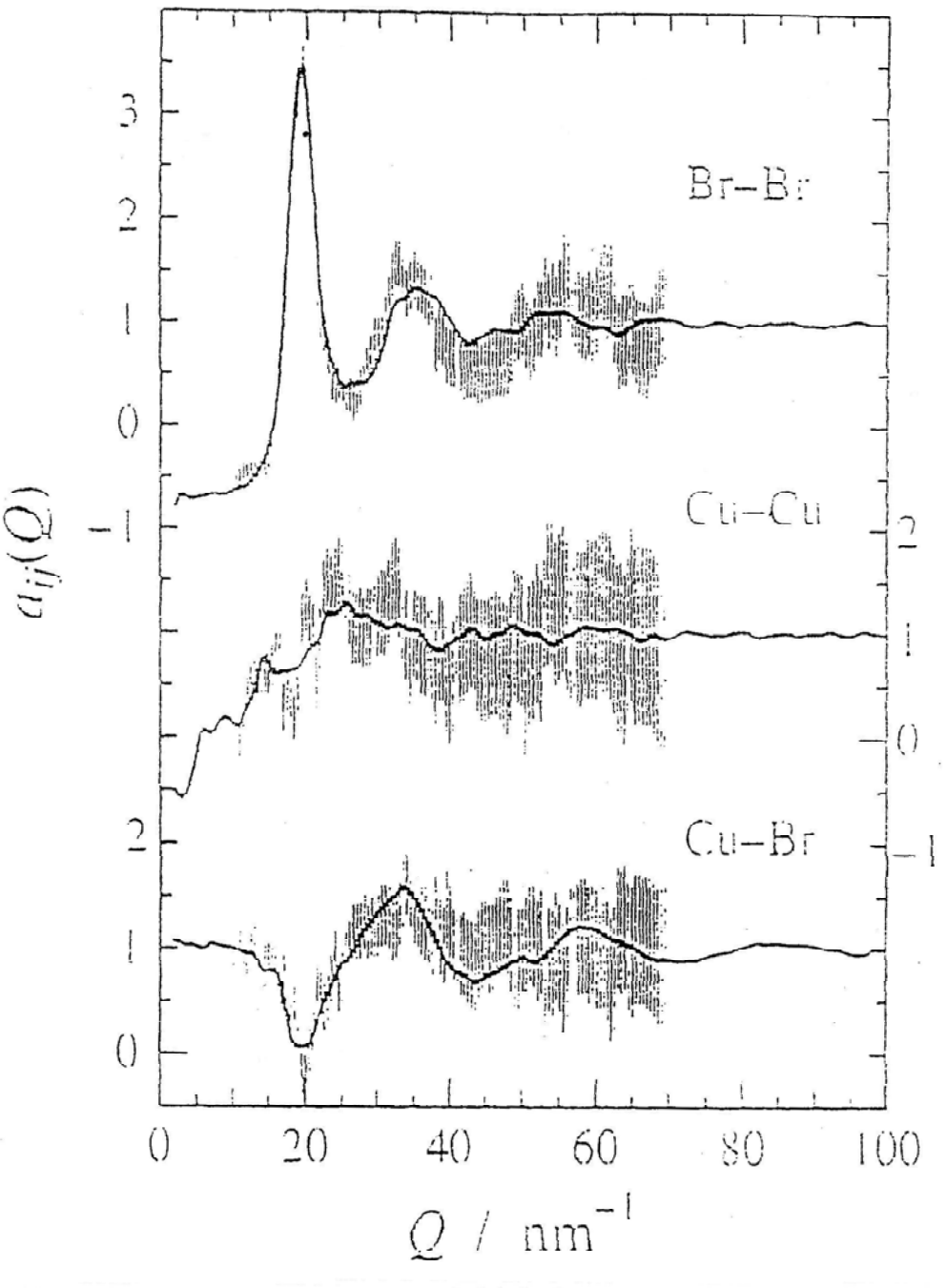
faktörlerini elde etmekte mümkün olmaktadır bunların en çok bilinenlerinin başında anormal x – ışını saçılma deneyleri gelmektedir. Bu deneylerde Ters Monte Carlo simülasyon tekniği genellikle yardımcı olarak kullanılır [Saito vd.. 1977].

Ters Monte Carlo simülasyon tekniği ergimiş tuzların izotop değiştirme nötron difraksiyonu tekniği ile birleştirilerek kısmi radyal dağılım fonksiyonunun nümerik çözümlerini hesaplamada kullanılmaktadır [Pusztai ve McGreevy, 1998]. Teorik çalışmaların başında ise difüzyon katsayısının, iyon mobilitesinin, vizkozite katsayısının tayininin önem taşıdığı şüphe götürmez bir gerçektir [Mitev vd.. 2001].

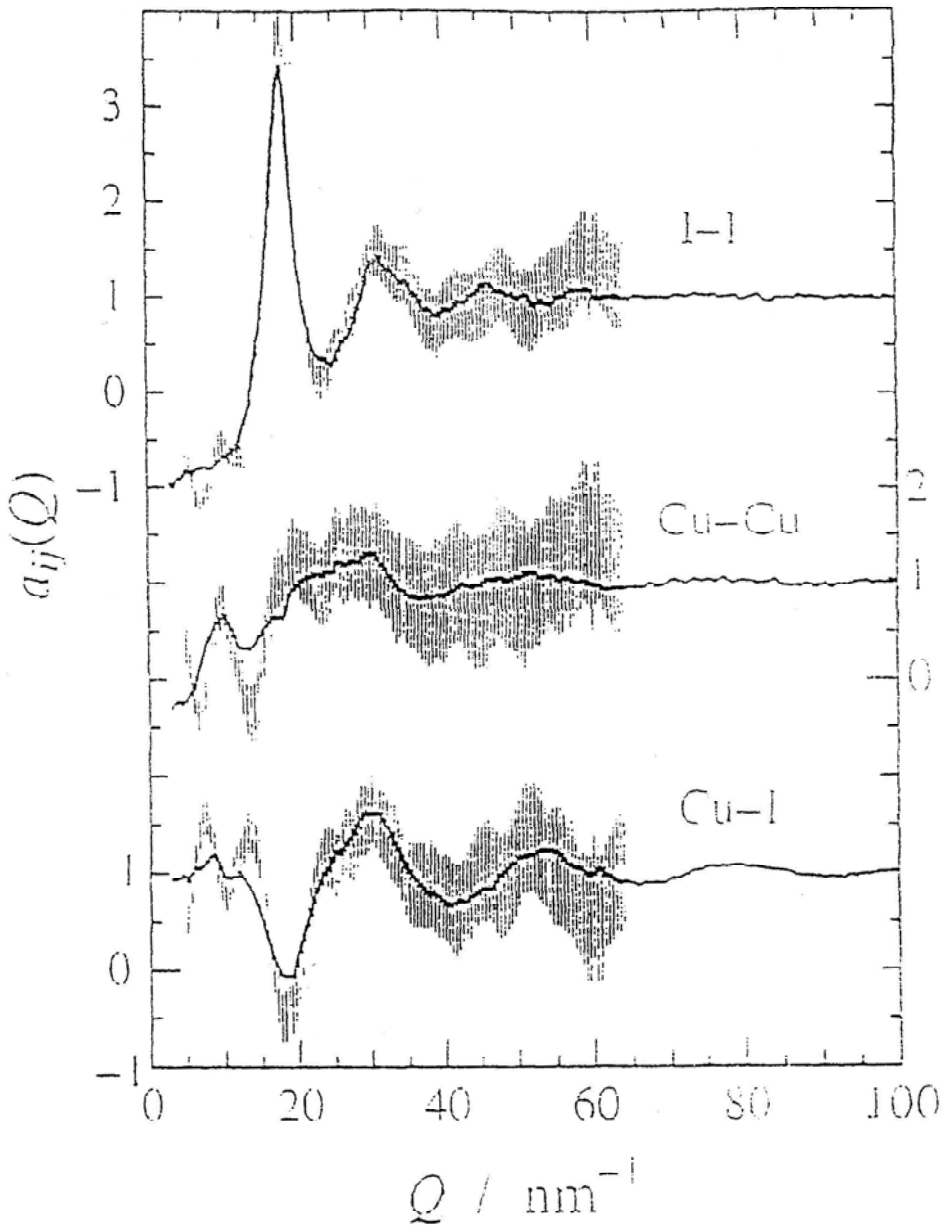
Boyce ve Huberman [Boyce ve Huberman, 1979] iletkenliğin sıcaklılığa bağlılığı ile ilgili olarak, düşük sıcaklıktaki iyon – izole fazından yüksek sıcaklıktaki süperiyonik fazına erişen üç farklı davranış tipini gözlemlemişlerdir. Bilinen birinci derece faz geçişinden süperiyonik faza geçişi gösteren sistemler Tip 1 adı altında sınıflandırılırlar. CuI ve CuBr bu tip $\alpha \rightarrow \beta$ birinci faz geçişini gerçekleştiren ve Tip 1 sınıfına giren bileşiklerdendir. İkinci tipte ise yalıtkanlıktan iletkenliğe kademeli bir geçiş mevcuttur. PbF_2 Tip 2'ye verilebilecek bir örnektir. Üçüncü tip ise iletkenliğe geçişte üstel bir büyüme olmaktadır. Bu tipte hiç pik gözlenmez. Tip 3'e örnek olarak Na – β – Alümina verilebilir.

Waseda ve arkadaşları bakır halojenürler için CuX (X=Br,I) üç kısmi yapı faktörünü anormal x – ışını saçılma ölçümlerini Ters Monte Carlo simülasyon tekniği ile birleştirerek hesaplamışlardır [Waseda vd.. 2000]. Her iki ergimiş tuz içinde Cu-Cu kısmi yapı faktörleri $a_{CuCu}(Q)$ düzensiz bir yapı olarak bulunmuş ve CuCl ile benzerlik oluşturduğu görülmüştür.

Şekil 2.1 ve 2.2'de McGreevy ve Pusztai tarafından önerilen Ters Monte Carlo metodu tekniği kullanılarak elde edilen Faber- Ziman kısmi yapı faktörleri sırası ile CuBr ve CuI için gösterilmiştir [McGreevy ve Pusztai, 1988, Waseda vd., 2000].



Şekil 2.1. Ergimiş CuBr'a ait kısmi yapı faktörleri (T = 810K). Koyu çizgiler Ters Monte Carlo simülasyon metodu ile hesaplanan, dikey çizgiler deneysel verilerden hesaplanan değerlerdir [Waseda vd.. 2000]

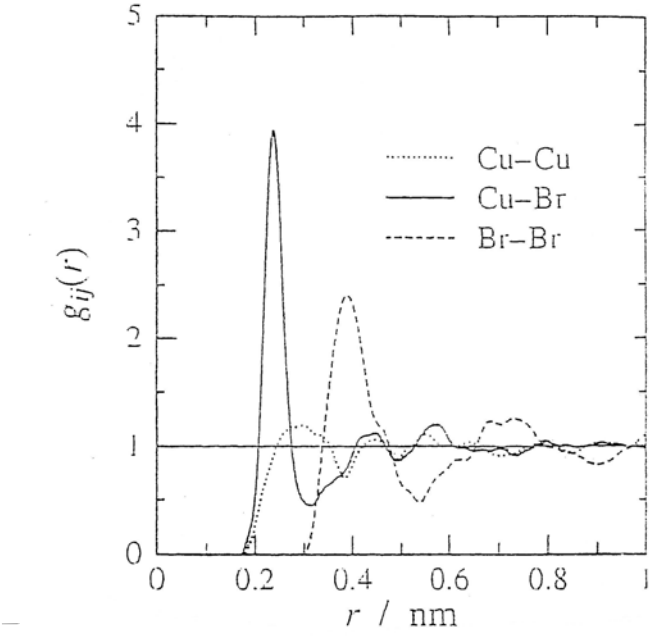


Şekil 2.2. Ergimiş CuI'a ait kısmi yapı faktörleri (T = 940K). Koyu çizgiler Ters Monte Carlo simülasyon metodu ile hesaplanan, dikey çizgiler deneysel verilerden hesaplanan değerlerdir [Waseda vd.. 2000]

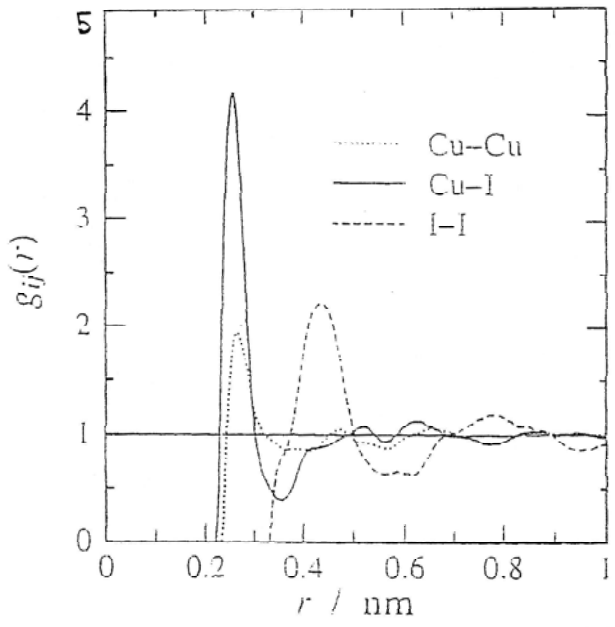
Şekil 2.1 ve 2.2 deki dikey çizgiler deneysel verilerden eşzamanlı doğrusal bir denklemin çözümüyle hesaplanan değerleri göstermektedir. Bu denklemin nümerik çözümlerinin sonucunda bazı Q değerlerinde hasta-durum (hatalı değerler) diye tabir edilen durumların ortaya çıktığı görülmüştür. Deneydeki bu belirsiz davranışların ortaya çıkmasının başlıca sebebinin kullanılan denklemdeki matrisin pivotunun (ekseninin) sıfıra yaklaştığında iki enerjideki dispersiyon terimleri arasındaki nispeten küçük farkların ve denklemin nümerik çözümlerinde tahmin edilemeyen geniş dalgalanmaların oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [Waseda vd., 2000]. Yinede yapılan deneylerde bu şekilde küçük hataların olması kaçınılmazdır. Ters Monte Carlo simülasyon tekniği ile bu hataları en aza indirmek mümkün olmaktadır. Bu sebepten CuBr'un kısmi yapı faktörü Ters Monte Carlo metodu kullanılarak McGreevy ve Pusztai tarafından tanımlanan 1728 parçacığın L = 3,624 nm olan kübik bir kutuya konması ve kullanılan iterasyonun güvenilir bir noktaya ulaşması sonucu elde edilen değerler kullanılarak hesaplanmıştır [McGreevy ve Pusztai, 1988]. Yapılan anormal X-ışınları saçılma deneyleri ve nötron izotop yerine koyma tekniği ile elde edilen sonuçları uyum içinde olduğu görülmüştür [Allen ve Howe, 1992].

Aynı işlem takip edilerek ergimiş CuI içinde üç kısmi yapı faktörü de Şekil 2.1 ve 2.2'den her iki ergimiş tuzunda birbirine benzer davranışlar sergilediği fakat anyonik büyüklüklerine bağlı olarak pik pozisyonlarında farklılıklar oluştuğu gözlenmiştir. $a_{XX}(Q)$ ve $a_{CuX}(Q)$ görünüşleri itibari ile ergimiş alkali halojenürlerin görünüşleri ile uyum göstermiştir. $a_{CuX}(Q)$'nın minimum noktasındaki Q değerleri $a_{XX}Q)$'in ilk ana pikine karşılık gelmiştir. Buna karşılık . $a_{CuCu}(Q)$ ait kısmi yapı faktöründe katyon-katyon çiftleri için yapının düzensiz olduğu bu nedenle yapısız olarak adlandırıldığı görülmüştür. Fakat her iki tuz içinde $a_{CuCu}(Q)$ ait kısmi yapı faktörünün $Q \sim 10$ nm^{-1} civarında ilk pikini yaptığı gözlenmiştir [Waseda vd., 2000]. Bu pikin oluşmasındaki etki anyon büyüklüğünün arttırılması veya iyonikliğin azaltılması ile değişmektedir. Bu davranışlar yerel katyon yoğunluk dalgalanmasının en yüksek derecede olduğu durumun ergimiş CuI olduğunu göstermiştir.

Şekil 2.3 ve 2.4'te, Şekil 2.1 ve 2.2'ye karşılık gelen kısmi çiftler dağılım fonksiyonları sırasıyla, ergimiş CuBr ve CuI için verilmektedir.



Şekil 2.3. Ergimiş CuBr (T = 810K) için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu [Waseda vd., 2000]



Şekil 2.4. Ergimiş CuI (T = 923K) için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu [Waseda vd., 2000]

Şekil 2.3 ve 2.4'ten görülmektedir ki; her iki durumda da Cu-Cu mesafesinin anyon çiftlerine göre önemli ölçüde küçük olduğu gözlenmiştir. Bu durum benzer iyonların koordinasyonlarının benzer olmayan iyonların ilk koordinasyon kabuğunun içine girecek şekilde yöneldiğini gösterir [Waseda vd., 2000]. Bu karakteristik girişim Cu iyonları arasındaki Coulombic itici kuvvetlerin farklı iyonlar arasındaki yük transferinin azalması sonucu Coulombic itici kuvvetindeki azalma ile açıklanmıştır. Buda ergimiş CuI 'a ait benzer-iyon girişiminin CuBr 'a göre daha güçlü ve etkili olduğunu göstermesine rağmen, Cu halojenürünün farklı davranışlar sergilemesinin açıklamasının sadece deneysel kısmi yapı faktörlerine bakılarak yapılamayacağını göstermektedir. Bu özel davranış Cu iyonlarının küçük boyut etkileri ve halojen iyonlarının yüksek polarizibilite terimleri altında tartışılmasına karşın [Madden 1999] ergimiş CuCl ve LiCl ile uyumlu değerler vermemiştir [Page ve Mika, 1971, Eisenberg vd., 1982, McGreevy ve Howe, 1989]. Ergimiş CuBr için X-X çiftlerinin koordinasyon sayıları 11.4, ergimiş CuI için ise 10.2 olarak bulunmuştur. Cu-X çiftleri için koordinasyon sayıları CuBr ve CuI için aynı olup 3.1 olarak bulunmuştur [Waseda vd., 2000].

2.1.2. Bakır Oksit (CuO), Bakır Sülfür (CuS), Baryum Brom (BaBr)

Gerek sıvı,gerek katı halde bakırla birçok element çözelti verdiğinden uzun zamandan beri, çeşitli özellikler gösteren bakır alaşımlarından faydalanılmıştır. Bakıra başka elementlerin katılması, elektrik ve ısı iletkenliğini düşürür, ama mekanik özelliklerini arttırır. Geçiş metallerinin fiziğin birçok alanında, kimyada ve katı halden, kozmo kimyaya kadar birçok alanda önemli rol oynadığı herkes tarafından bilinmektedir.

Oksitler göreceli olarak sert, yoğun ve refrakter (ateşe dayanıklı) olan bir grup mineraldir. Oksit mineralleri, oksijenin bir veya birden fazla metal ile bağlandığı doğal bileşikleri kapsarlar. Oksit yapılarındaki bağlar kuvvetli iyonik türdedir. CuO' in yapısındaki oksijen atomları, tetraedral grupların köşelerinde ve merkezinde yer alırlar. Bakır atomları ise tetraedral grupların içinde ve oksijenlerin arasında bulunurlar

CuO siyah renkte, granül veya toz halinde bulunur. İpek endüstrisinde, seramik imalatında, renkli cam yapımında ve birçok kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılır. Bakır oksit, kullanılan en eski renk verici oksitlerdendir.

Oksitler, kükürtler ve geçiş metali içeren clusterlar üzerinde birçok teorik ve deneysel çalışmalar yapılmıştır [Mochizuki vd., 1991, Pouillion vd., 2000, Daoudi vd., 1999, Wang vd., 1996]. Yapılan deneysel ve teorik çalışmaların bir çoğu geçiş metallerinin ve onların katyonlarının araştırılması üzerine yürütülmüştür. Çok az bir kısmı anyonların üzerine çalışılmıştır. Lazer fotoelektron spektroskopisini kullanarak CuO üzerinde deneysel araştırmalar yapılmıştır [Polak, vd., 1991]. CuS için literatürde bilinen deneysel çalışmalar oldukça azdır. Literatürde spektroskopik sabitler üzerine detaylı araştırmalar mevcuttur [Castro vd., 1991, Brazier, 1993]. Fakat bu araştırmalar sadece nötr moleküller ile sınırlıdır. Yapılan çalışmalarda CuO'in elektronik yapısı Hubbard etkileşiminin yoğunluk fonksiyonuna uygulanması ile hesaplanarak elde edilmekte ve CuO'in antiferromagnetik özelliklerinin değişimlerinde oksijen boşluklarının önemli rol oynadığını göstermektedir. CuO monoklinik yapıya sahip olan Cu'ın en önemli bileşiklerinden biridir.

2.2 Atomlar Arası Etkileşme Potansiyelleri

Düşük sıcaklıklarda klasik mekanik ve kuvvet kanunlarına uyan parçacıklardan oluşan basit katı, sıvı ve gaz sistemlerindeki atomlar arası etkileşmeleri modellemek mümkün olmuştur.[Adams ve McDonald, 1974]. Monte Carlo örnekleme ve moleküler dinamik teknikleri [McDonald ve Singer, 1970] bu tip modellerin özelliklerini elde etmek için güvenilir metotlardır. Atomlar arası etkileşme potansiyellerinde önemli bir terim olan kısa mesafe itmesindeki iyonların üst üste gelmesinden kaynaklanan kuvvetleri tanımlamak gerektir. Eğer i ve j iyonları arasındaki r mesafesine bağlı olan itici $U_{ij}(r)$'ye özel bir fonksiyonel form oluşturulursa, seçilen $U_{ij}(r)$'de kullanılan parametrelerin deneysel kristal verilerine daha yakın olarak belirlemek mümkün olacaktır. Bu itici terim için yapılan hesaplamaları başlıca iki formda inceleyebiliriz.

Bunardan birincisi kısa mesafe itmesinin tanımlandığı ve benimsendiği Pauling tarafından kullanılan,

$$U_{ij}(r) = c_{ij}(b_i + b_j)^m / r^n \qquad \text{(Pauling itici potansiyeli)} \tag{2.6}$$

şeklindeki formdur. Buradaki b_i ve b_j, i ve j iyonlarının karakteristik sabitlerini, m ve n ise bütün tuzlar için aynı birer sabiti göstermektedirler [Pauling, 1928].

İkinci tip ise Huggins ve Mayer tarafından genelleştirilen,

$$U_{ij}(r) = c_{ij} b \exp\left[(\sigma_i + \sigma_j - r)/\rho\right] \qquad \text{(Huggins – Mayer potansiyeli)} \tag{2.7}$$

şeklindeki formdur [Huggins ve Mayer, 1933]. Burada b bütün tuzlar için aynı olan bir sabit σ_i ve σ_j i ve j iyonlarının karakteristik gerçek yarıçapı, ρ sertlik parametresi ve c_{ij} [Pauling, 1928] tarafından keşfedilen sayısal sabitlerdir. Huggins – Mayer tarafından genelleştirilen form ρ parametresine baplı olduğu için çeşitli tuz – tuz sistemlerinin dışında bütün sistemler için aynıdır. Born – Mayer potansiyeline van der Waals katkısı eklendiğinde, yeni potansiyel,

$$V_{ij}(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho) - C_{ij} r_{ij}^{-6} \qquad \text{(Buckhingam potansiyeli)} \tag{2.8}$$

şekline dönüşmekte ve Buckhingam potansiyeli olarak adlandırılmaktadır. Bu tip potansiyellerde iyonların polarizasyonları çok küçük ise C_{ij} terimi ihmal edilebilir bu durumda potansiyel,

$$V_{ij}(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho) \tag{2.9}$$

şekline dönüşür.

Potansiyel parametreleri genellikle ‘en az – kare doğrulama’ metodu kullanılarak olasılık hesaplarından ve deneysel kristal özelliklerini verecek şekilde seçilerek deneysel doğrulama prosedüründen türetilmektedir.

Sonuçta tüm katkıları içeren tamamlanmış iyonlar arası etkileşim potansiyeli,

$$\phi_{ij}(r) = U_{ij}(r) - C_{ij}/r^6 + D_{ij}/r^8 - Z_i Z_j / r \qquad (2.10)$$

şeklinde yazılabilir [Adams ve McDonald 1974]. Burada C_{ij} ve D_{ij} dipole – dipole ve dipole – kuadropole dispersiyon terimleri sabitleri, Z_i ve Z_j iyonik yüklerdir.

Fumi ve Tosi itici terim için hesaplamalar yapmışlar ve bütün alkali halojenürlerin NaCl – tipi yapıya sahip odluklarını kabul etmişlerdir [Fumi ve Tosi, 1964].

Woodcock ve Singer, Huggins – Mayer potansiyelini, Fumi – Tosi parametre setini ve Monte Carlo metodunu iyonik sıvıların önemli yapısal özelliklerini ve termodinamik özelliklerini elde etmek için kullanılabileceğini göstermiştir. Yaptıkları çalışmalarda KCl halojenürünü kullanmış ve deneysel verilerle uyum içinde olan değerler elde etmişlerdir [Woodcock ve Singer, 1971].

Catlow ve Stonehalm, iyonik ve yarı iyonik sistemler için bilgisayar modelleme çalışmalarının güvenilirliğini esas olarak bu konuda çalışmışlardır [Catlow ve Stonehalm, 1983]. Yapılan bu modelleme çalışmaları iyonik materyallerin kusursuz örgü yapılarını hesaplamak veya eksik yapısal özelliklerini ortaya çıkarmak gibi geniş bir alanda uygulanmıştır [Catlow ve Mackrodt, 1982].

Günümüzde, oksitler ve halojenürler için çoğu potansiyel Pauling, Born – Mayer, Dick ve Overhause, Fumi – Tosi ve Vashista – Rahman ve en yenilerinden biri olan Tatlıpınar-Akdeniz-Pastore-Tosi (TAPT) potansiyellerinin değişik formları şeklinde çalışılmaktadır.

Taşseven ve çalışma arkadaşları sıvıların HNC ve moleküler dinamik simülasyonlarını kullanarak ergimiş AgBr ve AgCl hesaplamalarının sonuçlarını yayınlamışlardır. Bu hesaplamalarda orijinali Vashista ve Rahman tarafından önerilen çiftler potansiyelinin fonksiyonel formu ile birlikte rigit iyon modelini (RİM) kullanmışlardır [Vashista ve Rahman 1978, Taşseven vd., 1997]. Elde edilen toplam statik yapı faktörü sonuçlarının mevcut deneysel nötron saçılma sonuçları ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir [Derrien ve Dupuy 1976, Inui vd.. 1991, Taşseven vd., 1997]. Bununla birlikte deneysel $S_T(k)$ ait ana pikteki karakteristik üç pik yapısı

sonuçları beklenen sonuçlar gibi gözlemlenmemiştir. Wilson ve Madden polarizible iyon modeli (PİM) ve MD simülasyonları ile AgCl için üç pik yapısının önceden belirlenebileceğini göstermişlerdir [Wilson ve Madden 1996]. Wilson ve Madden orijinali Mayer tarafından önerilen Born-Mayer rigit iyon çiftler potansiyeline dipole ve quadropole polarizasyon etkilerini de ekleyerek çalışmalarda bulunmuşlardır [Mayer 1933]. Mayer'in basit rigit iyon modelinin eksik kaldığı bir noktanın MD simülasyonlarında bulunan ergime sıcaklığının deneysel sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklarda elde edilmesidir. Fakat polarizasyon etkileri dahil edildiğinde erime sıcaklığının azalması ile birlikte özdifüzyon katsayılarının çok küçük çıktığı, ayrıca Nernst-Einstein bağıntısından hesaplanan iyonik iletkenlik değerlerinin de deneysel verilere göre oldukça düşük çıktığı gözlemlenmiştir.

2.2.1 Katı (rigit) İyon Model Potansiyelleri (RİM)

İyonik sıvılarda baskın olan kuvvetler Coulomb kuvvetlerdir ve her bir iyonun yükü elektronun yüküne eşit varsayılmaktadır. Bu nedenle genelde ergimiş tuzlar izin verilen değerlerde nokta yük sistemleri olarak kabul edilip modellenmektedirler. Bu durumda elektronik polarizasyon etkisi ihmal edilirse rigit iyon yaklaşımı yapılmış olunur. Bu tip potansiyeller katı iyon model potansiyelleri olarak adlandırılırlar.

2.2.1.1 Vashista – Rahman (VR) potansiyeli (VR-1)

1978 yılında, Vashista ve Rahman (VR) moleküler dinamik (MD) simülasyon metodunu kullanarak α – AgI 'daki iyonik hareketin özelliklerini çalışmışlardır [Vashista ve Rahman 1978]. AgI katı fazda, sıvı fazda ve alkali halojenürler ile karşılaştırıldığında ergime işleminde, farklı bir davranışa sahiptir. AgI'nın çalışılma sebebinin başlıca nedeni bir süperiyonik iletken olmasıdır. Gerçekleştirilen moleküler dinamik çalışmalarında kendiliğinden difüzyon sürecindeki tüm detaylar ortaya

çıkmaktadır. Yapılan bütün bu hesaplamaların merkezindeki önemli nokta ise, moleküler dinamik hesaplamaları kullanılarak laboratuar ortamında gözlenen yapısal ve dinamik korelasyonları, oluşturulan potansiyel fonksiyonları ile tekrar gözlemlenmesidir. Böylece geleneksel deneyler ile bulunamayan mikroskobik detaylar ortaya çıkmaktadır.

Ag ve I iyonları etrafındaki elektron dağılımı tartışılması ile ortaya çıkan detaylı bir kuantum kimyası düşüncesinden ziyade, yarı deneysel bir bakış noktasından ulaşılmıştır. Pauling tarafından koyulan kurallar, kristal yapı verilerinden çıkarılan iyonik yarıçap tabanına dayanması ile anlaşılabileceği ima edilmektedir. Başka bir değiş ile bir kristalin kararlılığı çeşitli iyonik etkileşme noktalarına bağlıdır ve uygun çapların toplamı iyonik uzaklıklara eşitlenmektedir [Vashista ve Rahman 1978].

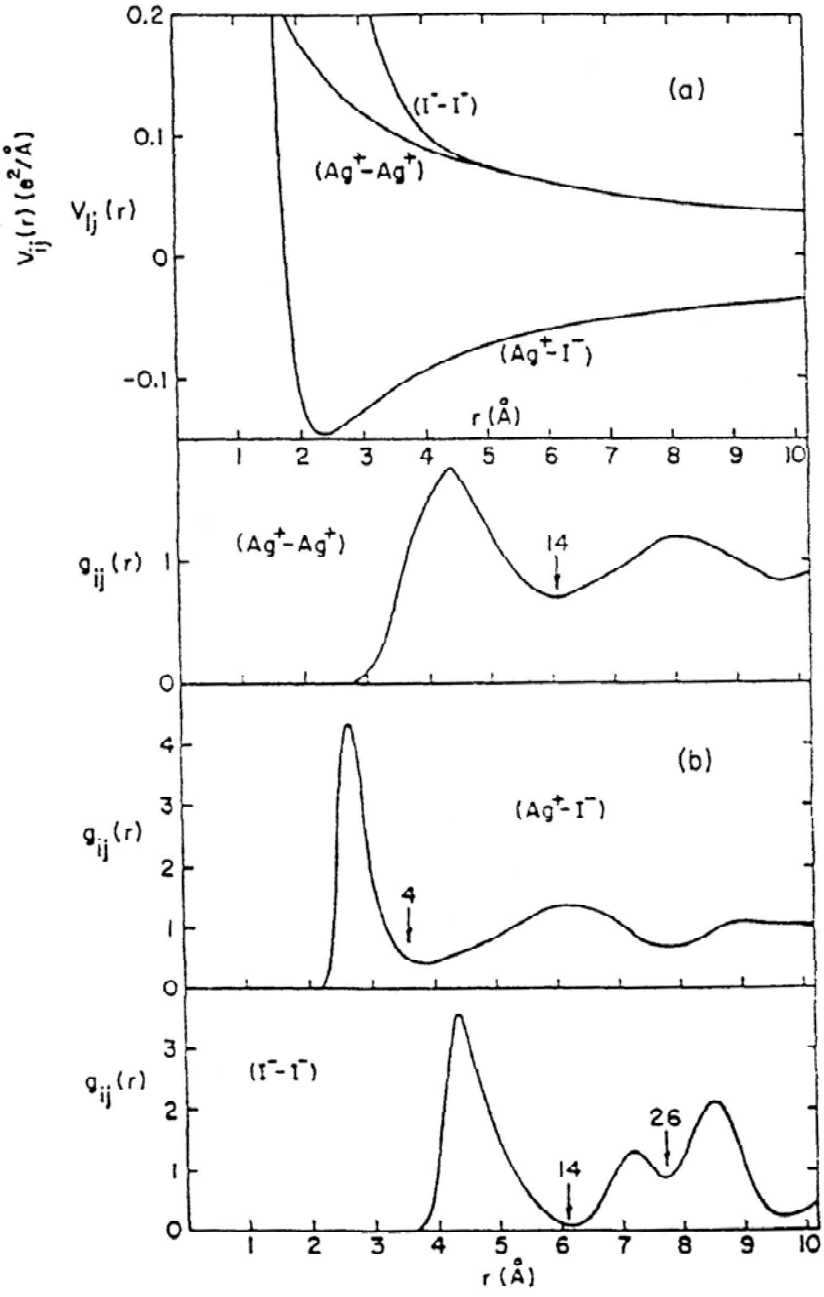
Kullanılan Potansiyelin fonksiyonel formu,

$$V_{ij} = \frac{A_{ij}(\sigma_i + \sigma_j)^n}{r^n} + \frac{Z_i Z_j e^2}{r} - \frac{1}{2}(\alpha_i Z_j^2 + \alpha_i Z_j^2)\frac{e^2}{r^4} - \frac{W_{ij}}{r^6} \qquad (2.11)$$

ile verilmektedir. Burada i, j iyonların tiplerini belirtmekte, A_{ij} itme kuvvetini, σ_i ve σ_j parçacıkların yarı çaplarını, α_i ve α_j polarizibiliteleri göstermektedir. Eğer σ, α ve W bilinirse denklemi hesaplamak için beş parametreye ihtiyacımız olmaktadır. Bunlar A_{ij}'ler, n, ve $|Z_i| = |Z_j|$ 'dir. $A_{ij} = A$ dönüşümü yapıldığında denklem biraz sadeleştirilmiş olur. Bu şekilde her bir iyonik bağ itici kuvvete dolaylı bir katkı sağlamış olmaktadır, r^{-n} katsayısı ise parçacıkların toplam yarı çaplarına göre derecelendirilerek seçilir. n itmenin sertliğini yönlendirmektedir. Düşük sıcaklık kristal yapısı, kohezyon enerjisi ve sıkışabilirlik bu üç parametreyi saptamada kullanılabilir. AgI'daki gibi malzemelerde, kristal yapı, prensipte anyon – anyon yada anyon – katyon yakın etkileşmelerinden elde edilir. Böylece, kristal yapı bilgisi iyonların büyüklüğünü belirlemede yeterlidir [Vashista ve Rahman 1978].

Bu parametreler altında denklem (2.6)'deki ilk terim, dış kapalı kabuk elektronlarının üst üste binmesinden ortaya çıkan itici potansiyelin Pauling formudur. Bu durumda σ_i ve σ_j bağ uzunluklarını göstermektedir. $\sigma_{Ag} + \sigma_I = Ag - I$ uzaklığı, $2\sigma_I = I - I$ uzaklığı Ag^+, I^- Ag-I ve I-I etkileşimleri arasındaki büyük farklardan dolayı

kristal yapısını belirlemek için bu şekilde yazılmıştır. Bulunan $\sigma_I = 2.2\,A^o$, $\sigma_{Ag} = 0.63\,A^o$ değerlerinde, σ_{Ag} değerinin iyonik yarıçaptan düşük olmasının sebebinin kovalent etkileşmeden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ag için itme sertliği n = 7 , | Z | = 0.6 ve minimum kristal enerjisinin oluştuğu örgü uzaklığı sıkışabilirlik ifadesinin öncülüğünde seçilmiştir [Vashista ve Rahman 1978]. İkinci terim, etkin yükleri Z_i ve Z_j olan yüklü iyonlar arasındaki Coulomb çekim veya itme kuvvetini göstermektedir. Üçüncü terim monopol – indüklenmiş dipol çekici etkileşimi ifade eder. Bu etkileşim, bir iyon polarize olduğunda başka bir iyonun Coulomb alanında ortaya çıkmaktadır. Kübik bir kristalde, iyon etkileşmesinin bu kısmının ihmal edilmesindeki yönelimin geçerli sebeplerinden biri, statik kristalin denge özelliklerini hesaplarken, örgü simetrisi şunu garanti eder, örgü noktalarında hiçbir polarize alan yoktur, böylece monopol – indüklenmiş dipol terimi ihmal edile bilinir. Böylece sıvı durumunda kristal simetrisi kaybolmuştur. Bu etkileşim, sistemin enerjisine bir katkıda bulunacaktır. Son terim ise Van der Waals çekimini temsil etmektedir. Böylece, iyonlar arasındaki kuvvetlere katkıda bulunan fiziksel etkilerle her bir terimi birbirine bağlayarak, etkileşimlerin fonksiyonel formu uygun bir hale getirilmiştir.



Şekil 2.5. AgI için (a) İyonlar arası VR potansiyel (b) çiftler korelasyon fonksiyonu [Vashista ve Rahman 1978]

Şekil 2.5(a) yüksek sıcaklıklarda bütün bcc yapılarında olduğu gibi iyonlar arasındaki korelasyon açıkça görülmektedir. Şekil 2.5(b)'de çiftler korelasyon fonksiyonları görülmektedir. Ag^{+}- Ag^{+} ve I^{-}-I^{-} ait çiftler korelasyonunun ana pikleri hemen hemen aynı uzaklıkta oluşmaktadırlar fakat bu piklerin keskinlikleri farklıdır. Görünüşlerindeki farklılığa rağmen her iki korelasyonda da koordinasyon sayıları 14 olarak bulunmuştur [Vashista ve Rahman 1978]. Diğer taraftan Ag^{+}-I^{-} koordinasyon sayısı olarak 4 ü vermiştir. Bu iki tip iyonun kendi yapısal bilgilerinin dinamik davranışlarının sonuçları arasındaki farkların nasıl olacağı hakkında bir öncülük yapacağı kesin olmamaktadır.

VR(1) potansiyeli birçok araştırmacı tarafından iyonik sistemlerin yapısal özelliklerini incelemek için kullanılmıştır. Yılmaz ve Gürbüz üçlü nadir toprak alkali metallerine uygulayarak deneysel sonuçlar ile uyumlu yapısal değerler elde etmişlerdir. Kullanılan tarafından kullanılan potansiyel formu,

$$\phi_{\alpha\beta}(r) = \frac{H_{\alpha\beta}}{r_{\alpha,\beta}^{\eta}} + \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r} - \frac{P_{\alpha\beta}}{r^{4}} - \frac{C_{\alpha\beta}}{r^{6}} \tag{2.12}$$

şeklindedir [Yılmaz vd., 2001]. Burada H ve P değerleri

$$H_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta}(\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta})^{\eta_{\alpha\beta}} \tag{2.13}$$

Buradaki $A_{\alpha\beta}$ itme gücünü σ_{α} ve σ_{β} iyonik yarıçapı, η sertliği

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\alpha_{\alpha}Z_{\alpha}^{2} + \alpha_{\beta}Z_{\alpha}^{2}) \tag{2.14}$$

Buradaki terimler ise sırası ile α_{α} ve α_{β} elektronik polarazibiliteleri, Z_{α} ve Z_{β} efektif yükleri göstermektedir.

2.2.1.2 Yeniden düzenlenmiş Vashista – Rahman (VR) potansiyeli (VR-2)

Ergimiş tuzların statik yapı faktörlerini elde etmek için x-ray ve nötron difraksiyonunu temel alan uzun prosedürleri bulunan çalışmalar mevcuttur. Bu konu hakkında detaylı bir çalışmada Revere ve Tosi tarafından yapılmıştır [Revere ve Tosi, 1986]. Ergimiş tuzların kısmi yapı faktörlerinin ayrıştırılmasında kullanılan nötron difraksiyonu yardımı ile izotop zenginleştirme Biggin ve Enderby ve anormal x-ışını saçılma teknikleri Sommer ve Werber sayesinde ergimiş tuzların detaylı konfigürasyonları hakkında yararlı bilgiler ortaya çıkarmaktadır [Biggin ve Enderby, 1982, Sommer ve Werber, 1968].

Bazı durumlarda, Alkali halojenülerin doğal bağ yapısını tartışmaya yol açmıştır. Page ve Mika ergimiş CuCl 'un statik yapısını nötron difraksiyonu ile ölçmüşler, daha sonra bu ergimiş tuz için daha detaylı bir çalışma Eisenberg tarafından üç kısmi yapı faktörünü içerecek şekilde yapılmıştır [Page ve Mika, 1971, Eisenberg vd., 1982]. Page, Mika, Eisenberg'in bulduğu sonuçlara göre kısmi çiftler korelasyon fonksiyonu $g_{CuCu}(r)$, basit sıvıların bilinen çiftler dağılım fonksiyonlarından tamamen farklı çıkmıştır. İlk pikin genişlediği ve salınımının dengesiz ve anlaşılması güç olduğu görülmüştür. Bu sonuçların metal iyonlarının rast gele dağıldığından dolayı oluştuğu ve detaylı ve düzenli bir yapısı olmadığı için bu tip toplam yapı faktörlerinin moleküler sıvılarda sık sık görülmüştür. Powles CuCl moleküllerinin formasyonlarını bir model kullanarak açıklamıştır fakat bu model Gillan tarafından eleştirilmiş ve ayrıca Boyce ve Mikkelsen CuCl 'un $Metal^{+}$ ve $Metal^{-}$ iyonlarından oluştuğunu ve nükleer gevşeme zamanlarının metal ve halojen atomlarının için işin içinde olduğunu göstermiştir [Powles, 1975, Gillan, 1976, Boyce ve Mikkelsen 1977].

Bu potansiyelleri ve moleküler dinamik (MD) simülasyonunu kullanarak bakır halojenürlerinin kısmi çiftler korelasyon fonksiyonlarının hesaplamışlar ve deneysel değerler ile uyuştuğunu görmüşlerdir. VR orijinal potansiyeline çok benzeyen fakat orijinal potansiyelde mevcut olan bazı terimleri ihmal etme yolu ile potansiyelden çıkarılmış ve potansiyel sadeleştirilmiştir [Koishi vd., 1997]. Literatürde sadeleştirilmiş halinin az sayıda çalışmada kullanılması potansiyelin orijinal VR potansiyeli ile aralarındaki farkın az olduğu anlamına geldiği düşünülmektedir.

Kullanılan rigit iyon modeli VR formunun yeniden düzenlenmiş hali,

$$\phi_{i-i}(r) = \frac{H_{ij}}{r^7} + \frac{Z_i Z_j e^2}{r} \tag{2.15}$$

$$\phi_{i-j}(r) = \frac{H_{ij}}{r^7} + \frac{Z_i Z_j e^2}{r} - \frac{1}{2}\frac{\alpha_j}{r^4} \tag{2.15}$$

$$\phi_{j-j}(r) = \frac{H_{ij}}{r^7} + \frac{Z_i Z_j e^2}{r} - \frac{\alpha_j}{r^4} - \frac{C_{ij}}{r^6} \tag{2.16}$$

şeklinde verilmektedir [Koishi vd., 1997].

Orijinal VR potansiyelinden, i) pozitif ve pozitif ii) pozitif ve negatif iyonları içeren Van der Waals potansiyel terimleri, ayrıca pozitif iyon – pozitif iyon ve pozitif iyon – negatif iyon dipole – dipole etkileşmeleri içeren terimler ihmal edilerek çıkarılmıştır. Çünkü negatif iyonların polarizibiliteleri pozitif iyonların polarizibilitelerinden çok daha fazladır [Koishi vd., 1997].

2.2.2 Polarize Edilmiş İyon Model Potansiyelleri (PİM)

Bir kristalden bir iyonun küresel yörüngesinden uzaklaşması sonucu oluşan elektrik alan kristalde polarizasyon ortaya çıkmaktadır. Bu şekilde iyonların hareketleriyle ortaya çıkan elektrik alanı da düşünerek oluşturulan potansiyellere polarize edilmiş iyon model potansiyelleri denir.

2.2.2.1 Tatlıpınar – Akdeniz – Pastore – Tosi (TAPT) potansiyeli

Tatlıpınar ve çalışma arkadaşları tarafından ergimişlerde "steric" etkilerin Coulomb düzeni ile kombine edilmesi üçlü metal halojenürlerin sıvı yapılarının ve ergime mekanizmalarının belirlenmesinde konu ile ilgili metal iyonlarının iyonik yarıçaplarının yardımı ile güçlü yerel koordinasyon oluşumunda ve orta mesafe düzeninde büyüyen korelasyonu göstermek amacı ile yaptıkları çalışmalarında Tatlıpınar ve çalışma arkadaşları öne sürülen ve iyonik sistemlerin çiftler dağılım fonksiyonları hesaplamalarında kullanılan farklı bir potansiyel,

$$V_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r} + \Phi_{ij} \tag{2.17}$$

şeklinde tanımlanmıştır [Tatlıpınar vd.. 1992]. Burada,

$$\Phi_{ij}(r) = f(\rho_i + \rho_j)\exp\left[R_i + R_j - r_{ij}/\rho_i + \rho_j\right] \tag{2.18}$$

ile verilmektedir. Buradaki ilk terim iyonik sistemlerde elektrik yükleri arasındaki itme veya çekme kuvvetleri, yüklerin çarpımı ile doğru, aralarındaki uzaklığın karesi ile ters orantılı olan en temel etkileşme türü Coulomb etkileşmesidir. İkinci terim ise kısa mesafe itici potansiyeli göstermektedir. Bu etkileşme tüm kısa mesafe etkileşmelerini düzenler. İki iyon birbirine yeterince yaklaşınca, elektron yoğunlukları birbirini örtmeye başlar. Pauli ilkesinden dolayı aynı enerji ve aynı spin durumundan olan iki elektron bir arada bulunamayacağı için itici etkileşme ortaya çıkar. Bu etkileşmede,

f : Kuvvet sabitini

ρ_{ij} : Etkin yarıçapını veya sertlik parametresini

R_{ij} : İyonik yarıçapını

r_{ij} : İyonlar arası uzaklığı

şeklindedir.

2.2.2.2. Yeniden düzenlenmiş TAPT potansiyeli (MTAPT)

Orijinal TAPT potansiyeline van der Waals katkısı eklenerek oluşturulmuş yeniden düzenlenmiş TAPT potansiyel formu,

$$V_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r} + \Phi_{ij} + \frac{C_i C_j}{r_{ij}^6} \tag{2.19}$$

şeklindedir. İlk olarak Gürbüz ve Dalgıç tarafından önerilmiş ve bu tezde yer alan ergimiş bakır halojenür sistemleri için uygulanmıştır [Gürbüz, 2004]. Aynı zamanda $BaBr_2$ sistemindeki atomlar arası etkileşme potansiyel terimlerinin tanımlanması içinde kullanılmıştır.

Üçüncü terim olarak yazılan moleküller arasındaki, elektrostatik kökenli bir çekim kuvveti olan Van der Waals kuvvetidir. Bu kuvvet, çekirdeğin pozitif yükü, çekirdek çevresinde bir bulut oluşturan, elektronların negatif yükleriyle denkleştiğinden, atomlar ve moleküller elektriksel olarak tarafsızdır. Pozitif ve negatif yükler, aynı yerde olmadığından, moleküller bir elektrik dipolü oluşturabilirler. Su molekülü gibi bazı moleküllerde negatif yüklerin ağırlık merkezi, pozitif yüklerin ağırlık merkezi ile çakışır ve kalıcı bir dipol oluşturmaz. Bununla birlikte, belli bir alanda elektronların, konumundaki dalgalanmalar nedeni ile yüklerin ağırlık merkezi tam olarak çakışmaz ve molekül, çevresindeki uzayda elektrik alanı yaratan bir dipole sahip olur. İki elektrik dipolü, birbirine bir takım kuvvetler uygular ve kalıcı dipolleri olmayan, iki atom yada molekül arasındaki dipol etkileşim kuvvetinin zaman içindeki ortalama değerine Van der Waals kuvveti denilir.

2.3 Ters Potansiyeller

Bilindiği üzere sıvı metallerin özelliklerini açıklamada efektif çiftler potansiyelleri önemli rol oynamaktadır. n-cisim etkileşmelerinde potansiyelin $n > 2$ olduğu durumlar ihmal edilebilir veya ortalaması alınarak efektif çiftler potansiyeline dahil edilebilirler. Sıvı alkali metallerin efektif çiftler potansiyelleri, ergime sıcaklığı civarında nearly-free elektron (NFE) modeli temel alınarak Pseudo potansiyel teorisinden elde edilebilmektedir. Johnson ve March deneysel sıvı yapı faktörünü kullanarak çiftler potansiyellerini türetebilecekleri ters problem yaklaşımını önermişlerdir [Johnson ve March, 1963, Johnson vd.., 1964]. Ters metot, güvenilir çiftler potansiyeli elde etmek için geliştirilmiştir [Angelis ve March, 1976, Schommers, 1983, Levesque vd.., 1985, Wardana, 1984]. Born-Green-Yvon denkleminden Angelis ve March tarafından geliştirilen formalizm ölçülen yapısal veriler yardımı ile efektif çiftler potansiyellerini elde etmek için kullanılmıştır [Page vd., 1982, Dahlborg ve Davidovic, 1986]. Ters problemin çözümü için, Percus-Yevick (PY), Hypernetted Chain (HNC), Mean Spherical Approximation (MSA), ve Modified Hypernetted Chain (MHNC) integral denklemleri kullanılmıştır [Rosenfeld ve Ashcroft, 1979]. Araştırmacılar Varyasyonel Hypernetted Chain (VMHNC) teorisini sıvı metallerin statik yapı faktörleri ve termodinamik özeliklerini, hesaplamak için kullanmışlardır [Rosenfeld, 1986]. Elde edilen ters potansiyeller seçilen deneysel verilerin özelliklerine bağlıdır, hesaplamalar sırasında deneysel veriler üzerinde düzeltmeler ve iteratif teknikler kullanılmaktadır. Kullanılan tekniklerde ortaya çıkan zorlukların başında deneysel yapı faktörünün Fourier transformunun sadece k bölgesi ile sınırlanması ile elde edilecek çiftler dağılım fonksiyonlarının kesikli değerlere sahip olmasıdır. Bu sistematik hatalar tüm r değerlerinde ve potansiyelde tekrarlanmakla birlikte ihmal edilebilir derecededirler. Ters problem hesaplamaları ile basit sıvıların ve iyonik sıvıların ergime noktaları civarındaki yapılarının elde edilmesinde çiftler potansiyelinin itici kısmının, çekici kısmından daha baskın olduğu görülmüştür [Reatto ve Tau, 1987, Waseda, 1980, Shimoji, 1977].

2.3.1. Yaklaşık ters dönüşüm formülü

Akışkanlarda, g(r) dağılım fonksiyonları statik korelasyonlar ile karakterize edilirler. Ölçülen yapı faktörleri S(k) ile dağılım fonksiyonları arasındaki ilişki,

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int (S(k) - 1) k \sin(kr)\, dk \tag{2.20}$$

şeklinde ifade edilirler. Burada ρ iyonların sayı yoğunluğudur. Ters problemin çözülmesinde yaklaşık ters dönüşüm formülü Angelis ve March tarafından yüksek korelasyon fonksiyonlarını elde etmek için Born-Green-Yvon formülünden sıvı metaller için geliştirilmiştir. Efektif çiftler potansiyelini türetebilmek için sistematik bir iteratif yaklaşım yapılmıştır. Oluşan efektif çiftler potansiyeli,

$$\phi(r) = \phi(r)_0 + \phi(r)_I + \phi(r)_{II} \tag{2.21}$$

şeklindedir. Burada $\phi(r)_0$, $\phi(r)_I$ sırası ile

$$\phi(r)_0 = -k_B T \ln(g(r)) \tag{2.22}$$

$$\phi(r)_I = \frac{k_B T}{8\pi^3 \rho} \int (S(k) - 1)^2 \exp(ikr)\, dk \tag{2.23}$$

şeklindedir. k_B Boltzman sabitini göstermektedir.

$\phi(r)_{II}$ terimi S(k) yapı faktörlerinden türetilebilir fakat bu işlem çok karmaşık bir prosedüre sahip olduğu için bu tezde uygulanmamıştır. Yaklaşık ters dönüşüm formülü Dalgıç ve çalışma arkadaşları tarafından sıvı alkali metallere uygulanmıştır [Dalgıç vd.., 2002].

2.3.2 İntegral denklem yöntemleri ile ters potansiyeller

Uzun mesafe Coulomb etkileşmesine sahip ergimiş tuzların, direkt korelasyon fonksiyonlarının asimtotik davranışları uzak mesafe bölgesinde $1/r$ ile tanımlanmıştır. Fourier transformasyonunun alçak dalga boyu limitinde $1/q^2$ singülaritesine sebep olduğu bilinmektedir. Böylece Coulomb sistemleri için $1/q^2$ singülaritesi hesaplara katıldığında uygun efektif çiftler potansiyelleri gözlenmiş olacaktır. Bu problem ile ilgili olarak modifiye HNC (MHNC) denklemini çözmek için kullanışlı bir yöntem olan "predictor-corrector" metodunu önermişlerdir [Omote ve Waseda 1997, Realto vd.. 1986]. Bununla beraber ergimiş tuzlar için henüz sistematik sonuçlar elde edilememiştir.

Ergimiş tuzların efektif çiftler potansiyellerinin hesaplanmasında izlenecek prosedür Omote ve Waseda tarafından detaylı bir biçimde anlatılmıştır [Omote ve Waseda 1997].

i ve j bileşenlerinin etkileşmesi sonucu oluşan çiftler potansiyeli $\phi_{ij}(r)$ ile $g_{ij}(r)$ çiftler dağılım fonksiyonunun genişlemesinde önemli rol almaktadır [Omote ve Waseda 1997].

$$g_{ij}(r) = \exp\left[-\frac{\phi_{ij}(r)}{k_b T} + h_{ij}(r) - c_{ij}(r) + B_{ij}(r)\right] \tag{2.24}$$

denklemdeki $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$ ve k_B Boltzman sabitini T mutlak sıcaklığı $B_{ij}(r)$ clusterlardaki katkıların toplamı olan köprü fonksiyonu ve $c_{ij}(r)$ direk korelasyon fonksiyonu olarak Ornstein-Zernike bağıntısından,

$$h_{ij}(r) = c_{ij}(r) + \sum n_\gamma \int h_{i\gamma}\left(|r - r'|\right) c_{\gamma j}(r')dr' \tag{2.25}$$

tanımlanmıştır.

Bütün bu denklemlerin sayesinde deneyden elde edilen yapısal verilerin kullanılması sonucu sıvının efektif çiftler potansiyeli,

$$\phi_{ij}(r) = k_b T\left[h_{ij}(r) - c_{ij}(r) - \ln g_{ij}(r) + B_{ij}(r)\right] \tag{2.26}$$

denkleminden hesaplanarak elde edilir [Stafford vd., 1990]

Bu ters problemi çözmenin en basit yolu köprü fonksiyonunu $\mathbf{B}_{ij}(r) = 0$ (HNC yaklaşımı) alınmasından geçmiştir. Bununla birlikte yoğun sıvılarda bu yolu kullanmak uygun değildir. Çünkü bu tip sıvılarda yakın komşu bölgesinde $\mathbf{B}_{ij}(r)$ fonksiyonunu ihmal etmek uygun olmamaktadır.

İyonik sıvılarda uzun mesafe Coulombic etkileşimi bu sıvıların yapılarını ve yapısal faktörlerin alçak dalga vektör limitlerinin belirlenmesinde,

$$|Z_1|S_{11}(0) = \sqrt{|Z_1 Z_2|}S_{12}(0) = |Z_2|S_{22}(0) \tag{2.27}$$

durumunu sağlaması gerekmektedir. Burada Z iyonların yüküdür. Bu kolaylıkla direkt korelasyon fonksiyonunun uzun mesafe davranışı olarak yorumlanabilir.

$$c_{ij}(r) \approx -\frac{u_{ij}(r)}{k_B T} \approx -\frac{z_1 z_2 e^2}{r\, k_B T} (r \to \infty) \tag{2.28}$$

$\tilde{c}_{ij}(q)$ değerleri alçak dalga vektör bölgesinde verilen sıcaklıklarda $S_{ij}(0)$ ile izotermal sıkıştırılabilirlik değerleri birbirine uyan değerleri verecek şekilde hesaplanarak,

$$\frac{1}{n_1}S_{11}(0) = \sqrt{\frac{1}{n_1 n_2}}S_{12}(0) = \frac{1}{n_2}S_{22}(0) = k_B T \chi_T \tag{2.29}$$

kullanılmıştır. Bunun için uzun mesafe Coulombik etkileşmeleri içeren bir model kullanılmış ve uzun dalga boyu limitinde denklem (2.21) nin çözümünün sağlanması için asimtotik form ile çiftlenmiştir.

Hesaplamalara başlarken ilk adım olarak köprü fonksiyonunun belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için Huggins-Mayer tipi bir potansiyelin itici kısmı kullanılarak

Percus-Yewick denklemi her durum için çözülür. İkinci adım olarak ise kullanılan model potansiyel ile bütün menzil ve köprü fonksiyonu için modifiye edilmiş HNC denklemi (MHNC) çözümü yapılmıştır. Bu hesaplamaların sonucunda $c_{ij}(r)$ ve $g_{ij}(r)$ için bir grup veri seti elde edilebilmektedir.

Elde edilen deneysel değerlerden bulunan efektif çiftler potansiyellerinin doğruluğunu onaylamak için orijinali [Reatto vd.. 1986] tarafından önerilen "predictor-corrector" metodu kullanılmaktadır. İkinci olarak kullanılan doğrulama metodu ise Monte Carlo simülasyon tekniği olmuştur [Saito vd.. 1999]. Monte Carlo bilgisayar simülasyonu 2048 anyon ve 2048 katyon kullanılarak toplam 4096 parçacıkla, hücre boyutları L ye karşılık verilen sıcaklıklarda yapılmıştır. Coulomb potansiyel enerjisi Ewald metodu kullanılarak hesaplanmıştır [Saito vd.. 1999]. Potansiyel enerjinin gerçek uzay ve ters uzaydaki toplamı $R_{max} = L/2$ ve $kL = 6$ gibi iki parametre ile yapılmıştır. Her durumda birinci doğrulayıcı aşamada MC metodu kullanılmış ve denge durumunun saptanabilmesi için en az 10^7 deneme yapılmıştır. Sıradaki iterasyonda 3×10^6 deneme yapılarak denge durumu elde edilmiştir.

2.3.2. Bilgisayar benzetişim metotları ile ters potansiyeller

Kanonik topluluklarda, klasik homojen bir sistemin bütün termodinamik fonksiyonları çiftler korelasyon fonksiyonunun (g(r)) sağladığı etkileşimlere bağlıdır. Bu g(r)'yi statik fizikte önemli bir nicelik yapmaktadır. Çiftler korelasyon fonksiyonları X – ışını ve nötron difraksiyonu deneylerinden elde edilmektedirler. Teorik olarak g(r) bilinen çiftler potansiyeli Φ(r)'yi integral denklemleri yardımı ile çözerek elde etmektir. [Percus ve Yewick 1958, Leeuwen vd., 1959, Marc 1968, Rahman 1964]. Bu şekilde potansiyellerin deneysel ve teorik sonuçları karşılaştırılabilmekte ve sonuçları hakkında önemli özellikler ortaya çıkabilmektedir [Sommer 1973, Brauneck vd., 1970]. Oluşturulan metot da çiftler potansiyelinin iteratif hesaplamalarında moleküler dinamik kullanılarak deneysel g(r)'den elde edilmektedir. Oluşturulan metot ilk olarak parçacık sayı yoğunluğunun kuvvetlerinin g(r) için genişletilmesi ile başlamaktadır.

$$\phi_1(r) = \exp\left[-\phi(r)/k_B T\right]\gamma(r) \tag{2.30}$$

ve

$$\gamma(r) = 1+n \;\wedge\; + \frac{n^2}{2!}\left\{ 2 \sqcap + 4 \boxtimes + \bowtie + \boxtimes \right\} + \ldots\ldots$$

şeklindedir.

Parçacık sayı yoğunluğu n in her bir kuvvetinin katsayısı grup integralleri olmaktadır ve integralin çarpım formu ;

$$\prod_{i,j} f(r_{ij}) = \prod_{i,j}\left[\exp\left[-\frac{\phi(r_{ij})}{k_B T}\right]-1\right] \;;\; r_{ij} = \left|r_i - r_j\right| \tag{2.31}$$

şeklinde verilmektedir.

Sonraki aşamada $u_1(r)$ gibi bir potansiyelin bilindiği ve $u(r)$ potansiyeline yeterli derecede yaklaştığı;

$$\gamma_1(r) = \gamma(r) \tag{2.32}$$

şartını sağladığı da farz edilmektedir.

Nümerik çalışmalarda $\gamma(r)$'nin çiftler korelasyon fonksiyonu varyasyonlarında çok hassas olmadığını göstermiştir. Eğer (2.28) denklemi tam anlamıyla geçerli olsaydı, bilinmeyen $\phi(r)$ potansiyeli $g(r)$, $g_1(r)$ ve $\phi_1(r)$ den hesaplanabilecekti [Schommer 1973].

$$\phi(r) = \phi_1(r) - k_B T \ln\frac{g(r)}{g_1(r)} \tag{2.33}$$

$g_1(r)$ ise $\phi_1(r)$'den moleküler dinamik ile hesaplanabilmektedir Birleşen şartlar altında;

$$\phi_2(r) = \phi_1(r) - k_B T \ln \frac{g(r)}{g_1(r)} \tag{2.34}$$

…….

$$\phi_i(r) = \phi_{i-1}(r) - k_B T \ln \frac{g(r)}{g_{i-1}(r)} \tag{2.35}$$

…….

$$\phi_l(r) = \phi_{l-1}(r) \tag{2.36}$$

ve

$$g_l(r) = g_{l-1}(r)..... = g(r) \tag{2.37}$$

elde edilmektedir.

Bilinmeyen çiftler korelasyon fonksiyonları $g_k(r)$, $(k = 1,2,.....l)$, $u_k(r)$ ile moleküler dinamikten hesaplanabilir. Bu şekilde $\gamma(r)$ hesaplamaya gerek kalmadan çiftler korelasyon fonksiyonu, *l.* iterasyondan sonra deneysel $g(r)$ ile moleküler dinamiğin öngördüğü limitler dahilinde uygun sonuçlar vermektedir. Bu metodun uygulanabilmesi için $\phi_1(r)$ potansiyelinin bilinmesi gerekmektedir. Hesaplamalarda küçük yoğunluğa sahip değerlerle yapılan yaklaşımlar başarılı sonuçlar vermektedir [Schommer 1973].

Omote ve Waseda efektif iyonik potansiyellerin hesaplanması için HNC yaklaşımına dayanan iteratif bir metod geliştirmişler ve geliştirilen bu metodu sıvı NaCl CuBr, AgBr , CuBr, CuI ve RbBr ergimişlerine uygulamışlardır [Mitev vd.. 2001, Omote ve Waseda 1977]. NaCl için hesaplanan potansiyeller Fumi- teorik potansiyelleri ile uyuşmaktadır Tosi [Fumi ve Tosi 1964]. Ayrıca NaCl sistemlerinin Monte-Carlo modellemesi de orijinal deneysel veriler üretmektedir. Fakat CuBr sistemleri için aynı şey geçerli olmamakta ve uygun değerler vermemektedir.

Sıvılara, Schommer algoritması kullanılarak yapılan kısa mesafe potansiyellerin bilgisayar modellemelerinde iyi sonuçlar elde edilmiştir [Schommer 1973]. İyonik ergimişler için difraksiyon verilerini temel alarak önerilen BELION algoritması diğer iteratif yöntemler arasında yer almaktadır [Belashchenko 2002]. Bu algoritma iki bileşenli Schommer algoritması ile benzerlikler taşımaktadır [Schommer 1973].

BELION algoritmasında iyonik i – j potansiyeli,

$$\Phi_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r} + \varphi_{ij}(r) \tag{2.38}$$

şeklindedir [Belashchenko ve Ostrovki 2002].

Burada Z_{ij} i. ve j. iyonların yükleri, r ise i - j iyonları arasındaki mesafeyi, $\varphi_{ij}(r)$ iyonik potansiyelin kısa – mesafe kısmını göstermektedir ve $\varphi_{ij}(r)$ difraksiyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır [Belashchenko ve Ostrovki 2002]. Deneysel çiftler korelasyon fonksiyonundan hesaplanan $g_{ij}^{0}(r)$ ve hesaplanan kısmi çiftler korelasyon fonksiyonu $g_{ij}(r)$ ise $\varphi'_{ij}(r)$ ve $\varphi_{ij}(r)$ sırası ile eski ve yeni yaklaşım arasındaki ilişki Schommer algoritmasına benzemektedir,

$$\varphi'_{ij}(r) = \varphi_{ij}(r) + kT^{*} \ln \frac{g_{ij}(r)}{g_{ij}^{0}(r)} \tag{2.39}$$

şeklinde yazılabilir [Belashchenko ve Ostrovki 2002].

Denklemdeki T^{*} efektif sıcaklık olarak gösterilebilir ve çözeltinin asimptotik davranışını düzeltmek için model potansiyeldeki sıcaklığın 10 katı kadar olarak alınmaktadır [Belashchenko ve Ostrovki 2002].

BELION algoritması moleküler dinamikte kullanılmak üzere geliştirilmiştir [Belashchenko 2002]. Coulomb potansiyeli Ewald – Hansen yaklaşımı ve periyodik sınır koşulları ile hesaplanmıştır. $\varphi_{ij}(r)$ Coulombic olmayan kısım ise hesaplanan ve deneysel difraksiyon verilerinden elde edilen kısmi çiftler yapı fonksiyonları, ile uyum göstermesi için ;

$$R_g = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} \left[g^{0}(r_j) - g(r_j) \right]^2 \right\}^{1/2} \tag{2.40}$$

R_g parametresi ile fit edilmiştir [Belashchenko ve Ostrovki 2002]. Eğer $R_g < 0{,}01$ ise $g^{0}(r)$ ve $g(r)$ ayırt edilememektedir.

BÖLÜM 3

İYONİK SIVILARIN YAPISAL VE ATOMİK TAŞIMA ÖZELLİKLERİ

3.1 Temel Yapısal Büyüklükler

Bir sistemin atomik taşıma özellikleri olarak adlandırdığımız self-difüzyon, viskozite gibi büyüklükleri atomik dinamik hesaplamaları ile elde edilmektedir. Akışkanın atomik dinamiği ile ilgili bilgiler öncesinde zamana bağlı olmayan özellikleri; iç enerji, basınç, özgül ısı vb. sistemin yapısıyla ilgili statik büyüklükleri gözden geçirmek gereklidir.. Bu büyüklükler uygun mikroskobik niceliklerin istatistiksel ortalaması olarak ifade edilebilir. Bu ortalama,

$$f_{eq}(\Gamma) = Q_N^{-1} \exp(-\beta V) \prod_i^N f_0(P_j) \tag{3.1}$$

olarak verilir. Burada P_j, j. parçacığın momentumu, $V(R_1, R_2, ..., R_N)$ hamiltonyenin potansiyel enerji kısmı, Q_N konfigürasyon integrali, $f_0(P)$ ise

$$f_0(P) = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \exp(-\beta P^2 / 2m) \tag{3.2}$$

şeklinde verilen normalize Maxwell dağılımıdır. β ve m ise sırasıyla $(k_B T)^{-1}$ olarak tanımlanan ters sıcaklık ve atomik kütledir. En yaygın kullanılan dağılım fonksiyonu, deneyle (onun Fourier dönüşümünün) elde edilebilir olması sebebiyle iki parçaçık (çiftler) dağılım fonksiyonudur. Bu fonksiyon

$$ng(r) \equiv \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \left\langle \delta(\vec{r} - \vec{R}_{ij}) \right\rangle \tag{3.3}$$

olarak tanımlanır ve mikroskobik yapısal büyüklüklerin en basitidir. N parçacıklı sistem için;

$$\begin{aligned} ng(r) &= \left[\frac{(N-1)}{Q_N(V,T)}\right]\int d\vec{R}_1 \int d\vec{R}_2 \delta(\vec{r}-\vec{R}_{ij}) \int d\vec{R}_3 .....d\vec{R}_N \, e^{-\beta V} \\ &= \left[\frac{(N-1)}{Q_N(V,T)}\right] V \int d\vec{R}_{13} .....d\vec{R}_{1N} \end{aligned} \tag{3.4}$$

elde edilir. İzotropik akışkanlarda *g(r)*, $r = |r|$ ye bağlıdır. Tanıma göre *g(r)* bir parçacıktan r kadar uzaklıkta bir başka parçacığın olasılık yoğunluğu ile orantılıdır. Verilen bir parçacığın komşularının ortalama sayısı r uzaklık olmak üzere;

$$N = 4\pi\rho \int_0^R dr\, r^2\, g(r) \tag{3.5}$$

şeklindedir. Küçük mesafelerde kuvvetli paçacıklar arası itmeye bağlı olarak $r \le 4\,A$ için $g(r) \approx 0$ olur. Daha uzun mesafeler için salınımlar gözlenebilir. Bu salınımlar kristaldeki komşu tabakalarda paçacıkların ortalama düzenleme işlemini takip eden salınımlar olarak görülürler.

Deneysel olarak elde edilen bir büyüklük, *g(r)*'ye oldukça bağlı olan "statik yapı faktörü" dür ve

$$S(q) = 1 + \rho \int d\vec{r}\left[g(\vec{r}) - 1\right] \exp(i\,\vec{q}\cdot\vec{r}) \tag{3.6}$$

olarak tanımlanır. Bu büyüklük X-ışını yada nötron kırınımı ile ölçülebilir. Oldukça benzer görünmelerine rağmen, fiziksel yorumları kendilerine has özelliklerine bağlıdır.

3.2 Ornstein - Zernike Denklemi

Sıvının çiftler etkileşme potansiyeli, $\phi(r)$ ve dağılım fonksiyonu, $g(r)$ arasındaki ilişkiyi tartışmak için gerçekçi nümerik sonuçlar veren bir yaklaşım vardır. Bu yaklaşım Ornstein ve Zernike (1914) 'in $c(r)$ direkt korelasyon fonksiyonunu tanımlamasıyla başlar. Toplam korelasyon fonksiyonu $h(r)$ iki terimin birleşimi olarak kabul edilir: direkt terim $c(r)$ ve üçüncü parçacığın eylemi esnasında ele alınan çiftin korelasyonunu tanımlayan endirekt terim. Sonuç olarak $c(r)$, Ornstein - Zernike (O-Z) denklemi olarak bilinen

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13}) h(r_{23}) d^3 r_3 \tag{3.7}$$

denklemi ile tanımlanır. Bu denklem sadece etkileşme mesafesi $h(r)$'ninkinden avantajlı bir şekilde kısa olan $c(r)$'yi tanımlar.

(3.7) denkleminin her iki tarafının Fourier dönüşümünü alarak ve konvolüsyon teoremini kullanarak (O-Z) denklemi

$$\tilde{h}(k) = \tilde{c}(k) + \rho \tilde{c}(k) \tilde{h}(k) \tag{3.8}$$

olarak yazılır. Burada

$$\tilde{h}(k) = \int h(r) \exp\left(-i\vec{k} \cdot \vec{r}\right) d^3 r \tag{3.9}$$

$$\tilde{c}(k) = \int c(r) \exp\left(-i\vec{k} \cdot \vec{r}\right) d^3 r \tag{3.10}$$

şeklindedir. (3.8) ifadesi yeniden düzenlenirse,

$$\left(1 + \rho \tilde{h}(k)\right)\left(1 - \rho \tilde{c}(k)\right) = 1 \tag{3.11}$$

haline gelir. Böylece (3.11) denkleminde k=0 alındığında sıkıştırılabilirlik denklemi

$$\frac{1}{k_B T}\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right) = 1 - \rho \int c(r)\, d^3 r \tag{3.12}$$

olarak yazılır

3.3 Hypernetted Chain (HNC) ve Yeniden Düzenlenmiş Hypernetted Chain (VMHNC) Denklemleri

Sıvı hal teorisinde, O-Z denklemindeki *c(r)* için verilen bir başka yaklaşım

$$c_{HNC}(r) = h(r) - \ell n g(r) - \beta\phi(r) \tag{3.13}$$

şeklindeki hypernetted chain (HNC) yaklaşımıdır [Green vd. 1960, Van Leeuwen vd. 1959, Rushbrook 1960, Verlet 1960].

Bu ifadeye göre;

$$c_{HNC}(r) = f(r)y(r) + \{y(r) - 1 - \ell n y(r)\} \tag{3.14}$$

formunda yazılabilir. Burada $y(r) = g(r)exp[\beta\phi(r)]$ bağıntısı ile verilir. (3.14) denkleminin sağ tarafındaki ilk terim *f(r)* faktörünün varlığı sebebiyle, $\phi(r)=0$ olduğunda, değeri sıfır olan PY ifadesiyle özdeştir. $c_{HNC}(r)$ ve $c_{PY}(r)$ arasındaki farklılık, (3.14) denkleminin sağ tarafında, *f(r)* sıfıra eşit olduğunda değeri sıfır olmayan ikinci terim ile verilir: $r \to \infty$ olduğunda $y(r) \to 1$ olması sebebiyle sıfıra yaklaşır. HNC ve PY [Percus 1958] yaklaşımlarında, üçüncü ve daha yüksek dereceli terimler düştüğünde, ifadede ilk iki terim kalır, gerçekte HNC de düşürülen terimler PY' dekinden daha fazladır ve HNC yaklaşımının PY'den daha iyi olduğu düşünülebilir. Fakat itici kuvvetler baskın olduğunda PY yaklaşımının HNC'den nümerik olarak üstündür çünkü düşürülen her terim bir başka ihmali doğurur. HNC denklemi katı küre için bile nümerik olarak çözülmelidir.

(3.13) denklemi ile verilen kapalılık koşulu,

$$c(r) = h(r) - \ln\left(g(r)e^{\beta\phi(r)+B(r)}\right) \tag{3.15}$$

olarak alındığında yeniden düzenlenmiş HNC çözümleri elde edilir. Burada $\beta = (k_B T)^{-1}$ sıcaklık kere Boltzman sabitinin tersidir. $\phi(r)$ çiftler etkileşme potansiyelidir ve B(r)' ye köprü fonksiyonu denir. Bunun için bazı yaklaşımlar yapılmalıdır. Köprü fonksiyonunun evrensel varsayımını takip ederek katı küreler için Percus-Yevick (PY)' nin yaklaşımında elde edilmiş olanını, $B_{PY}(r,\eta)$ seçtik. Bu fonksiyonlar yalnız bir parametreye, sıklık paketleme kesrine bağlıdır ve bunu belirleme işlemi, birbirine çok yakın olmasına karşın, bizi farklı yaklaşımlara götürür [Percus 1958, Hansen 1986]. Aşağıda bu çalışmada kullanılan VMHNC teorisini kısaca tarif edeceğiz ve ilgilenen okuyuculara [Rosenfeld, 1986, Gonzalez vd., 1991, Dalgıç vd., 1996] kaynaklarını öneririz.

Verilen termodinamik durumun bir fonksiyonu ve köprü fonksiyonunun bir fonksiyoneli olan indirgenmiş Helmoltz serbestlik enerjisinin konfigrasyonel kısmı için yeniden düzenlenmiş-Hypernetted edilmiş zincir (MHNC) ifadesini,

$$f^{MHNC} \equiv F'_{MHNC} / Nk_B T$$

şeklinde ele alarak işe başlayalım. Yukarda ki $B_{PY}(r,\eta)$'yı seçersek, MHNC serbestlik enerjisi β, ρ ve η'nın bir fonksiyonu olur. η'yı termodinamik durumun bir fonksiyonu olarak, yani $\eta = \eta(\beta,\rho)$, seçmek için VMHNC kriteri,

$$\frac{\partial f^{VMHNC}(\beta,\rho,\eta)}{\partial \eta} = 0 \tag{3.16}$$

şeklini alır.

Burada,

$$f^{VMHNC}(\beta,\rho,\eta) = f^{MHNC}(\beta,\rho,\eta) - f_{PY}^{MHNC}(\eta) + f_{CS}(\eta) \tag{3.17}$$

dir. Burada $f_{PY}{}^{MHNC}(\eta)$, PY katı küre (HS) dağılım fonksiyonu ve η, paketleme kesirli köprü fonksiyonları kullanıldığındaki indirgenmiş MHNC Helmholtz serbestlik enerjisinin değeridir ve $f_{CS}(\eta)$, ampirik HS katı küre Carnahan-Starling Helmholtz serbestlik enerjisidir.

3.4 Atomik Taşıma Özellikleri

Zaman korelasyon fonksiyonlarının genel formalizmini anlamak için, T sıcaklıklı, ρ sayı yoğunluklu ve termodinamik dengedeki bir akışkan ele alalım. Sistem dengede olduğunda ρ ve T değişmediği ve akışkanın tüm bölgesinde aynı kaldığı görülür.

Şimdi; akışkanı, V hacimli, m kütleli N tane birbirleriyle etkileşen parçacıklar sistemi olarak ele alalım. Bunlar akışkan dinamiği çalışmalarındaki temel büyüklüklerdir.

$\vec{R}_i$ ve $\vec{P}_i$, i. parçacığa ait konum ve momentumu göstermek üzere, sistemin Hamiltonyeni,

$$H = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} P_i^2 + V_N(\vec{R}_1,.....,\vec{R}_N) \tag{3.18}$$

olarak yazılır. Potansiyel enerji V_N iki cisim etkileşmelerinin toplamı olarak alınmıştır. Yani merkezi potansiyel ϕ(r) olmak üzere

$$V_N(\vec{R}_1,\vec{R}_2.....,\vec{R}_N) = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\phi(R_{ij}) \tag{3.19}$$

şeklindedir. Parçacığın konum ve momentumunun denge dağılımı

$$f_{eq}(\Gamma) = \exp(-\beta\chi)\left[\int d\Gamma' \exp(-\beta\chi)\right]^{-1} \tag{3.20}$$

ile verilir. Burada Γ, 6N boyutlu faz uzayı koordinatıdır. $\left(\Gamma = \{R_1,...,R_N,P_1,...P_N\}\right)$

A(t) bir dinamik değişkeni göstersin, yani R_i koordinatlarının ve P_i momentumlarının bir fonksiyonu olsun. A'nın zamana bağlılığı, sistemin koordinat ve momentumlarının zamana bağlılığı ile ilgilidir $\left(A(t) = A(R^N(t), P^N(t)\right)$. A(t)'nin termodinamik ortalaması;

$$\langle A(t)\rangle = \int d\Gamma f_{eq}(\Gamma) A(t) \tag{3.21}$$

olarak tanımlanır. Burada başlangıç şartlarının dağılımı üzerinden ortalama alınır. Kararlı sistemler için $\langle A(t)\rangle$ tüm A değerleri için t' den bağımsızdır. Denge sistemleri kararlı sistemlerdir ve böylece $\langle A(t)\rangle = \langle A(0)\rangle$. $A(t)$'nin termal ortalama değerinden $\left(\langle A(t)\rangle \equiv \langle A\rangle\right)$ anlık sapma miktarı;

$$\delta A(t) = A(t) - \langle A\rangle \tag{3.22}$$

olarak yazılır.

A, enerji gibi hareket sabiti olmadıkça; A(t) denge sistemlerinde dahi kaotik olacaktır.

Zaman korelasyon fonksiyonları için genel bir ifade,

$$C_{AB}(t) = \langle \delta B^*(0)\delta A(t)\rangle = \int d\Gamma\, \delta B^*(0;\Gamma(0))\delta A(0;\Gamma(0)) \tag{3.23}$$

şeklinde verilmektedir. Ayrıca,

$$C_{AB}(t) = \langle \delta B^*(0)\delta A(t)\rangle = \langle \delta B^*(t')\delta A(t'')\rangle \tag{3.24}$$

formunda ifade edilebileceği de bilinmektedir. Burada, $t'' = t + t'$ 'dür ve durgun özellik olarak adlandırılır. $t \to \infty$ 'da

$$C_{AB}(t) \to \langle \delta B^*(0) \rangle \langle \delta A(t) \rangle = \langle \delta B^*(0) \rangle \langle \delta A(t) \rangle \to 0 \ , \qquad t \to \infty \tag{3.25}$$

bulunur. Bu iki dinamik değişkenin birbirinden bağımsız olduğu anlamına gelir.

Zaman otokorelasyon fonksiyonunda A ve B iki dinamik değişkenlerdir ve,

$$C_{AA}(t) = \langle \delta A^*(0) \delta A(t) \rangle = \langle \delta A^*(-t) \delta A(0) \rangle = \langle \delta A^*(0) \delta A(-t) \rangle = C_{AA}(-t) \tag{3.26}$$

yazılabilir. Buradan $C_{AA}(t)$'nin gerçek ve zamanın çift fonksiyonu olduğu görülür. Bu fonksiyonun fiziksel ölçümlerinden, gözlenen büyüklük genelde $C_{AA}(t)$'nin

$$C_{AA}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C_{AA}(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C_{AA}(t) \cos(\omega t) dt = C_{AA}(-\omega) \tag{3.27}$$

şeklindeki Fourier dönüşümüdür.

3.4.1 Tek parçacık yoğunluk fonksiyonları

Bir sistemin atomik taşıma özelliklerinin anlaşılmasında önemli büyüklükler tek parçacık yoğunluğuna bağlı yazılan fonksiyonlardır. Tek parçacık yoğunluğu zaman-bağımlı büyüklüktür ve t anında bir parçacığın başlangıç konumunda belirli bir mesafeye hareket etmesinin olasılığı ile ilişkilendirilir. Sıvılarda tek parçacık hareketi, Robert Brown tarafından 1827'de akışkandaki polen parçacığının difüzyonu çalışmalarından beri sürekli ilgi konusu olmuştur. Brownian hareketi makroskobik ve mikroskobik dünyalar arasında bağlantı olarak düşünülür ve günümüzde tek parçacık dinamiği çalışmaları sıvı yapının dinamiğinin mikroskobik ölçekte uygulamasına basit bir yaklaşım olarak kullanılır.

i. tek parçacığın yoğunluğunu (r noktasında ve t anındaki) gösteren dinamik değişken,

$$n_{s,i}(\vec{r},t) = \delta\left(\vec{r} - \vec{R}_i(t)\right) \tag{3.28}$$

olarak tanımlanır ve kararlı sistemlerde,

$$\int d\vec{r}\, n_{s,i}(\vec{r},t) = 1 \qquad \left\langle n_{s,i}(\vec{r},t)\right\rangle = \left\langle n_{s,i}(\vec{r},0)\right\rangle = 1/V \tag{3.29}$$

ve,

$$n_{s,i}(\vec{q},t) = \int d\vec{r}\, n_{s,i}(\vec{r},t) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_i(t)} \tag{3.30}$$

olduğu kabul edilir. $n_{s,i}(q,t)$ ile bağlantılı zaman otokorelasyon fonksiyonu tek-parçacık orta menzilli saçılma fonksiyonu (intermediate scattering function) $F_s(q,t)$,

$$F_s(q,t) = \left\langle n^*_{s,i}(\vec{q},0) n(\vec{q},t)\right\rangle = \left\langle e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i(t)-\vec{r}_i(0))}\right\rangle \tag{3.31}$$

dir. Bu, sıvıların dinamiğinin temel büyüklüklerinden biridir. $F_s(q,t)$'nin Fourier dönüşümü ile tek-parçacık korelasyon fonksiyonu (self-correlation function) $G_s(r,t)$

$$G_s(r,t) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d\vec{q}\, F_s(q,t)\, e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = \left\langle \delta\left(\vec{r} - \left[\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)\right]\right)\right\rangle \tag{3.32}$$

şeklinde elde edilir. Bu fonksiyon t = 0'da orijinde olduğu farz edilen, t anında orijinden r uzaklıkta i parçacığının bulunma olasılığı ile orantılıdır. Diğer taraftan zamana göre dönüşümü alınırsa ilgili fonksiyona ait spektrum frekansı elde edilir. Bu fonksiyon,

$$S_s(q,\omega) = \frac{1}{2\pi}\int dt\, F_s(q,t) e^{-i\omega t} \tag{3.33}$$

olarak yazılan tek-parçacık dinamik yapı faktörüdür. Yapı faktörünün inelastik nötron saçılma kesiti ile bağlantısı olması sebebiyle deneysel bir önemi vardır.

$F_s(q,t)$, q ve t'ye göre çift ve reel fonksiyon ve zaman yeteri kadar kısa ise,

$$F_s(q,t) = F_s(q,0)\left(1 - \left\langle \omega_q^2 \right\rangle_s \left(t^2/2\right) + \left\langle \omega_q^2 \right\rangle_s \left(t^4/4!\right) + \ldots\right) \tag{3.34}$$

şeklinde açılabilir. $\left\langle w_q^n \right\rangle_s$ değerleri $F_s(q,t)$'nin t = 0'daki türevleri bağlantılıdır ve

$$\left\langle w_q^n \right\rangle_s = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, \omega^n S_s(q,\omega) \tag{3.35}$$

şeklinde n. frekans spektrum momenti $S_s(q,w)$ olarak tanımlanırlar. Bu sistemin kısa zamanlı dinamiği hakkında bilgi verir. Pratikte, yalnızca ilk birkaç moment direkt türevle bulunabilir. İlk birkaç momente karşılık gelen ifadeler,

$$\left\langle \omega_q^2 \right\rangle_s = q^2/(\beta m) \qquad \left\langle \omega_q^4 \right\rangle_s = q^2/(\beta m)\left[3q^2/\beta m + \Omega_0^2\right] \tag{3.36}$$

dir ve Ω_0 ise,

$$\Omega_0^2 \equiv (\rho/3m)\int d\vec{r}\, \nabla^2 \phi(r) g(r) \tag{3.37}$$

ile tanımlanan Einstein frekansıdır ve serbest parçacıklarda $\phi(r) = 0$ olduğundan $\left\langle w_q^4 \right\rangle_s = 3\left\langle w_q^4 \right\rangle_s^2$'dır. Genel bir durum olarak $\phi(r) \neq 0$ durumunda, Denklem (3.37)'deki dördüncü moment serbest parçacığın dalga vektörüne yaklaşır. Bu,

$$q >> \Omega_0 (3/\beta m)^{-1/2} \tag{3.38}$$

anlamına gelir. Yukarıdaki şart, $l = \left(\frac{3}{\beta m}\right)^{1/2} \Omega_0^{-1}$ için ql>>1 olarak yazılabilir ve $(3/\beta m)^{1/2}$ çarpanı parçacığın ortalama termal hızıdır. Ω_0 parçacığın ortalama etkileşme frekansı olarak ele alındığında l ortalama serbest yol olarak düşünülebilir.

3.4.2 Sayı yoğunluğu

Sayı yoğunluğu,

$$\langle n(\vec{r},t)\rangle = \sum_{i=1}^{N} \delta\left(\vec{r} - \vec{R}_i(t)\right) \tag{3.39}$$

olarak tanımlanır. Sayı yoğunluğu için $\langle n(\vec{r},t)\rangle = \langle n(\vec{r},0)\rangle = N/V = \rho$ olduğunu kullanarak, yoğunluk değişimleri

$$\hat{n}(\vec{r},t) = n(\vec{r},t) - \langle n(\vec{r},t)\rangle = n(\vec{r},t) - \rho \tag{3.40}$$

şeklinde ve bu yoğunluk değişimlerine karşılık gelen Fourier transformu da

$$\hat{n}(\vec{q},t) = \sum e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_i(t)} - (2\pi)^3 \rho\delta(\vec{q}) \tag{3.41}$$

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

$$F(q,t) = \frac{1}{N}\langle \hat{n}^*(\vec{q},0)\ \hat{n}(\vec{q},t)\rangle = \frac{1}{N}\sum\left\langle e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i(t)-\vec{r}_i(0))}\right\rangle - (2\pi)^3\rho\delta(\vec{q}) \tag{3.42}$$

olarak tanımlanır. Bu fonksiyon t=0 daki değeri statik yapı faktörünü veren, F(q,t=0)=S(q), orta menzilli (intermediate) saçılma fonksiyonu olarak adlandırılır. F(q,t)'nin zamana göre Fourier dönüşümü alındığında,

$$S(q,\omega) = \frac{1}{2\pi}\int dt\, F(q,t)\, e^{-i\omega t} \tag{3.43}$$

şeklindeki dinamik yapı faktörü bulunur.

$t\rightarrow 0$ limitinde F(q,t)'nin tabi olduğu bazı toplam kuralları bulunmaktadır. Bunlar t'nin kuvvetleri cinsinden eksponansiyel seriye açarak ve daha sonra t = 0'da F(q,t)'nin zamana göre ilk türevinin değerlerini veren Newton denklemi kullanılarak elde edilirler. Bu seri,

$$F(q,t) = F(q,0)\left(1 - \left\langle \omega_q^2 \right\rangle \frac{t^2}{2} + \left\langle \omega_q^4 \right\rangle \frac{t^4}{4} + ...\right) \tag{3.44}$$

olarak yazılabilir. Burada tüm tek dereceli türevler sıfıra gider. Bazı yüksek mertebeden türevler açık olarak bulunabilir ve statik iki-cisim, üç-cisim ve daha yüksek mertebeli dağılım fonksiyonları cinsinden yazılabilir. Yine de altı ve daha yüksek dereceli türevleri kullanmak pratik değildir. $\left\langle \omega_q^n \right\rangle$ değerleri F(q,t)'nin t = 0'daki türevlerinden elde edilir ve genel olarak,

$$\left\langle \omega_q^n \right\rangle = \frac{1}{S(q)} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ \omega^n\ S(q,\omega) \tag{3.45}$$

ile verilirler. Tek parçacık söz konusu olduğunda ilk birkaç moment,

$$\left\langle \omega_q^2 \right\rangle = \frac{q^2}{\beta m S(q)}, \quad \left\langle \omega_q^4 \right\rangle = \left\langle \omega_q^2 \right\rangle \left(\frac{3q^2}{\beta m} + \Omega_0^2 - \Omega_q^2 \right) \tag{3.46}$$

olarak elde edilebilir.

Burada,

$$\Omega_q^2 = \frac{\rho}{m}\int d^3r \frac{\partial^2 \phi(r)}{\partial z^2} e^{-iqz}\, g(r) \tag{3.47}$$

şeklindedir. Bu bağıntılar S(q,w) için aşağıdakiler kullanılarak ifade edilebilir.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, S(q,\omega) = S(q)\ , \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, \omega^2\, S(q,\omega) = \frac{q^2}{\beta m}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, \omega^4\, S(q,\omega) = \frac{q^2}{\beta m}\left[\frac{3q^2}{\beta m} + \frac{n}{m}\int d^3r\, g(r)(1-\mathrm{Cos}qz)\frac{\partial^2 \phi(r)}{\partial z^2} e^{-iqz}\right] \tag{3.48}$$

Bu fonksiyonlara S(q,w)'nın sıfırıncı, ikinci ve dördüncü frekans momentleri olarak bilinir ve dinamik yapı faktörüne kesin sınırlamalar getirirler. Bu bağıntılar çeşitli model hesaplamalarında bazı giriş parametrelerini elde etmek için oldukça yoğun olarak kullanılmıştır.

3.4.3 Hız otokorelasyon fonksiyonu

Bu en basit ve en önemli zaman otokorelasyon fonksiyonudur. Akışkan içinde hareket eden bir parçacığın $\vec{v}_i(t)$ hızına ait otokorelasyon fonksiyonunu gösterir. Normalize hız otokorelasyon fonksiyonu tanımı,

$$Z(t) = \frac{\langle v_i(t)\ v_i(0)\rangle}{\langle v_i(0)\ v_i(0)\rangle} \tag{3.49}$$

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

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 sıcaklık gibi termodinamik durumlara bağlı azalan fonksiyondur. Yoğunluk büyük olduğunda Z(t) nin davranışı *kafes etkisi* (cage effects) 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) negatif değerler alır.). Son olarak, başlangıç hızına ait hafıza kaybolacaktır (Z(t) hızlı bir şekilde sıfıra gider.). Yoğunluk azaldığında ise kafes neredeyse görünmez oluncaya kadar büyüyecek ve parçacık çarpışma yapmaksızın uzun mesafeler kat edebilecektir. Bu durum, Z(t) de yavaş sönüm ile gözükür.

3.5 Zaman Korelasyon Fonksiyon Modelleri

3.5.1 Serbest parçacık

Serbest parçacık bölgesi ql >> 1 ve $\omega\tau >> 1$ şartı ile karakterize edilir ve sırasıyla $\tau \to 0$ ve $t \to 0$ durumlarına karşılık gelir. Bu bölgede akışkanın parçacıkları serbestmiş gibi hareket ederler. Sabit $\vec{v}$ hızlı bu harekette, parçacıklar arasındaki etkileşmelerin etkisi ihmal edilebilir. Bu durumda ideal gazdaki gibi parçacıkların konumlarının birbirinden bağımsız olması nedeni ile S(q,w) dinamik yapı faktörünü uygun bir ifade ile hesaplamak kolaydır. S(q,w)'nın hesaplanması *van Hove korelasyon fonksiyonunun,* $G_s(r,t)$, elde edilmesine indirgenir. İdeal gaz parçacığının t anında r mesafe gitmesinin olasılığı, parçacığın [**v**,**v**+d**v**] aralığında hıza sahip olma olasılığı ile orantılıdır. Burada $|\vec{v}| = r/t$ 'dir. Bu orantı Maxwell-Boltzmann dağılımı ile verilir. Böylece, $G_s(r,t) \propto \exp(-\beta m r^2 / 2t^2)$ yazılabilir ve normalizasyon şartı göz önüne alındığında,

$$G_s(r,t) = \frac{\beta m}{2\pi t^2} \exp\left(-\beta m r^2 / 2t^2\right) \tag{3.50}$$

elde edilir. Orta-menzilli (intermediate) saçılma fonksiyonu uzayın Fourier dönüşümü ile,

$$F_s(q,t) = \exp\left(-q^2 t^2 / 2m\beta\right) \tag{3.51}$$

olarak bulunur. Bu hem zaman hem de dalga vektörüne göre gausyen dağılımdır. Son olarak zamanın Fourier dönüşümü,

$$S(q,\omega) = \left(\frac{m\beta}{2\pi q^2}\right)^{1/2} \exp\left(-\beta m \omega^2 / 2q^2\right) \tag{3.52}$$

şeklinde gausyen yapı faktörü verir.

Pratikte, bu ifadeler $q \geq 15$ A^{-1} için basit sıvıların data değerlerine uygun bir fit vermektedir. Daha küçük dalga vektörü için bu model geçerliliğini kaybeder ve başka modellerin ele alınması gerekir. Çok küçük q değerlerinde, hidrodinamik rejime yaklaşılır. Bu rejimde termodinamik denge çok sık çarpışmalar ile oluşur. Bu durum yukarıda ele alınan serbest parçacık limitinin tersidir.

3.5.2 Tek Parçacık Hareketi

Akışkanlarda, t = 0'da r = 0 noktasında bulunan parçacığın hareketi $G_s(r,t)$ fonksiyonunun kullanımıyla elde edilir. Hidrodinamik rejimde, yani, parçacık fazla çarpışmaya maruz kaldığında (uzun süre ve zamana karşılık gelir) $G_s(r,t)$'nin yayılma davranışı göstermesi beklenir. Bu durumda fonksiyon;

$$\frac{\partial G_s(r,t)}{\partial t} = -D\nabla^2 G_s(r,t) \tag{3.53}$$

şeklindeki *difüzyon denklemini* sağlamalıdır Burada D kendiliğinden difüzyon katsayısıdır. $G_s(r,0)=\delta(r)$ şartı ile bu denklemin çözümü,

$$G_s(r,t) = (4\pi Dt)^{3/2} \exp\left(-r^2/4Dt\right) \tag{3.54}$$

verir. Buradan, Fourier dönüşümleri ile saçılma fonksiyonu ve dinamik yapı faktörü

$$F_s(q,t) = \exp(-q^2 Dt), \qquad S(q,\omega) = \frac{Dq^2}{\pi(\omega^2 + D^2 q^4)} \tag{3.55}$$

olarak bulunurlar. Hidrodinamik limitin G_s ve F_s için r ve q'da gausyen fonksiyonlar olduğunu belirtmek gerekir. Yinede, S_s frekans spektrumu, $\omega = 0$ merkezli lorentziyen fonksiyondur.

Diğer taraftan, difüzyon katsayısının parçacığın t zamanı boyunca aldığı yol ile bağlantılı olması beklenir. Buna göre, (3.55) ifadesi kullanılarak ortalama kare yer değiştirme hesaplanırsa

$$\left\langle r^2(t)\right\rangle = \left\langle \left[\vec{R}_i(0) - \vec{R}_i(t)\right]^2 \right\rangle = \int d^3r\, r^2\, G_s(r,t) = 6Dt \tag{3.56}$$

yazılabilir. Yukarıdaki $\left\langle r^2(t)\right\rangle$ ifadesi yalnızca büyük t değerleri için geçerli olacaktır (yani hidrodinamik rejimde). Moleküler Dinamik simülasyonu sonuçları da $\left\langle r^2(t)\right\rangle$'nin t ile doğrusal bağlı olduğunu göstermektedir. Tek bileşenli sıvının difüzyon katsayısı da sıvıdaki referans parçacığının ortalama kare yer değiştirmesine bağlı olarak

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{\left\langle r^2(t)\right\rangle}{6t} \tag{3.57a}$$

ve normalize hız otokorelasyon fonksiyonu cinsinden

$$D = \frac{k_B T}{m} \int_0^{\infty} dt\, Z(t) \tag{3.57b}$$

şeklindeki Green-Kubo bağıntısıyla hesaplanabilir. Burada m atomik kütledir. Son iki bağıntı birlikte kullanıldığında ortalama kare yer değiştirme ile hız otokorelasyon fonksiyonu arasında

$$\left\langle r^2(t) \right\rangle = \frac{6k_B T}{m} \int_0^{t} dt'\,(t - t')\, Z(t') \tag{3.58}$$

şeklinde ilişki olduğu bulunur.

3.6 Hız Otokorelasyon Fonksiyonunun Hafıza Fonksiyonu

Akışkandaki keyfi bir parçacığın $Z(t) = \langle v_i(t)\, v_i(0) \rangle / \langle v_i^2 \rangle$ şeklinde olan hız otokorelasyon fonksiyonunun hafıza denklemi, bu bölümün en başında verildiği üzere;

$$\frac{dZ(t)}{dt} = -\int_0^{t} K(t')\; Z(t - t')\, dt' \tag{3.59}$$

şeklindedir. K(t) hafıza fonksiyonu için en basit kabul, K(t)'nin sönümünün, tek bir τ gevşeme zamanında gerçekleştiği şeklindedir. Bu kabule göre de matematiksel ifadesi,

$$K(t) = K(0) \exp(-t/\tau) \tag{3.60}$$

şeklindedir. Bu, (3.59) bağıntısında yerine yazılıp $Z(0) = 1$ ile $\dot{K}(0) = 0$ başlangıç şartları uygulandığında hız otokorelasyon fonksiyonu için,

$$Z(t) = \exp(-t/2\tau)\left(\mathrm{Cosh}\frac{At}{2\tau} - \frac{1}{A}\mathrm{Sinh}\frac{At}{2\tau}\right) \tag{3.61}$$

ifadesi elde edilir. Burada, $A^2 = 1 - 4K(0)\tau^2$'dir. Bu noktadan itibaren iki durum oluşabilir:

i- $A^2 > 0$: bu durum $\Psi(t)$'de monoton sönüme sebep olur.

ii- $A^2 < 0$: A büyüklüğü A=ia şeklinde imajinerdir. Bu ise,

$$Z(t) = \exp(-t/2\tau)\left(\mathrm{Cos}\frac{at}{2\tau} + \frac{1}{a}\mathrm{Sin}\frac{at}{2\tau}\right) \tag{3.62}$$

şeklinde sönümlü salınım hareketine yol açar. Salınımların genliği ve frekansı τ'nun değerine bağlıdır. τ zamanı ikili çarpışmaların süresi olarak tanımlanmasına rağmen daha çok fit parametresi olarak kullanılır (başka bir deyişle difüzyon katsayısını fit etmek için seçilir). Z(t)'nin kısa zamanlı (küçük t değerleri) özelliklerinin iyi bir şekilde hesaplanmasına rağmen, salınımların genliği kabaca hesaplanır.

K(t) hafıza fonksiyonu için başka fonksiyonel formlar öne sürülmesine rağmen K(t)'nin sönümünün tek gevşeme zamanıyla verilmesi kadar önemli bir ilerleme olmamıştır.

Mikroskobik dinamiğe kapsamlı bir fiziksel bakış yapabilmek için, hafıza fonksiyonlarına iki bağımsız katkının varlığının tanımı verilmelidir. Bu *genelleştirilmiş kinetik teori* ile yapılır. Burada teorinin sonuçlarının kısa bir özeti verilecektir [Balucani ve Zoppi, 1994]. Hafıza fonksiyonunun önemi ikili çarpışmalardır ve dinamik işlemlerinde öncelikli etken olarak öne çıkar. Bu durum ardıl ikili çarpışmaların bağımsız olarak kabul edilebildiği yoğun olmayan sistemlerde doğrudur. Yoğunluk arttığında, akışkanın statik yapısı hafıza fonksiyonu formalizminde dikkate alınmalıdır ve bu durumda bağımsız ikili çarpışmalar kabulünü yapmak zorlaşır. Bununla birlikte yoğunluk sıvı yapı için tipik sayılabilecek değerlere doğru arttığında çarpışmalar bağımsız olarak düşünülemez. Dahası, çarpışmalar arasındaki her türlü korelasyon daha büyük *t* zamanı gerektirir. Bu durumda da, hafıza fonksiyonunun iki kısma ayrılabildiği kabul edilir:

$$K(t) = K_B(t) + K_{MC}(t)\,. \tag{3.63}$$

Burada, $K_B(t)$ ikili çarpışmalar ile ilgili dinamiği tanımlar ve çok küçük zaman değerlerinde etkindir. $K_{MC}(t)$ çarpışmalar arasındaki korelasyon etkisini tanımlar ve nispeten daha büyük zaman değerlerinde etkindir. Fiziksel olarak, $K_{MC}(t)$ teriminin varlığını gerektiren ardıl çarpışma olayına bir örnek; 1. ve 2. parçacık arasındaki başlangıç çarpışması, sonra 2 ile 3. parçacığın çarpışması, ve daha sonra 2. ile bir başka parçacığın çarpışması, son olarak yine 1. ve 2. parçacık arasındaki final çarpışması şeklinde verilebilir

İkili (binary) *terim*: Fiziksel anlamının oldukça açık olmasına rağmen yoğun akışkanlarda tam tanımı oldukça karmaşıktır. Yine de toplam hafıza fonksiyonu K(t)' nin, başlangıç sönümünde ikili kısmın baskın olduğu görülür. Çok kısa zamanlar için ikili ve toplam hafıza fonksiyonları birbirine yaklaşır. Bu şekilde $K_B(t)$' nin başlangıç sönümü, K(t)' nin kısa zaman davranışı analiz edilerek bulunabilir. Gerçekte $K_B(t)$ ve K(t) aynı başlangıç değerine (Ω_o, Einstein frekansı) ve aynı başlangıç sönüm zamanına (τ_D) sahiptir. Bu değer

$$K_B(t) = \Omega_o^2 \sec h^2(t/\tau_D) \tag{3.64}$$

ifadesi ile hesaplanabilir. τ_D zamanı çarpışma olayının zaman cinsinden büyüklüğünün ölçüsü olarak tanımlanır ve açık ifadesi

$$\begin{aligned}\tau_D &= \sqrt{\frac{2K(0)}{|\ddot{K}(0)|}} \\ &= -\frac{8\rho}{m}\int_0^\infty dq\, q^2 (S(q)-1)\int_0^\infty dr\, r^2 g(r)\left\{\phi''(r) j_o(kr) + 2\left(\phi''(r) - \frac{\phi'(r)}{r}\right)\frac{j_1(kr)}{kr}\right\}\end{aligned} \tag{3.65}$$

olarak verilir. Üs sembolü konuma göre türevi ve $j_n(z)$ n. dereceden küresel Bessel fonksiyonlarını göstermektedir. Bu şekli ile $K_B(t)$ yalnızca statik yapısal fonksiyonlar kullanılarak hesaplanabilir.

Mode-coupling terimi: bu terim hafıza fonksiyonunun orta ve uzun zamanlı davranışını tanımlar. Az yoğun gazlarda etkin olaylar $K(t) \cong K_B(t)$ olan ikili çarpışmalara bağlı olmasına karşın, sıvılarda ikili olmayan çarpışmalar etkindir. Genelleştirilmiş kinetik teoride bu terim için yazılan ifade farklı zaman ölçeklerinden oluşan sonsuz sayıda katkıların (modların) süperpozisyonunu gösterir. Orta ve uzun *t* sürelerinde hafıza fonksiyonu sönümünün uzun süreli modlardan etkilendiği söylenir. Sonsuz sayıda katkı olmasına rağmen sıvılarda en fazla katkı

$$K_{MC}(t) = \frac{\rho}{24\pi^3 m\beta}\int q^2 c^2(q)\left(1-\frac{F_o^2(q,t)}{F_s^2(q,t)}\right)F_s(q,t)F(q,t)\ d^3q \tag{3.66}$$

ile verilen yoğunluk modlarını içeren bağlaşım ile sağlanır. Burada $F_o(q,t) = \exp(-q^2t^2/2m\beta)$ olarak verilen serbest parçacığın orta menzilli saçılma fonksiyonudur. Bununla birlikte, yoğunluk azaldığında durum, parçacıkların kollektif akışını içeren diğer modların öneminin artmasıyla daha karmaşık hale gelir. Bu durumda da, mode-coupling mekanizmasında ortaya çıkan karmaşıklık yukarıdaki ifadenin geliştirilmesi ile giderilir.

3.7 Özdifüzyon Katsayısı

Tek bileşenli bir sıvının özdifüzyon katsayısı Einstein bağıntısı ile, sıvıdaki parçacığın ortalama yer değiştirmesi,

$$\delta r^2(t) \equiv \left\langle \left|\vec{r}_1(t) - \vec{r}_1(t)\right|^2 \right\rangle \tag{3.67}$$

formunda verilir. Burada özdifüzyon katsayısı,

$$D = \lim_{r\to\infty}\frac{\delta r^2}{6t} \tag{3.68}$$

ifadesi ile verilir. Diğer bir yol olarak ise normalize hız otokorelasyon fonksiyonu,

$$Z(t) = \left\langle \vec{v}_1(t)\vec{v}_1(0) \right\rangle / \left\langle v_1^2 \right\rangle \tag{3.69}$$

formunda yazılabilir. Bu ifadenin Green – Kubo bağıntısında özdifüzyon katsayısı,

$$D = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty Z(t)dt \tag{3.70}$$

ifade edilir. Burada k_b Boltzmann sabiti, T sıcaklık ve m parçacıkların kütlesini göstermektedir

Özdifüzyon katsayısı için bu iki tanım birbirlerine,

$$\delta r^2(t) = \frac{6k_B T}{m} \int_0^t (t-\tau)Z(\tau)d\tau \tag{3.71}$$

ifadesi ile bağlıdırlar.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında sırasıyla ergimiş CuX (X=Cl,Br,I) tuzlarının, BaBr, CuO ve CuS tuz karışımların VR-1, VR-2 ve MTAPT model potansiyelleri ile etkin çiftler potansiyelleri, kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının, statik yapı faktörleri, toplam statik yapı faktörleri, BT kısmi yapı faktörleri, otokorelasyon fonksiyonlar ve iyonların karışımdaki difüzyon değerleri hesaplanmış ve literatürde bulunan MC simülasyonu, deneysel değerlerden elde edilen, ve Waseda'nın seçtiği diğer model potansiyellerden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırması sunulmaktadır [Waseda vd.. 2000].

4.1. Bakır Alkali Halojenürler

CuX (X=Cl, Br, I) sistemleri için literatürde Rigid İyon Modelleri (RİM) içerisinde verilen Vashista – Rahman etkileşme potansiyelinin fonksiyonel bir formu olan VR-1 potansiyelini ve orijinal Vashista – Rahman potansiyelinde mevcut olan bazı terimleri ihmal etme yolu ile potansiyelin sadeleştirilmiş hali olan, yeniden düzenlenmiş VR-2 etkileşme potansiyellerini hesapladık. Hem VR-1 hem de VR-2 potansiyellerinde kullanılan, r nin kuvveti olan itici etkileşme parametresi *n*, *n*=7 olarak kullanılmıştır. Literatürde Polarizibile İyon Modelleri (PİM) içerisinde verilen MTAPT etkileşme potansiyelini'de CuX sistemleri için hesapladık. Tüm sistemlerin MTAPT potansiyelini hesaplarken kullanılan kuvvet sabitini $f = 0.05e^2/A^2$ şeklinde aldık.

Hesaplarda kullanılan termodinamik datalar Tablo 4.1, model potansiyel parametreleri VR-1 için Tablo 4.2, VR-2 potansiyeli için Tablo 4.3, MTAPT potansiyeli için ise Tablo 4.4'te verilmektedir.

VR-1 model potansiyel parametreleri Reatto vd. ile Saito vd. 'deki parametreler göz önünde bulundurularak, literatürdeki deneysel yapı özellikleri kullanılarak hesaplanan inverse (ters) ve model potansiyelleri elde edecek şekilde seçilmiştir [Reatto vd., 1986, Saito vd.,1999].

Tablo 4.1. Termodinamik durum parametreleri

	CuCl	CuBr	CuI	CuO	CuS	BaBr
T (^{0}K)	723[a]	810[b]	923 [b]	1540	493	1150
ρ (at/A^3)	0.0410 [a]	0.0350 [b]	0.0304 [b]	0.0470[c]	0.0290[c]	0.0110[c]

[a] [Trullas vd., 1991], [b] [Mitev vd.,2002],[c][Sigma Aldrich, 2001]

Tablo 4.2. CuX (X=Cl, Br, I) için VR-1 potansiyel parametreleri

CuCl				
	H_{ij} [a]	P_{ij}	C_{ij}	$\|Z_i\|=\|Z_j\|$ [a]
Cu – Cl	4.292	1.0836	0.0	0.501
Cu – Cu	0.00389	0.0	0.0	0.501
Cl – Cl	132.614	2.452	5.773 [a]	0.501
CuBr				
	H_{ij} [a]	P_{ij}	C_{ij}	$\|Z_i\|=\|Z_j\|$ [a]
Cu – Br	5.986	3.343	0.0	0.4828
Cu – Cu	0.00536	0.0	0.0	0.4828
Br – Br	185.463	3.343	9.028 [a]	0.4828
CuI				
	H_{ij} [a]	P_{ij}	C_{ij}	$\|Z_i\|=\|Z_j\|$
Cu – I	12.926	2.24	0.0	0.63
Cu – Cu	0.01196	0.0	0.0	0.63
I – I	339.578	5.352	6.930 [a]	0.63

[a] [Koishi vd., 1997]

Tablo 4.3. CuX (X=Cl, Br, I) için VR-2 potansiyel parametreleri *[*Koishi vd., 1997*]*

	CuCl	CuBr	CuI
H_{ii}	0.00389	0.00536	0.01196
H_{jj}	132.614	185.463	339.578
H_{ij}	4.292	5.986	12.982
| Z |	0.501	0.4828	0.6
α_j	3.45	4.47	6.52
C_{jj}	5.773	9.028	6.93

Tablo 4.4. CuX (X=Cl, Br, I) için MTAPT potansiyel parametreleri [Gürbüz vd., 2004]

	$R_i\,(A^0)$	$\rho_i\,(A^0)$	$R_j\,(A^0)$	$\rho_j\,(A^0)$	$C_j\,(eA^{5/2})$	$\lvert Z_i\rvert=\lvert Z_j\rvert$
CuCl	0.98	0.0527	1.81	0.238	5.773	0.501
CuBr	1.1	0.0519	1.80	0.258	9.028	0.48
CuI	1.1	0.0519	2.02	0.289	6.93	0.60

VR-1, VR-2 ve MTAPT atomlar arası etkileşme potansiyellerin hesaplamaları her bir potansiyel için Cu-Cu, Cu-X (X=Cl, Br, I) ve X-X etkileşimlerini bir arada gösterecek şekilde, literatürdeki diğer etkileşme potansiyelleri ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.1-4.8'da sunulmuştur. Bu şekillerde deneysel (Mitev-TP) olarak Waseda vd. deneysel yapı datalarından elde ettiği ters potansiyel gösterilmiştir. Model (M) potansiyel olarak Trullas'ın VR için önerdiği model potansiyel ile hesaplanmış çiftler potansiyelleri gösterilmektedir. Ayrıca sunulan grafiklerde ters potansiyel olarak, bu tezde yaklaşık ters dönüşüm formülü ile elde edilen atomlar arası potansiyel verilmektedir.

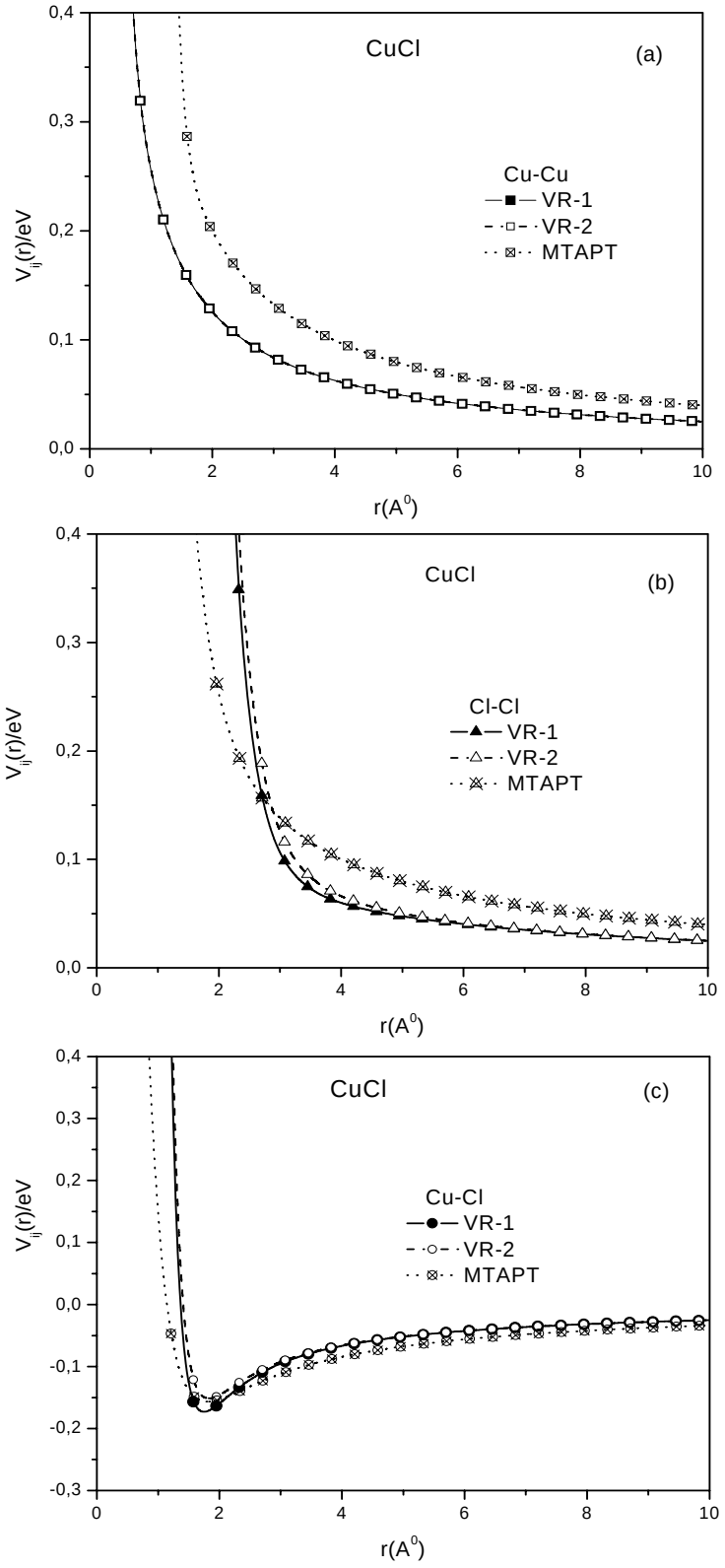
VR-1, VR-2 ve MTAPT potansiyelleri incelendiğinde; potansiyel formlarının ilk terimleri uzun menzilli Coulomb etkileşimlerini içermektedir. Tablo 4.2 – 4.4'ten görüldüğü gibi potansiyellerin hepsi için aynı efektif yükler kullanılmıştır.

Şekil 4.1 – 4.8'de tüm sistemler için Cu-Cu iyon türleri arasındaki etkileşimleri gösteren $V_{ij}(r)$ model potansiyellerinin itici potansiyeller olduğu görülmektedir. Bu potansiyelin iticiliği, tüm model potansiyel formlarından da görüldüğü gibi, potansiyel formundaki ilk terim olan Coulomb etkileşimlerin, Cu iyonları için aynı tip efektif yüklere sahip olmasından dolayıdır.

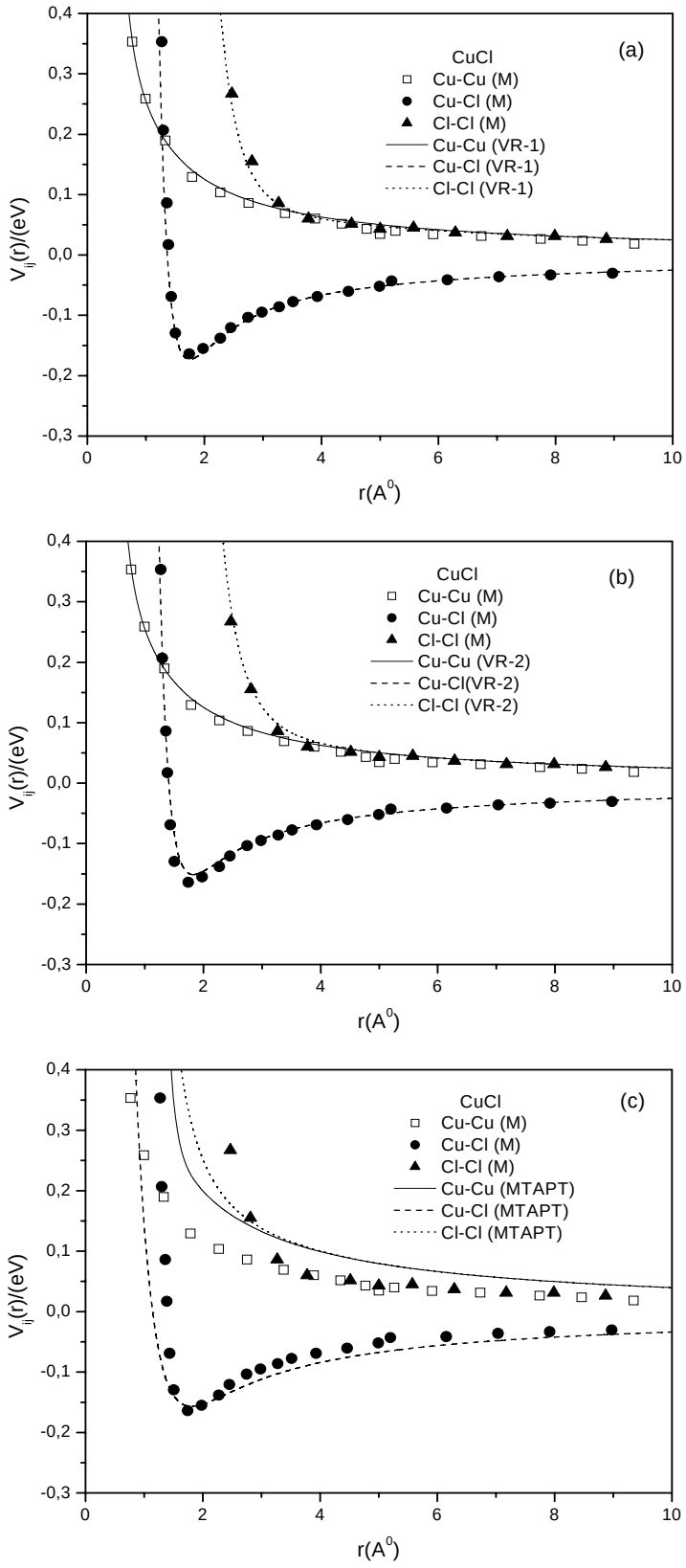
Benzer şekilde X-X iyon türleri arasındaki etkileşmeleri gösteren $V_{ij}(r)$ potansiyellerinin, Cu-Cu iyon türleri arasında olduğu gibi, efektif yüklerin aynı tip olmasından itici potansiyel olduğu görülmektedir.

Şekil 4.1 – 4.8'de Cu-X (X=Cl, Br, I) iyon türleri arasındaki etkileşmeleri gösteren $V_{ij}(r)$ potansiyellerinin, hem itici hem de çekici potansiyeller olduğu görülmektedir. Bu potansiyellerin hem itici hem de çekici potansiyel olmasının nedeni ise tüm model potansiyel formlarındaki Coulomb etkileşimlerdeki efektif yüklerin Cu iyonları için pozitif değere X (X=Cl, Br, I) iyonları için negatif değere sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

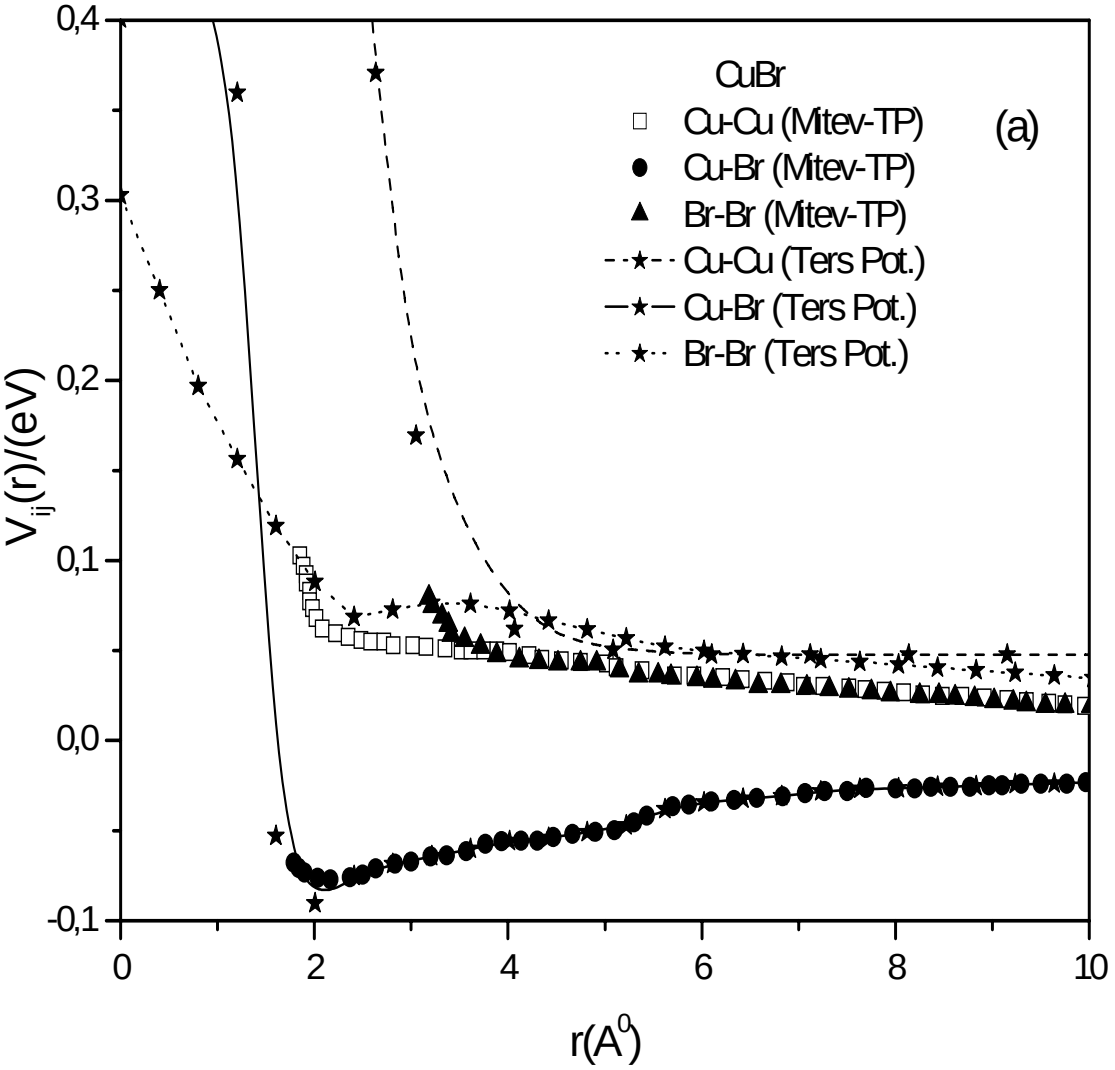
VR-1, VR-2 ve MTAPT potansiyelleri incelendiğinde ilk terimi oluşturan Coulomb etkileşimler, Cu-Cu ve X-X (X=CL, Br, I) iyonları için itmeyi ve Cu-X iyonları için ise hem itmeyi hem de çekiciliği içermektedir. Bu sonuçlara dayanarak potansiyellerdeki Coulomb terimlerin, atomlararası etkileşme potansiyellerinin hesaplamalarında diğer terimlere göre daha etkin olduğu söylenebilir.



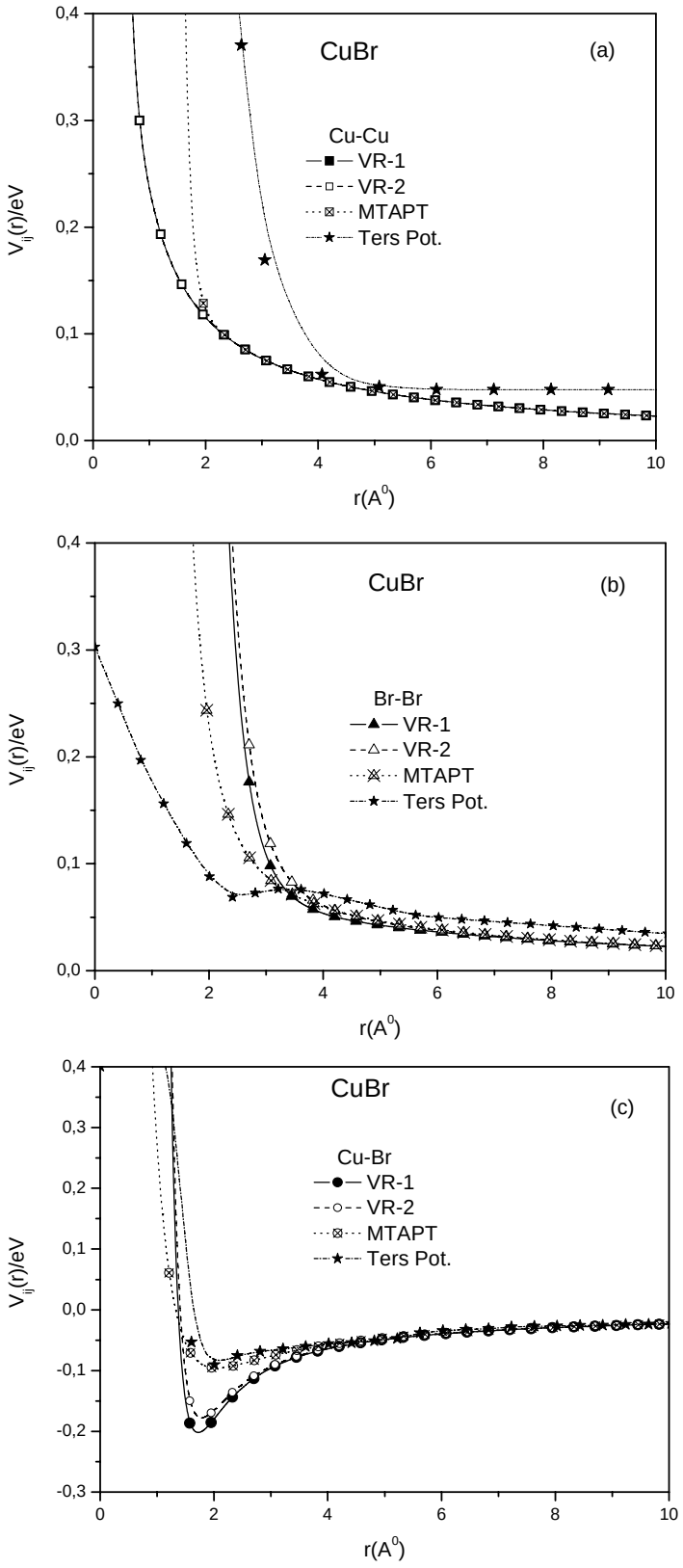
Şekil 4.1 CuCl için VR-1,VR-2, MTAPT (a) Cu-Cu, (b) Cl-Cl, (c) Cu-Cl model potansiyelleri



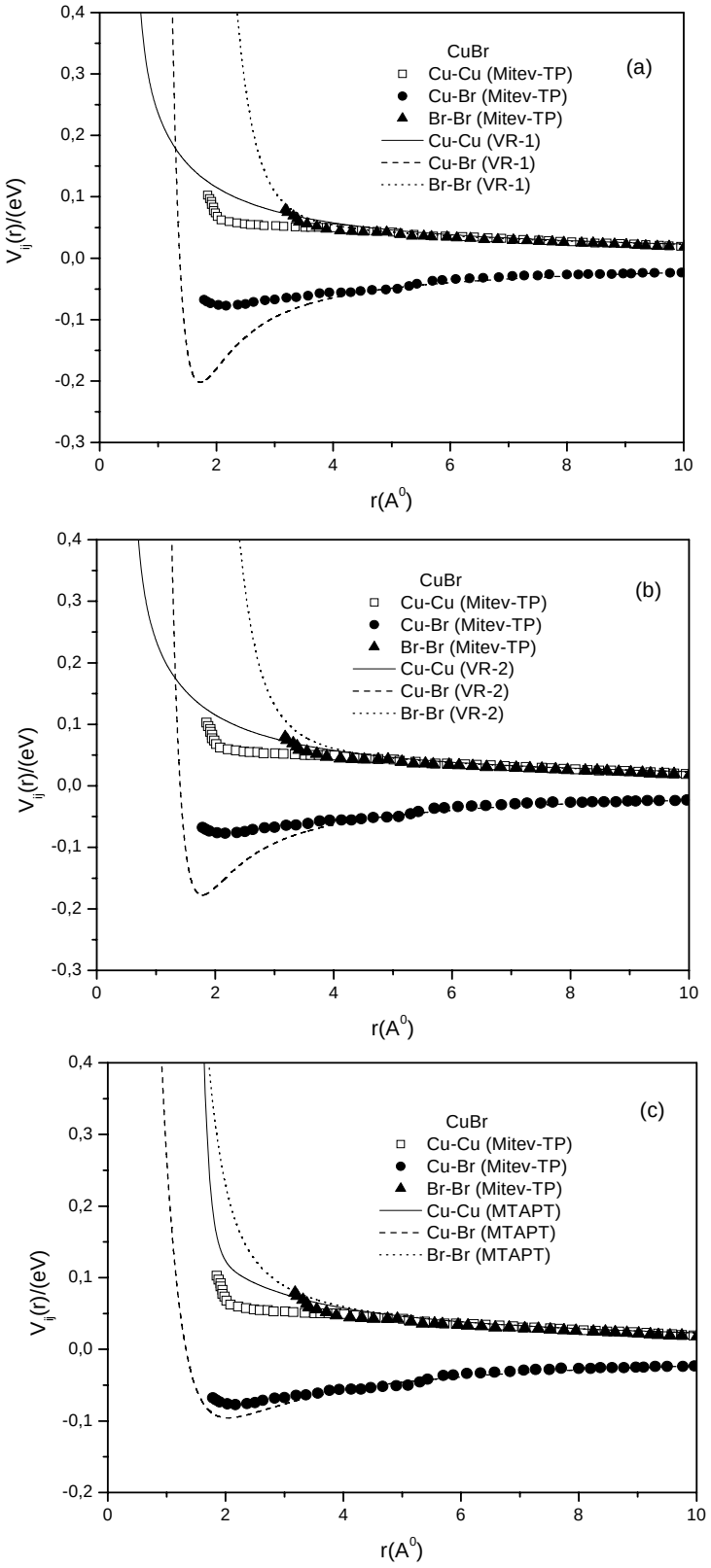
Şekil 4.2 CuCl için (a) VR-1, (b) VR-2, (c) MTAPT atomlar arası potansiyelleri ve model potansiyel (M) [Trullas vd.. 1991]



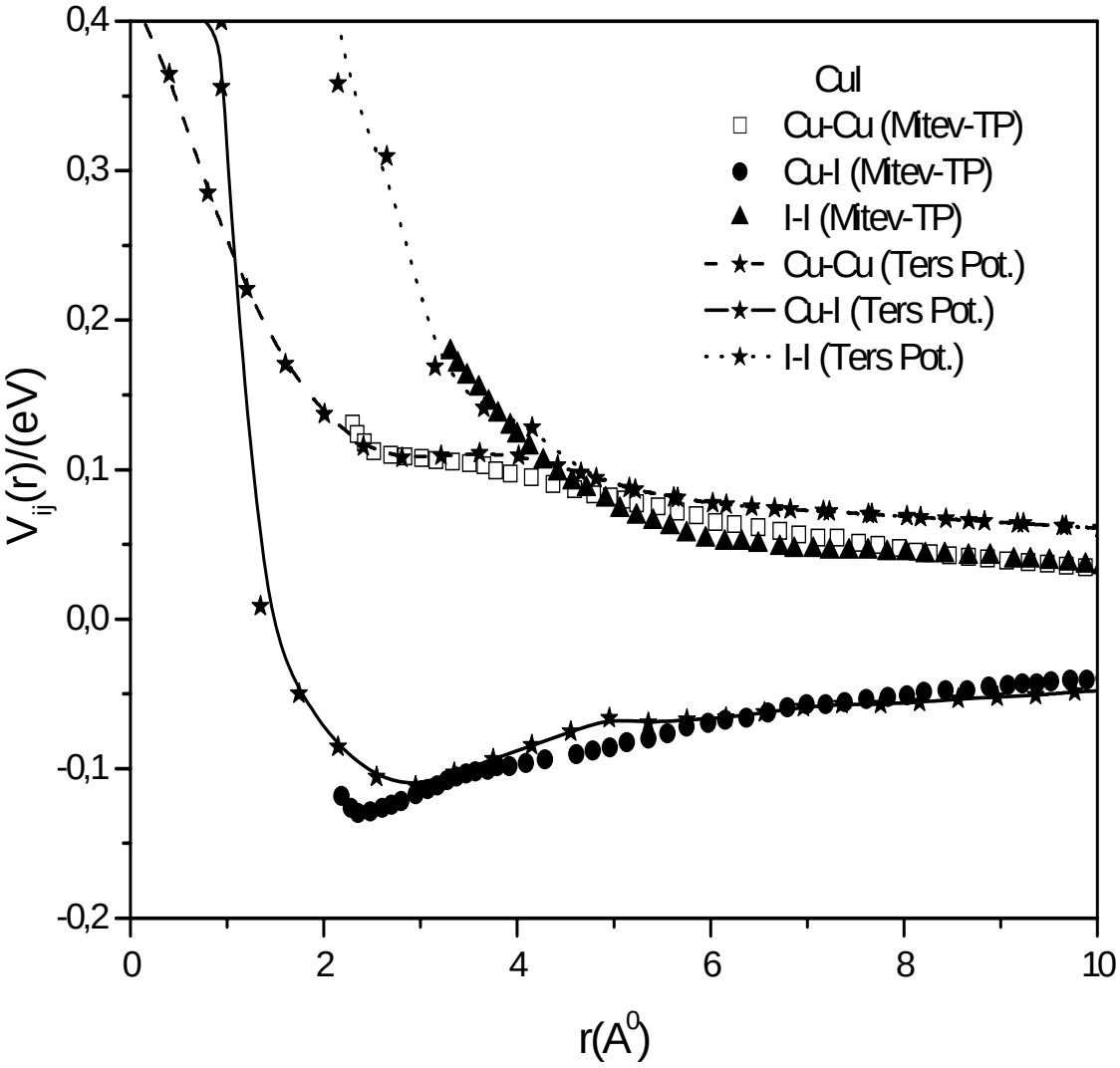
Şekil 4.3 CuBr için Mitev'in bulduğu ters potansiyel (Mitev-TP) ve hesaplanan Ters potansiyel [Mitev vd., 2002]



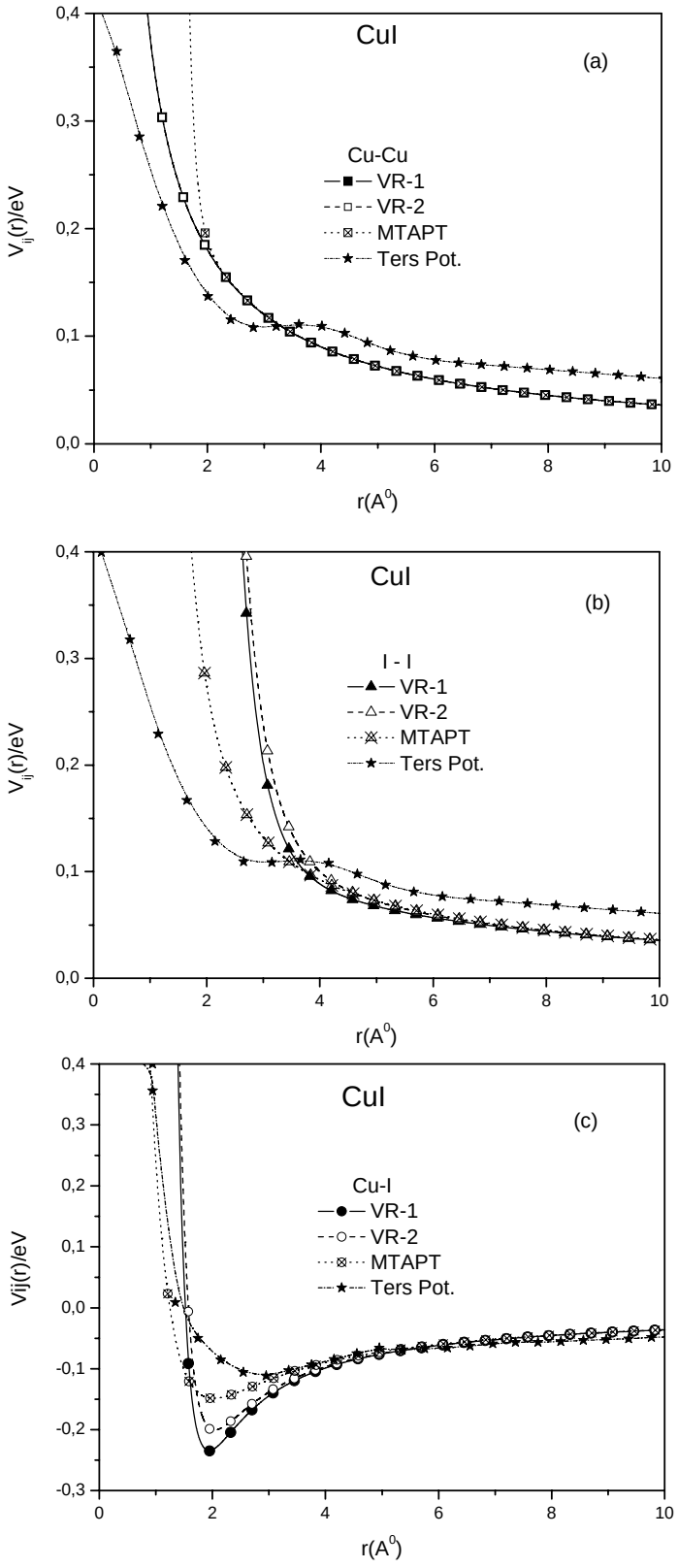
Şekil 4.4 CuBr için VR-1,VR-2, MTAPT ve Ters potansiyel (a) Cu-Cu, (b) Br-Br, (c) Cu-Br atomlar arası potansiyelleri



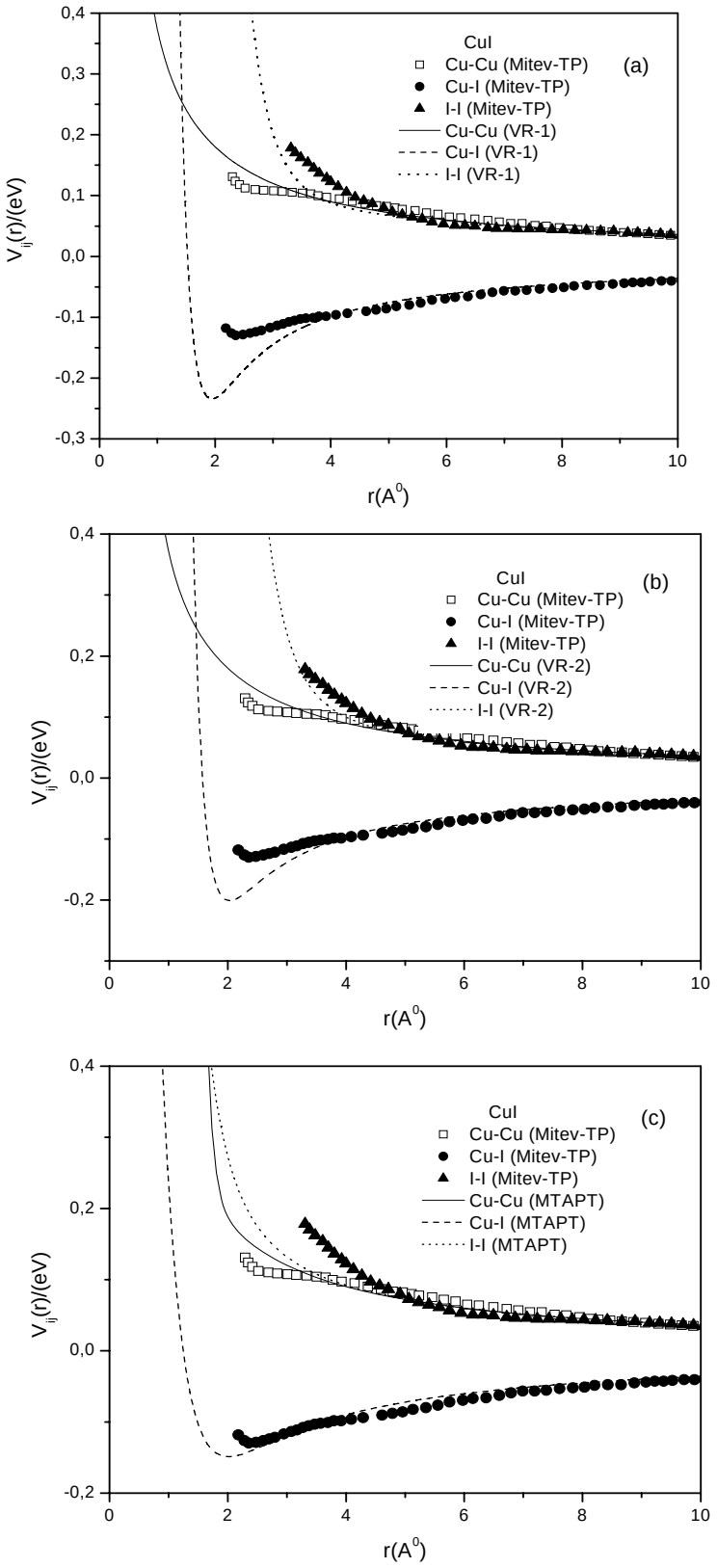
Şekil 4.5 CuBr için (a) VR-1, (b) VR-2, (c) MTAPT atomlar arası potansiyel ve Mitev'in Ters Potansiyelin (Mitev-TP) karşılaştırması



Şekil 4.6 CuI için Mitev'in bulduğu ters potansiyel (Mitev-TP) ve hesaplanan Ters potansiyel [Mitev vd., 2002]



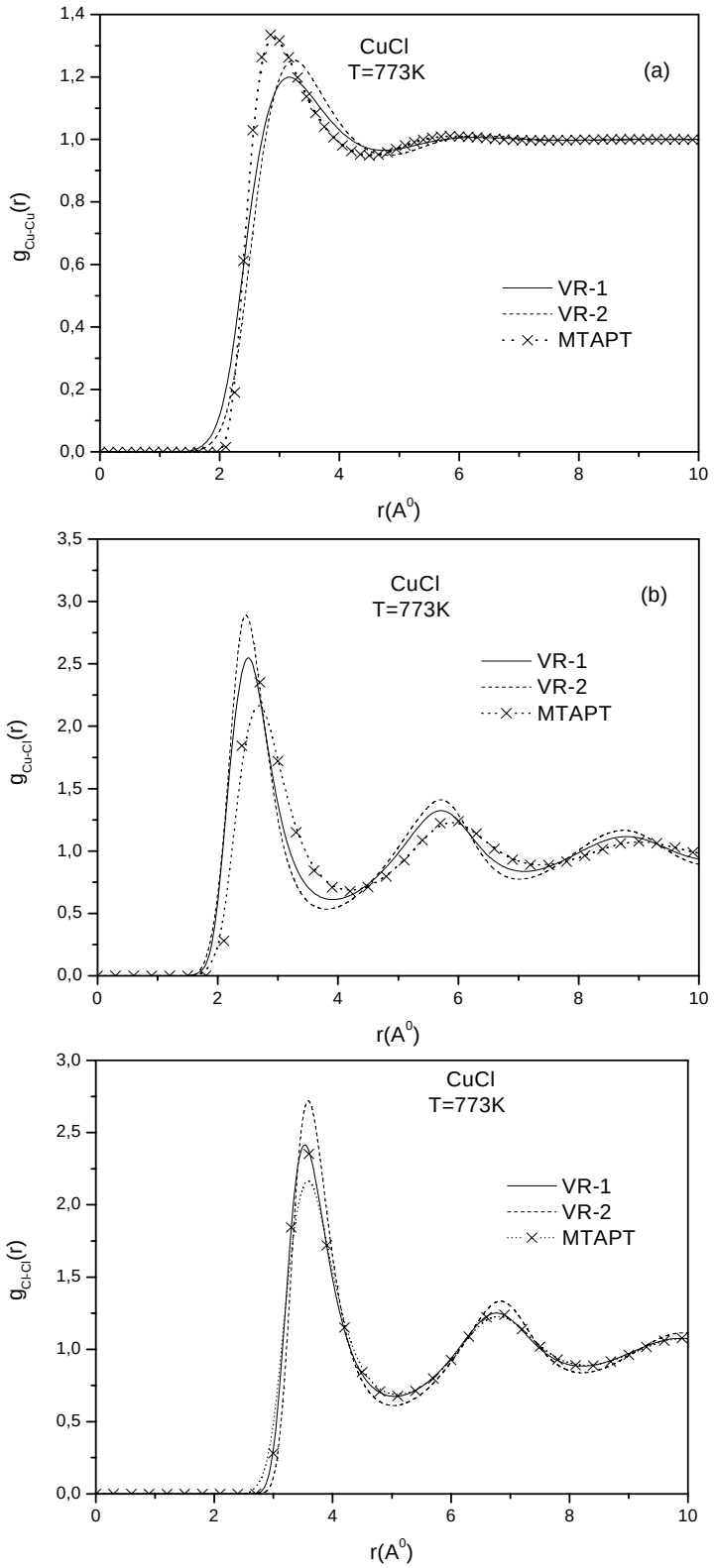
Şekil 4.7 CuI için VR-1,VR-2, MTAPT ve Ters potansiyel (a) Cu-Cu, (b) I – I, (c) Cu-I atomlar arası potansiyeller



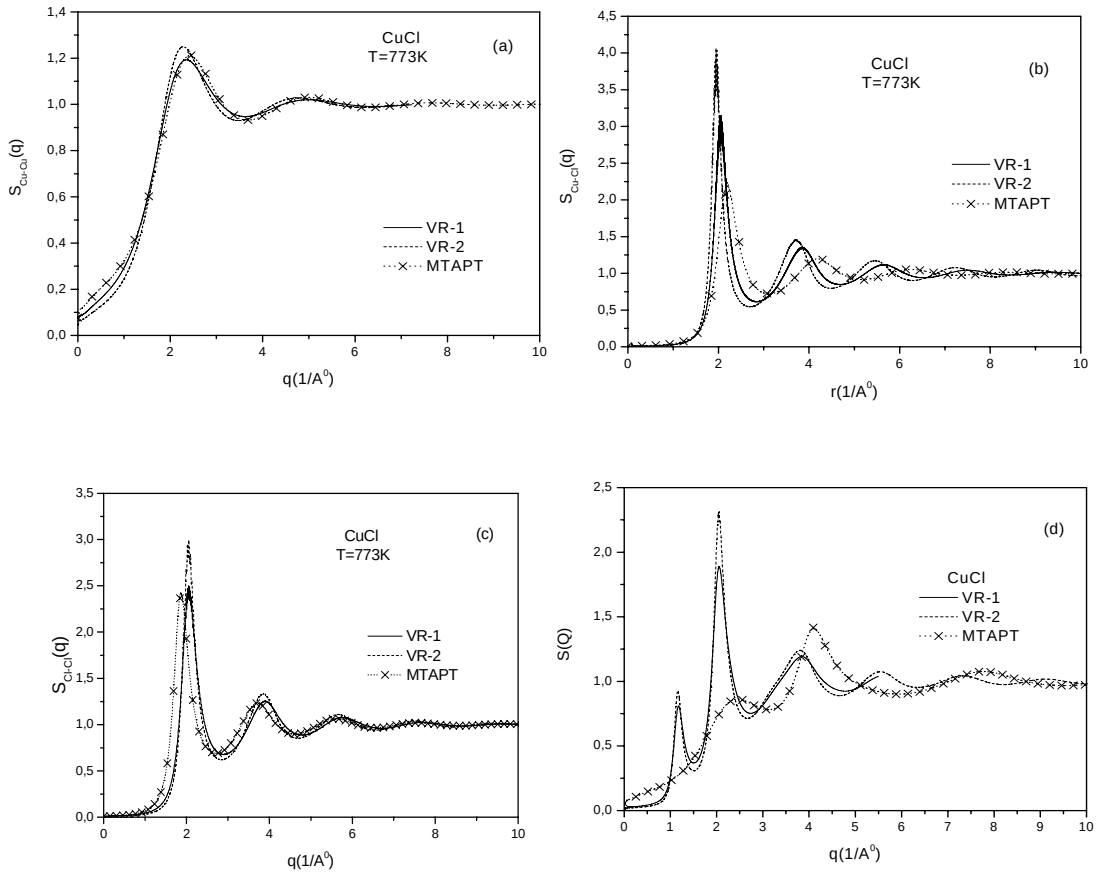
Şekil 4.8 CuI için Mitev'in bulduğu ters potansiyel (Mitev-TP) ve hesaplanan Ters potansiyel [Mitev vd., 2002]

4.1.1 Radyal dağılım fonksiyonları ve statik yapı faktörleri

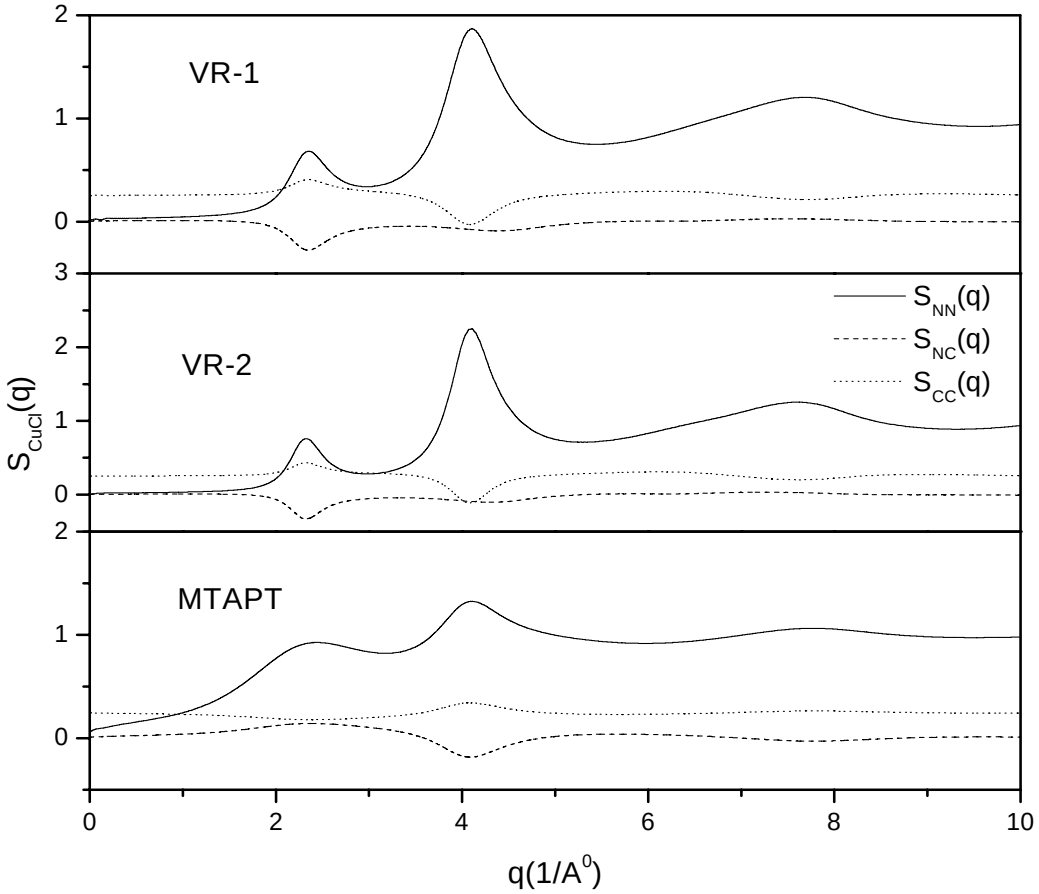
Elde edilen çiftler potansiyelleri ve ergime noktası civarında Alkali bakır halojenlerin termodinamik özellikleri kullanılarak radyal dağılım ve statik yapı faktörleri sıvı hal teorilerinden VMHNC integral denklem yaklaşımı altındaki HNC çözümleri ile hesaplanmıştır. Tüm sistemler için Cu-Cu Cu-X X-X (X=Cl,Br,I) radyal dağılım fonksiyonları, statik yapı faktörleri, toplam yapı faktörleri ve Bhatia-Thornton kısmi yapı faktörleri literatürde bulunan deneysel veriler ve diğer model potansiyellerden elde edilen veriler [Waseda vd., 2000] ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.9-4.21'de gösterilmiştir. Bakır alkali halojenürlerin VMHNC integral denklem yaklaşımı altındaki HNC çözümleri ile elde edilen radyal dağılım fonksiyonlarında hesaplanan tüm sistemler için küçük miktarlarda faz kaymaları görülmektedir. Hesaplanan etkileşimler arasında en iyi uyum X-X etkileşimleri arasında görülmektedir. Alkali bakır halojenlerin statik yapı faktörlerinde ise birinci piklerin değerleri arasında derinlik farkları mevcuttur. Statik yapı faktörlerinde de X-X iyonları arasındaki etkileşimlerin diğer etkileşimlere göre daha fazla uyum içinde olduğu görülmektedir. En düşük pik yüksekliğine MTAPT etkileşme potansiyeli ile hesaplanan radyal dağılım fonksiyonları sahiptir Statik yapı faktörlerinde meydana gelen sapmaların, kimi zaman birinci maksimumun konumunda kimi zaman ise birinci maksimumun yüksekliğinde meydana gelmektedir. Alkali bakır halojenür sistemlerde oluşan bu tür sapmaların etkileşim potansiyellerinden çok uygulanan integral denklem yaklaşımının çözüm yönteminin [Rosenfeld vd., 1979] metalik sistemler için uzundalga boyundaki çözümleri içermesi nedeni ile olduğu düşünülmektedir. Gillian yöntemi ile HNC çözümleri daha uygun sonuçlar verebilir.



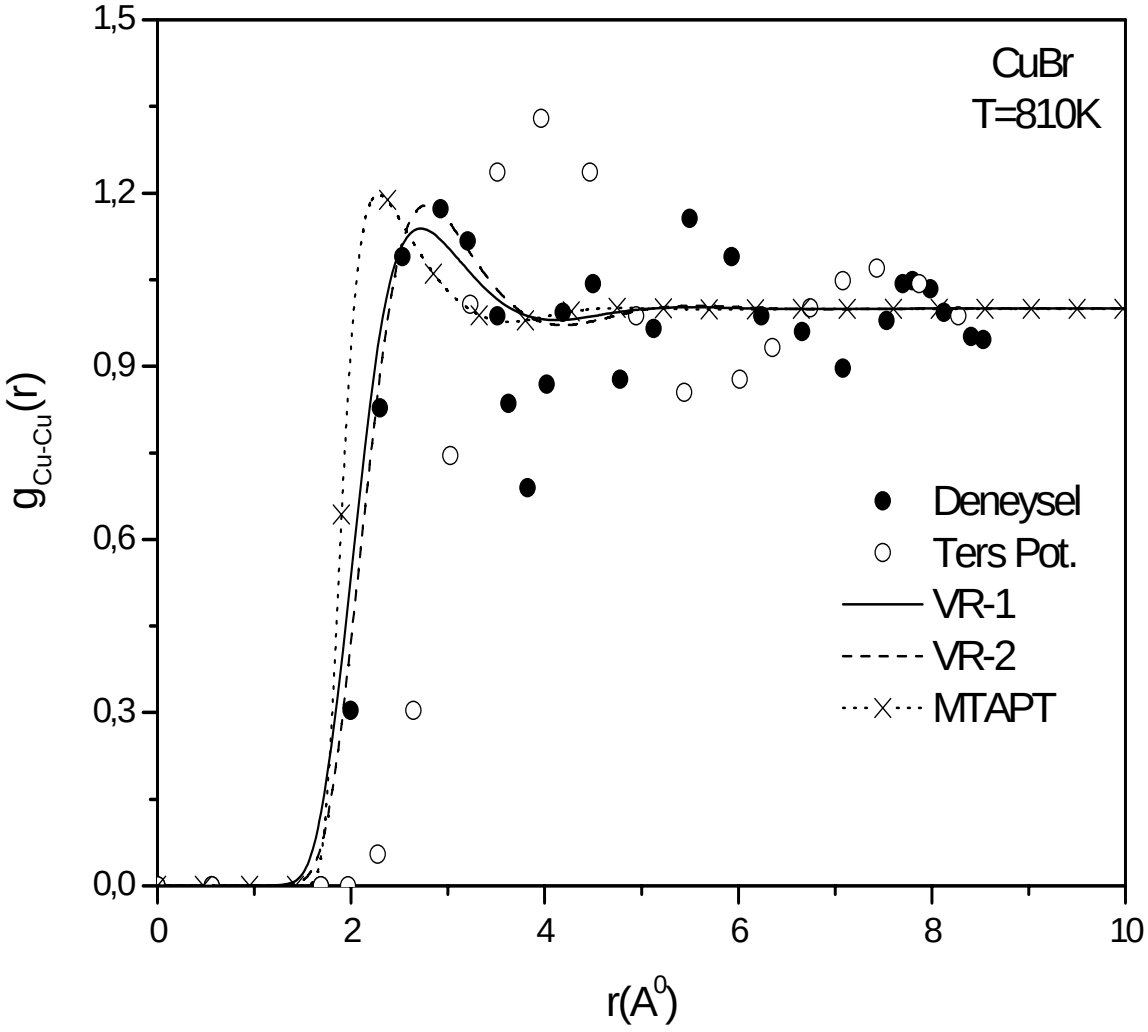
Şekil 4.9 CuCl tuzunun (a) Cu-Cu, (b)Cu-Cl, (c) Cl-Cl kısmi çiftler dağılım fonksiyonları



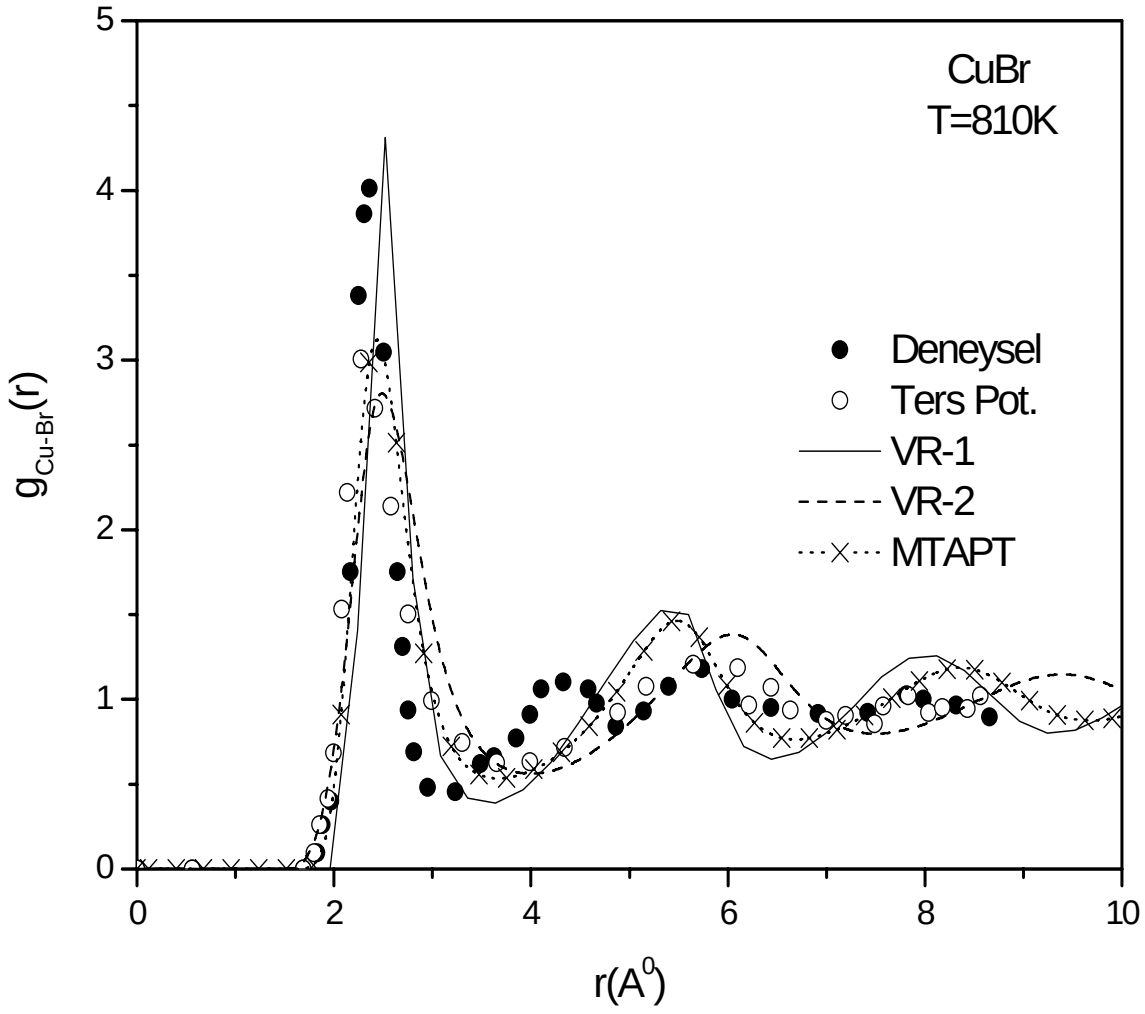
Şekil 4.10 CuCl tuzunun (a) Cu-Cu, (b) Cu-Cl, (c) Cl-Cl statik yapı faktörleri, (d) CuCl tuzunun toplam yapı faktörü



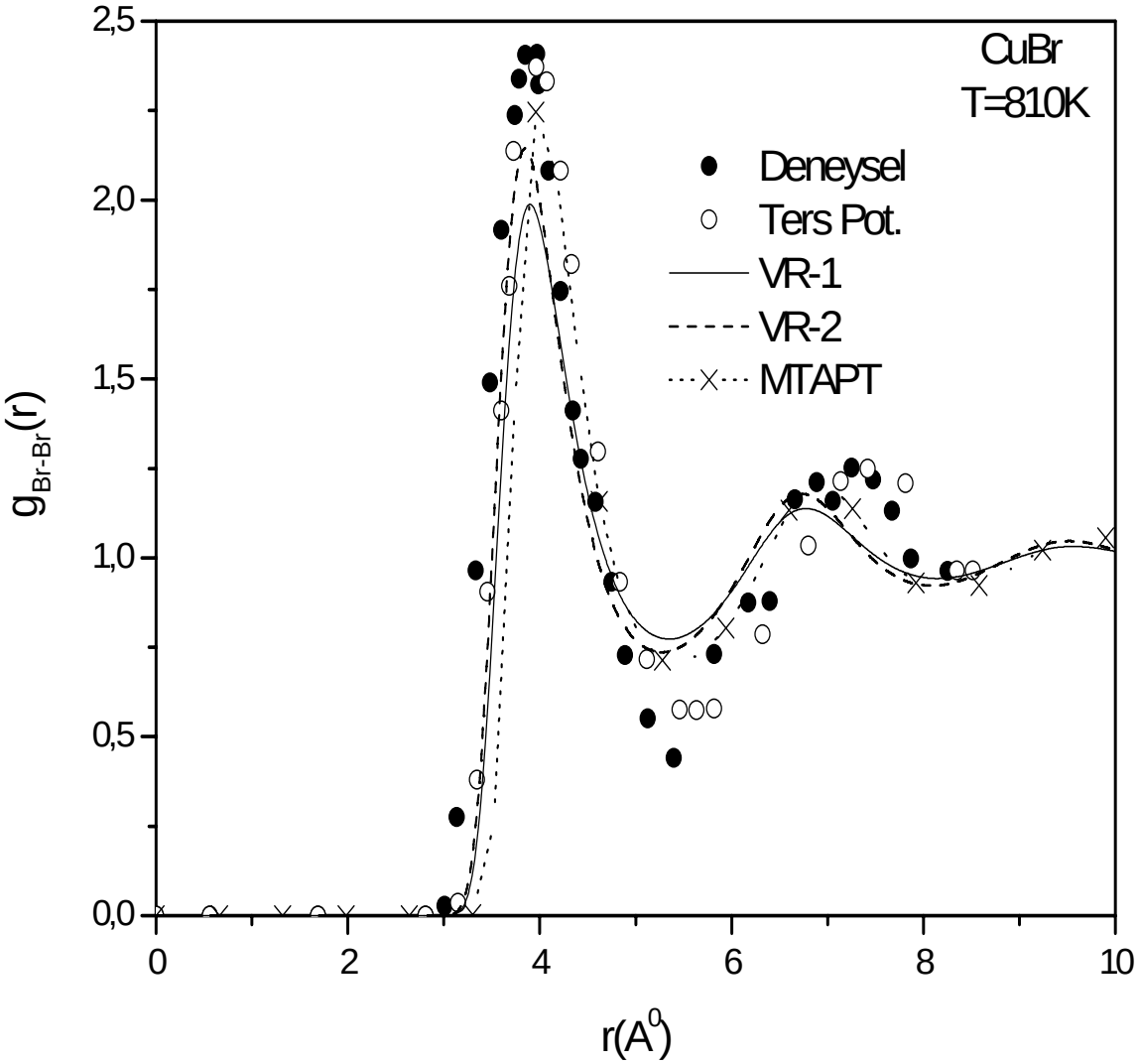
Şekil 4.11 CuCl tuzu için BT yapı faktörleri



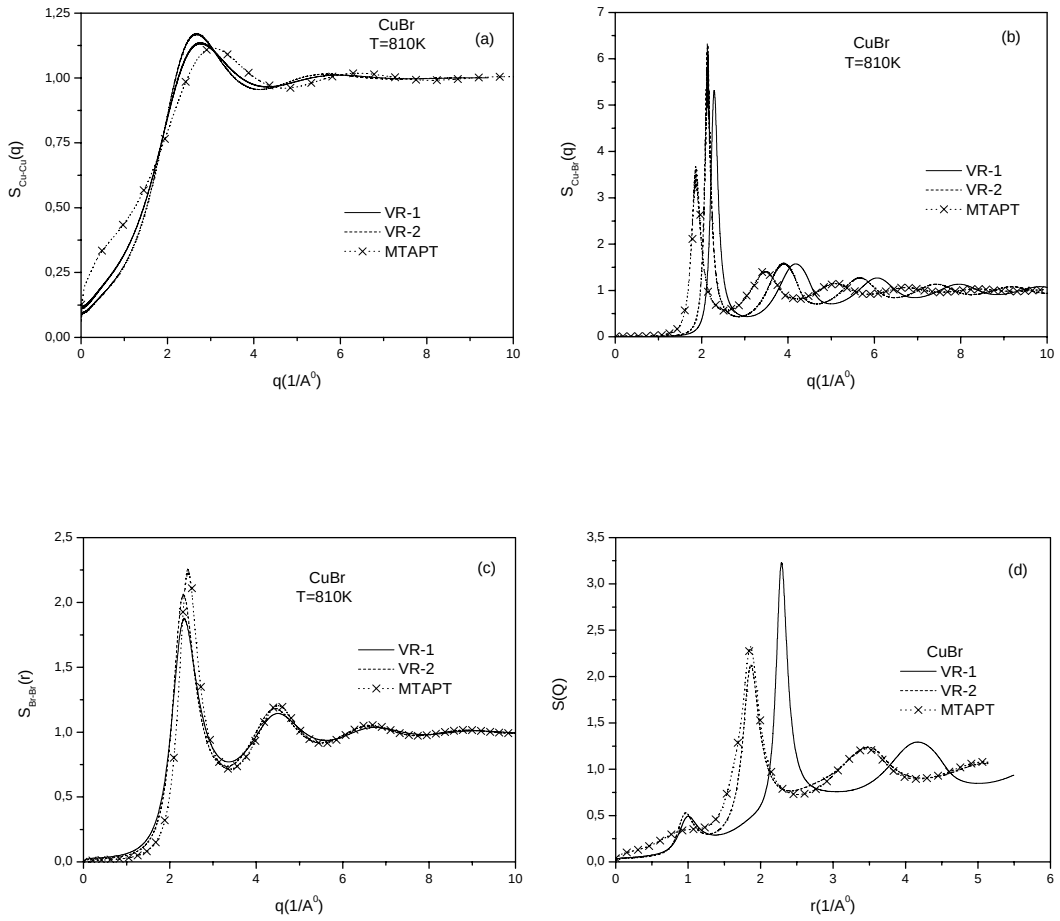
Şekil 4.12 CuBr tuzunun Cu-Cu kısmi çiftler dağılım fonksiyonu [Mitev vd., 2002]



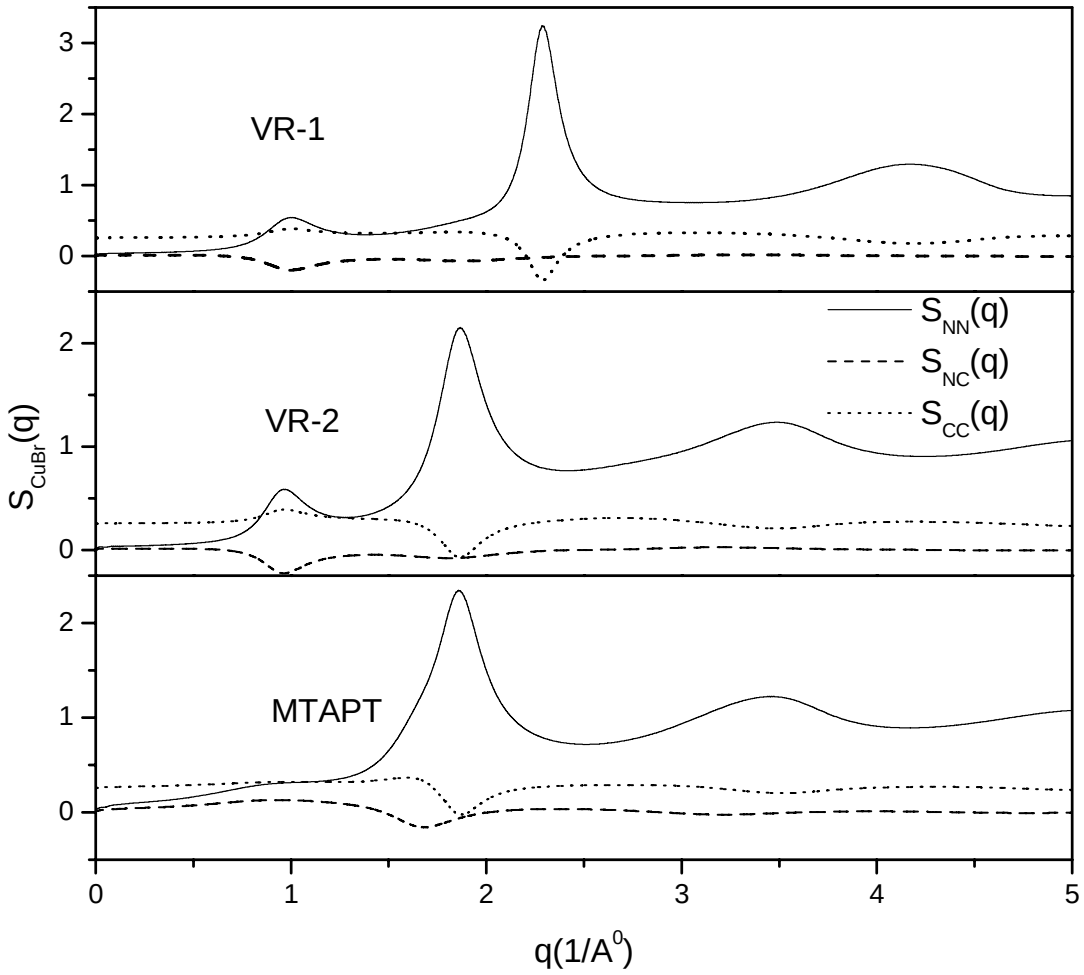
Şekil 4.13 CuBr tuzunun Cu-Br kısmi çiftler dağılım fonksiyonu [Mitev vd., 2002]



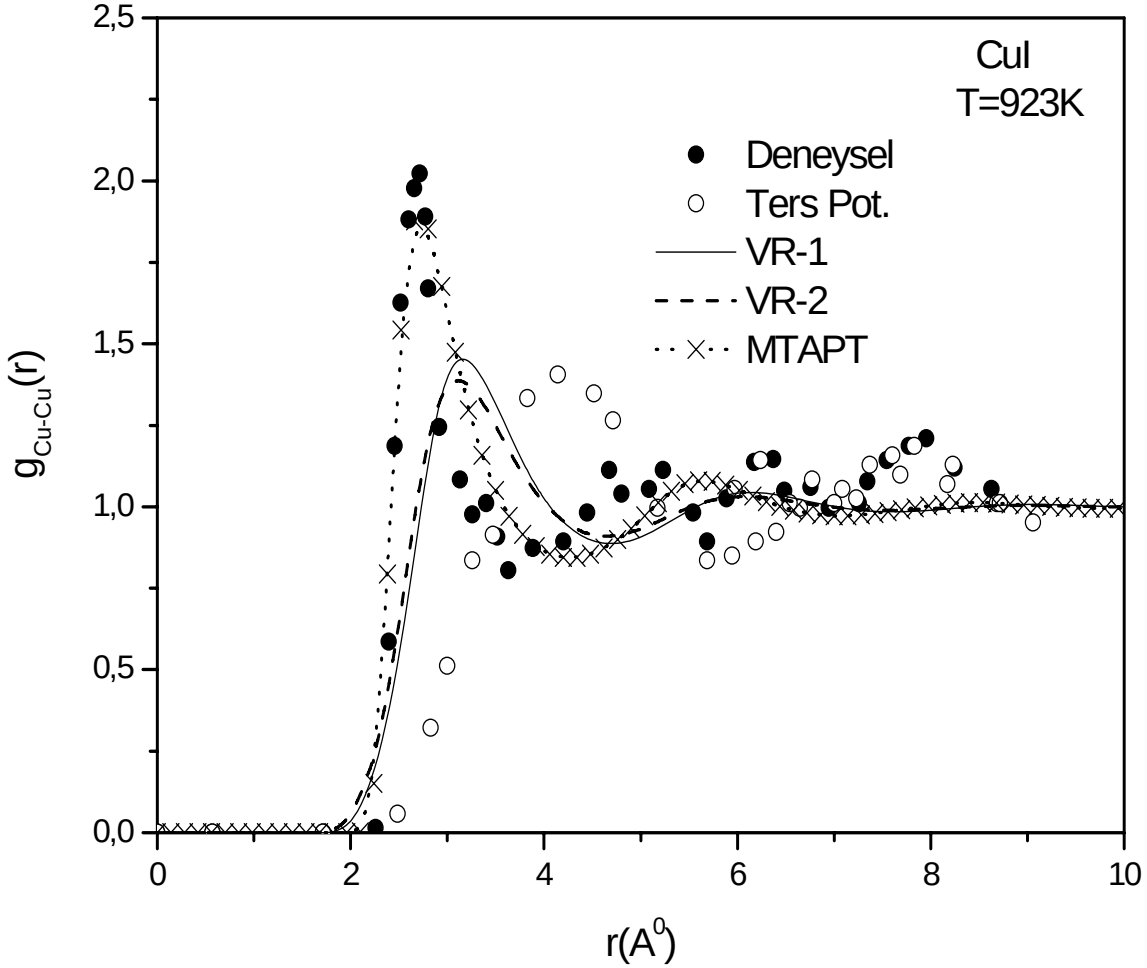
Şekil 4.14 CuBr tuzunun Br-Br kısmi çiftler dağılım fonksiyonu [Mitev vd., 2002]



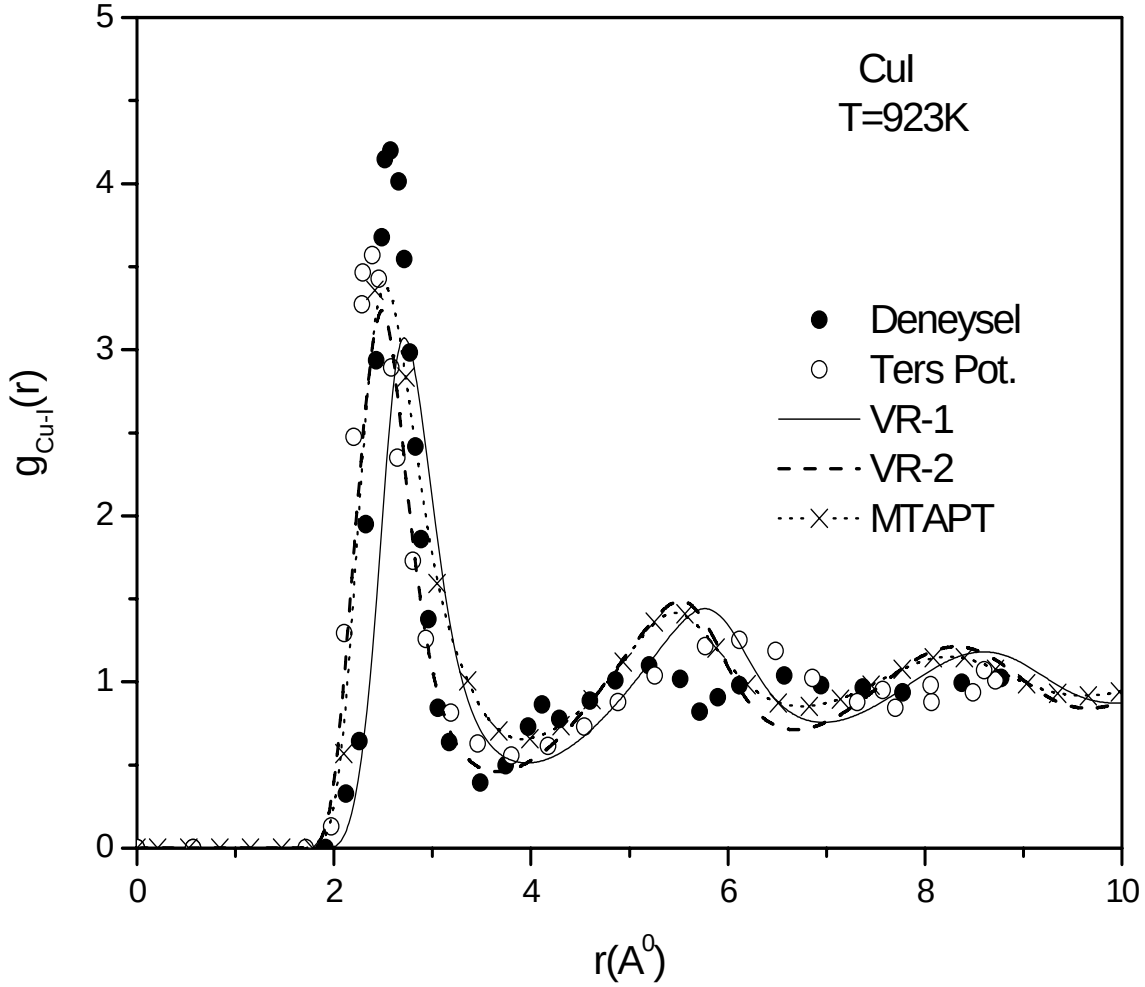
Şekil 4.15 CuBr tuzunun (a) Cu-Cu, (b) Cu-Br, (c) Br-Br statik yapı faktörleri, (d) CuBr tuzunun toplam yapı faktörü



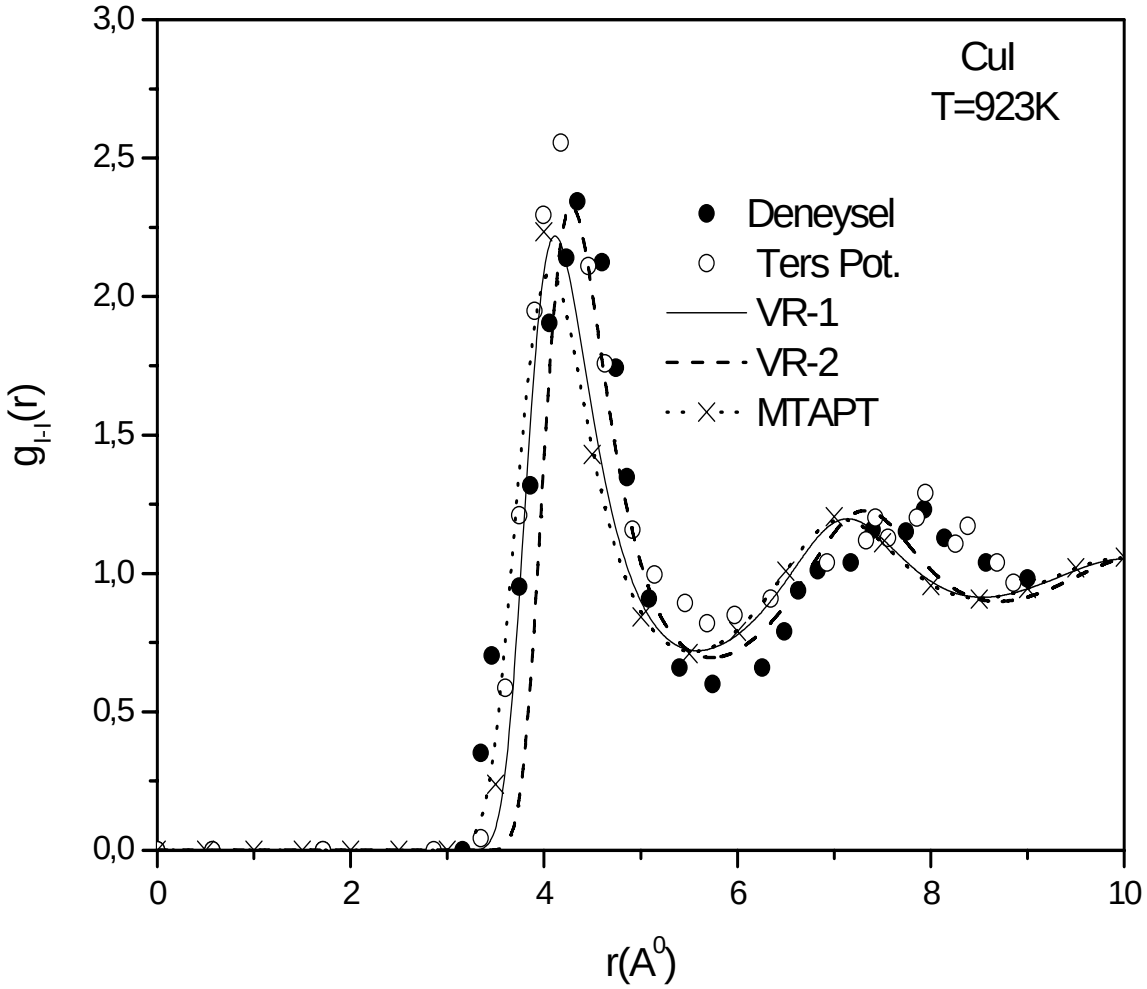
Şekil 4.16 CuBr için BT yapı faktörleri



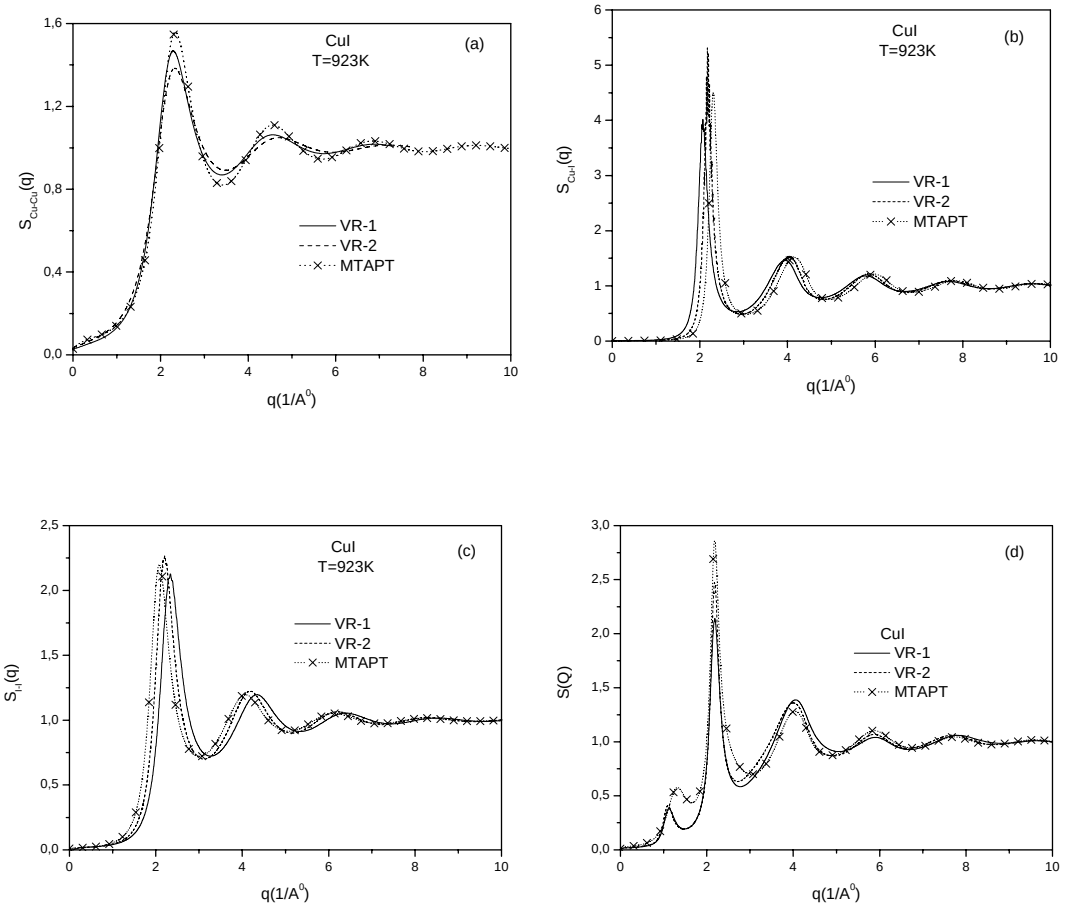
Şekil 4.17 CuI tuzunun Cu-Cu kısmi çiftler dağılım fonksiyonları [Mitev vd., 2002]



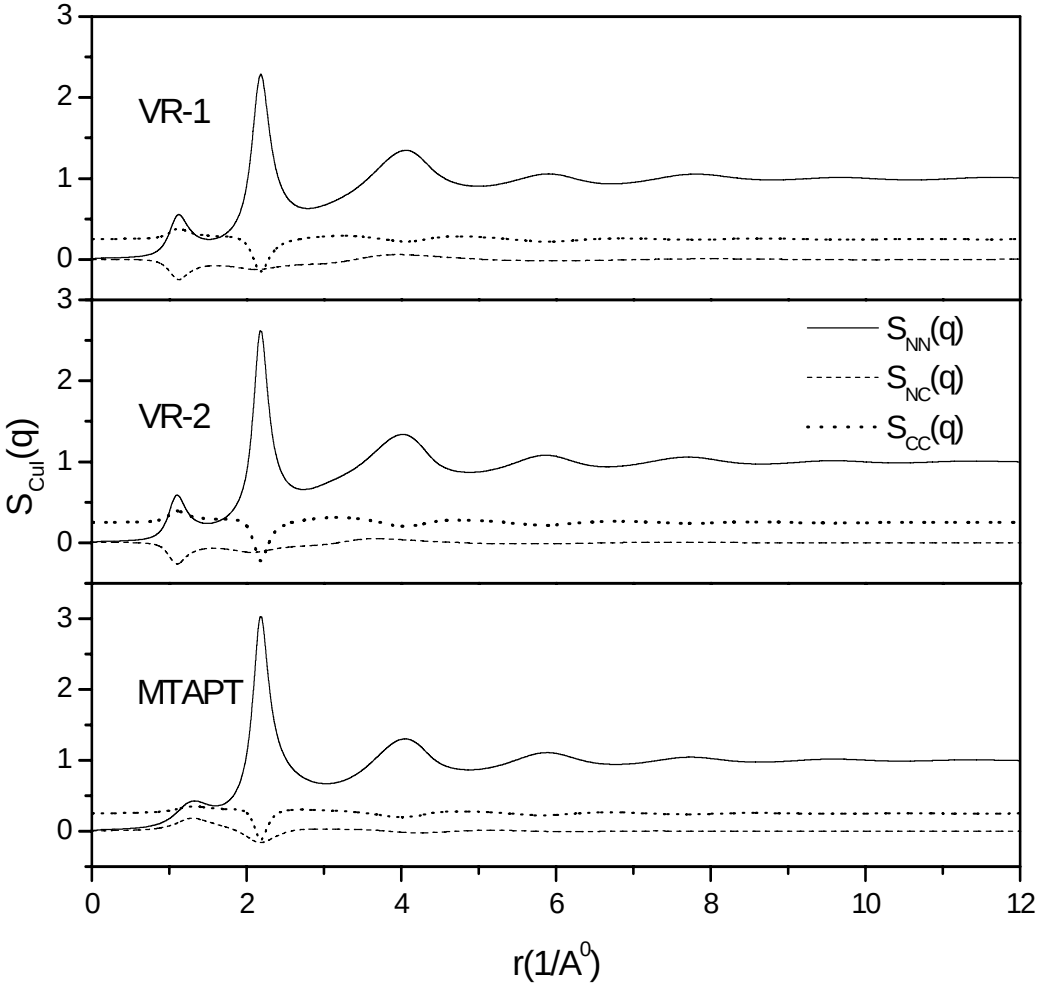
Şekil 4.18 CuI tuzunun Cu-I kısmi çiftler dağılım fonksiyonları [Mitev vd., 2002]



Şekil 4.19 CuI tuzunun I-I çiftler dağınım fonksiyonları [Mitev vd., 2002]



Şekil 4.20 CuI tuzunun (a) Cu-Cu, (b) Cu-I, (c) I-I statik yapı faktörleri, (d) CuI tuzunun toplam yapı faktörü



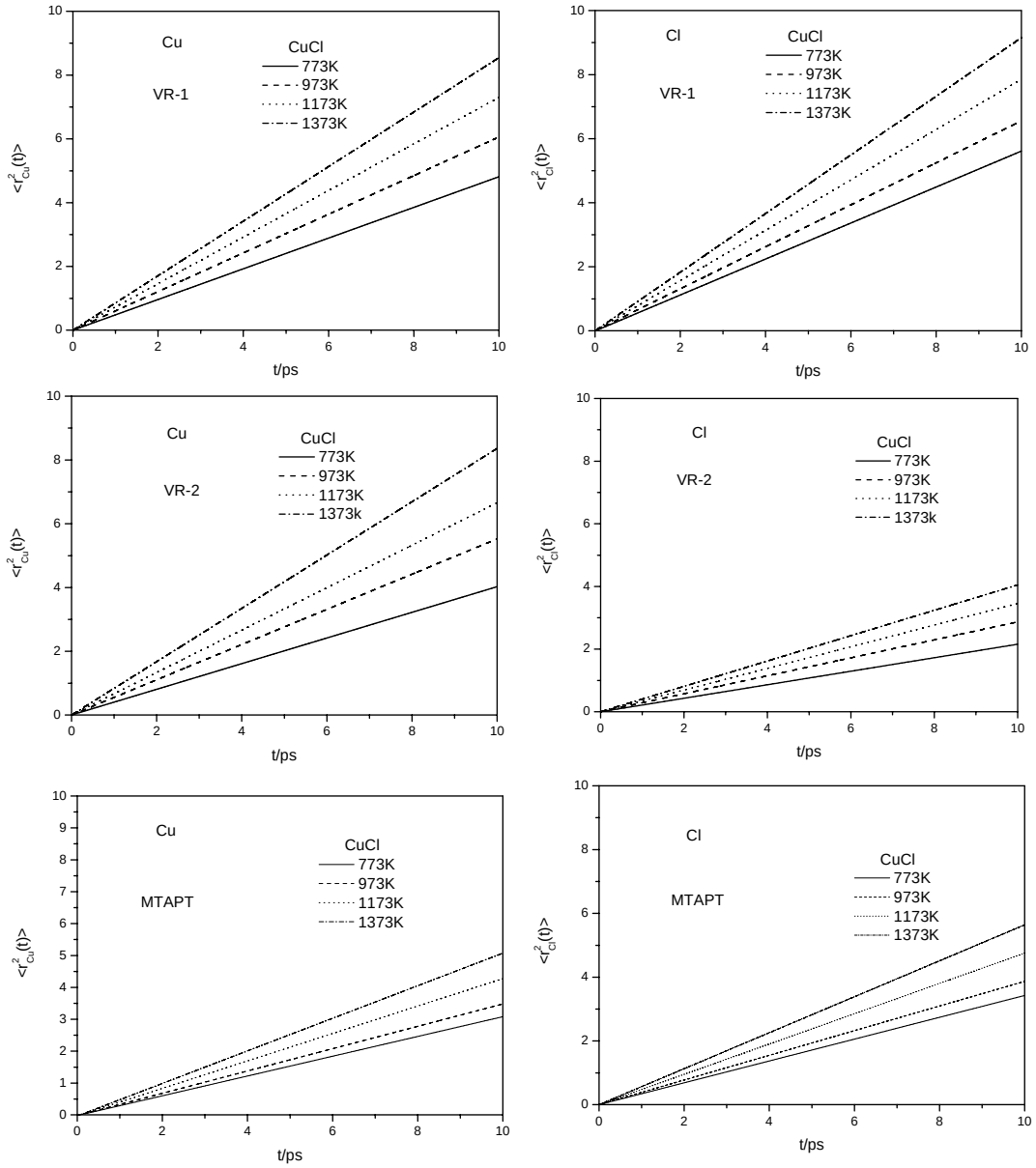
Şekil 4.21 CuI için BT yapı faktörleri

4.1.2 Atomik taşıma özellikleri

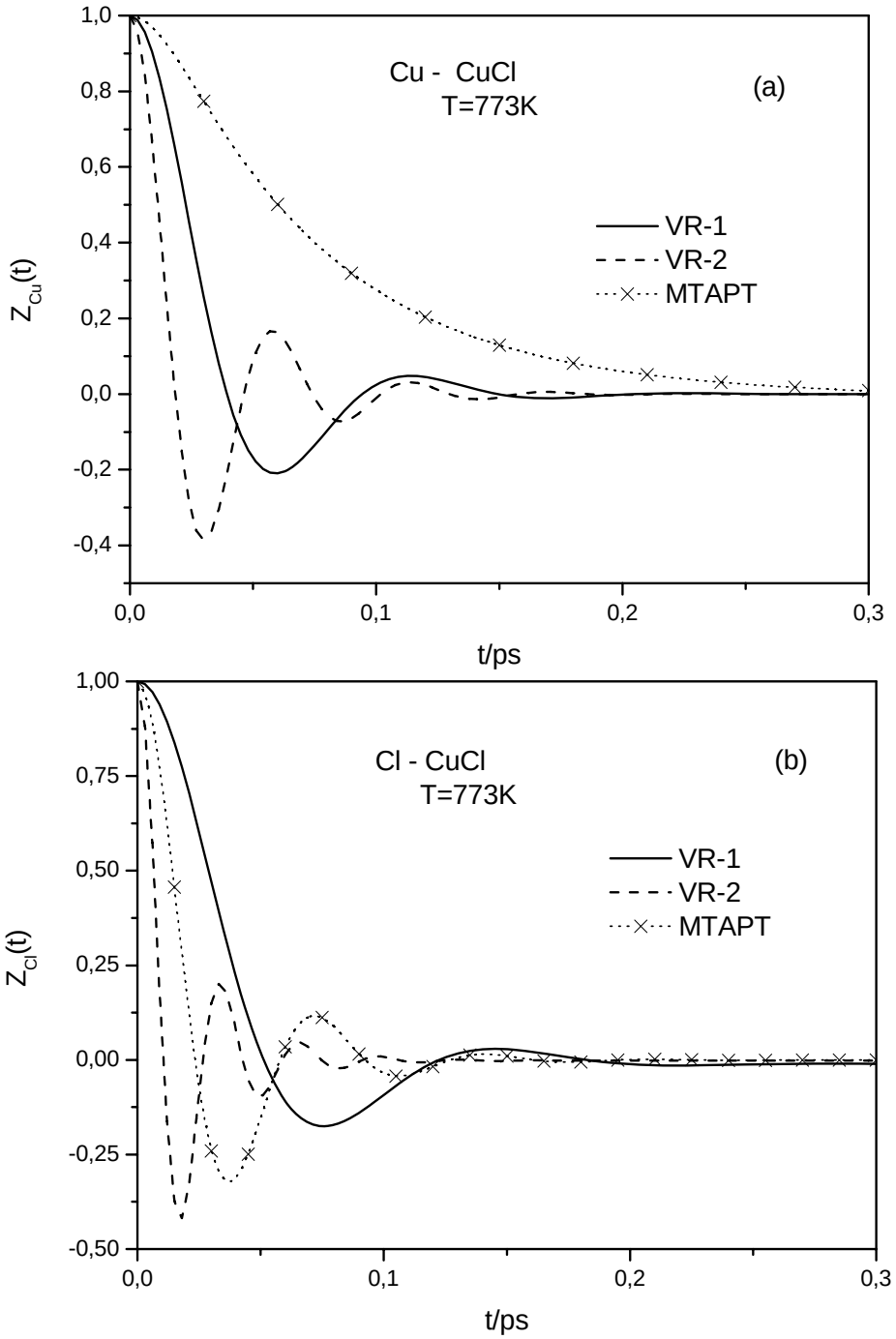
Tezde çalışılan sistemlerin atomik taşıma özellikleri dolayısı ile dinamik özelliklerin hesaplanması sırasında iyonlar arası çiftler potansiyeli ve kısmi statik yapısal fonksiyonlar giriş verisi olarak kullanılmıştır. Her bir iyon çifti için elde edilen katı iyon model potansiyelleri ve polarize edilmiş iyon model potansiyelleri, hız oto korelasyon fonksiyonunun hafıza fonksiyonu ile kullanılarak hesaplanan karışım içindeki iyonun difüzyonunu gösteren katsayılar (D) Tablo 4.5 'de listelenmiştir. Katı iyon model potansiyeli (VR-1, VR-2) kullanılarak hesaplanan iyonik difüzyon katsayılarına bakıldığında Cu iyonların karışım içerisindeki difüzyon katsayısı diğer bileşene göre daha büyüktür, CuI hariç PİM olan MTAPT potansiyel ile elde edilen verilerde RİM potansiyellerine göre zıt fakat kendi içinde uyumlu sonuçlar vermektedir. Cu'un karışım içindeki difüzyonu diğer bileşene göre daha küçük değerdedir. Polarize edilmiş iyon model potansiyeline bakıldığında (MTAPT) CuX (X=Cl, Br, I) sistemleri için farklı sıcaklıklarda elde edilen ortalama kare yer değiştirme fonksiyonları, normalize edilmiş hız oto korelasyon fonksiyonları Şekil 4.22-4.27 arasında gösterilmektedir. Bu şekillerde ters potansiyel ile gösterilen değerler deneysel yapı verilerinden yaklaşık ters dönüşüm formülü ile elde edilen ters potansiyel ve deneysel yapı faktörleri kullanılarak hesaplanan sonuçlardır.

Tablo 4.5 CuX (X=Cl, Br, I) tuzları içindeki Cu ve X (X=Cl, Br, I) iyonlarının difüzyon katsayıları

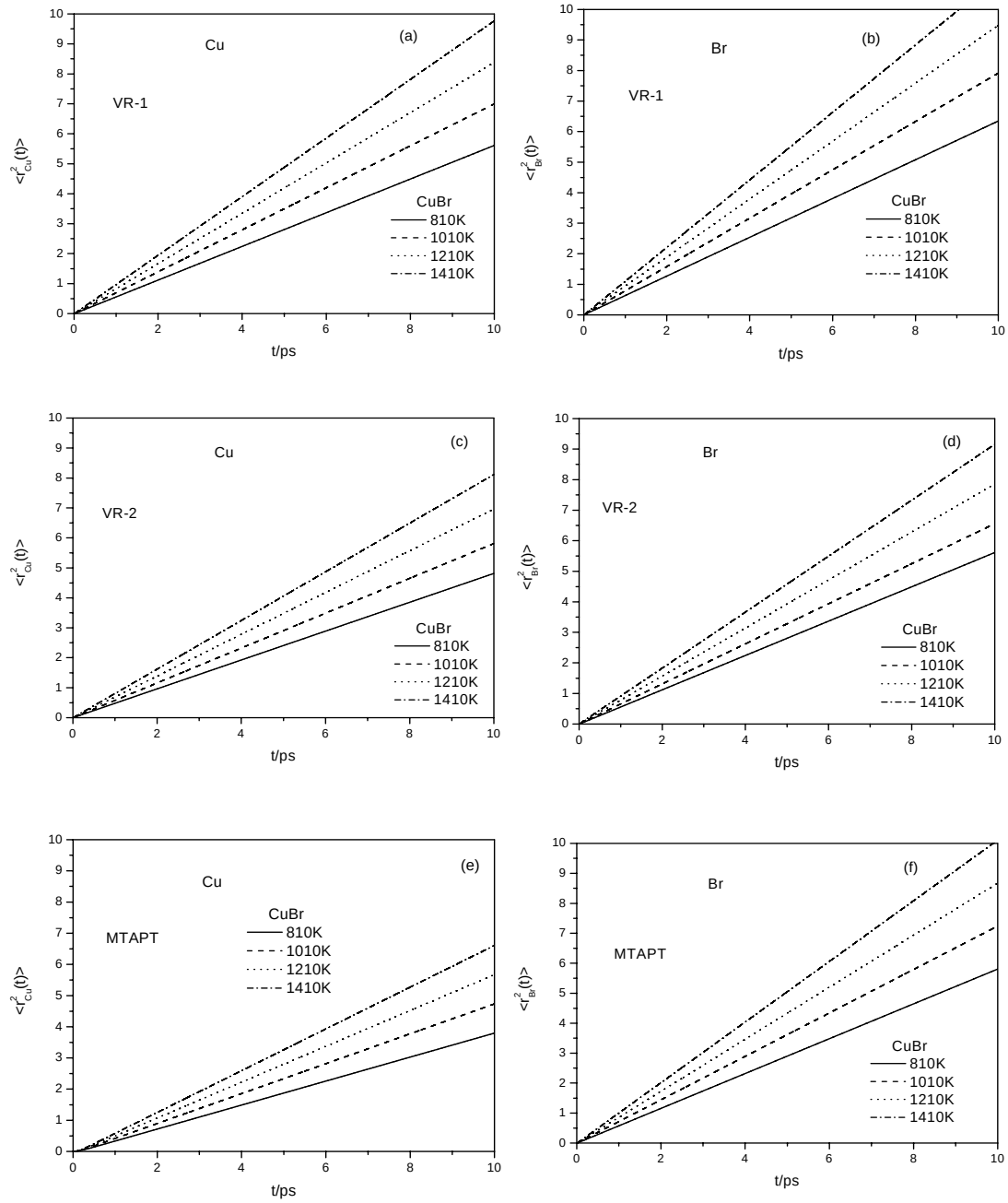
		D (A^2/ps)			
		VR-1	VR-2	MTAPT	Ters Pot.
Cu^+	773 ^{0}K CuCl	0.785	0.617	0.413	-
Cl^-		0.215	0.414	0.525	-
Cu^+	810 ^{0}K CuBr	0.902	0.812	0.551	0.712
Br^-		0.691	0.893	0.769	0.785
Cu^+	923 ^{0}K CuI	0.488	0.545	0.304	0.401
I^-		0.489	0.516	0.353	0.606



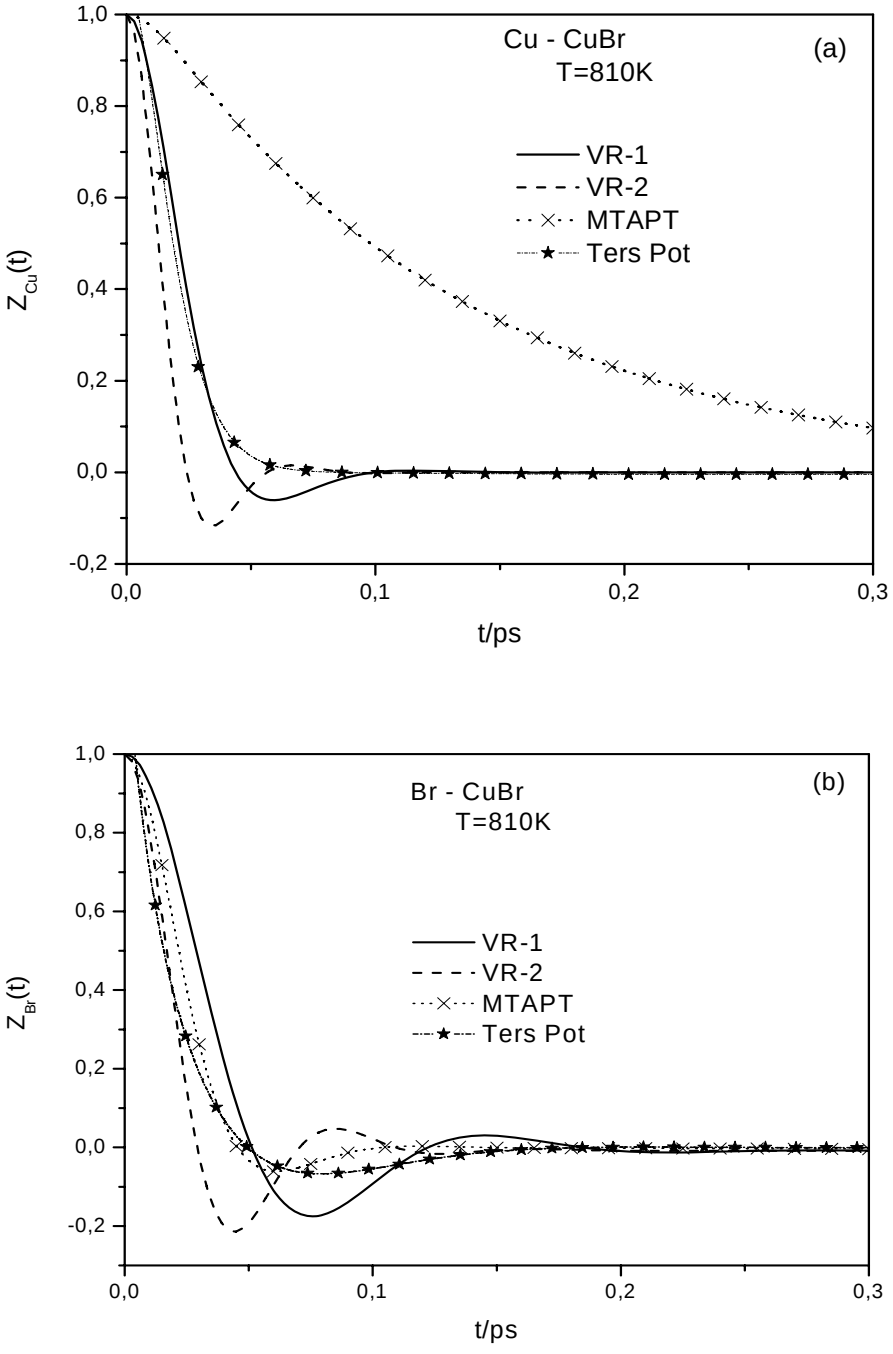
Şekil 4.22 CuCl tuzuna ait ortalama kare yerdeğiştirme fonksiyonu



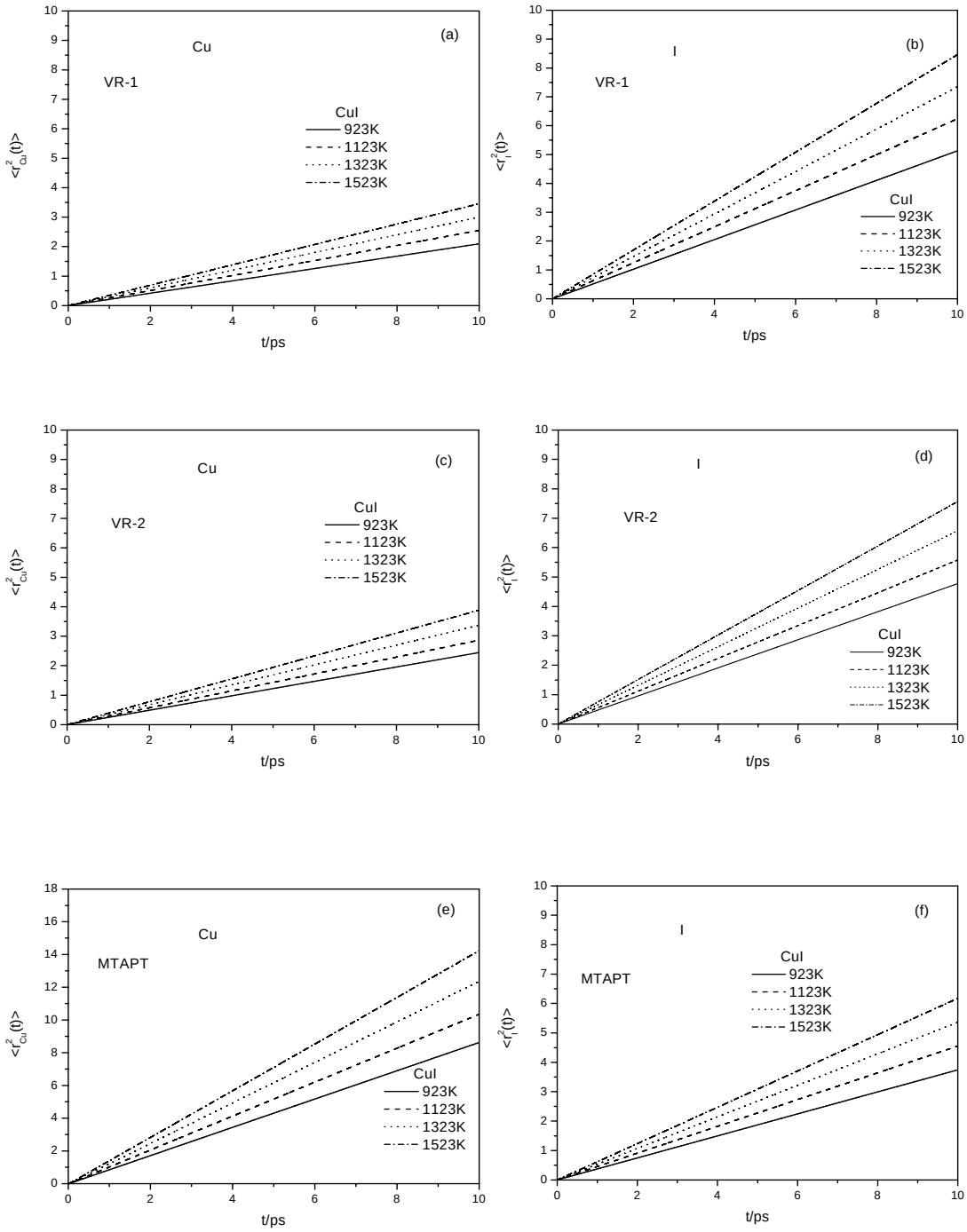
Şekil 4.23 Ergimiş CuCl tuz karışımında (a) Cu'ın CuCl (b) Cl'un CuCl içerisindeki hız otokorelasyon fonksiyonları



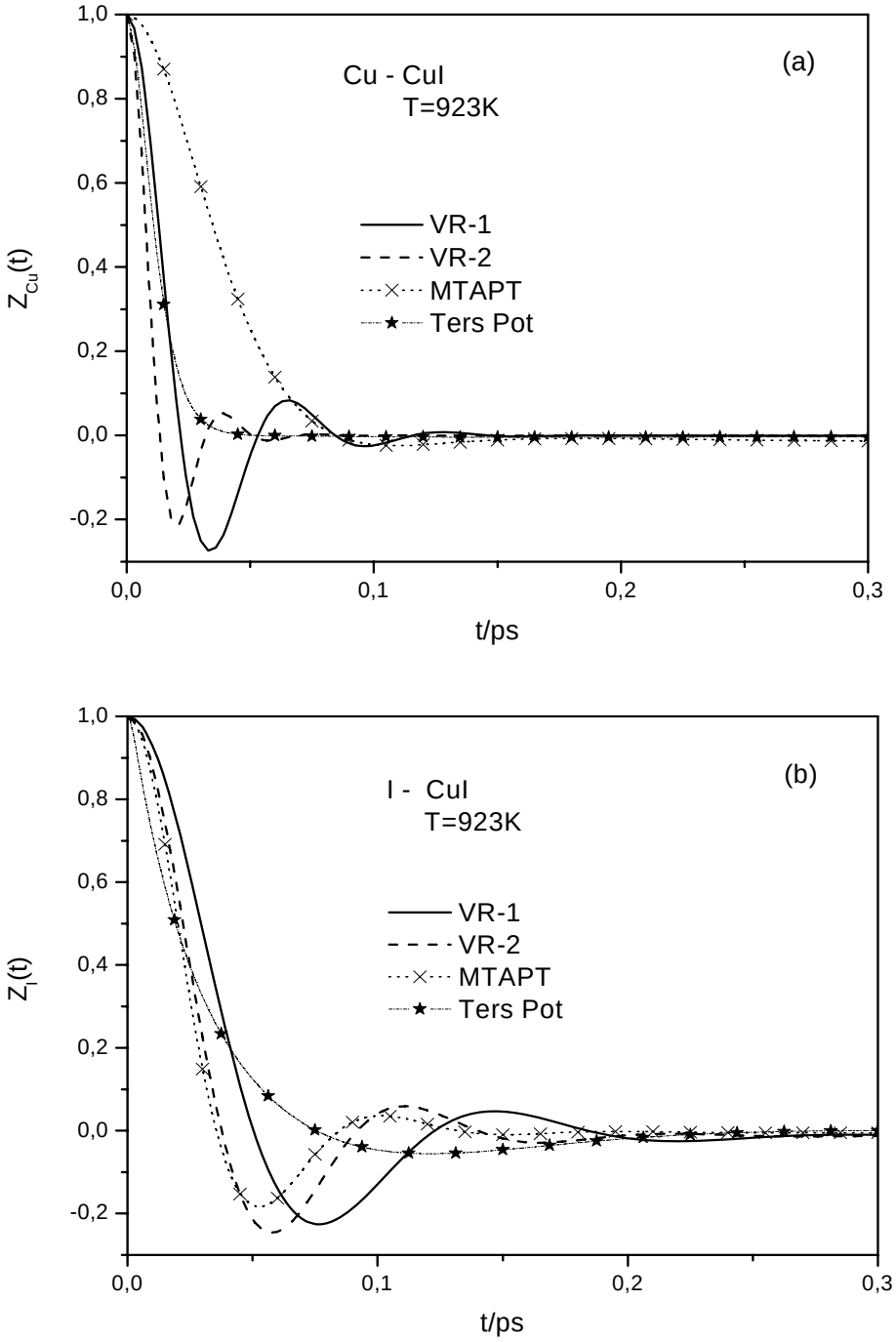
Şekil 4.24 Ergimiş CuBr tuz karışımında her bir bileşene ait ortalama kare yerdeğiştirme fonksiyonu



Şekil 4.25 Ergimiş CuBr tuz karışımında (a) Cu'ın CuBr (b) Br'un CuBr içerisindeki hız otokorelasyon fonksiyonları



Şekil 4.26 Ergimiş CuI tuz karışımında her bir bileşene ait ortalama kare yerdeğiştirme fonksiyonu



Şekil 4.27 Ergimiş CuI tuz karışımında (a) Cu'un CuI (b) I'un CuI içerisinde hız otokorelasyon fonksiyonu

4.2. CuO, CuS, BaBr Sistemleri

CuO, CuS, BaBr sistemleri için literatürde verilen Vashista – Rahman etkileşme potansiyelinin fonksiyonel bir formu olan VR-1 potansiyelini ve orijinal Vashista – Rahman potansiyelinde mevcut olan bazı terimleri ihmal etme yolu ile potansiyelin sadeleştirilmiş hali olan, yeniden düzenlenmiş VR-2 etkileşme potansiyellerini hesapladık. Hem VR-1 hem de VR-2 potansiyellerinde kullanılan, r nin kuvveti olan itici etkileşme parametresi *n*, *n*=7 olarak kullanılmıştır.

Ayrıca bu tezde yeniden düzenlenen TAPT potansiyelini (MTAPT) ilk kez CuO, CuS ve BaBr için parametrize edilmiş Dalgıç vd. ve Gürbüz vd. bu sistemlerin atomik taşıma özellikleri hesaplanmıştır .[Dalgıç vd.. 2006,Gürbüz vd., 2004]. Tüm sistemlerin MTAPT potansiyelini hesaplarken kullanılan kuvvet sabitini $f = 0.05e^2/A^2$ şeklinde aldık. BaBr'un MTAPT potansiyel parametreleri $BaBr_2$'nin moleküler denge yapısının atomlar arası kuvvet modeli ile elde edilmesinde kullanılan parametreler BaBr'un yapısal ve dinamik özelliklerinin MTAPT ile ilk kez elde edilişinde kullanılmıştır [Gürbüz vd., 2004]. CuO ve CuS için MTAPT potansiyel parametreleri iyonik kuvvet modeli ile denge yapısını veren parametreler olup Dalgıç vd. tarafından hazırlanan çalışmadan alınmıştır .[Dalgıç vd.. 2006].

Hesaplanan potansiyellerde kullanılan parametreler VR-1 için Tablo 4.6, VR-2 potansiyeli için Tablo 4.7, MTAPT potansiyeli için ise Tablo 4.8'da verilmektedir

Tablo 4.6 CuO, CuS ve BaBr için VR-1 potansiyel parametreleri

CuO[a]				
	H_{ij}	P_{ij}	C_{ij}	$\|Z_i\|=\|Z_j\|$
Cu – O	5.721	1.403	0.0	0.671
Cu – Cu	0.01896	0.0	0.0	0.671
O–O	35.614	2.147	5.45	0.671
CuS[a]				
	H_{ij}	P_{ij}	C_{ij}	$\|Z_i\|=\|Z_j\|$
Cu – S	16.712	1.136	0.0	0.8389
Cu – Cu	0.0296	0.0	0.0	0.8389
S – S	45.614	1.947	6.63	0.8389
BaBr[b]				
	H_{ij}	P_{ij}	C_{ij}	$\|Z_i\|=\|Z_j\|$
Ba – Br	8.292	1.273	0	0.8
Ba – Ba	0.0212	0	0	0.8
Br – Br	95.614	2.347	7.17	0.8

[a] [Dalgıç vd., 2006], [b] [Gürbüz vd., 2004]

Tablo 4.7. CuO, CuS ve Ba Br için VR-2 potansiyel parametreleri

	CuO[a]	CuS[a]	BaBr
H_{ij}	5.721	16.712	7.292
H_{ii}	0.01896	0.296	0.212
H_{jj}	35.614	45.614	95.614
$\|Z\|$	0.671	0.8389	0.8
α_j	4.88	1.48	1.62
C_j ($eA^{5/2}$)	5.45	6.63	7.17[b]

[a] [Dalgıç vd., 2006], [b] [Gürbüz vd., 2004]

Tablo 4.8 CuO, CuS ve BaBr için MTAPT potansiyel parametreleri

	$R_i\,(A^0)$	$\rho_i\,(A^0)$	$R_j\,(A^0)$	$\rho_j\,(A^0)$	$C_j\,(eA^{5/2})$	$\lvert Z_i\rvert = \lvert Z_j\rvert$
CuO[a]	1.0	0.0509	1.020	0.192	5.45	0.671
CuS[a]	1.0	0.0537	1.32	0.223	6.63	0.8389
BaBr[b]	1.6	0.0808	1.84	0.258	7.17	0.80

[a] [Dalgıç vd..2006],[b] [Gürbüz vd..2004]

VR-1, VR-2 ve MTAPT atomlar arası etkileşme potansiyellerin hesaplamaları her bir potansiyel için Cu-Cu, Cu-O ve O-O etkileşimlerini bir arada gösterecek şekilde, Şekil 4.28 ‘te , Cu-Cu, Cu-S, S-S Şekil 4.29’te ve Ba-Ba, Ba-Br, Br-Br Şekil 4.30’de sırası ile verilmektedir.

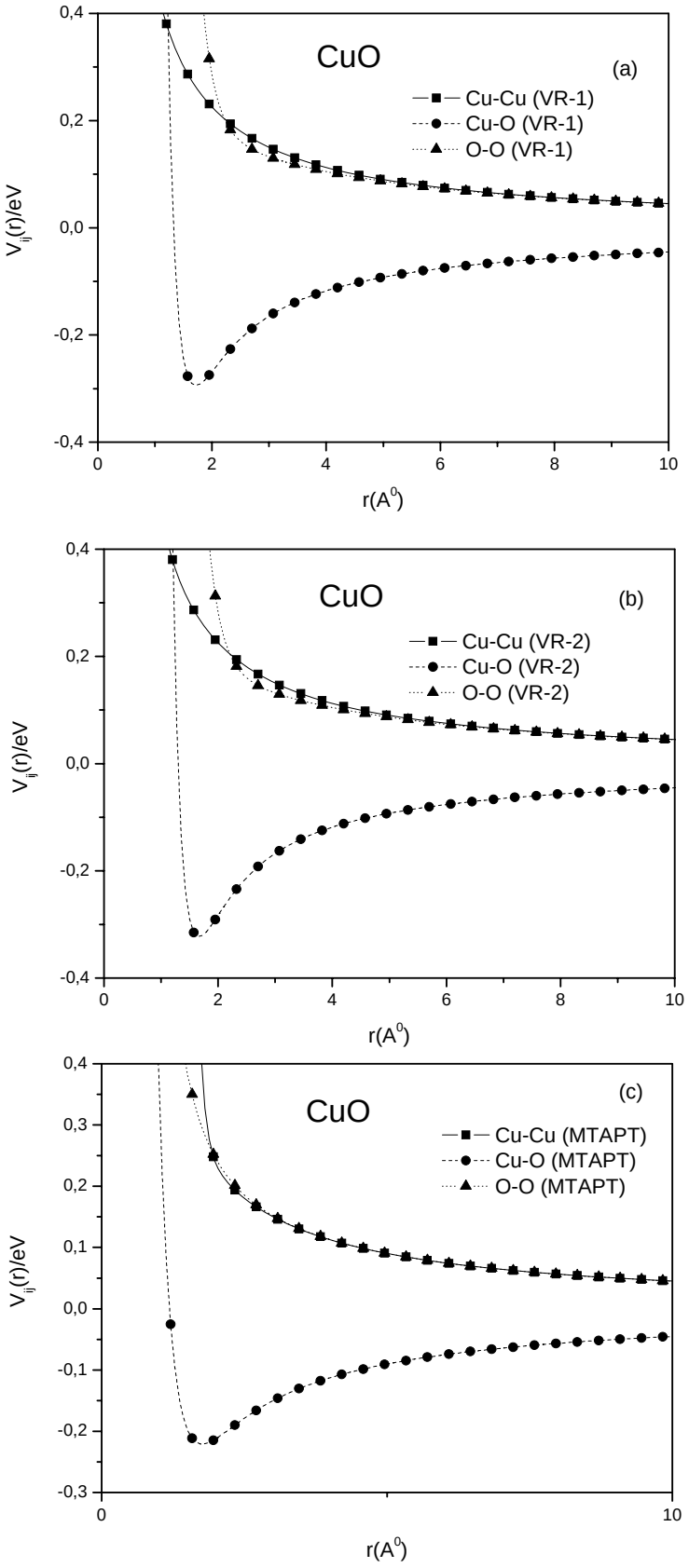
VR-1, VR-2 ve MTAPT potansiyelleri incelendiğinde; potansiyel formlarının ilk terimleri uzun menzilli Coulomb etkileşimler içermektedir. Tablo 4.6 – 4.8’dan görüldüğü gibi potansiyellerin hepsi için aynı efektif yükler kullanılmıştır. Şekil 4.28-4.30’da tüm sistemler için Metal-Metal iyon türleri arasındaki etkileşimleri gösteren $V_{ij}(r)$ model potansiyellerinin itici potansiyeller olduğu görülmektedir. Bu potansiyelin iticiliği, tüm model potansiyel formlarından da görüldüğü gibi, potansiyel formundaki ilk terim olan Coulomb etkileşimlerin, Metal iyonları için aynı tip efektif yüklere sahip olmasından dolayıdır.

Benzer şekilde O-O, S-S, ve Br-Br iyon türleri arasındaki etkileşmeleri gösteren $V_{ij}(r)$ potansiyellerinin, Metal-Metal iyon türleri arasında olduğu gibi, efektif yüklerin aynı tip olmasından itici potansiyel olduğu görülmektedir.

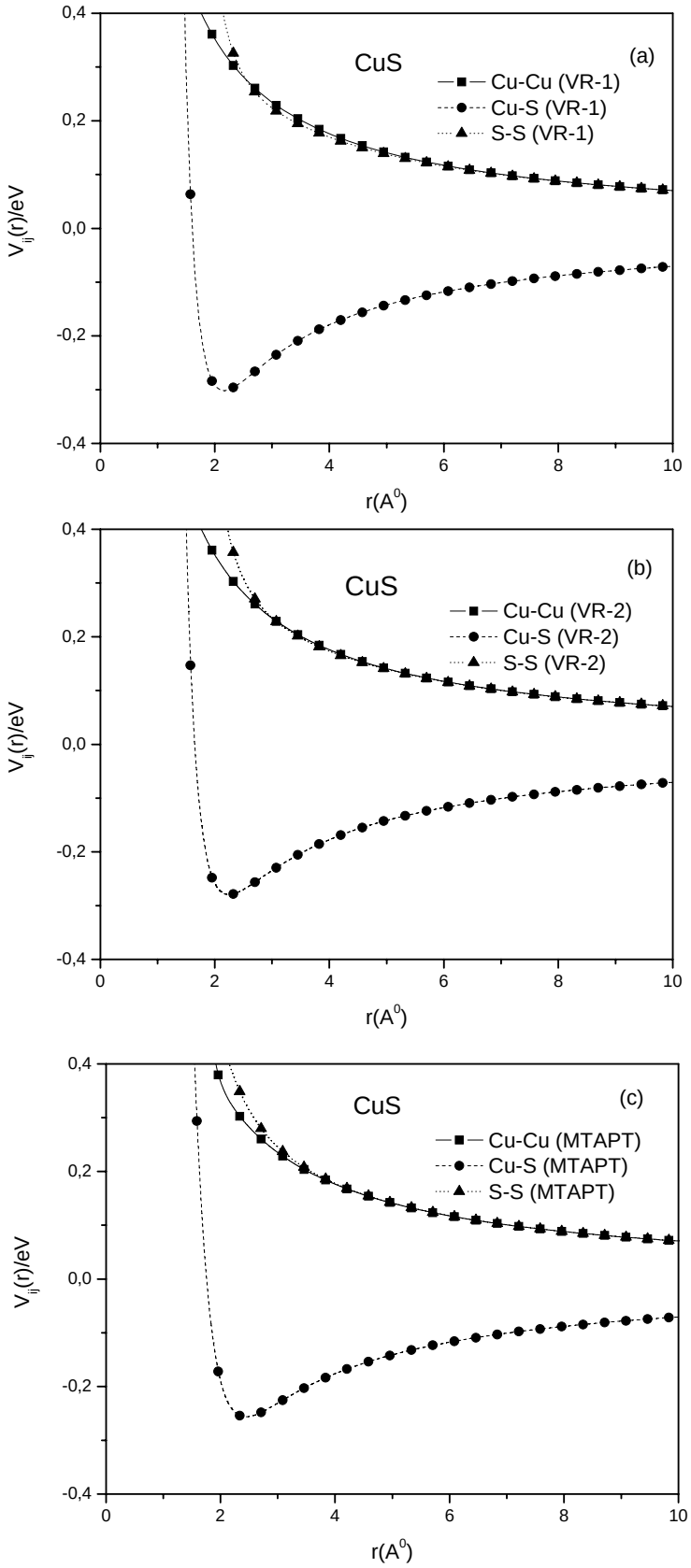
Şekil 4.28 – 4.30’da Cu-O, Cu-S ve Ba-Br iyon türleri arasındaki etkileşmeleri gösteren $V_{ij}(r)$ potansiyellerinin, hem itici hem de çekici potansiyeller olduğu görülmektedir. Bu potansiyellerin hem itici hem de çekici potansiyel olmasının nedeni ise tüm model potansiyel formlarındaki Coulomb etkileşimlerdeki efektif yüklerin Cu

ve Ba iyonları için pozitif değere, O, S ve Br iyonları için negatif değere sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

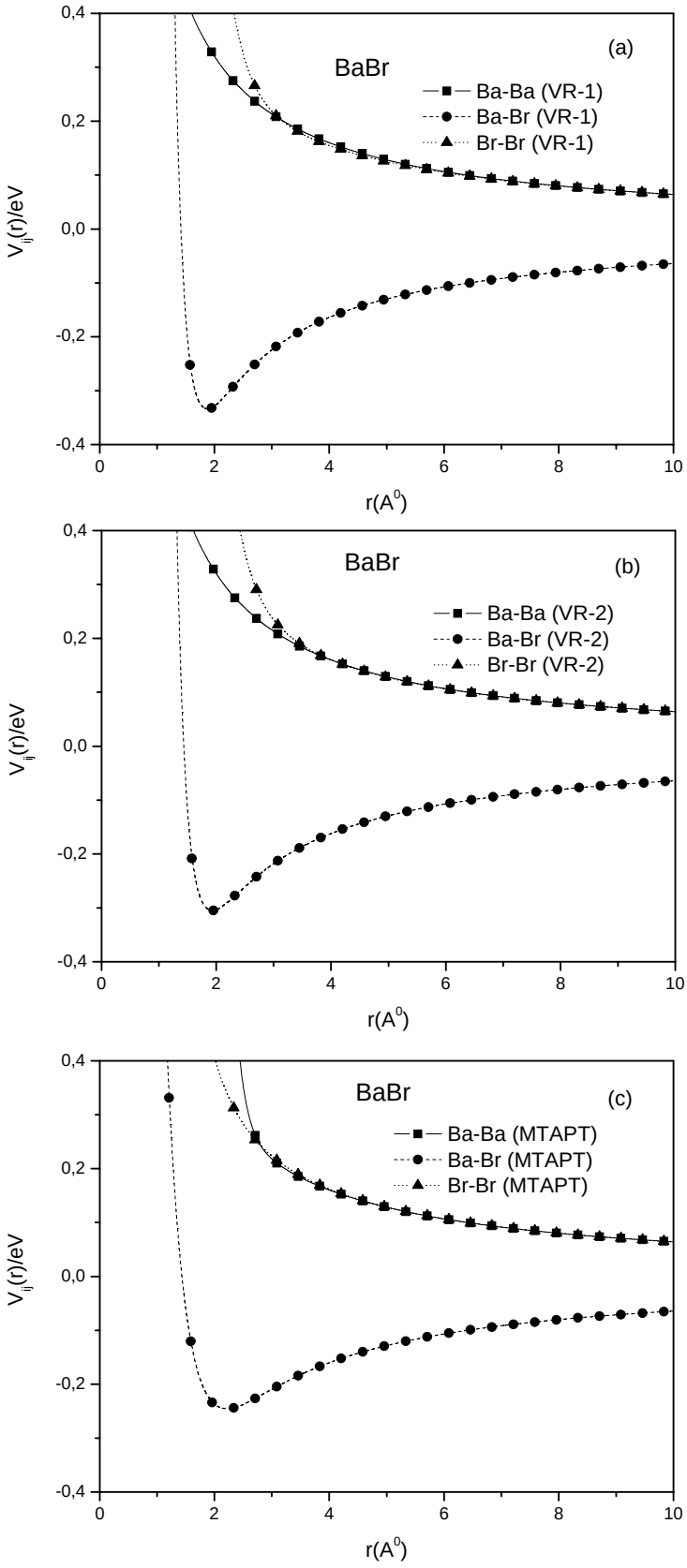
VR-1, VR-2 ve MTAPT potansiyelleri incelendiğinde ilk terimi oluşturan Coulomb etkileşimler, aynı tip iyonlar için itmeyi, farklı tip iyonlar için ise hem itmeyi hem de çekiciliği içermektedir. Bu sonuçlara dayanarak potansiyellerdeki Coulomb terimlerin, atomlar arası etkileşme potansiyellerinin hesaplamalarında diğer terimlere göre daha etkin olduğu söylenebilir.



Şekil 4.28 CuO için (a) VR-1, (b) VR-2 (c) MTAPT atomlar arası potansiyelleri



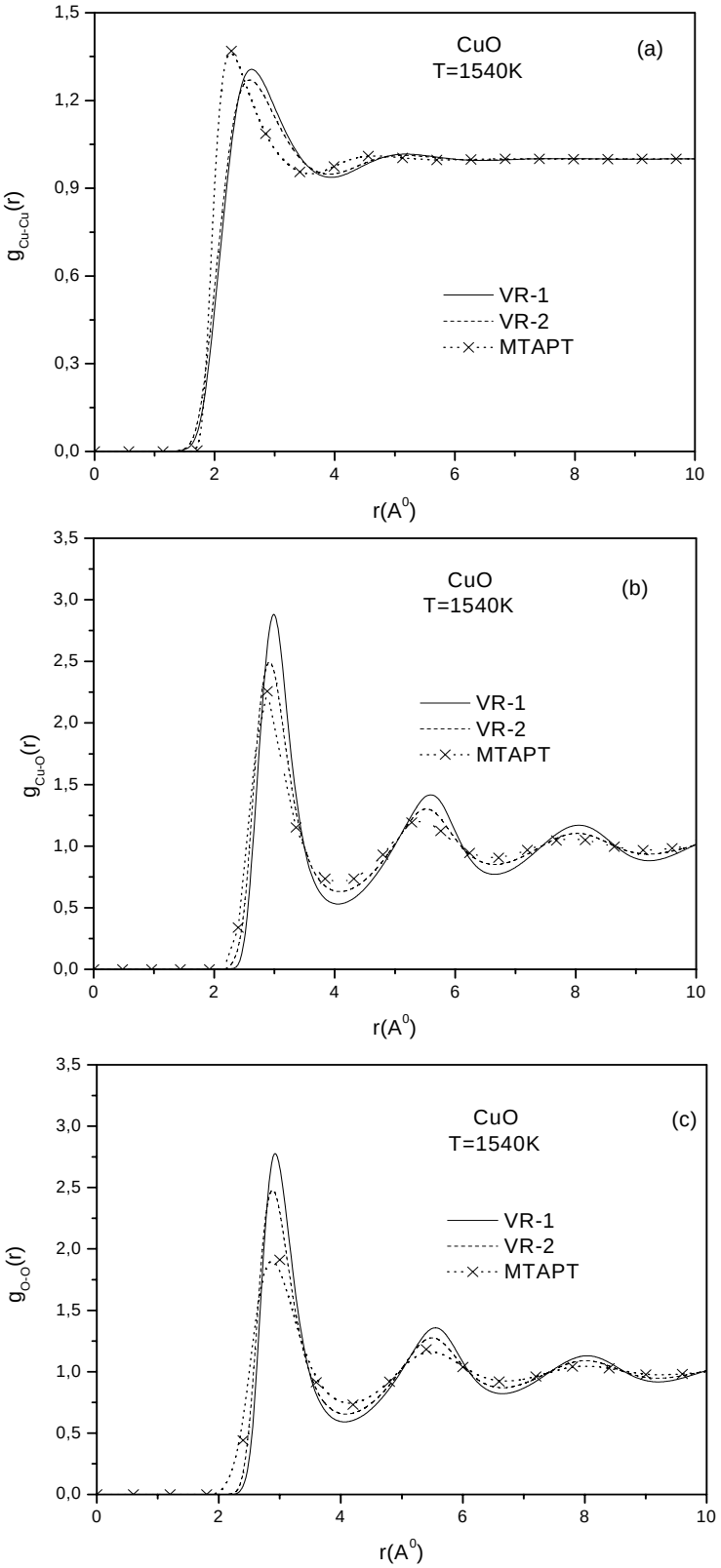
Şekil 4.29 CuS için (a) VR-1, (b) VR-2 (c) MTAPT atomlar arası potansiyelleri



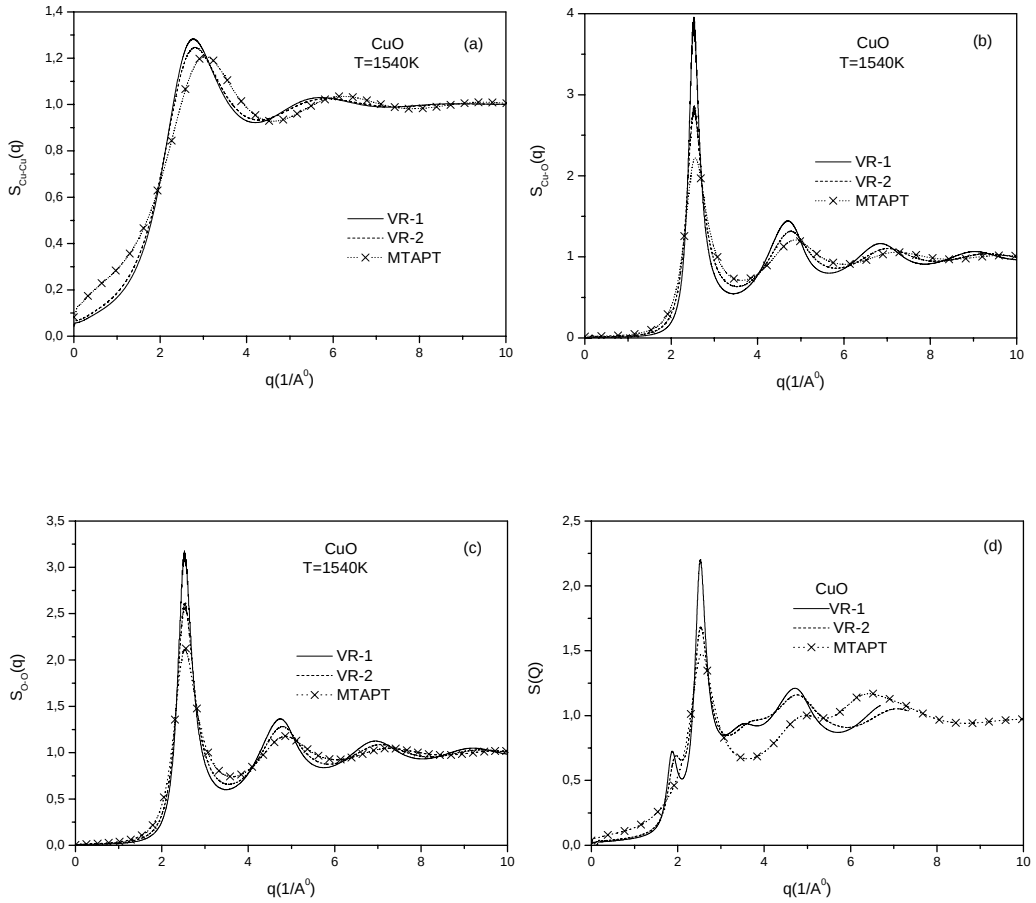
Şekil 4.30 BaBr için (a) VR-1, (b) VR-2 (c) MTAPT atomlar arası potansiyelleri

4.2.1 CuO, CuS, BaBr Radyal dağılım fonksiyonları ve statik yapı faktörleri

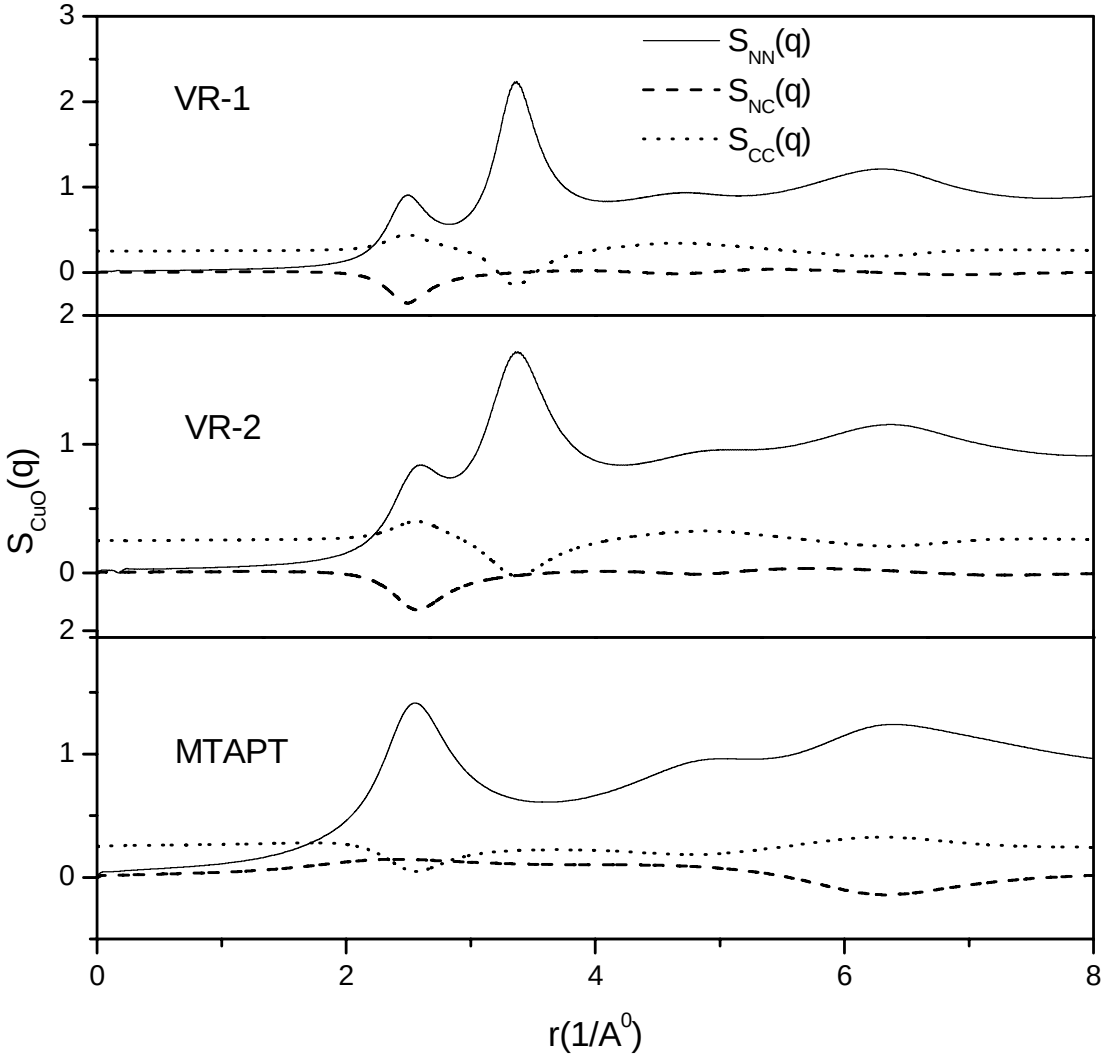
Elde edilen çiftler potansiyelleri ve ergime noktası civarında Alkali bakır halojenlerin termodinamik özellikleri kullanılarak radyal dağılım ve statik yapı faktörleri VMHNC integral metodu ve Ornstein-Zernike denklemi yardımı ile hesaplanmıştır. Tüm sistemler için Cu-Cu Cu-O O-O, Cu-S, S-S, Ba-Ba, Ba-Br, Br-Br radyal dağılım fonksiyonları, statik yapı faktörleri, toplam yapı faktörleri ve Bhatia-Thornton kısmi yapı faktörleri literatürde bulunan deneysel veriler ve diğer model potansiyellerden elde edilen veriler ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.31 - 4.39'de gösterilmiştir [Waseda vd.., 2000]. VMHNC metodu ile elde edilen radyal dağılım fonksiyonlarında, alkali bakır halojenürlerin elde edilen sonuçlara göre daha iyi olduğu görülmektedir. En düşük pik yüksekliğine alkali bakır halojenürlerinde olduğu gibi MTAPT etkileşme potansiyeli ile hesaplanan radyal dağılım fonksiyonları sahiptir. Tüm sistemlerin hesaplanan statik yapı faktörlerinde ise birinci piklerin değerleri arasında derinlik farkları Alkali bakır halojenlerinde olduğu gibi mevcudiyetini korumaktadır fakat aralarındaki derinlik farkı buradaki sistemler için daha küçüktür. Statik yapı faktörlerinde de O-O, S-S ve Br-Br iyonları arasındaki etkileşimlerin diğer etkileşimlere göre daha fazla uyum içindedir.



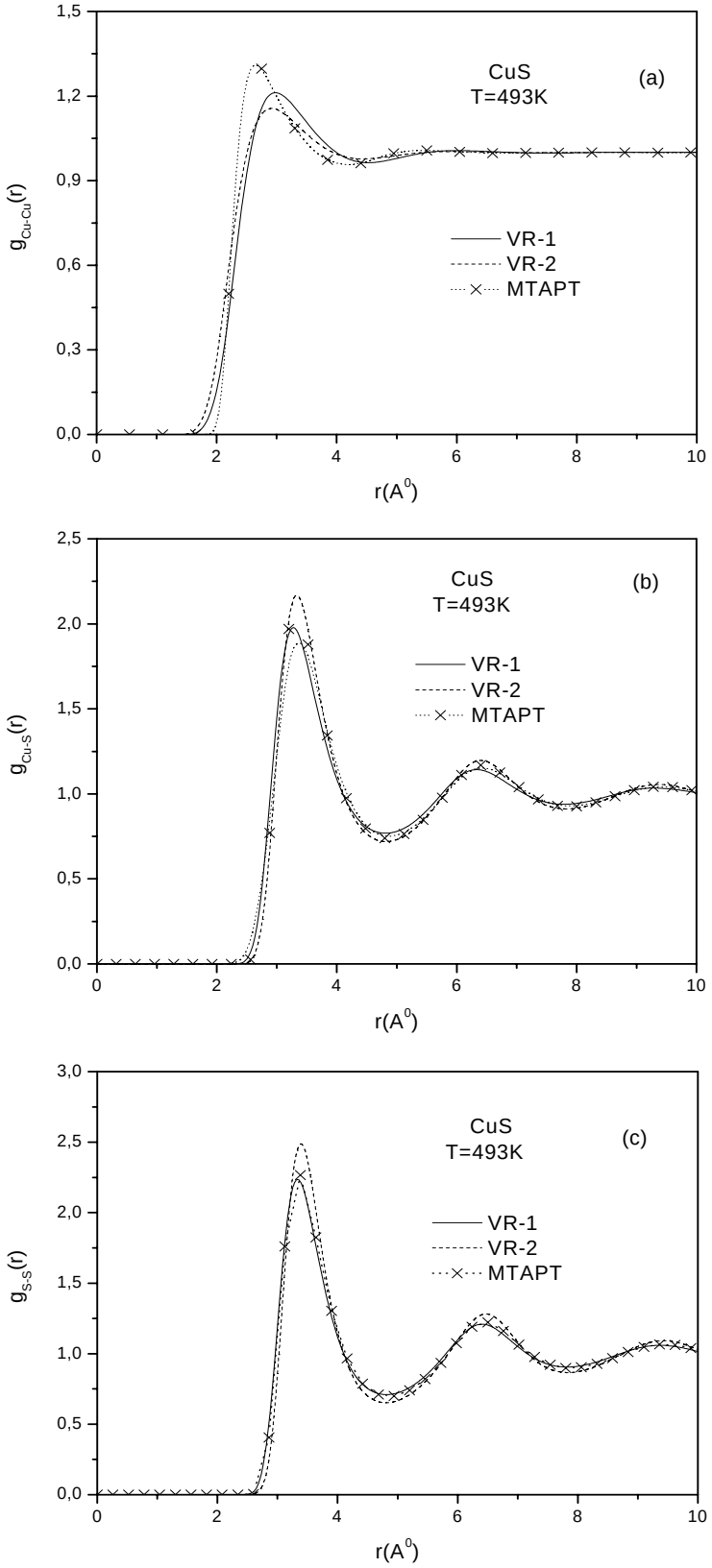
Şekil 4.31 CuO tuzunun (a) Cu-Cu, (b) Cu-O, (c) O-O kısmi çiftler dağılım fonksiyonları



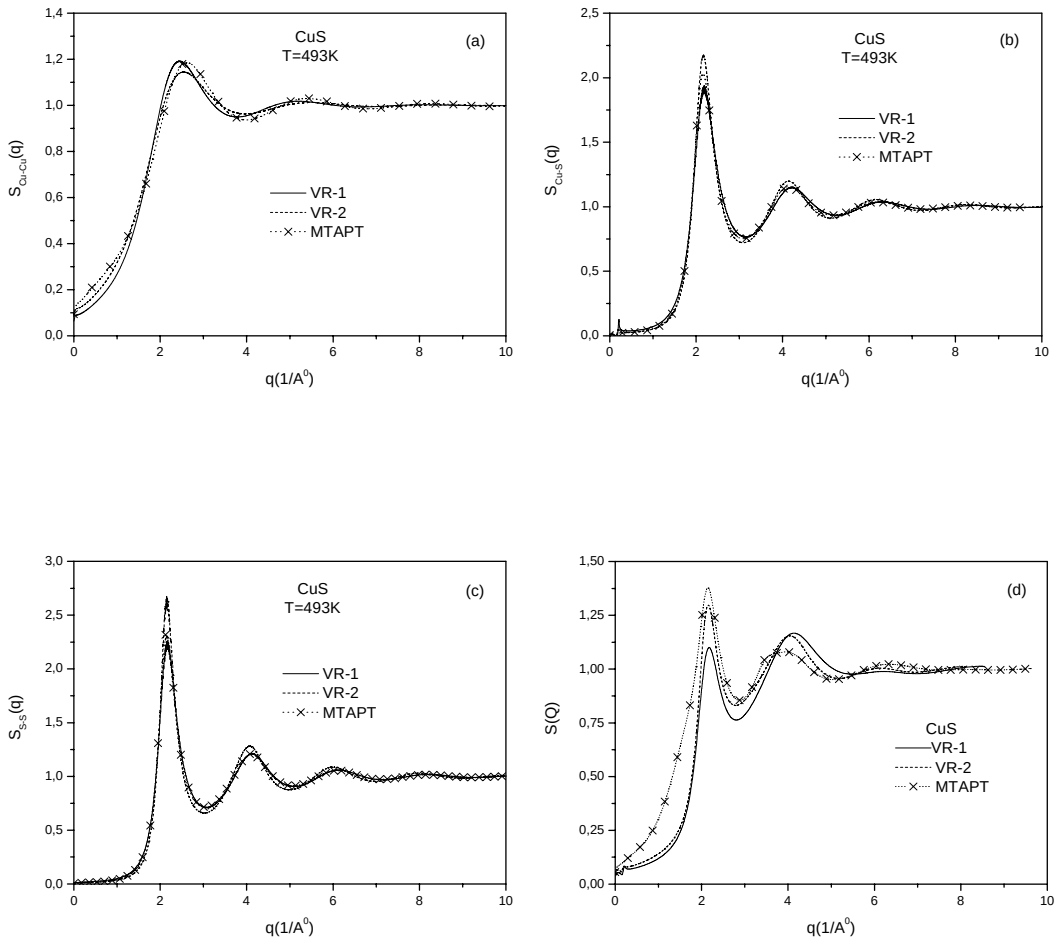
Şekil 4.32. CuO tuzunun (a) Cu-Cu, (b) Cu-O, (c) O-O statik yapı faktörleri, (d) CuO tuzunun toplam yapı faktörü



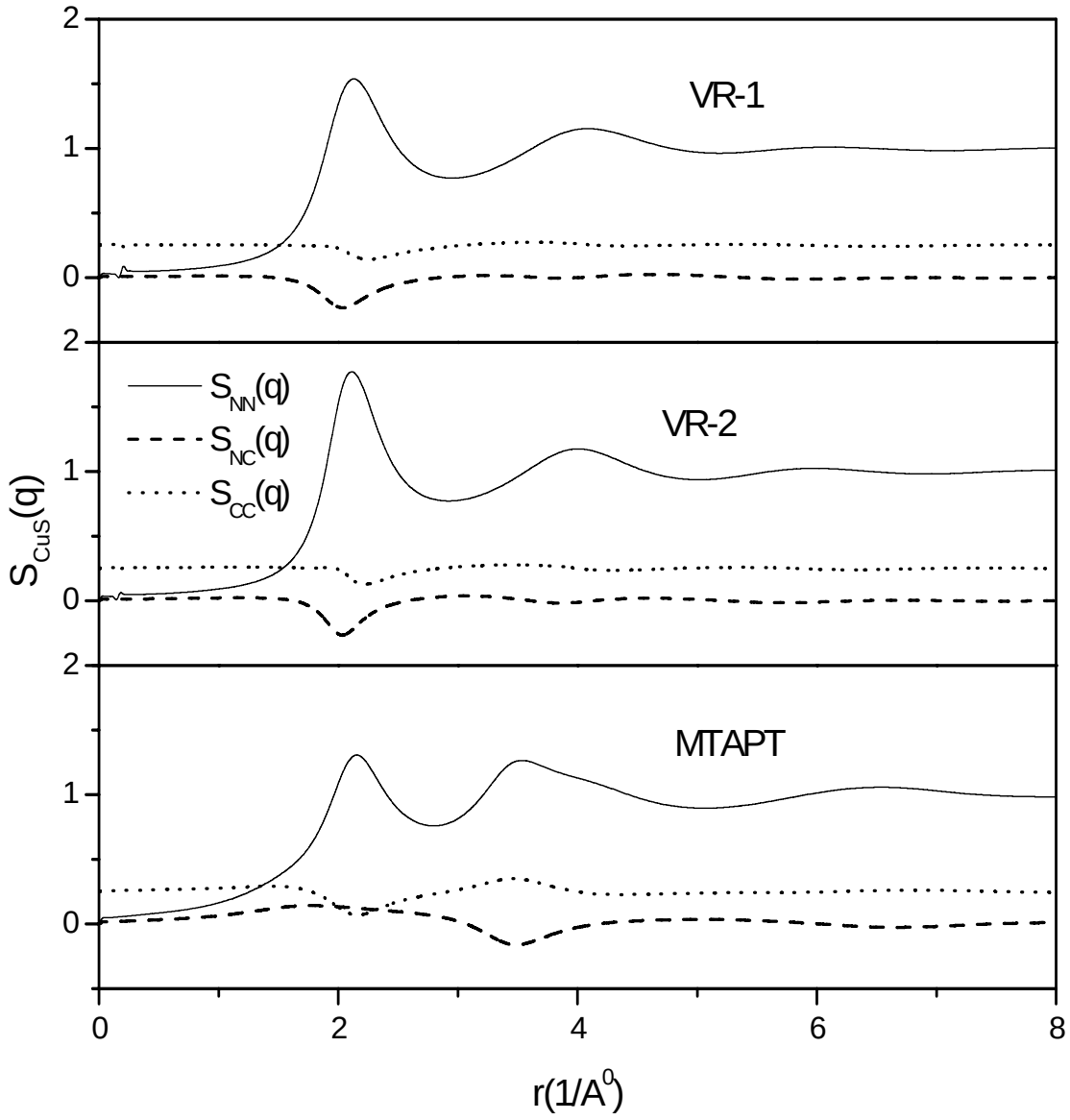
Şekil 4.33 CuO için BT yapı faktörleri



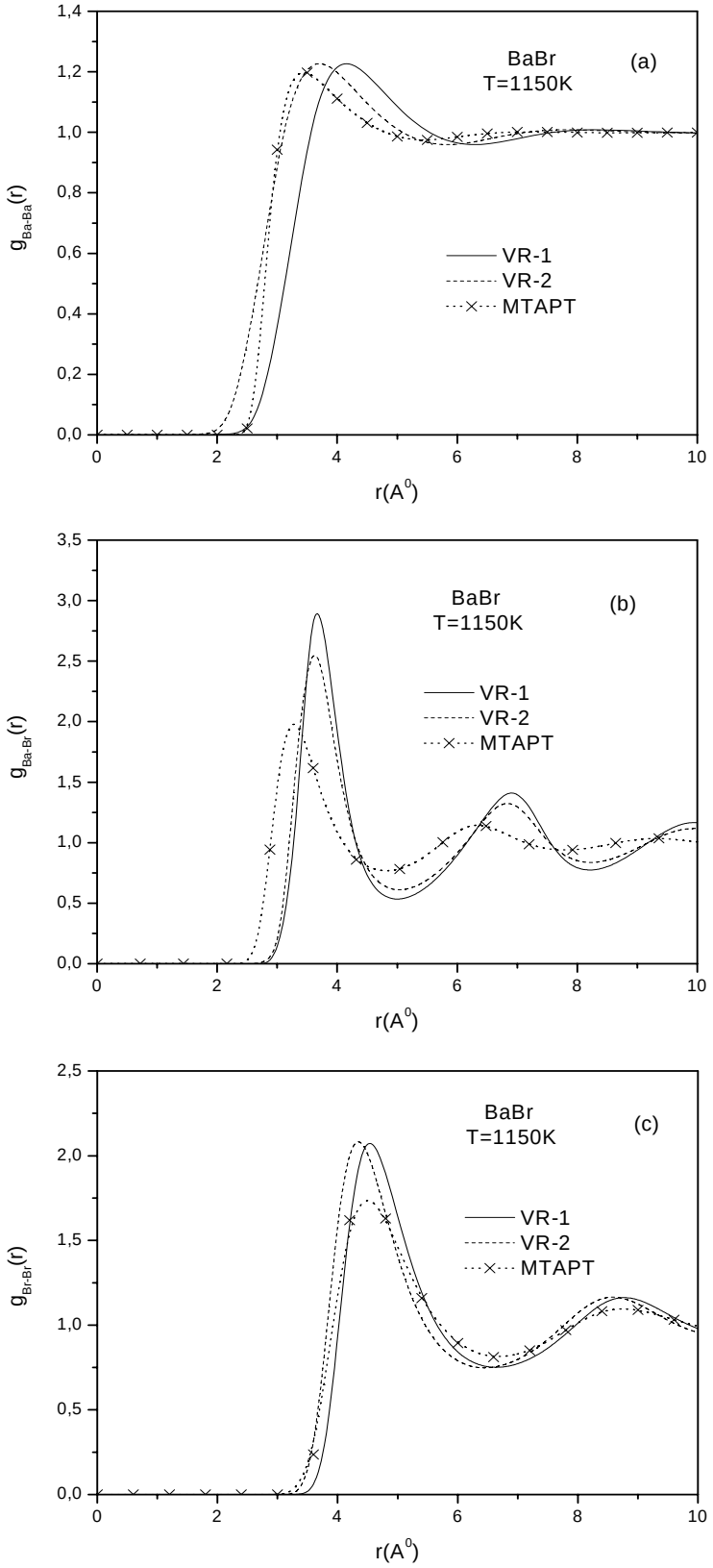
Şekil 4.34 CuS tuzunun (a) Cu-Cu, (b) Cu-S, (c) S-S kısmi çiftler dağılım fonksiyonları



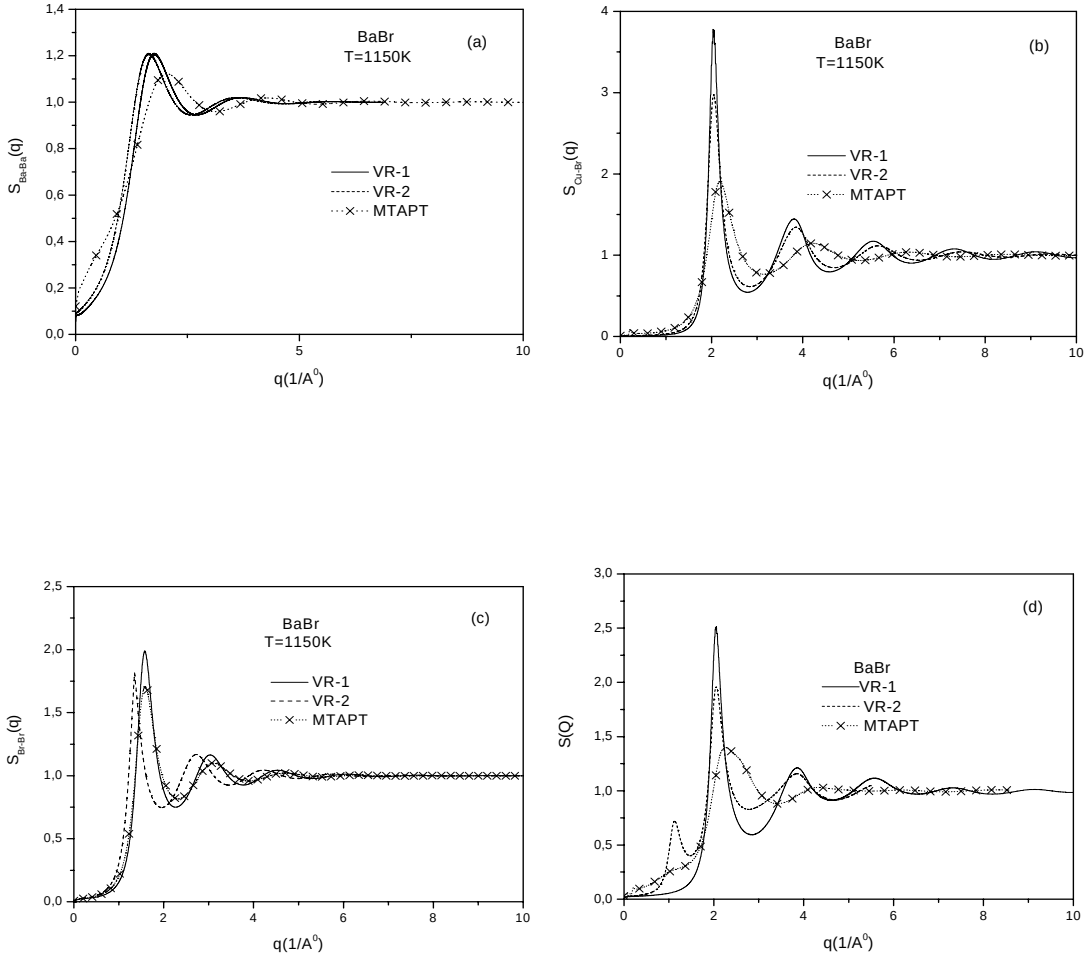
Şekil 4.35 CuS tuzunun (a) Cu-Cu, (b) Cu-S, (c) S-S statik yapı faktörleri, (d) CuS tuzunun toplam yapı faktörü



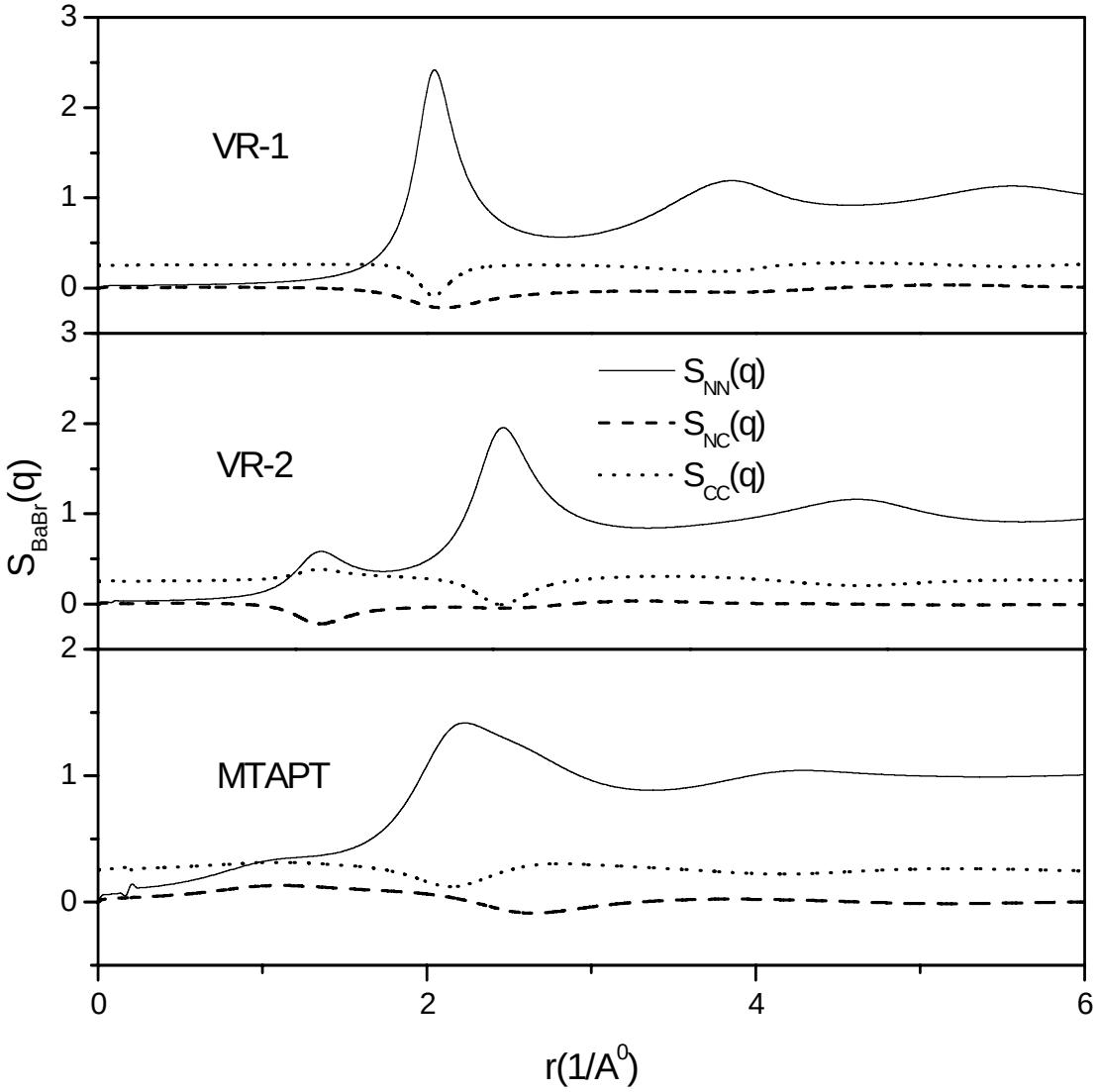
Şekil 4.36 CuS için BT yapı faktörleri



Şekil 4.37 BaBr tuzunun (a) Ba-Ba, (b) Ba-Br, (c) Br-Br kısmi çiftler dağılım fonksiyonları



Şekil 4.38. BaBr tuzunun (a) Ba-Ba, (b) Ba-Br, (c) Br-Br statik yapı faktörleri, (d) BaBr tuzunun toplam yapı faktörü



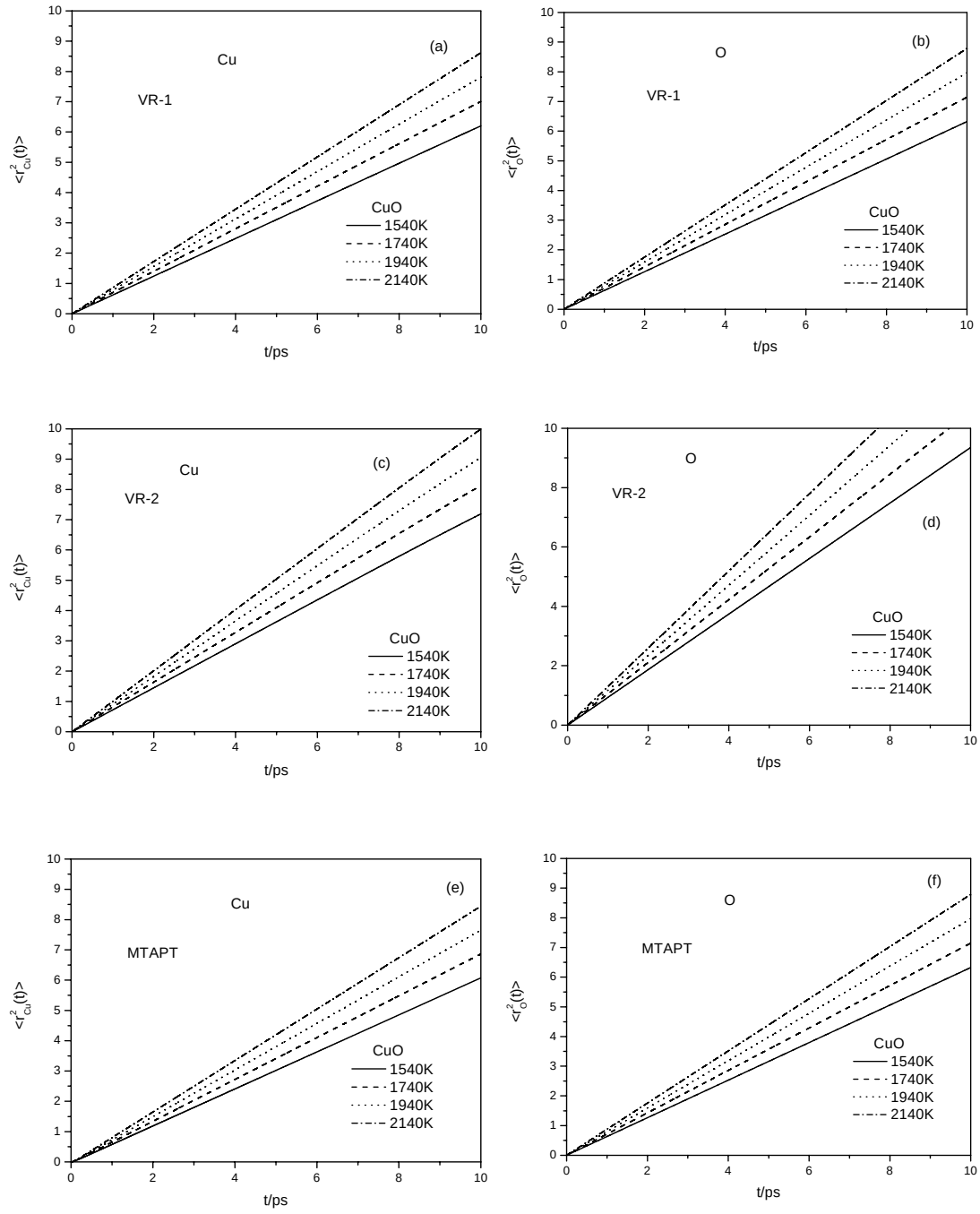
Şekil 4.39 BaBr için BT statik yapı faktörleri

4.2.2 Atomik taşıma özellikleri

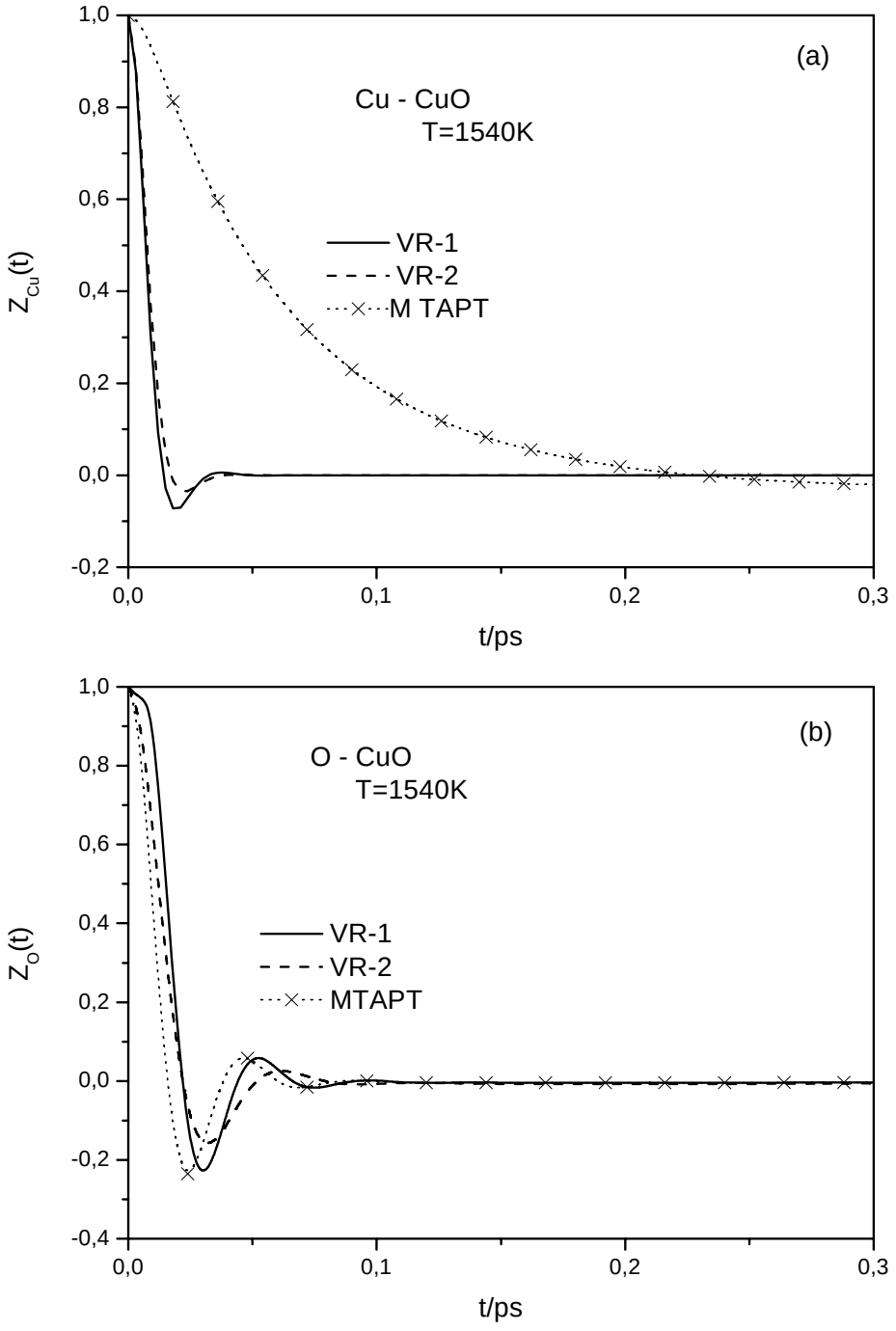
CuO, CuS, BaBr ergimiş sistemlerinin atomik taşıma özelliklerinin hesaplanması sırasında iyonlar arası çiftler potansiyeli ve kısmi statik yapısal fonksiyonlar giriş datası olarak kullanılarak her bir iyonun karışımdaki taşıma özellikleri hesaplanmıştır. CuO, CuS ve BaBr sistemleri için farklı sıcaklıklarda elde edilen ortalama kare yerdeğiştirme fonksiyonları, hız oto korelasyon fonksiyonları Şekil 4.40-4.45 arasında gösterilmektedir. Her bir iyonun karışımdaki iyonik difüzyonları, Tablo 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.9 CuO, CuS, BaBr tuzları içindeki Cu O, S, Ba ve Br iyonlarının difüzyon katsayıları

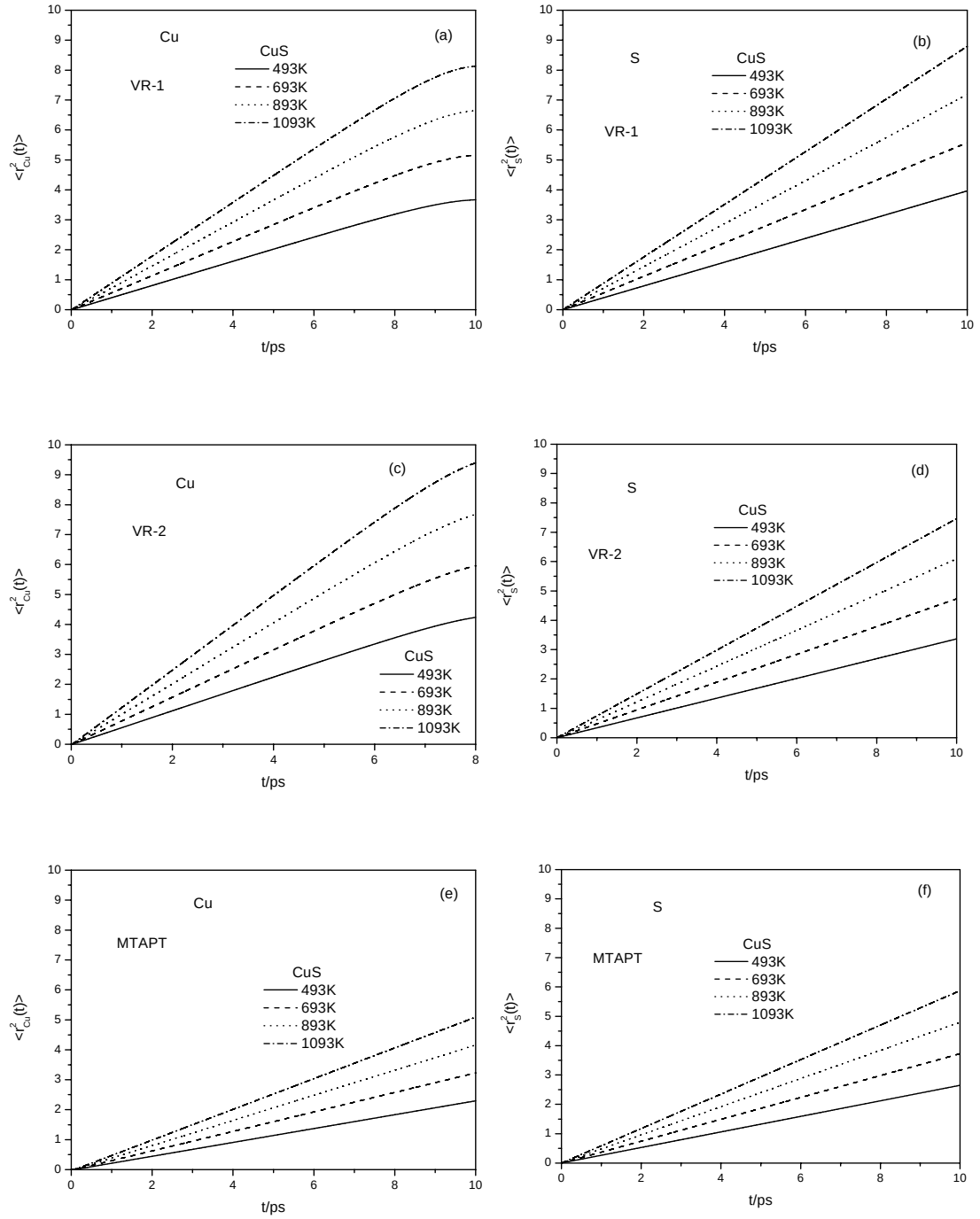
		D (A^2/ps)		
		VR-1	VR-2	MTAPT
Cu^+	1540 ^{0}K CuO	0.971	1.12	0.811
O^-		0.616	1.17	0.952
Cu^+	493 ^{0}K CuS	0.616	0.845	0.700
S^-		0.465	0.387	0.375
Ba^+	1150 ^{0}K BaBr	1.040	1.390	1.130
Br^-		1.100	1.090	2.160



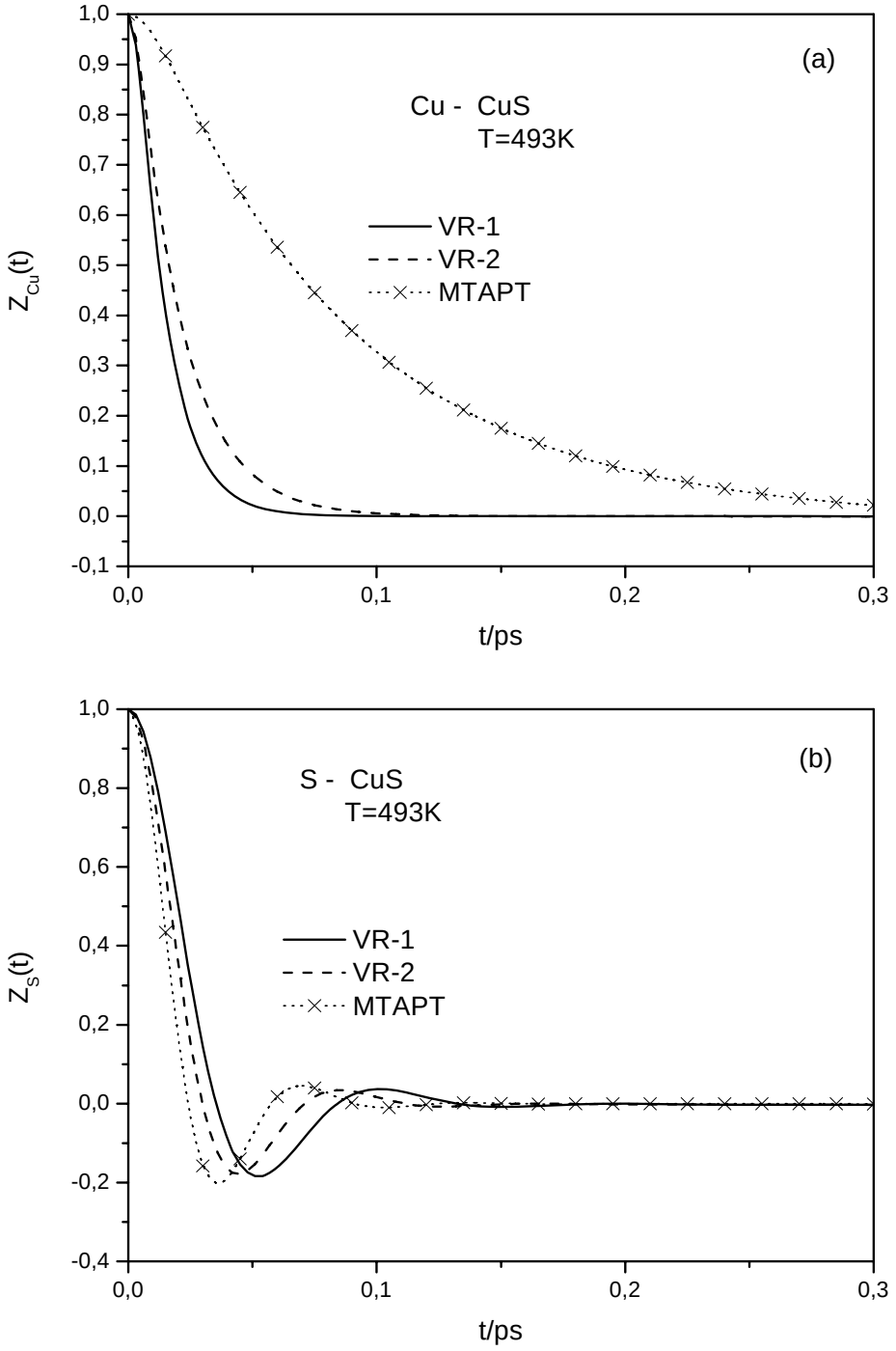
Şekil 4.40 Ergimiş CuO tuz karışımında her bir bileşene ait ortalama yer değiştirme fonksiyonu



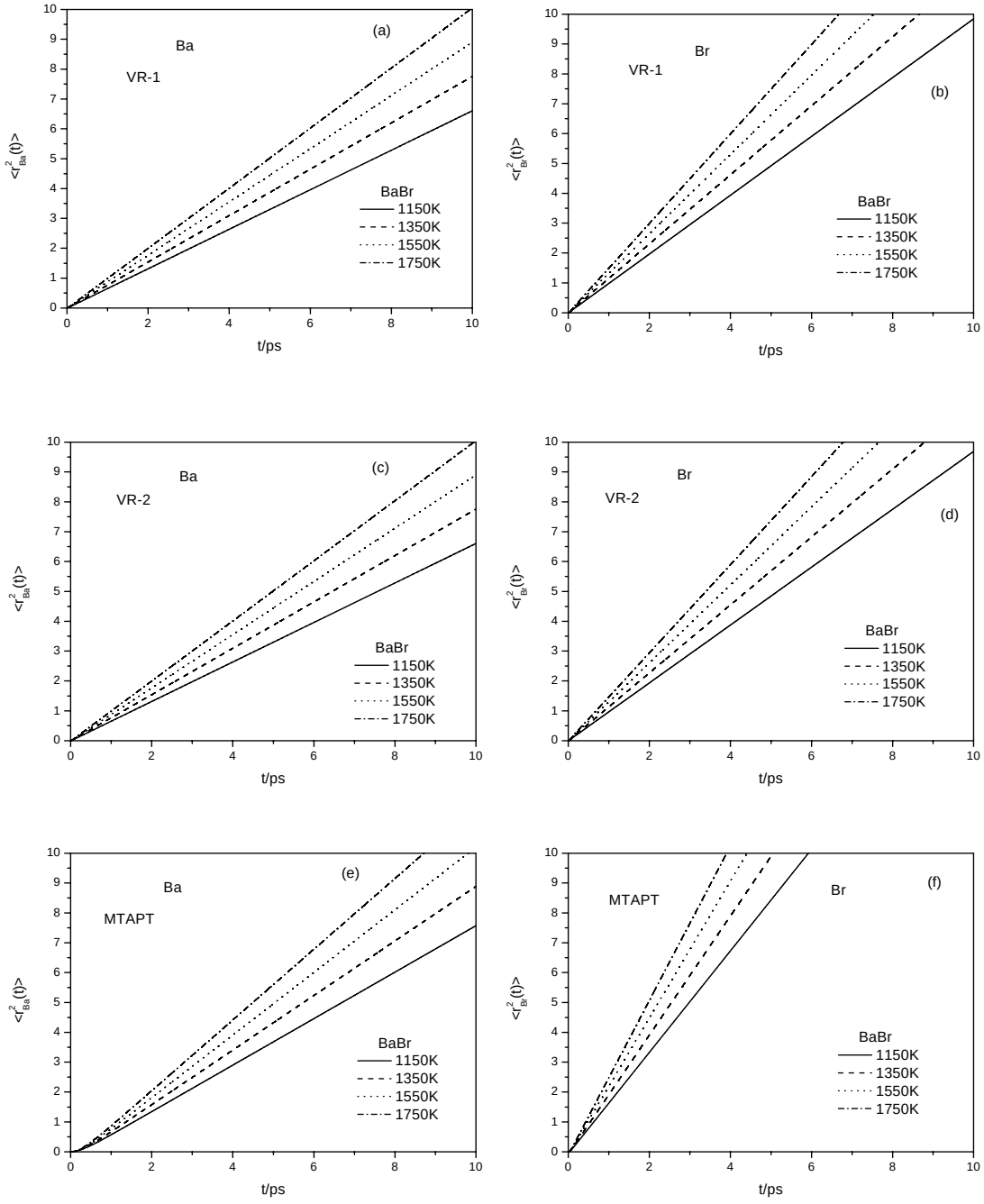
Şekil 4.41 Ergimiş CuO tuz karışımında (a) Cu'ın CuO (b) O'in CuO hız otokorelasyon fonksiyonları



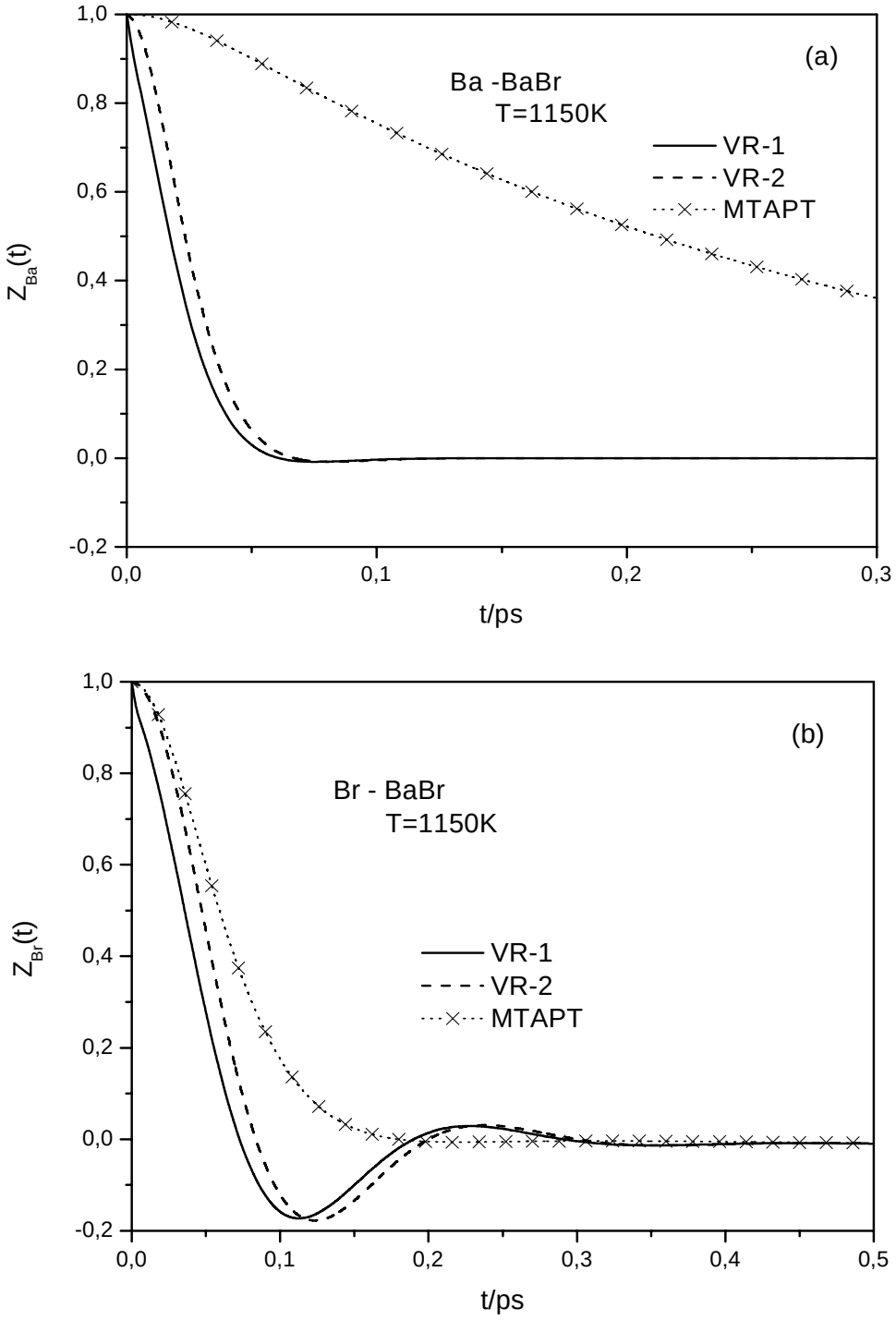
Şekil 4.42 Ergimiş CuS tuz karışımında her bir bileşene ait ortalama kare yer değiştirme fonksiyonu



Şekil 4.43 Ergimiş CuS tuz karışımında (a) Cu'ın CuS (b) S'ün CuS hız otokorelasyon fonksiyonları



Şekil 4.44 Ergimiş BaBr tuz karışımında her bir bileşene ait ortalama kare yerdeğiştirme fonksiyonu



Şekil 4.45 Ergimiş BaBr tuz karışımında (a) Ba'un BaBr (b) Br'un BaBr hız otokorelasyon fonksiyonları

4.3 Sonuçlar

Bu çalışmada, ergimiş bakır halojenürler CuX (X=Cl, Br, I) ile CuO, CuS, BaBr iyonik sistemlerinin bazı atomik taşıma özellikleri hesaplanmıştır. Bu sistemler için katı iyon model potansiyellerinden Vashista – Rahman ve polarize iyon model potansiyellerinden Tatlıpınar-Akdeniz-Pastore-Tosi (TAPT) potansiyellerinin yeniden düzenlenmiş halleri ve ters potansiyellerden yaklaşık ters dönüşüm formülü kullanılmıştır. Sıvıların VMHNC metodunun altındaki HNC yaklaşımı kullanılmış ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları ile birlikte kısmi statik yapı faktörleri elde edilmiştir. Bu büyüklükler ortalama kare yerdeğiştirme, hız otokorelsyon fonksiyonu ve her bir iyonun karışım içindeki difüzyonu gibi atomik taşıma özelliklerinin hesaplamalarında kullanılmıştır.

Katı iyon ve Polarize iyon modelleri CuO, CuS ve BaBr sistemlerinde ilk defa kullanılmış örnek bir çalışma niteliğindedir. Elde edilen sonuçların kendi aralarında uyum içinde olduğu görülmüştür.

İkili ergimiş tuz sistemlerinde kullanılan sıvı hal teorisinin statik yapısal fonksiyonları hesaplanırken bazı hatalar gözlenmesine karşı elde edilen sonuçlara göre teori geçerliliğini koruyabilmektedir.

Atomik taşıma özelliklerinden ortalama kare yerdeğiştirme fonksiyonu, hız oto korelasyon fonksiyonu ve difüzyon katsayıları hesaplamalarında giriş datası olarak kullanılan yapısal fonksiyonlara bağlı olduğundan kullanılan sıvı hal teorisinin önemi burada bir daha karşımıza çıkmaktadır. Yinede elde edilen sonuçlara göre, katı iyon ve polarize iyon model potansiyellerinin, doğru sıvıhal teorisi kullanılarak ikili ergimiş iyonik sistemlerin atomik taşıma özelliklerinin açıklanmasında kullanılabileceği gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

Adams D. J, McDonald I.R ,J. 1974 Phys C: Solid State Phys. Vol. 7

Allen D A ve Howe R A, 1992 J. Phys.: Condens. Matter 4 6029

Angelis U de, March N H,1976 Phys. Lett. A 56 287.

Belashchenko D K, Ostrovski O I, 2002 Calphad 26-4, 523-538

Biggin S, Enderby J. E, 1982 J. Phys. C: Solid State Phys. 15 L 305-9

Blander M, 1964,Molten Salt Chemistry , First edition, , Interscience , NewYork

Balucani U., Zoppi M., 1994 Dynamics of the Liquid State, Clarendon Press, Oxford,

Brazier C.R, 1993 J. Chem. Phys. 98, 2790.

Boyce J. B, Mikkelsen J. C. Jr, 1977 J. Phys. C: Solid State Phys 10 L41-3

Boyce J B and Huberman B A, 1979 Phys. Reports 51 189

Castro M.A, Canuto S, Muller F, 1991 Plathe Astrophys. J. L69, 367.

Catlow R C A, ve Stoneham A M 1983 J. Phys. C: Solid state Phys. 16 4321

Catlow R C A, ve Mackrodt W C 1982 Computer Simulation of Solid ed.

Catlow R C A ve Mackrodt W C lecture notes in physics vol 166 Berlin: springer p 130-61

Chelikousky R. Ve Burdett J.K., 1986 Phys. Rev. Lett. 56 961

Chelikousky R., 1987 Phys. Rev. B 35 1174

Dahlborg U, Davidovic M, 1986 Phys. Chem. Liq. 15 243

Dalgıç S., Gonzalez L. E., Gonzalez D. J., Silbert M., 1996 J. Non-Cryst. Solids 205-207, 906

Dalgıç S S, Dalgıç S, Tomak M, 2002 Turk J. Phys. 26 323-330

Dalgic S. S, Canan C¸ Caliskan M, ROCAM-2006 Eylül, Bükreş-Romanya (sunulacaktır)

Daoudi A, Benjelloun A.T, Flament J.P, Berthier G, 1999 J. Mol. Spectros. 194, 8.

Derrien J Y, Dupuy J. 1976 Chem. Liq., 5, 71

Dharma-Wardana M W C, Aers G C, 1984 Phys.Rev.B 30 5367.

Dick B G ve Overhauser A W 1958 Phys. Rev 112 ,90

Dieterich W, Fulde P, Peschel I, 1980 Adv. Phys. 29, 527

Edwards F G, 1975 J. Phys. C 8 3483

Eisenberg S, Jal S F, Dupuy J, Chieux P ve Knoll W, 1982 Phil. Mag. A 46 195

Gillian M J, 1976 J. Phys. C: Solid State Phys. 9 2261

Ginoza M, Nixson J H ve Silbert M, 1987 J. Phys. C: Solid State Phys.20 1005

Gonzalez L. E., Gonzalez D. 1991 J., Silbert M., Physica B168, 39

Green M. S., 1960 J. Chem. Phys. **33**, 1403

Gürbüz H., Çaliskan M, Dalgıç S. Şenturk, 2004 TFD 22 Özet Kitabı, syf. 88.

Gürbüz H, Canan C, Dalgıç S Ş, 2004 TFD 22 Özet Kitabı, Syf. 328.

Hansen J. P. , McDonald I. R., 1986 Theory of Simple Liquids, Academic Press, New

York Hufmann M, Hull S. ve Keen D.A., 1995 Phys. Rev. B 51 12022

Hull S. ve Keen D.A., 1994 Phys. Rev. B 50 5868

Inui M, Takeda S, 1993 Jpn J Appl. Phys. 32 697-699

Inui M, Takeda S, Shirikawa Y, Tamaki S, Waseda Y, Yamaguchi Y, 1991 J phys. Soc. Jpn, 60, 3025

Johnson M D, March N H, 1963 Phys. Lett., 3 313.

Johnson M D, Hutchinson P, March N H, 1964 Proc. R. Soc. London A 282 1964 283.

Koishi T, Shirakawa Y, Tamaki S, 1997 J. Phys. Condens. Matter 9 10101-10113

Langbein D, 1974 Springer Tracts in Modern Phys. Vol. 72

Levesque D, Weis J J, Reatto L, 1985 Phys. Rev. Letters 54 451

Mamantov G, 1969, Molten Salt, First edition , Dekker , New York.

Mamantov G, Braunsteın J, 1981, Advanceds in Molten Salt Chemistry ., Plenum, NewYork. vol.4

Mayer J E, 1933 J Chem Phys. ,1, 327

McDonald I R and Singer K 1970 Q. Rev. Chem. Soc. 24 238-62

Meisalo V. ve Kalliomaki M. 1973 High Temp. High Pressures 5 663

Mitev P D, Saito M and Waseda Y, 2002 Science and Tech. Of Adv. Matterials 3 59-65

Mochizuki Y, Tanaka K, Kashiwagi H.K, 1991 Chem. Phys. 151, 11.

Mujica A. ve Needs R.J, 1993 Phys. Rev. B 48 17010

Nield VM, McGreevy RL, Keen DA, Hayes W, 1994 Physica B 202 1-2 159-166

Ornstein L. S., Zernike F., 1918 Proc. Acad. Sci. Amsterdam 17, 793 (1914); Phys. Z. 19, 134

Page D I, Angelis U de, March N H, 1982 Phys. Cem. Liq. 12, 53.

Page D I ve Mika I 1971, J. Phys. C: Solid State Phys. 4 3034

Pauking L. 1928 J. Am. Chem. Soc. 50 1036-1045

Percus J. K., Yevick G. 1958 J., Phys. Rev. 110, 1

Phillips J.C, 1970 Rev. Mod. Phys. 42 317

Piermarini G.J, Mauer F.A., Block S., Jayaraman A., Geballe T.H ve Hull G.W. Jr., 1979 Solite State Comm. 32 275

Polak M.L, Gilles M.K, Ho J, Lineberger W.C, 1991 J. Phys. Chem. 95, 3460 .

Pouillion Y, Massobrio C, Celino M, 2000 Comp.Mater. Sci. 17, 539.

Powles J. G, 1975 J. Phys. C: Solid State Phys. 8 895-906

Pusztai L, McGreevy RL, 1998 J. Phys.: Condens. Matter 10 3 525-532

Reatto L, Tau M, 1987 J. Chem. Phys. 86 6474

Revere M, Tosi M. P, 1986 Rep. Prog. Phys. 49 1001-81

Rosenfeld Y, Ashcroft N W, 1979 Phys. Rev. A 20 1208.

Rosenfeld Y, Kahl G, 1997 J. Phys.:Condens. Matter 9 L89.

Rosenfeld Y, 1986 J. Stat. Phys. 42 437

Rushbrook G. S., 1960 Physica **26**, 259 ()

Saito M, Park C, Omote K, Sugiyama K, 1977 J. Phys. Jpn 66 633-640

Schommers W, 1983 Phys. Rev.A 28 3599.

Serebryanaya N.R., Popova S.V. ve Rusakov A.P, 1976 Sov. Phys. Solid State 17 1843

Shimoji M, 1977 Liquid Metals London: Academic Press,

Shirakawa Y, Tamasaki S, Okazaki H, Azuma M, 1993 J. Phys. Soc. Jpn 62 2 544-551

Sigma Aldrich 2001 Sigma Aldrich Chemie GmbH, Germany

Sommer F, Werber K, 1968 Phys. Lett. 27 A 425

Stafford A J, Silbert Mi Trullas J, ve Giro A 1990 J. Phys. Condens. Matter 2 6631-41

Sundheım B, 1964 Fused Salts, First edition, McGraw-Hill , New York.

Taşseven Ç, Trullas J, Alcaraz O, silbert M Giro A, J. Chem phys. 1997, 106, 7286

Tatlıpınar H, Akdeniz Z, Pastore G, Tosi M P, 1992 J. Phys.: Condens. Matter 4 8933

Tosi M P ve March N H, 1984 Coulomb Liquids, Newyork, Plenum Pres

Trullas J, Giro A, Padro J A, Silbert M, 1991 Physica A 171, 384-402

Vashista P, Rahman A, 1978 Phys. Rev. Lett. 40 1337-1340

Wang L.S, Wu H, Desai S.R, Lou L, 1996 Phys. Rev. B 53, 8028.

Waseda Y, 1980 The Structure of Non-Crystalline Materials New York: McGraw-Hill,

Waseda Y, Kang S, Sugiyama K, Kimura M and Saito M, 2000 J. Phys.: Condens. Matter 12 A195-A201

Welton T., 1999 Chem.Rev., 99, 2071

Wilson M, Madden P A, Costa-Cabral , J. Phys. Chem. 1996, 100, 1227

Yılmaz M, Gürbüz H, Kavanoz H.B, Taşseven Ç, Silbert M, 2001,High Temp. Metarials 20 421-428

ZhengJohansson JXM, Ebbsjo I, McGreevy RL, 1995 Solid State Ionics 82 3-4 115-122

ÖZGEÇMİŞ

19.10.1979 yılında Edirne'de doğdum. İlköğrenimimi 50.yıl ilk öğretim okulunda, orta ve lise öğrenimimi Edirne Anadolu Lisesinde tamamladım 1998-1999 öğretim yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümün'de lisans eğitimime başladım. Eğitimimi 2003 yılında tamamladım

2003 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimime başladım. Aynı yıl Fen Bilimleri Enstitüsünün Fizik bölümü Araştırma Görevlisi sınavını kazanarak göreve başladım. Halen Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.