T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATOMLARARASI YARI-AMPRİK ÇOK CİSİMLİ ETKİLEŞME POTANSİYELLERİNİN ERGİMİŞ TUZ SİSTEMLERİNE UYGULANABİLİRLİĞİ

ÖZGÜN ÖZGEÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI
DANIŞMAN:PROF. DR. SERAP DALGIÇ

EDİRNE – 2006

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATOMLARARASI YARI-AMPRİK ÇOK CİSİMLİ ETKİLEŞME POTANSİYELLERİNİN ERGİMİŞ TUZ SİSTEMLERİNE UYGULANABİLİRLİĞİ

ÖZGÜN ÖZGEÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN:PROF. DR. SERAP DALGIÇ

EDİRNE-2005

T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATOMLARARASI YARI-AMPRİK ÇOK CİSİMLİ ETKİLEŞME POTANSİYELLERİNİN ERGİMİŞ TUZ SİSTEMLERİNE UYGULANABİLİRLİĞİ

ÖZGÜN ÖZGEÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez 31.08.2006 tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından Kabul Edilmiştir.

…….	……	…..……..
Prof. Dr. Serap DALGIÇ	Yrd. Doç.Dr. Seyfettin DALGIÇ	Yrd. Doç. Dr. Mesut KAÇAN
Danışman	Üye	Üye

ÖZET

Bu çalışmada, ergimiş iki bileşenli sistemler için yarı deneysel potansiyellerin integral denklem teorileriyle birlikte yapısal ve dinamik çalışmalarında uygulanabileceği yeni bir yöntem önerilmektedir. Bu yöntem ile Kohn-Tully-Stillinger (KTS) ve Tersoff (TP) potansiyelleri sıvı integral teorilerinden biri olan Variational Modified Hypernnetted Chain (VMHNC) Yaklaşımı altındaki Hypernnetted Chain (HNC) çözümleri ile birlikte ergimiş bakır halojenürlerin (CuI, CuBr, CuCl), gümüş iyodürün (AgI), alkali toprak oksitler (MgO, CaO, SrO), grup III nitratlar (BN, AlN, GaN) ve çinko oksitin (ZnO), yapısal ve atomik taşıma özelliklerini elde etmek için çalışılmıştır. Yarı ampirik model potansiyellerinin parametreleri, kohesiv enerjisi, denge koşulu ve konfigrasyona bağlı serbestlik enerjisinin minimizasyon koşulunu veren denklemler göz önüne alınarak hesaplanmıştır.

İki bileşenli sistemin elde edilen iyonlar arası efektif çiftler potansiyelleri, kısmi yapı faktörleri, kısmi çiftler dağılım fonksiyonları ve toplam yapı faktörleri, sistemlerin dinamik özellikleri olarak ortalama kare yer değiştirme, hız oto korelasyon fonksiyonları, hafıza fonksiyonları ve difüzyon katsayılarını hesaplamak için giriş verileri olarak kullanılmıştır. Ele alınan sistemlerin atomik dinamik özellikleri L.E Gonzalez ve arkadaşlarının öne sürdüğü metod kullanılarak elde edilmiştir.

Bu tez altında çalışılan sistemlerin hesaplanan yapısal ve dinamik özellikleri, kendi aralarında, deneysel sonuçlarla ve moleküler dinamik simülasyonları gibi diğer teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlarda karşılaştırılmıştır.

Ergimiş bakır halojenürler, Gümüş İyodür, MgO, CaO için KTS potansiyelinin, TP potansiyelinden daha başarıyla uygulanabileceği gösterilmiştir. Bununla birlikte ergimiş Grup III nitratlar ve ZnO için TP potansiyeli diğer yapısal sonuçlar ile daha iyi uymaktadır.

ABSTRACT

In this work, we have proposed a new method developed for the appliciability of the semi empirical potentials in use of the structural and dynamic studies of molten binary systems with the integral equation theories. In this method, Kohn-Tully-Stillinger (KTS) and Tersoff potentials (TP) have been studied in order to obtain the structural and atomic transport properties of molten copper halides (CuCl, CuI, CuBr), silver iodide, alkaline earth oxides (MgO, CaO, SrO and BaO), group III nitrides (BN, AlN, GaN) and zinc oxide (ZnO) in conjunction with one of the integral equation theory of liquids namely, Variational Hypernetted Chain (VMHNC) approximation which includes the solution of the Hypernetted Chain (HNC). The parameters of semi empirical model potentials are determined by combining the equations for the cohesive energy, equilibrium condition and minimizing the configurational free energy.

The obtained effective interionic pair potentials, partial structure factors, pair distribution functions and total structure factors for binary systems have been used as input data in atomic dynamics calculations such as mean square displacements, velocity auto correlation functions, memory function and diffusion coefficients. The dynamic properties of the studied systems have been determined from the method developed by Gonzalez and co-workers.

The computed structural and dynamic properties of the systems under studied in this thesis have been compared with each other and those obtained from experiments and other theoretical calculations such as molecular dynamics.

It has been shown that the two body KTS potential can be applied successfully to the molten cupric halides, molten silver iodide, MgO and CaO than three body TP potential. However , for group molten III nitrides and ZnO, the results of TP are better agreement with other structural results.

TEŞEKKÜR

Bana bu çalışma ortamını sağlayan, danışmanlığımı üstlenen ve çalışmamın her adımında bilgilerinden yararlandığım 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 teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET..... *i*
ABSTRACT……*ii*
TEŞEKKÜR..... *iii*
TABLOLARIN LİSTESİ..... *vi*
ŞEKİLLERİN LİSTESİ..... *viii*
1. GİRİŞ..... 1
2. ERGİMİŞ İKİ BİLEŞENLİ SİSTEMLER VE YARI AMPİRİK ÇOK CİSİM ETKİLEŞME POTANSİYELLERİ…… 3
2.1 Ergimiş İki Bileşenli Sistemler……. 3
2.1a Ergimiş Bakır Halojenler…….. 3
2.1b Ergimiş Gümüş Halojenürler…… 4
2.1c Toprak Alkali Oksitler …….. 5
2.1d Grup III nitratlar …… 6
2.1e Metal Oksitler, ZnO…… 9
2.2 Yarı Ampirik Çok Cisimli Etkileşme Potansiyelleri…… 11
2.2.1 Kohen-Tully-Stillinger Potansiyeli (KTS)……. 16
2.2.2 Üç Boyutlu Tersoff Potansiyeli…… 17
2.2.2.a Tersoff Potansiyeli……. 19
2.2.2b İki Bileşenli Sistemler İçin Tersoff Potansiyeli…….. 21

3. SIVI SİSTEMLERİNİN YAPISAL VE ATOMİK TAŞIMA ÖZELLİKLERİ……. 22
3.1 Sıvıların yapısı ve integral denklem yaklaşımları……... 22
3.2 Atomik Taşıma Özellikleri……. 24
3.3 Ergimiş İki Bileşenli Sistemler İçin Yarı Ampirik Potansiyellerin Parametritzasyon Metodu……. 30
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA……32
4.1 Ergimiş Bakır Halojenürler……32
4.2 Ergimiş Gümüş Halojenürler…… 46
4.3 Toprak Alkali Oksitler…….. 51
4.4 Ergimiş Grup III Nitratlar…….. 80
4.5 Ergimiş Çinko Oksit (ZnO……109
4.6 Sonuçlar……...……..117
KAYNAKLAR……..118

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 4.1.1 Ergimiş Bakır halejenür sistemler için fiziksel giriş parametreleri 33
Tablo 4.1.2 Cu, CuI, CuCl ve CuBr için düzenlenmiş Tersoff potansiyel parametreleri 33
Tablo 4.1.3 İki cisimli etkileşimler için düzenlenmiş KTS potansiyel parametreleri 33
Tablo 4.1.4 Üç cisimli KTS potansiyel parametreleri 34
Tablo 4.2.1 Ergimiş AgI sistemi için fiziksel giriş parametreleri 46
Tablo 4.2.2 AgI için düzenlenmiş Tersoff potansiyel parametreleri 47
Tablo 4.2.3 İki cisimli etkileşimler için düzenlenmiş KTS potansiyel parametreleri 47
Tablo 4.2.4 Üç cisimli KTS potansiyel parametreleri 47
Tablo 4.3.1 Ergimiş toprak alkali oksit sistemler için fiziksel giriş parametreleri 51
Tablo 4.3.2 MgO, CaO, SrO ve BaO için düzenlenmiş Tersoff potansiyel parametreleri 52
Tablo 4.3.3 MgO, CaO, SrO ve BaO için düzenlenmiş iki cisimli KTS potansiyel parametreleri 52
Tablo 4.3.4 MgO, CaO, SrO ve BaO için düzenlenmiş Üç cisim KTS potansiyel parametreleri 52
Tablo 4.3.5 İki bileşenli toprak alkali oksit sistemleri için

hesaplanan difüzyon katsayıları 53
Tablo 4.4.1 Ergimiş BN, AlN ve GaN sistemleri için fiziksel giriş parametreleri 80
Table 4.4.2 BN, AlN ve GaN için düzenlenmiş Tersoff potansiyel parametreleri 81
Tablo 4.4.3 İki cisimli etkileşimler için düzenlenmiş KTS potansiyel parametreleri 81
Tablo 4.4.4 Üç cisimli KTS potansiyel parametreleri 81
Tablo 4.4.5 BN, AlN ve GaN için hesaplanan difüzyon katsayıları 82
Tablo 4.5.1 Ergimiş ZnO sistemi için fiziksel giriş parametreleri 109
Tablo 4.5.2 ZnO için düzenlenmiş Tersoff potansiyel parametreleri 110
Tablo 4.5.3 ZnO için düzenlenmiş iki cisimli KTS potansiyel Parametreleri 110
Tablo 4.5.4 ZnO için düzenlenmiş üç cisimli KTS potansiyel parametreleri 110
Tablo 4.3.5 ZnO için iki bileşenli sitemler için hesaplanan difüzyon katsayıları 110

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 3.1 (a) Denklem (3.7) deki çift katlı integralin integral sınırları 26
(b) Denklem (3.9) daki çift katlı integralin integral sınırları 26
Şekil 3.2 İdeal gaz, yoğun gaz, sıvı ve katılardaki hız oto korelasyon fonksiyonları 28
Şekil 4.1.1 Cu için effektif çiftler etkileşime potansiyelleri 34
Şekil 4.1.2 1423 K' deki sıvı Cu için statik yapı faktörleri 35
Şekil 4.1.3 CuI için effektif çiftler etkileşime potansiyelleri 36
Şekil 4.1.4 710 K 'deki CuI için AL kısmi çiftler yapı faktörleri 37
Şekil 4.1.5 710 K 'deki CuI için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları 38
Şekil 4.1.6 923 K' deki CuI için kısmi AL yapı faktörleri 39
Şekil 4.1.7 923 K' deki CuI için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları 40
Şekil 4.1.8 CuBr için effektif çiftler etkileşime potansiyelleri 41
Şekil 4.1.9 810 K' deki CuBr için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları 42
Şekil 4.1.10 CuCl için effektif çiftler etkileşime potansiyelleri 43
Şekil 4.1.11 800 K ' deki CuCl için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları 44
Şekil 4.2.1 AgI için effektif çiftler etkileşime potansiyelleri 48
Şekil 4.2.2 AgI için kısmı çiftler dağılım fonksiyonu T=950K 49

Şekil 4.3.1 MgO için effektif çiftler etkileşime potansiyelleri 53
Şekil 4.3.2 MgO için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu T=3100K 54
Şekil 4.3.3 MgO için K(t) hafıza fonksiyonu T=3100K 55
Şekil 4.3.4 MgO için Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu T=3100K 56
Şekil 4.3.5 MgO için ortalama kare yer değiştirme (OKY) T=3100K 57
Şekil 4.3.6 CaO için effektif çiftler etkileşme potansiyelleri 58
Şekil 4.3.7 CaO için çiftler dağılım fonksiyonu T=2845K 59
Şekil 4.3.8 CaO için K(t) hafıza fonksiyonu T=2845K 60
Şekil 4.3.9 CaO için Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu T=2845K 61
Şekil 4.3.10 CaO için ortalama kare yer değiştirme (OKY) T=2845K 62
Şekil 4.3.11 SrO için effektif çiftler etkileşime potansiyeli 63
Şekil 4.3.12 SrO için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu T=1200K 64
Şekil 4.3.13SrO için K(t) hafıza fonksiyonu T=1200K 65
Şekil 4.3.14 SrO için Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu T=1200K 66
Şekil 4.3.15 SrO için ortalama kare yer değiştirme (OKY) T=1200K 67
Şekil 4.3.16 BaO için effektif çiftler etkileşime potansiyelleri 68
Şekil 4.3.17 BaO için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu T=1600K 69
Şekil 4.3.18 BaO için K(t) hafıza fonksiyonu T=1600K 70
Şekil 4.3.19 BaO için hız oto korelasyon fonksiyonu T=1600K 71
Şekil 4.3.20 BaO için(F(q,t)) orta menzilli saçılma fonksiyonu T=1600K 72
Şekil 4.3.21 BaO için ortalama kare yer değiştirme (OKY) T=1600K 73
Şekil 4.3.22 BaO için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu T=1600K 74
Şekil 4.3.23 BaO için hafıza fonksiyonu T=1600K 75
Şekil 4.3.24 BaO için hız oto korelasyon fonksiyonu T=1600K 76
Şekil 4.3.25 BaO için (F(q,t)) orta menzilli saçılma fonksiyonu T=1600K 77

Şekil 4.3.26 BaO için farklı sıcaklıklardaki ortalama kare yer değiştirme (OKY) 78
Şekil 4.3.27 BaO için elde edilen difüzyon sabitleri 79
Şekil 4.4.1 BN için effektif çiftler etkileşime potansiyelleri 82
Şekil 4.4.2 BN için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu T=6000K 83
Şekil 4.4.3 BN için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu T=8000K 84
Şekil 4.4.4 BN için K(t) hafıza fonksiyonu T=6000K 85
Şekil 4.4.5 BN için K(t) hafıza fonksiyonu T=8000K 86
Şekil 4.4.6 BN için Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu T=6000K 87
Şekil 4.4.7 BN için Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu T=8000K 88
Şekil 4.4.8 BN için ortalama yer kare değiştirme (OKY) T=6000K 89
Şekil 4.4.9 BN için ortalama yer kare değiştirme (OKY)T=8000K 90
Şekil 4.4.10 AlN için effektif çiftler etkileşime potansiyelleri 91
Şekil 4.4.11 AlN için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu T=900K 92
Şekil 4.4.12 AlN için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu T=2473K 93
Şekil 4.4.13 AlN için K(t) hafıza fonksiyonu T=900K 94
Şekil 4.4.14 AlN için K(t) hafıza fonksiyonu T=2473K 95
Şekil 4.4.15 AlN için Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu T=900K 96
Şekil 4.4.16 AlN için Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu T=2473K 97
Şekil 4.4.17 AlN için ortalama kare yer değiştirme (OKY) T=900K 98
Şekil 4.4.18 AlN için ortalama kare yer değiştirme (OKY) T=2473K 99
Şekil 4.4.19 GaN için effektif çiftler etkileşime potansiyelleri 100
Şekil 4.4.20 GaN için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu T=900K 101
Şekil 4.4.21 GaN için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu T=2800K 102
Şekil 4.4.22 GaN için K(t) hafıza fonksiyonu T=900K 103
Şekil 4.4.23 GaN için K(t) hafıza fonksiyonu T=2800K 104

Şekil 4.4.24 GaN için Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu T=900K 105
Şekil 4.4.25 GaN için Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu T=2800K 106
Şekil 4.4.26 GaN için ortalama kare yer değiştirme (OKY) T=900K 107
Şekil 4.4.27 GaN için ortalama kare yer değiştirme (OKY) T=2800K 108
Şekil 4.5.1 ZnO için effektif çiftler etkileşim potansiyelleri 111
Şekil 4.5.2 ZnO için kısmi çiftler dağılım fonksiyon T=2475K 112
Şekil 4.5.3 ZnO için K(t) hafıza fonksiyonu T=2475K 113
Şekil 4.5.4 ZnO için Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu T=2475K 114
Şekil 4.5.5 ZnO için F(q,t) orta menzilli saçılma fonksiyonu T=2475K 115
Şekil 4.5.6 ZnO için ortalama kare yer değiştirme (OKY) T=2475K 116

BÖLÜM 1
GİRİŞ

Günümüzde materyallerin özelliklerinin elde edilmesi için yapılan çalışmalarda bilgisayar simülasyonları gittikçe gücü artan bir yöntem haline gelmiştir. Kuantum metodunun ilk prensibi, genelde en kesin sonuçları da yer almasına rağmen, büyük ölçüdeki sistemlerde ve uzun simülasyon gerektiren problemlerde uygulanamamaktadır. Bu çalışmalar için ampirik çok cisimli potansiyeller akla gelen kullanışlı ilk yöntemdir.

Çok cisimli potansiyelleri iki ana grupta sınıflandıra bilinir. Birinci grupta iki ve üç cisimli etkileşimler birlikte tek bir potansiyel fonksiyonunda yer alır ($V=V_{2,3}$). İkinci grupta ise iki ve üç cisimli etkileşimler ikili ve üçlü olmak üzere iki ayrı potansiyel fonksiyonu içermektedir ($V=V_2+V_3$).

Literatürde bu tip potansiyel fonksiyonlarından yaklaşık 35 çeşit vardır, ve farklı sistemler için farklı potansiyeller önerilir. Bu potansiyelleri Erkoç [Erkoç, 1997] ele almış ve hepsini bir arada incelemiştir. Tersoff potansiyeli, Dodson potansiyeli, Brenner potansiyeli, Stillenger Weber potansiyeli gibi potansiyeller, bu potansiyellere örnek verilebilir.

Yarı ampirik potansiyeller ile yapılan çalışmaları, kısaca gözden geçirilirse, Sekkal ve arkadaşları Tersoff Potansiyelini (TP) bakır halojenürlere, Brom Nitrata ve Gümüş İyodüre (AgI) [W. Sekkal, 1998, W. Sekkal 2000, Sekkal, 1998,W. Sekkal, 1999] uygulamışlardır. Alkali toprak oksitlerde ise Benkabou ve arkadaşları SrO [F.Benkabou, 2004], metal oksitlerden ZnO [F. Benkabou, 2004] ve ayrıca GaN ve AlN [F. Benkabou, 2003] için TP test edilmiştir. Bu çalışmaların hepsinde moleküler dinamik metoduyla birlikte TP ele alınmıştır. Bu sistemler için TP ile farklı yüksek basınçlarda sistemlerin farklı şebeke örgü sistemlerine sahip olduğunda, yapısal özellikleri çalışılmıştır.

Diğer taraftan Tersoff tipi potansiyel [J.Tersoff, 1989] bazı araştırmacılar tarafından Si-H sistemindeki atomlar arası etkileşmeyi tanımlamak için de geliştirilmiştir [T. Ohira, 1995, 2000]. Bu sistemlere alternatif bir potansiyel ise Kohen-Tully-Stillinger (KTS), [D. Kohen, 1998] tarafından öne sürülmüş olup Stillinger-Weber (SW) potansiyelinin [F. H. Stillinger, 1985] genişletilmiş bir modelidir. Bu

potansiyeli (KTS) silikon sistemleri için T. Hawa ve dostları [T. Hawa, 2004] hem katı hem de sıvı formundaki etkileşimleri tartışmak için test etmiştirler.

Bu tezdeki ana tema, yarı ampirik çok cisim potansiyellerini bu tezde çalışılan ergimiş sistemler için parametrize etmek, integral denklemleriyle yapısal ve dinamik özelliklerinin hesaplayarak test etmektir. Bu amaç için ergimiş bakır halojenür, ergimiş gümüş halojenür, ergimiş toprak alkali oksitler, Grup III nitratlar ve ergimiş ZnO sistemlerine TP ve KTS potansiyellerini uygulayarak atomlar arası etkileşmeleri varyasyonel yeniden düzenlenmiş hypernetted chain (VMHNC) integral denklemleri [S.S. Dalgıç, 2001, G. Zerah, 1985] yardımıyla hesaplanmıştır. Bu sistemler için elde edilen kısmı yapı faktörleri, çiftler dağılım fonksiyonları ve atomik taşıma özellikleri literatürde bulunan deneysel ve moleküler dinamik simülasyonları ile birlikte kendi aralarında karşılaştırılmıştır. Fakat şu ana kadarki bilgilerimize göre KTS potansiyeli bu tez çalışması ve bazı uygulamaların yer aldığı çalışmalar [S. Senturk Dalgıc 2005, S.S Dalgıc ve O. Ozgec, 2006, S.S Dalgıc , H. Gurbuz ve O. Ozgec, 2006, S.S. Dalgıc ve O. Ozgec 2006] dışında ergimiş iki bileşenli sistemlere genişletilmemiştir. Ayrıca literatürde SrO dışındaki ergimiş toprak alkali oksitleri için TP potansiyeli ile yapılmış herhangi bir çalışma mevcut değildir. Bu tez çalışmasında, ilk olarak toprak alkali oksitlerden MgO, CaO, BaO için TP potansiyeli parametrize edilmiş, ZnO içinde integral denklemleri ile TP potansiyeli çalışılmıştır.

Bu tezde, KTS ve TP potansiyellerinin çalıştığımız sistemlere iyi bir şekilde uygulanabileceğini gösterdik. Çalışılan sistemler içerisinde ergimiş bakır halojenürler Gümüş İyodür, MgO, CaO için KTS potansiyeli TP potansiyeline göre daha başarı ile uygulanabilmektedir. Fakat diğer tüm sistemler için ise TP potansiyelinin sistemlerin hem yapısal hem de dinamik özelliklerinin integral denklemleri ile elde edilmesinde daha başarılı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu tezde ele aldığımız bileşiklerin atomik taşıma özelliklerinden difüzyon katsayıları da hesaplanmıştır. TP ve KTS potansiyelleri kullanılarak elde edilen difüzyon katsayısı sonuçlarının birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. Tezde elde edilen TP ve KTS potansiyellerinin parametreleri daha ileriki aşamada ele alınan sistemlerin değişik özelliklerini hesaplamada ve MD çalışmalarında farklı amaçlar için bir kaynak olacaktır.

BÖLÜM 2

ERGİMİŞ İKİ BİLEŞENLİ SİSTEMLER VE YARI AMPİRİK ÇOK CİSİMLİ ETKİLEŞME POTANSİYELELRİ

Bu bölümde, ilk olarak tezde çalışılan ergimiş iki bileşenli sistemler olan, ergimiş bakır halejenürler, ergimiş gümüş halejenürler, alkali toprak oksitler, grup III nitratlar ve metal oksitlerin özellikleri hakkında kısa bilgiler verilmektedir. Ayrıca çalışılan sistemler için seçilen yarı ampirik çok cisimli potansiyelleri genel bir bakış altında sunulmuştur.

2.1 Ergimiş İki Bileşenli Sistemler

2.1a Ergimiş Bakır Halojenler

Bakır halojenler yüksek sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenlik gösteren bileşik gruplar oluşturmaları nedeniyle birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir.[Boyce, 1979]. Bu bileşikler elmas çinko-karışımı yapısına sahiptirler. Bunlar tamamen iyonik değillerdir ve iyonların ve küçük boyutlardaki katyonların polarizasyonu, hızlı iyon iletimini sağladığına düşünülür.

Yarı iletkenlerden biri olan bakır halojenler (CuI, CuBr, Cucl) tetrahedral düzendeki son sınıfı oluştururlar. Phillips skalasında [Phillips, 1970], bu I-VII bileşikler, f_c=0.785 kritik iyonize değerine yakın olan f~7 iyonizeliğe sahiptirler. Bu değer, dört katlı yapılarla (çinko-karışımı) ve altı katlı düzenlenmişler (kayatuzu) bileşikleri arasındaki sınırı belirler. Yüksek basınç akımlarında, I-VII bileşiklerinin, sıkı kovalent bağlı yarıiletkenlerle ufak benzer özelliklere sahip olduklarını görülmüştür.

Bazı önemli teorik çalışmalar, tetrahedral düzenli bileşiklerin yüksek basınçlardaki davranışlarını ele almaktadır. [Chelikousky, 1986, Chelikousky, 1987, Mujica, 1993]. Deneysel çalışmalarda ise [Meisalo, 1973, Piermarini, 1979,

Serebrtanaya, 1976, Hull, 1994, Hufmann, 1995] CuCl ve CuBr' un ~100 kbar basınç bölgesindeki yapısının kaya tuzu olarak benimsemeye karar verdiler. Fakat bu durumun oktahedral düzendeki kübik kaya tuzu fazındaki CuI için uygun olmadığı Hufmann tarafından rapor edilmiştir [Hufmann, 1995].

CuI, düşük sıcaklık düzenindeki γ fazı ve yüksek sıcaklık düzensizliğinde hızlı iyon iletimindeki α fazı, anyon yüzey merkezli kübik yapılarla (fcc) benzer özelliklere sahip nadir materyallerdir. γ fazında, fcc alt örgünün üstüne oturmuş Cu^+ iyonları I^- alt örgüden (1/4,1/4,1/4) e kayması ile çinko-karışımı yapısını oluşturmaktadır. 642 ve 680 K arasındaki dar sıcaklık bölgesinde görülen β fazında, CuI heksagonal yapıya sahiptir. 680 K' de Cu^+ iyonları (1/4,1/4,1/4) (α-fazı) mevkisi üstünde gelişi güzel dağılmasıyla birlikte I^- alt örgü fcc yapıdaki biçimine geri döner [Miyake, 1952, Buhrer, 1977, Merrill, 1977, Hull, 1993, Keen, 1994]. Üç kristal fazında da, Cu^+, I^- 'ye göre tetrahedral biçimde sıralanır.

Bu çalışmada Bakır halejenürler için temelde, yarı-ampirik potansiyel modelleri integral denklemleriyle birlikte kullanılarak yapısal özelliklerin elde edilebileceği test edilmektedir.

2.1b Ergimiş Gümüş Halojenürler

Gümüş iyot (AgI) fotoğraf altında, tıpta antiseptik, bulut ve yağmur oluşturmada kullanılır. Gümüş iyottaki kristal yapı sıcaklıkla beraber değişir. Rengi sarı olup katı kristal halindedir. Eğrime noktası 825K civarındır.

AgI gibi süper iyonik iletkenler, katı ve sıvı benzeri özlerlikleriyle, ilginç bir tarza sahip, etkileyici yoğun madde sistemleridir [A. L. Laskar, 1989, J. Perram, 1983, S Chandra, 1981, P Vashishta, 1979, M. B. Salamon, 1979, S. Geller, 1977, G. D. Mahan, 1976]. Gümüş iyodür, birkaç farklı katı fazın varlığıyla, zengin bir faz diyagramına sahiptir. Örneğin, düşük basınçlarda ve yaklaşık ≈ 420 K altındaki sıcaklıklarda, α-AgI süper iyonik olmayan β-AgI faz dönüşümüne uğrar. Genelde AgI, düşük sıcaklık ve basınçlarda, β-AgI yada γ-AgI olmak üzere iki faz durumu vardır. β-AgI, fazında iyodür iyonu, iyodürlerle tetrahedral düzende olan gümüş iyonuyla birlikte hcp örgü düzenindedirler. Bu sonuçla β-AgI deki sistemin wurtize yapıda olduğunu söylenir..

γ-AgI fazında iyodür iyonu, iyodürlerle tetrahedral düzende olan gümüş iyonuyla birlikte fcc örgü düzenindedir.

Çevredeki sıcaklıktaki basıncın artışıyla AgI tetragonal faz [D. A. Keen, 1993] aracılığıyla kaya tuzu yapısındaki faza dönüşür. Bu fazda, iletkenlik, sıcaklığın artmasıyla doğru orantılı olarak 1 GPa basınçta 0.5 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ değerine kadar artar [B. E. Mellander, 1982]

AgI nın yapısal faz dönüşümü, Parrinello-Rahman Lagrangian'nun temeline dayalı moleküler dinamik simülasyonları çalışılarak incelemiştir [J.L. Tallon, 1988, C.A Rains, 1991]. Buna rağmen AgI için yapısal özellikler çok cisimli ampirik potansiyellerle birlikte integral denklem yöntemleriyle çalışılmamıştır. Bu nedenledir ki bu tezde iki bileşenli AgI sistemi de ele alınmıştır.

2.1c Toprak Alkali Oksitler

Toprak alkali oksitler, katalizlerden mikro elektroniğe kadar geniş bir teknolojik uygulama alanına sahip bileşiklerdir. Toprak alkali oksitler toprağın alt tabakasındaki önemli bileşiklerdirler ve yüksek basınç altındaki özellikleri çok sık çalışılmıştır. Ayrıca yarı-ampirik teorilerin testi amacıyla ve ab initio hesaplamalarında çalışılmaktadırlar. Bundan dolayı, teorik ve deneysel çalışmaları ile elde edilmiş çeşitli özellikleri çeşitliliği literatürde bulunmaktadır. Metal oksitler birkaç önemli teknolojik uygulamalarda sık sık kullanılır. Bu alandaki sistemli gelişmeler için araştırmacılar, son on yıl içinde oksitlerin karakteristikleriyle ilgilenmişlerdir [H.J. Freund 1996, 1999, G. Pacchioni 2000, C. Noguera 2001]. Oksitlerin büyük bir çoğunluğunun ya zinc-blende yada hexagonal wurtzide yapısında olduğu bilinmektedir. Bu tip yapılarda anyonlar dörtlü yapının ortasındaki ve tersindeki dört katyon tarafından çevrelenir. Bu düzen tetrahedral koordinasyondur ve materyaller, Phillips iyonikliğinde [J.C Phillips, 1970] belirtildiği gibi iyonik karakterin katı açısına sahiptirler. Çoğu iyonik yarı iletkenler zinc blende yapısının yerine wurtize yapıya sahiptirler. Gerçek iyonik materyallere MgO ve SrO sistemleri iyi birer örnektirler [A. J. Rowley 1998, F.Z. Benkabou 2004]. Toprak alkali oksitler içinden baryum oksit, kulanım alanının çeşitliliğiyle kullanışlı ve ilgi çekici bir materyaldir, özellikle yüksek yoğunluktaki katotlarda kullanılırlar [A. Shih, 2005]. Oksitler için çoğu potansiyeller ful iyonik model [C. R. A. Catlow, 1983]

varsayımını temel alır. Bu varsayım, polarize olabilme Dick and Overhauser [B.G. Dick 1958] iyonik davranışında olduğu ve merkezcil kuvvetin, Born-Mayer potansiyeli olarak anılan çiftler kısa-menzilli potansiyelleriyle tartışılır. Ayrıca polarize olabilen iyon modeli aynı zamanda alkali toprak oksitler için yada metal oksitler için çalışılmaktadır [F. Hutchinson, 1999, R. Takagi 1999]. Bugüne kadar toprak alkali oksitler için iyonik potansiyeller ile moleküler dinamik ve integral denklem teorileri kullanılarak mikroskobik iyonik iletkenlik mekanizması tartışılmıştır. Teorik yaklaşımların, ideal olmayan iyonik ergimişler gibi daha karışık kompleks sıvıların fiziksel ve yapısal özelliklerini açıklamasında zorluklar vardır. Ergimiş alkali toprak oksitlerde bu kategori içerisinde yer almaktadırlar. Diğer bir bakış açısı ise, Benkabou ve arkadaşlarının [F.Z. Benkabou 2004] toprak alkali oksitler için yarı ampirik model potansiyellerini geliştirmeleri ile ortaya atılmıştır. Benkabou ve arkadaşları üç-cisimli ampirik potansiyel modelinin (Tersoff Potansiyeli (TP) [J. Tersoff,, 1988]) SrO için uyumunu test etmekle ilgilendiler. Ampirik üç-cisimli TP potansiyellini Moleküler Dinamik (MD) metoduyla kullanarak toprak alkali oksitler için farklı basınçlardaki yapısal özellikleri elde etmişlerdir.

Toprak alkali oksitler MgO, CaO, SrO, BaO içerisinde SrO dışında yarı ampirik çok cisimli potansiyelleri uygulanmamış olup, bu tezde ilk olarak çalışılmıştır. Çalışmamızda toprak alkali oksitlerin yapısal ve dinamik özellikleri ele alınan yarı ampirik çok cisimli potansiyeller ile elde edilmektedir.

2.1d Grup III nitratlar

Grup III nitratlar (BN, GaN, AlN) periyodik taplodaki grup III elementleri (B, Al, Ga, In, Tl) ile nitratın (N) meydana getirdiği kimyasal bileşikler grup III nitratlar olarak adlandırılır. Bu tezde grup III nitratlardan BN, GaN ve AlN ile çalışılmıştır.

Grup III nitratların son zamanlardaki çalışmalarda oldukça sık ele alınmaktadır. Bu çalışmalarda genelde bu sistemlerin yapısal, termodinamik, elektronik ve elastik özellikleri gibi özellikler çeşitli yöntemlerle sunulmaktadır. Boron Nitrat için Sekkal vd [W Sekkal, 1998] kübik-BN için basınç ve farklı sıçaklıklardaki termodinamik ve yapısal özelliklerini moleküler dinamik yöntemi kullanarak yarı ampirik Tersoff potansiyelini test etmiştirler. Kübik-BN için, W.H. Moon vd., [W.H. Moon, 2003] bulk

özellikleri, elastik sabitleri ve Debye sıcaklığı gibi termodinamik ve yapısal özellikleri yarı ampirik Tersoff potansiyeli ve MD yöntemi kullanarak deneysel sonuçlarla karşılaştırmıştır. Yine W.H. Moon vd. [W.H. Moon 2005] yeniden düzenlenmiş Stillinger-Weber ampirik potansiyelini BN için daha önceki çalışmalarında olduğu gibi termodinamik ve yapısal özellikleri için MD yöntemi kullanarak test etmiştirler. G. F. Cata vd. [G.F Gata 2002] yük transferi yapılabilen potansiyelleri moleküler dinamik yöntemi kullanarak AlN için yapısal özellikleri, kızıl ötesi ve nükleer manyetik rezonans spekturumunu hesaplamışlardır. Zinc-blende yapısındaki AlN' ın termodinamik ve yapısal özellikleri S.Goumri-Said vd. [S. Goumri-Said, 2004] tarafından yari ampirik Tersoff potansiyeli ve MD yöntemi kullanılarak kaya tuzu yapısındaki AlN ile karşılaştırmıştır. Bu çalışma AlN' ın eğişik sıcaklıklardaki fiziksel özelliklerinin davranışını anlamamızda da yardımcı olmaktadır. AlN ile ilgili diğer bir çalışma ise S. Saib vd. [S. Saib 2005] tarafından sunulmuştur. Bu çalışma, yerel yoğunluk yaklaşımı ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı ile yoğunluk fonksiyonel teorisini temel almaktadır ve bu yöntemle bulunan yapısal özelliklerin deneysel veriler iyi uyumu olduğu sonucuna varılmıştır. P. Zapol vd [P. Zabol, 1999] GaN için atomlar arası potansiyelleri çalışmıştırlar. Bu çalışmada, kabuk model yaklaşımı ile birlikte GaN için atomlar arası çiftler potansiyeli hesaplanmış ve zinc-blende ve wurtzite yapılarındaki GaN için elde edilen yapısal parametreler, elastik sabitler ve dielektrik sabitleri deneysel ve diğer çalışmalarla karşılaştırılmıştır. İlginç bir çalışma da J. Nord vd [J. Nord 2003] tarafından GaN için analitik bağ-düzen potansiyellerinin test edilmesidir. Bu çalışmada GaN' ın farklı fazlarda bulunan halleri için enerji ve yapısal parametreler kullanılan potansiyel yardımıyla hesaplamaktadırlar. GaN' ın yoğunluğa bağlı yapısal ve elektronik özelliklerini M. Yu vd. [M. Yu 1998] kuantum moleküler dinamik yöntemi kullanarak elde etmiştirler. J.A Chisholm vd [J.A Chisholm 1999] Grup III nitratlar için Buckingham tipi potasiyeli kullanarak GaN, AlN ve InN' ın Schotty ve Frenkel etkli enerjilerini hesaplamışlardır. Bu sistemler ile ilgili diğer bir MD çalışması ise F. Benkabou [F. Benkabou, 2003] tarafından zinc-blende yapısındaki GaN, AlN ve InN ın elastik özellikleri Tersoff potansiyeli ile hesaplamıştır. Buldukları örgü sabitlerini, kohesif enerjileri ve bulk modülünü deneysel sonuçlar ile karşılaştırmaktadırlar.

Zapol vd [Zapol, 1997], nitrojen iyonları için kullanılan kabuk model yaklaşımını içeren, kısa menzil kolombik kısma ve buckhingam formuna sahip iki cisimli potansiyelini nitrat sistemleri için sunmuşlardır. Kovalent bağlanmada açısal terim gerekse de, Zapol vd. kısmi yüklerle birlikte iki cisimli terimlerin toplamını kullanarak açısal terimleri hesaba katacaklarını kabullenmiştirler. Bu model wurtuze, zinc blende ve kaya tuzu yapılarında verilip, yüzey özelliklerini hesaplamakta kullanılmıştır. Wang v.d [Wang 2000] açısal terimleri de hesaba katmak için kolombik potansiyeli, Kearing potansiyeli ile birleştirmiştirler. Uzun menzilli kuvvetleri açıkça ihmal eden ampirik sıkı bağlı forum karşılaştırma amaçlı olarak GaN için Boucher vd [Boucher 1999] tarafından incelenmiştir. Stillinger Weber potansiyel formunu temel alan kısa menzilli potansiyel ise Aichoune vd [Aichoune, 2000] tarafından incelenmiştir ve GaN için yeniden düzenlenmiştir. [Bere 2002]

Boron nitrat, boron ve nitrat arasında eşit oran ile meydana gelen ikili bir kimyasal bileşiktir. Bu yüzden deneysel formülü BN dir. Boron nitrat karbonun elemental biçimiyle izoelektroniktir ve iki tür arasında izomorf olarak bulunur. Bu yüzden boron nitrat, kristale, grafite ve fullerine yakın üç polimorfik forma sahiptir. Boron nitratın kristal benzeri izotopu Borazon olarak atlandırılır. Ve bu kristalden, çok sert florinden daha yumuşak olan fakat bilinen en sert maddelerdendir. Ergiime noktası yaklaşık 3240K dir. Galyum nitrat ise 3.4 eV genişliğinde bant aralığına sahip yarı iletken bir materyaldir. Optoelektronik, yüksek güçlü ve yüksek frekanslı aletlerde kullanılırlar. Diger grup III nitratlara göre iyonizasyon radyasyonu düşüktür ve bu GaN tı uydularda kullanılan güneş pilleri için uygun materyal yapar. Sarı toz halinde bulunurlar ve 2773K den büyük eğrime noktasına sahiptir. Alüminyum nitrat (AlN) alüminyumun nitriğidir. Wurtuze fazı (w-AlN) yaklaşık 6 eV olan aşırı büyük bant aralığına sahiptir. Ve bu yüzden koyu ultraviyole optoelektronikler için potansiyel uygulamasına sahiptir. Alüminyum nitrat heksagonal kristal yapısına sahiptir ve kovalent bağlı bir materyaldir. Genelde katı kristal ve mavimsi bir beyaz renktedir. Eğrime noktası yaklaşık 2473K dir.

III-V yarı iletkenler arasında nitratlar (BN,GaN ve AlN) son zamanlarda hem bilimsel hem de teknolojik ilgi bakımından çekici hale gelmiştir. Yüksek kaynama noktaları, yüksek termal iletkenlik, büyük bulk modülüsü, vs gibi zinc-blende ve/veya wurtzite fazının etkileyici mekanik özelliklerinden dolayı bu sistemler koruyucu

kaplama olarak kullanılmalarına olanak sağlar. Ayrıca geniş bant aralığıyla karakterize olmuş ve bununla bağlı olan düşük di-elektrik sabitine sahip elektriksel özellikleri, nedeniyle mikro elektronik aletlerin ultra viyole, optik ve yüksek sıcaklıklardaki uygulamalarında yer almaktadırlar. Bu göze çarpan özellikler, nitrojen atomlarının kendilerine özgü davranışlarıyla direk ilişkilidir. Nitrojen atomlarının küçüklüğü, diğer III-V yarı iletkenlerden daha belirgin küçüklükteki örgü sabitlerinin (20-40%likle) öncülüğünde, grup III nitratlar kısa bağ formasyonunu meydana getirmektedir. Bu yüzden diğer yarı iletkenlerden daha yüksek iyonikliğe sahiptirler. Bu özellikler ekstrem koşullar altındaki optoelektronik aletlerde grup III nitratların kullanılmasını sağlamaktadır.

Ampirik atomlar arası potansiyellere dayalı atomik hesaplamalar çok çeşitli materyallerin gerçek düzensizliklerini çalışmakta kullanılmaktadırlar.

Biz ise bu çalışmada, eskiden sunulan potansiyel çalışmalardan motive olarak grup III nitratlar için yarı ampirik potansiyeller yardımıyla yapısal ve dinamik özelliklerini elde ettik.

2.1e Metal Oksitler, ZnO

Çinko Oksit ZnO formüllü kimyasal bileşiktir. Suda hemen hemen çözünmez fakat asitlerde yada alkalilerde çözünür. Beyaz hexagonal kristal şeklinde yada çinko beyazı olarak bilinen beyaz toz halinde bulunur. Hidrojen sülfür yada ültraviyole ışığa tutulduğunda beyaz kalır. Kristal çinko oksit, ısındığında beyaz renkten sarı renğe dönüşür ve soğuduğu zaman ise tekrar beyaz rengine geri döner ve ışığa duyarlıdır. Çinko oksit, 2248 K sıcaklıkta çinko buharı ve oksijene ayrılır. Çinko oksit ayrıca bant genişliği 3.2 eV olan bir yarı iletkendir. Genelde gaz algılayıcılarında kullanılırlar.

Çinko oksit ile ilgili yapılan çalışmalarda genelde ZnO' nun yapısal, termodinamik gibi özellikleri ele alınmaktadır. Yarı iletkenlerden biri olan çinko oksit F.Z. Aoumeur vd [F.Z. Aoumeur 2003] tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmada ZnO nun zinc-blende ve kaya tuzu yapısındaki yapısal ve termodinamik özellikleri incelenmiştir. Yarı ampirik Tersoff potansiyelini temel alarak moleküler dinamik simülasyonu yöntemi ile elde etikleri, denge örgü parametreleri, bulk modülü, basınç değişkenleri, elastik sabitleri ve termal özellikleri diğer çalışmalardaki sonuçlar ile

karşılaştırmıştırlar. Diğer bir moleküler dinamik simülasyonu çalışmasında ise Buckingham potansiyeli kullanılarak X. Sun vd. [X. Sun 2005] tarafından kaya tuzu yapısındaki ergimiş ZnO için çiftler dağılım fonksiyonları, sıcaklığa bağlı yoğunluk değerleri gibi yapısal ve termodinamik özellikler hesaplanmıştır.

Çinko oksit, elektronik ve elektro-optik cihazlarda katalizlerde, kimyasal algılayıcılarda ve iletken solar pil pencere tabakalarında kullanılan teknolojik alandaki geniş bant aralığına sahip ilginç bir katıdır. Fiziksel olarak, d durumundaki (Zn 3d) anyonların valans durumundaki (genelde O 2p) anyonlarıyla etkileşimleri önemli olduğundan ilginç bir materyal örneğidir. Son zamanlarda bu materyaller yapısal geçişleri ile ilgilenilmektedir. Diğer II-VI yarı iletkenlere göre, ZnO yalın hidrostatik basınca oranla iyonik kaya tuzu (NaCl yada B1) karakteristiğine dönüşebilir, ve çoğu yarı iletkenlerden ayrı olarak bu kübik yüksek basınç fazı sıfır basınçtaki fazda bile doğal dengede kalır [Hamdani F., 1997]. Aynı zamanda ZnO doğal mineral olarak bulunur ve yüksek basınç fazında jeolojiksel olarak alt çekirdek kabuğu bileşenleri olarak önemlidirler [Bates C.H 1962]. Bütün bu sonuçları göz önüne alındığına, ZnO' ın yüksek sıcaklık ve basınçtaki davranışı deneysel ve teorisel çalışanlar için büyük bir ilgi konusu olmuştur. Bu durum ZnO' e bu çalışmada yer vermemizin en büyük nedednidir..

2.2 Yarı Ampirik Çok Cisimli Etkileşme Potansiyelleri

Katı, sıvı, ve gaz gibi çeşitli fazlardaki maddenin bazı fiziksel özellikleri, deneysel olarak gözlenebilir yada hesaplana bilinir. Bu teoriksel hesaplamalar, çeşitli fazlardaki maddenin fiziksel özelliklerinin çoğunun bilinmesiyle mümkün olur. Kuantum mekaniğinin birinci prensibi, yanlış hesaplama olmadan kesin sonuçlar vermektedir. Buna rağmen, Schrödinger denkleminin tam olarak çözmek için çok uzun süren hesaplamaları gerektiğinden dolayı, bu metotlar onlarca atomdan birkaçını içeren sistemler için statik özellikleri çalışılması ile sınırlanmıştır. Diğer bir yandan önceki metotların genelde kesin olmayışından dolayı, ampirik atomlar arası etkileşim potansiyelleri, daha geniş sistemleri ele alabilmektedir. Bu durumda sistemin statik özelliklerinin yanında dinamik özellikleri de çok iyi bir şekilde çalışmıştır [R.M Nieminen, 1990].

Bilgisayar simülasyonları günümüzde birçok alanda, çoğu araştırmalarda önemli parça olmuşturlar ve atomik düzeydeki çeşitli problemlerin anlaşılmasında yardımcı olmuştur. Atomik düzeydeki çoğu simülasyon teknikleri, sistemdeki atomların etkileşimlerini tanımlayan ampirik model potansiyellerini temel alır.

Atomik simülasyonların, yoğun maddedeki mikroskobik oluşumu incelemede ve anlamakta çok yararlı araç olduğu kanıtlanmıştır. Moleküler dinamik, Monte-Carlo, enerji ve veya kuvvet indirgenmesi ve örgü dinamiği gibi bir takım methodlar mevcuttur, fakat bunların hepsi atomlar arası potansiyellerin bilgisine bağlıdır. Bilgisayar simülasyonlarının avantajı, çözümlerinin kesin oluşudur ve dezavantajı ise elde edilen sonuçlar, sadece kullanılan potansiyelle elde edilenlerle iyi uymaktadır [J. N. Murell, 1984].

Genelde ele alınan model potansiyellerin biçimi, Born-Oppenheimer yaklaşımını temel almaktadır. Dış kuvvetlerin etkisini sayılmazsa, N tane etkileşen parçacığa sahip sistemin toplam enerjisini,

$$E_N = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + ... + \phi_n + ..., \tag{2.1}$$

şeklinde tanımlanır. Buradaki ϕ_n n-cismin etkileşim enerjisinin toplamıdır. Diğer yandan, N birbiriyle etkileşmeyen parçacığın toplam enerjisi,

$$E_N^{'} = \phi_1. \tag{2.2}$$

olarak yazılır. Bu iki toplam enerji arasındaki fark ($E_N - E_N^{'}$), N tane birbiriyle etkileşen parçacık, sisteminin toplam etkileşme enerjisini oluşturur ve parçacıkların yer değiştirme fonksiyonu cinsinden,

$$\Phi = E_N - E_N^{'} = \phi_2 + \phi_3 + ... + \phi_n + ..., \tag{2.3}$$

$$\Phi = \Phi(r_1, r_2, ..., r_N), \tag{2.4}$$

$$\Phi_2 = \sum_{i<j} U_2(r_i, r_j), \tag{2.5}$$

$$\Phi_3 = \sum_{i<j<k} U_3(r_i, r_j, r_k), \tag{2.6}$$

$$\vdots$$

$$\Phi_n = \sum_{i<j<...<n} U_n(r_i, r_j, ..., r_n), \tag{2.7}$$

denklemleri ile verilir. Bu denklemlerde U_2, U_3 ve U_n sırası ile iki, üç ve n cisimli etkileşimleri temsil etmektedir.

Sistemin toplam konfigürasyon enerjisini (yada potansiyel enerji) tanımlayan Φ büyüklüğü, ölçülebilir. Bu yüzden bu enerji Φ nin çok cisimli açılımı olarak adlandırılır, buradaki serinin genelde hızlı yakınsadığına inanılmaktadır ve bu yüzden, yüksek mertebeli etkileşimler ihmal edilmektedir [M.L. Klein, 1976]. Aksi takdirde, bu denklemin, birkaç atomdan fazla atom bulunduran sistemler için çalışmayacağı ifade edilmektedir. Pratikte, n-cisim açılımı hesaplamalarda ele almak zor olmakla birlike, diğer bir yönden çok-cisim atomların etkileşimlerini tanımlamakda kolay olmayacaktır. Bu yüzden genelde çok-parçaçıklı açılım, üç parçaçıklı terimden sonra kısaltılmaktadır. Kısaltılan terimlerin katkısı, kalan terimlere çeşitli parametreler ekleyerek (lineer ve veya lineer olmayan parametreler) dahil edilebilmektedir.

Bu konuda yapılan ilk hesaplamalarda, genelde, üç cisim kısmı da içeren büyük terimler hesaba dahil edilmemiş ve Φ toplam potansiyel enerjisi sadece iki parçaçıklı etkileşimlerin toplamı alınarak bir yaklaşım yapılmıştı. Bu ilk düzen yaklaşımı, çeşitli termodinamik özellikleri hesaplamada kullanılan statiksel mekanik formalizmini sadece basitleştirmemiş, en önemlisi, ilk zamanki araştırmacılara, küçük ve güçsüz bilgisayarlarda simülasyon hesaplamalarını çalıştırmakta kolaylık sağlamıştır. Bu ilk düzen yaklaşımını ele alan çoğu simülasyonlar, Lennard-Jones fonksiyonu tipindeki iki

parçaçıklı etkileşimlere uygulanmaktaydı. Bu gerçeğe göre, Lennard-Jones sistemleri olarak adlandırılan sistemler, genelde çok cisim kuvvetlerin etkisinin minimum olduğu nadir gazlarla ilgili atomistik simülasyonlarda kullanılabilmektedirler [T. Halıcıoglu, 1984].

Son 10 yıldaki çalışmalarda, kapalı kabuk yapısı dışındaki atomları da içeren sistemlerin genel durumunu incelemek için öne sürülen, bu ilk düzen yaklaşımı, uygun değildir ve çok cisim etkileşimleri yok saymasından ileri gelen deneysel sonuçlarla tutarsız olan sonuçlar vermektedir [T. Halıcıoğlu, 1988]. Bu yüzden son on yıldaki çalışmalarda, iki ve üç parçaçıklı etkileşimler potansiyel enerji hesaplamalarında ele alınmaktadır.

Atomlar arası potansiyellerin yorumlanmasını güçlendirmek için bütün bunlara ek olarak, atomlar arası potansiyeller, kompleks materyal-bilimleri problemlerinin bilgisayar simülasyonları ile ortaya konmasının şartlarını sağlarlar. Tam olarak üç boyutlu kırılma dinamiğinin simülasyonları gibi problemleri içeren problemlerin, çiftler potansiyelleriyle birlikte güvenir olduğu düşünülmemektedir, fakat bu olayı tamamen kuantum mekaniksel metotla direkt olarak düşünmek de çok komplekstir [A.M Stoneham, 1988]. Sistemleri tamamen kuantum mekaniksel metotla düşünüldüğünde ortaya çıkan menzil problemleri, hesaplama yöntemlerindeki gelişmeleri ile çözülebilecektir, fakat yakın gelecekte, çoğu materyal bilim problemleri, atomlar arası potansiyellere ya da karşılaştırıla bilinir basitlikteki projelere gerek duyacaktır.

Bu tezde ayrıca Erkoç' un [Ş. Erkoç, 1997] çalışmasına konu olan iki ve üç cisim atomik etkileşimleri içeren literatürdeki yarı ampirik çok-cisim potansiyel enerji fonksiyonları (AÇPPEF) sunulmaktadır.

Literatürde bunlara benzer 35 civarında fonksiyon vardır, ve sistemlerin farklı özellikleri için farklı fonksiyonlar önerilmektedir. Genelde bu özellikler yoğun maddenin hacim yüzey ve grup özelliklerini içerir.

AÇPPEF' larını genel olarak iki ana grupta sınıflandıra biliriz, birinci grupta iki ve üç cisim etkileşimler birlikte tek bir potansiyel fonksiyonunda yer alır, ikinci grupta ise iki ve üç cisim etkileşimler ikili ve üçlü olmak üzere iki ayrı potansiyel fonksiyonu içermektedir. Bu yüzden iki ve üç cisim bu fonksiyonların birinci grup, $\Phi_1 = \phi_{2,3}$ biçiminde gösterilecek şekilde,

$$\Phi_1 \equiv \Phi = \phi_{2,3} = \sum_{i<j:k} U_{i,j:k} \tag{2.8}$$

yazılabilir. Diğer bir yandan iki ve üç cisim fonksiyonların ikinci grubu fonksiyonları olarak adlandırdığımız fonksiyonlar, $\Phi_{II} = \Phi_2 + \Phi_3$ biçiminde olacak şekilde,

$$\Phi_{II} \equiv \Phi = \phi_2 + \phi_3 = \sum_{i<j} U_{ij} + \sum_{i<j<k} W_{ijk} \tag{2.9}$$

yazılır. Bu iki ana gruptan başka, çoklu cisim etkileşimleri içeren, dört cisim fonksiyonlar olarak atlandırılan fonksiyonlar da vardır. Bu fonksiyonları üçüncü grup fonksiyonlar olarak sınıflandıra biliriz ve Φ_{III} biçiminde göstererek,

$$\Phi_{III} \equiv \Phi = \phi_2 \;\; veya \;\; \Phi = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 \;\; veya \;\; \Phi = \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 \tag{2.10}$$

ifadesi ile yazılabilinir.

Bu potansiyel fonksiyon grupları şöyle sıralanabilinir.

Grup I AÇPPEF' ler

Tersoff Potansiyeli (I) Datson Potansiyeli, Brenner Potansiyeli, Chelikowsky-Phillips-Kamal-Strauss Potansiyeli, Khor-Das Sarma potansiyeli, Tersoff Potansiyel (II) fonksiyonları.

Grup II AÇPPEF' ler

Bauer-Maysenholder-Seeger Potansiyeli, Pearson-Takai-Halicioglu-Tiller Potansiyeli, Biswas-Hamann Potansiyeli, Daw-Baskes Potansiyeli Stillinger-Weber Potansiyeli, Erkoc Potansiyel fonksiyonları

Grup III AÇPPEF' ler

Bolding-Andersen Potansiyeli, Brenner-Garrison Potansiyeli, Price-Wall-Parker Potansiyeli, Ackland Potansiyeli, Finnis Sinclair Potansiyel fonksiyonları.

Bu çalışmada kullanılan Tersoff potansiyellerinin anlaşılması sağlayarak Tersoff potansiyel fonksiyonları aşağıda verilmiştir. Ayrıca bu tezde çalışılan Kohen-Tuly-Stillinger KTS potansiyelinin temeli olan Stillinger Weber potansiyel enerji fonksiyonları da sunulmaktadır.

Tersoff Potansiyeli (I)

Kovalent sistemler için geliştirilen bu potansiyel enerji fonksiyonu (PEF) [Tersoff, 1986],

$$\Phi = \phi_{2,3} = \sum_{i<j:k} U_{i,j:k}, \;\; U_{ij:k} = f_c(r_{ij}) A e^{-\lambda_1 r_{ij}} - B_{ij} e^{-\lambda_2 r_{ij}},$$

$$B_{ij} = B_0 e^{-z_{ij} b},\ z_{ij} = \sum_{k \neq i,j} \left[\frac{w(r_{ik})}{w(r_{ij})} \right]^n \times \left[c + e^{-d \cos\theta_{ijk}} \right]^{-1},\quad w(r) = f_c(r) e^{-\lambda_2 r},$$

$$\mathrm{f_C(r)} = \begin{cases} 1 & \mathrm{r < R - D} \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sin\left[\frac{\pi}{2} \frac{(\mathrm{r - R})}{\mathrm{D}} \right] & \mathrm{R - D < r > R + D} \\ 0 & \mathrm{r > R + D} \end{cases}$$

şeklindedir.

Tersoff Potansiyeli (II)

Kovalent (silikon, karbon) sistemler için geliştirilen bu potansiyel enerji fonksiyonu (PEF) [Tersoff, 1988],

$$\Phi = \phi_{2,3} = \sum_{i<j:k} U_{i,j:k},\ U_{ij:k} = f_c(r_{ij})[f_R(r_{ij} - b_{ij} f_A(r_{ij})],$$

$$\mathrm{f_R(r) = A\exp(-\lambda_1 r)},\quad \mathrm{f_A(r) = -B\exp(-\lambda_2 r)},\quad \mathrm{b_{ij} = \left(1 + \beta^n \zeta_{ij}^n\right)^{-1/2n}}$$

$$\zeta_{\mathrm{ij}} = \sum_{\mathrm{k(\neq i,j)}} \mathrm{f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3]},\quad \mathrm{g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos\theta)^2}}$$

$$\mathrm{f_C(r)} = \begin{cases} 1 & \mathrm{r < R - D} \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sin\left[\frac{\pi}{2} \frac{(\mathrm{r - R})}{\mathrm{D}} \right] & \mathrm{R - D < r > R + D} \\ 0 & \mathrm{r > R + D} \end{cases}$$

şeklinde verilmektedir.

Stillinger-Weber Potansiyeli

Silicon için düzenlenen bu PEF [F.H. Stillinger, 1985],

$$\Phi \equiv \Phi = \phi_2 + \phi_3 = \sum_{i<j} U_{ij} + \sum_{i<j<k} W_{ijk}$$

$$U_{ij} = \varepsilon f_2(r_{ij}/\sigma),\ W_{ijk} = \varepsilon f_3(r_i/\sigma, r_j/\sigma, r_k/\sigma),$$

$$f_2(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} - r^{-q}) e^{(r-a)^{-1}}, & r < a, \\ 0, & r \geq a, \end{cases}$$

$$f_3(r_i, r_j, r_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj})$$

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda e^{[\gamma(r_{ij}-a)^{-1} + \gamma(r_{ikj}-a)^{-1}]} \times (\frac{1}{3} + \cos\theta_{jik})^2$$

şeklinde verilmektedir.

2.2.1 Kohen-Tully-Stillinger Potansiyeli (KTS)

Moleküler dinamik simülasyonları, atomların Born-Oppenheimer ϕ potansiyel enerji alanındaki hareketlerini tanımlamak için bir varsayım sürecidir [D. Kohen 1998]. Kohen vd.nın ilk işi herhangi bir sayıdaki silikon ve hidrojen atomlarının keyfi bir düzenine uygulana bilir olan ϕ için fiziksel ve kimyasal duyarlı bir yaklaşım öne sürmekti [Kohen 1998]. Kohen vd. ϕ' nin, iki atomlu ve üç atomlu etkileşim fonksiyonlarının lineer birleşimi olarak temsil edilmesinin elverişli olacağını düşünmektedirler. Bu fonksiyonlarının bileşenlerinin dönüşüm, dönme ve permütasyonel simetriye sahip olmaları gerekmekteydi. Bu ise çiftler potansiyelinin skaler çiftler mesafesine bağlı olmasını zorlamaktadır.

Kohen vd. yeni varsayımlarını kolaylaştırmak için, saf silikonun V_{SiSi} ve $V_{SiSiSi}^{(3)}$ Stillinger-Weber potansiyel (SW) fonksiyonlarını problemleri için adapte etmiştirler. İkili ve üçlü etkileşimleri içeren KTS potansiyeli, Kohen-Tully-Stillinger (KTS) tarafından Si-H ve H-H etkileşimlerini içermek üzere düzenlemiştir [D. Kohen 1998]. Hawa vd. [Hawa 2004] KTS potansiyeli ile birlikte MD yöntemini kullanarak yine Si-H ve H-H etkileşimlerini çalışmıştırlar [T. Hawa 2004]. Bu potansiyeli, sıvı yapılarında da çalışıla bilir bir potansiyel olması nedeniyle seçtiklerini aktarmışlardır. KTS potansiyeline benzer potansiyeller, Murty vd. [Murty 1995], Ramalingam vd. [Ramalingam 1998] ve Ohira vd. [Ohira 2000] tarafından incelenmiştir. V, KTS potansiyel enerjisi iki ve üç cisim etkileşimlerin toplamıdır ve

$$V = \sum_{\substack{i,j \\ i<j}} V_2(i,j) + \sum_{\substack{i,j,k \\ i<j<k}} V_3(i,j,k) \tag{2.11}$$

şeklindedir. Burada iki cisim etkileşme terimi,

$$V_2(r_{ij}) = \begin{cases} \xi_{ij}(C_{ij} r_{ij}^{-p} - 1)\exp[\kappa_{ij}/(r_{ij} - \ell_{ij})], & r_{ij} < \ell_{ij} \\ 0, & r_{ij} \geq \ell_{ij} \end{cases} \tag{2.12}$$

olarak verilir. Üç cisim etkileşme terimi ise,

$$V_3(r_{ij}, r_{jk}, r_{ki}) = H(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + H(r_{jk}, r_{ji}, \theta_{ijk}) + H(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{jki}) \quad (2.13)$$

şeklinde verilir. Buradaki H ise,

$$H(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \begin{cases} \varepsilon_{jik}(1 + \mu_{jik}\cos\theta_{jik} + \upsilon_{jik}\cos^2\theta_{jik})\exp[\Gamma(\gamma, r\chi)], & r_{ij} < \chi_{jik}, r_{ik} < \chi_{jik} \\ 0, \quad \text{diğer durumlarda} \end{cases} \quad (2.14)$$

şeklinde olup $\Gamma(\gamma, r, \chi)$ ise,

$$\Gamma(\gamma, r, \chi) = \frac{\gamma_{ij(k)}}{r_{ij} - \chi_{jik}} + \frac{\gamma_{ik(j)}}{r_{ik} - \chi_{jik}} \quad (2.15)$$

formundadır. Burada, r, atomlar çiftinin arasındaki mesafedir. ℓ_{ij} ve χ_{jik} sırasıyla iki cisim ve üç cisim potansiyellerin kesim mesafeleridir ve θ_{ijk} i ve k tarafından oluşan j noktasındaki nokta açıdır. ξ_{ij}, C_{ij}, p ve κ_{ij} materyalin kohezive özelliklerine fit edilerek bulunan sabit parametrelerdir. ε_{jik}, μ_{jik}, υ_{jik}, $\gamma_{ij(k)}$ ve $\gamma_{ik(j)}$ parametreleri yapının verebileceği en uygun değere sahip olan sabitler olarak seçilirler.

2.2.2 Tersoff Potansiyeli

Yapısal özellikleri ve kısmi yarı iletkenlerdeki güçlü kompleks sistemleri direkt hesaplamalarına izin veren basit atomlar arası model potansiyellere son zamanlarda büyük ölçüde ilgi duyuluyor [Stillinger F. ,1985, Biswas R. 1985, Dodson B. 1987 Abell G., 1985] Çiftler potansiyelleri, nadir gaz atomlarında, basit metallerde ve yüksek iyonik sistemleri tanımlamakta uzun zamandır kullanılmaktadırlar. Fakat yarı iletkenler, seramikler, polimerler ve ergimesi zor metaller gibi ilginç materyallerde, geleneksel ampirik yaklaşımlarda çok ciddi problemler ortaya çıkaran kovalent bağlanma bulunmaktadır.

Tersoff [Tersoff, 1987] çalışmasında bu kovalent sistemler için atomlar arası potansiyel forumu için detaylı bir yeni yaklaşım tanımlamıştır. Tersoff' un bu çalışmasındaki genel fikir, gerçek sistemlerde, bağ düzeni yerel ortama bağlıdır.

Tersoff' un ilk olarak öne sürdüğü [Tersoff 1986] yarı ampirik potansiyel, kendisi tarafından geliştirilmiş [Tersoff, 1987] ve bir çok iyonik kovalent bağlı sistemlere uygulanmıştır. Yarı ampirik üç boyutlu Tersoff potansiyeli ile ilgili literatürde çeşitli çalışmalara rastlamak mümkündür. Sekkal vd. yüksek basınç fazındaki CuCl ve CuBr için yarı ampirik üç boyutlu Tersoff potansiyeli ile birlikte moleküler dinamik simülasyon yöntemi kullanarak, zinc-blende, kaya tuzu ve ara yapıları için yapısal ve dinamik özelliklerini hesaplamıştırlar ve elde ettikleri sonuçları diğer çalışmalar ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırmıştırlar [Sekkal 1998]. Daha sonraları Boron Nitrat için Sekkal vd [W Sekkal, 1998] kübik-BN için basınç ve farklı sıçaklıklardaki termodinamik ve yapısal özelliklerini moleküler dinamik yöntemi kullanarak yarı ampirik Tersoff potansiyelini test etmiştirler. Buradaki çalışmada BN için 6000K ve 8000K deki çiftler dağılım fonksiyonlarını farklı yoğunluklarda elde etiler ve ayrıca örgü parametresi, basınç sabitleri, bulk modülü ve kohesif enerjiyi deneysel ve diğer yapılan çalışmalarla karşılaştırmıştırlar. Yine Sekkal vd AgI için Tersoff potansiyelini MD yöntemiyle çalışmıştırlar [Sekkal 1999]. Buradaki çalışmada kaya tuzu yapısındaki AgI için yüksek sıcaklık ve basınçta ortalama atomik yer değiştirme yöntemiyle yüksek difüzyon katsayısını hesaplamıştırlar. Ayrı eten diğer AgI için dinamik özelliklerin yanında yapısal özellikleri de hesaplamıştırlar. Daha sonra yine Sekkal vd. bakır halejenürlerden CuI için yine Tersoff potansiyeli ile MD yöntemini kullanarak zinc blende ve tetragonal fazdaki CuI için yapısal ve dinamik özellikleri hesaplamıştırlar [Sekkal 2000]. Yarı ampirik üç boyutlu Tersoff potansiyelli ile çalışan bir değer grup ise Benkabou vd. dır. Zinc-blende yapısındaki GaN, AlN ve InN için Tersoff potansiyeli ile MD yöntemi kullanarak bu sistemler için 300K ve 900K sıcaklıktaki örgü parametreleri, kohesif enerji ve bulk modülü gibi yapısal özelliklerin yanında çalıştıkları sıcaklıklardaki çiftler dağılım fonksiyonunu da MD yöntemiyle elde etmiştirler [Benkabou 2003]. Buldukları sonuçları deneysel ve diğer çalışmalar ile karşılaştırmıştırlar. Tersoff potansiyeli sadece bu tip sistemlere değil metal ve toprak alkali metal oksitlere de MD yöntemiyle birlikte kullanılmıştır. F.Z. Aoumuer vd. [F.Z. Aoumeur 2003] zinc blende ve kaya tuzu yapısındaki ZnO için yapısal ve dinamik özellikleri hesaplamıştırlar. ZnO için elastik sabitleri, basınç değişkenlerini, bulk modülünü ve örgü sabiti gibi yapısal özellikleri elde etiler ve deneysel verilerle karşılaştırdılar. SrO için F.Z. Aoumeur-Benkabou vd. [F.Z. Aoumeur-Benkabou, 2004]

Tersoff potansiyeli ile MD yöntemini kullanarak kaya tuzu yapısındaki SrO için 300K ve 1200K sıcaklıktaki yapısal ve dinamik özelliklerini hesaplamıştırlar. S.S. Dalgic vd [Dalgıc S.S 2005] ergimiş CuI için farklı sıcaklıklarda Tersoff potansiyeli ile HNC yöntemini kullanarak yapısal hesaplamalar yapmışlar ve bulunan sonuçlar deneysel veriler ve diğer çalışmalar ile karşılaştırmışlardır.

Sonuç olarak yarı ampirik Tersoff potansiyeli çeşitli yöntemler kullanarak, çoğu sistemin yapısal ve dinamik özelliklerini hesaplamakta iyi çalıştığı söylenebilinir.

2.2.2.a Üç Boyutlu Tersoff Potansiyeli

Tetrahedral yarı iletkenler için geliştirilen birçok ampirik model potansiyelinin arasında, Tersoff çoğu yarı iletkene başarılı bir şekilde uygulanır. Atomlar arası potansiyel [Tersoff, 1988],

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \tag{2.16}$$

$$V_{ij} = f_C(r_{ij})[a_{ij}\ f_R\ (r_{ij}) + b_{ij}\ \ f_A\ (r_{ij})] \tag{2.17}$$

formu ile verilir.

Burada E, E_i yer enerjisi ve V_{ij} band enerjisine kolaylık için ayrılan sistemin toplam enerjisidir. i ve j indisleri sistemin atomlarındaki iyondur. r_{ij} i atomu ve j atomu arasındaki mesafedir. f_R fonksiyonu itici potansiyeli ve f_A fonksiyonu ise bağlanmayla ilgili olan çekici çiftler potansiyelidir. Bu fonksiyonlar,

$$f_R(r) = A\exp(-\lambda_1 r) \tag{2.18}$$

$$f_A(r) = -B\exp(-\lambda_2 r) \tag{2.19}$$

denklemleri ile verilir. f_C terimi sadece potansiyelin menzilini kısıtlayan yumuşak kesme fonksiyonudur ve

$$f_C(r)=\begin{cases}1 & r<R-D\\ \frac{1}{2}-\frac{1}{2}\sin\left[\frac{\pi}{2}\frac{(r-R)}{D}\right] & R-D<r>R+D\\ 0 & r>R+D\end{cases} \tag{2.20}$$

şeklindedir. Burada b_{ij} , diğer komşu atomların (k atomları) varlığından kaynaklanan yerel atomik düzenin bant-oluşum enerjisini nasıl etkileyeceğini tanımlayan çok cisim düzen parametresidir. i, j ve k atomlarının pozisyonlarına bağlı çok cisim fonksiyondur ve

$$b_{ij}=\left(1+\beta^n\zeta_{ij}^n\right)^{-1/2n} \tag{2.21}$$

$$\zeta_{ij}=\sum_{k(\neq i,j)} f_C(r_{ik})g(\theta_{ijk})\exp[\lambda_3^3(r_{ij}-r_{ik})^3] \tag{2.22}$$

$$g(\theta)=1+\frac{c^2}{d^2}-\frac{c^2}{d^2+(h-\cos\theta)^2} \tag{2.23}$$

$$a_{ij}=(1+\alpha^n\eta_{ij}^n)^{-1/2n} \tag{2.24}$$

$$\eta_{ij}=\sum_{k(\neq i,j)} f_C(r_{ik})\exp[\lambda_3^3(r_{ij}-r_{ik})^3] \tag{2.25}$$

ifadesini içerir. Burada, ζ etkin koordinasyon sayısı ve $g(\theta)$ r_{ij} ve r_{ik} arasındaki açıya bağlı fonksiyondur. Tersoff [Tersoff 1988], λ_3 ve α' nın sıfır değerini alabileceğini, bundan dolayı $a_{ij}=1$ olduğunu vermektedir. Tersoff' un bu varsayımından dolayı literatürdeki diğer çalışmalarda da bu potansiyel parametreleri sıfır alınmaktadır [Sekkal 2000, Dalgıc S.S 2005]. Diğer uygulanan A, B, n, c, d, h, λ_1 ve λ_2 fit parametreleri materyalin koheziv özelliklerine fit edilmesiyle hesaplanır.

2.2.2b İki Bileşenli Sistemler İçin Tersoff Potansiyeli

Tersoff' un çok bileşenli sistemler için yeniden düzenlenmiş Tersoff potansiyel fonksiyonudur. Bu potansiyel ilk olarak Tersoff tarafından SiC ve SiGe sistemleri için geliştirilmiştir [Tersoff 1988]. Burada ise Tersoff potansiyeli sistemdeki bileşenler için ayrı ayrı potansiyel parametrelerinin bilinmesini gerektirmektedir. Buradaki atomlar arası etkileşim potansiyeli,

$$E=\sum_i E_i=\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}V_{ij},\quad V_{ij}=f_C(r_{ij})[f_R\ (r_{ij})+b_{ij}\ \ f_A\ (r_{ij})]; \tag{2.26}$$

$$f_R(r_{ij})=A_{ij}\exp(-\lambda_{ij}r_{ij}),\qquad f_A(r_{ij})=-B_{ij}\exp(-\mu_{ij}r_{ij})\ ; \tag{2.27}$$

$$f_C(r)=\begin{cases}1 & r_{ij}<R_{ij}\\ \frac{1}{2}+\frac{1}{2}\cos\left[\pi(r_{ij}-R_{ij})/(S_{ij}-R_{ij})\right] & R_{ij}<r_{ij}>S_{ij}\\ 0 & r_{ij}>S_{ij}\end{cases} \tag{2.28}$$

$$b_{ij}\ =\ \chi_{ij}\left(1+\ {\beta_i}^n{\zeta_{ij}}^n\right)^{-1/2n_i},\zeta_{ij}\ =\ \sum_{k(\neq i,j)}f_C(r_{ik})\omega_{ik}\,g(\theta_{ijk})],$$

$$g(\theta_{ijk})=1+{c_i}^2/{d_i}^2-{c_i}^2/[{d_i}^2+(h_i-\cos\theta_{ijk})^2]\ ; \tag{2.29}$$

$$\lambda_{ij}=(\lambda_i+\lambda_j)/2,\ \ \mu_{ij}=(\mu_i+\mu_j)/2,\ \ A_{ij}=(A_iA_j)^{1/2},\ B_{ij}=(B_iB_j)^{1/2},\ R_{ij}=(R_iR_j)^{1/2},\ S_{ij}=(S_iS_j)^{1/2} \tag{2.30}$$

formunda verilmektedir. Buradaki i, j ve k gösterimleri sistemdeki atomları temsil eder r_{ij} ij bağının uzunluğudur, θ_{ijk} ij bağıyla ik bağı arasında kalan açıdır. λ_i ve n_i gibi tanımlanmayan parametreler atomun özelliklerine bağlıdır.

BÖLÜM 3

SIVI SİSTEMLERİNİN YAPISAL VE ATOMİK TAŞIMA ÖZELLİKLERİ

3.1 Sıvıların Yapısı ve İntegral Denklem Yaklaşımları

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

$$c_{HNC}(r) = h(r) - \ell n g(r) - \beta\phi(r) \tag{3.1}$$

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

$$c_{HNC}(r) = f(r)y(r) + \{y(r) - 1 - \ell n y(r)\} \tag{3.2}$$

formunda da yazılabilir. Burada $y(r) = g(r)exp[\beta\phi(r)]$ bağıntısı ile verilir. (3.2) 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, (3.2) 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 üstün olduğu bilinir çünkü düşürülen her terim bir başka ihmali doğurur. HNC denklemi katı küre için bile nümerik olarak çözülmelidir.

(3.1) denklemi ile verilen kapalılık koşulu,

$$c(r) = h(r) - \ln\left(g(r)e^{\beta\phi(r)+B(r)}\right) \tag{3.3}$$

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 (Hansen 1986) 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). Aşağıda bu çalışmada kullanılan VMHNC teorisini kısaca tarif edeceğiz ve ilgilenen okuyuculara Rosenfeld (1986), Gonzalez vd. (1991) ve (1992), 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,

$$\frac{\partial f^{VMHNC}(\beta,\rho,\eta)}{\partial \eta} = 0 \tag{3.4}$$

şeklini alır. Burada,

$$f^{VMHNC}(\beta,\rho,\eta) = f^{MHNC}(\beta,\rho,\eta) - f_{PY}^{MHNC}(\eta) + f_{CS}(\eta) \tag{3.5}$$

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.

3.2 Atomik Taşıma Özellikleri

Basit sıvıların atomik ve moleküler transport özelliklerinin istatistik mekanik teorisine göre [Rice 1965] kütle, çiftler potansiyelleri ve hareket denklemi gibi yalnız atomik ve moleküler özelliklerin bilinmesiyle transport katsayılarını hesaplamak mümkündür. Sıvıların hidrodinamik denklemleri için mikroskobik ifadeler kısaca gözden geçirilir ve bu ifadelerde görülen dağılım fonksiyonunun zaman içindeki davranışı (zamana bağlılığı) Kirkwood, Born ve Rice[Kirkwood 1946, Born 1946, Rice 1961 tarafından geliştirilen kinetik teorilerin bakış açısı altında incelenir.

D difüzyon katsayısı, η viskozite katsayısı ve λ termal iletkenlik katsayısına benzer taşıma katsayılarını, uygun zaman korelasyon fonksiyonunun zamana göre integrali alınarak tanımlayabiliriz. Bu formülasyon, statik mekanikteki lineer karşılık teorisinin sonucu olan Gren-Kubo formülleri olarak bilinirler. Green-Kubo formalisminin ana özelliklerini göstermek için, Difüzyonun en açık anlatılan durumunu tartışmalıyız.

Ortalama kare yer değiştirme (OKY)

Dengedeki akışkan içindeki molekülün hareketinin ortalama uzaklığının ölçümü olan ortalama kare yer değiştirme (OKY) ,

$$OKY(t) = \left\langle \Delta r_i(t)^2 \right\rangle = \left\langle \left(r_i(t) - r_i(0)\right)^2 \right\rangle \tag{3.6}$$

formunda tanımlanır. Buradaki $r_i(t)$-$r_i(0)$ i molekülünün t zaman aralığında dolaştığı mesafedir ve karesi (braket içindeki) bu zaman aralığındaki bu vektörün ortalamasıdır. Bu durumda, ortalama kare yer değiştirme fonksiyonunu,

$$r(t) - r(0) = \int_0^t dt' v(t') \tag{3.7}$$

tanımı yapılır ve

$$\left\langle \Delta^2 r(t) \right\rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \left\langle v(t').v(t'') \right\rangle \tag{3.8}$$

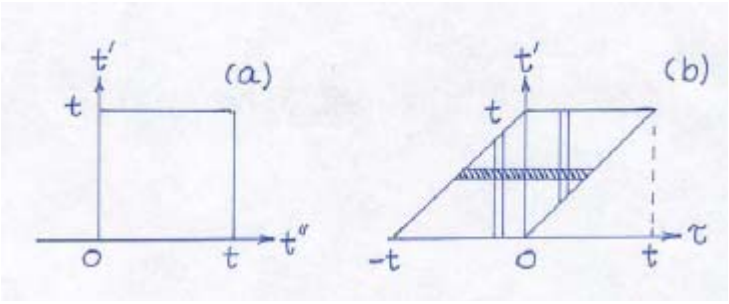
formunda yazılabilinir. İntegral içindeki, hız oto korelasyon fonksiyonunda, parçacığı hızı için t' ve t'' olan iki farklı zamanda ele alıyoruz. Dengedeki akışkan sistemi için bir kere, zaman değişiminin değişmez olduğu özellikler aranmaktadır. Bu korelasyon fonksiyonunun sadece zaman farklarına bağlı olarak,

$$\left\langle v(t').(v'') \right\rangle = \left\langle v(t' - t'').v(0) \right\rangle \tag{3.9}$$

formunda verilir. Bu ifade aslında, korelasyon fonksiyonunu etkilemeden, zaman orijinini bir miktar değiştirmektir. Denklem (3.8) deki çift katlı integral şekil 3.1(a) da gösterilen kare sınırları içinde genişletilir. Denklem (3.9) deki avantajı kullanırsak, iki integralide dönüştürebiliriz. Böylece integral değişkenlerinden biri $t' - t''$ zaman farkı olur. Bu yüzden $\tau = t' - t''$ ve $d\tau = -dt''$ değişken değişimini yapılırsa. (3.7) denklemi,

$$\left\langle \Delta^2 r(t) \right\rangle = \int_0^t dt' \int_{t'-t}^{t'} d\tau \alpha(\tau) \tag{3.10}$$

şekillinde tekrar yazabiliriz. Burada $\alpha(t) = \left\langle v(t).v(0) \right\rangle$ hız oto korelasyon fonksiyonudur. Koordinat değişikliğinden sonra, integralin sınırları şekil 3(b) deki gibidir. Denklem (3.10)' daki integral düzeni τ ilk terim ve t' sonraki terim şeklindedir, yada yatay eksen ile $t' - t$ 'den t' 'nü çevreleyen integral sınırlarındadır ve $t' = 0$ dan $t' = t$ ye olan yatay eksende hareket ediyor.



Şekil 3.1 (a) Denklem (3.7)' deki çift katlı integralin integral sınırları.
(b) Denklem (3.9) daki çift katlı integral için integral sınırları

İntegralin düzeninin yerini değiştirdiğimizi varsayalım ve yatay eksen yerine, $-t<\tau<0$ aralığında $t'=0$ dan $t'=t+\tau$ a genişletilen integral sınırlarını ve $0<\tau<t$ aralığında ise $t'=\tau$ dan $t'=t$ ye integral sınırlarını genişletelim. Bu eksen değişiklerini kullanarak,

$$\left\langle \Delta^2 r(t)\right\rangle = \int_{-t}^{0} d\tau\alpha(\tau)\int_{0}^{t+\tau} dt' + \int_{0}^{t} d\tau\alpha(\tau)\int_{\tau}^{t} dt' \qquad (3.11)$$

$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$

$$t+\tau \qquad\qquad t-\tau$$

formunu elde edilir. İlk integraldeki τ yu $-\tau$ olarak değiştirerek, klasik zaman korelasyon fonksiyonlarının özelliği olan $\alpha(\tau)=\alpha(-\tau)$ gerçeğini kullanmaktayız. Böylece iki integralde aynı olur ve denklem (3.11),

$$\left\langle \left[r(t)-r(0)\right]^2\right\rangle = 2\int_{0}^{t} dt'(t-t')\left\langle v(t').v(0)\right\rangle \qquad (3.12)$$

$$= 6v_0^2\int_{0}^{t} dt'(t-t')Z(t') \qquad (3.13)$$

şeklini alır. Burada $Z(t)=<v(t).v(o)>/<v(0).v(0)>$ normalize hız oto korelasyon fonksiyonudur. v_0 termal hız olmak üzere, $<v(o).v(0)>=3v_0^2$ ve $v_0^2=k_BT/m$

şeklindedir. Denklem (3.13) hız oto korelasyon fonksiyonuyla ortalama yer değiştirmeyi bir birleriyle ilişkilendirir.

Tek bileşenli sıvının difüzyon katsayısı da sıvıdaki referans parçacığının ortalama kare yer değiştirmesine bağlı olarak

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{\left\langle r^2(t)\right\rangle}{6t} \tag{3.14}$$

formunda yazabiliriz ve normalize hız otokorelasyon fonksiyonu cinsinden

$$D = \frac{k_B T}{m}\int_0^{\infty} dt\, Z(t) \tag{3.15}$$

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

$$\left\langle r^2(t)\right\rangle = \frac{6k_B T}{m}\int_0^{t} dt'(t-t')\, Z(t') \tag{3.16}$$

şeklinde bağıntı olduğu bulunur.

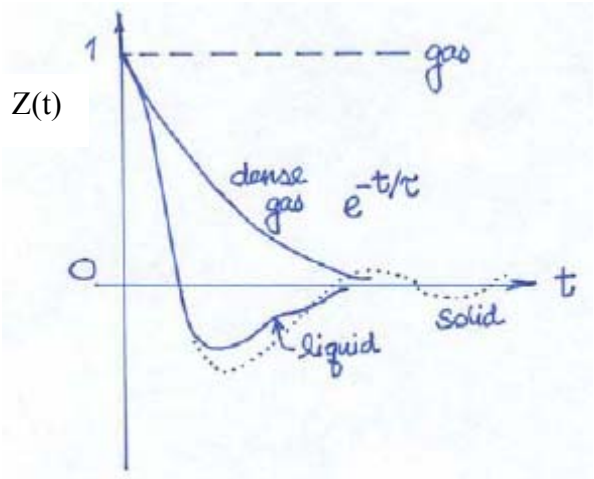
Hız oto korelasyon fonksiyonu

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,

$$Z(t) = \frac{\left\langle v_i(t)\; v_i(0)\right\rangle}{\left\langle v_i(0)\; v_i(0)\right\rangle} \tag{3.17}$$

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

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. Şekil 3.2 de ise hız oto korelasyon fonksiyonunun ideal gaz, yoğun gaz, sıvı ve katılarda nasıl davrandığını göstermektedir.



Şekil 3.2 İdeal gaz, yoğun gaz, sıvı ve katılardaki hız oto korelasyon fonksiyonları.

Hafıza Fonksiyonu

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:

$$K(t) = K_B(t) + K_{MC}(t) \tag{3.18}$$

formunda iki kısma ayrılır. 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.

3.3 İyonik Sıvı Sistemleri İçin Yarı Ampirik Potansiyellerin Parametrizasyon Metodu

Katı hal hesaplamaları için literatür de birkaç fit etme işlemi önerilmiştir. Bunlar daha çok sistemlerin elastik sabitlerinin ve basınç altındaki yapı değişiklikleri ile ilişkilendirilen yöntemler olup sıvıhal hesaplamalarında kullanılamaz. Bu çalışmada, KTS ve TP potansiyellerinin fit etme işlemleri verilen katı hal özellikleri kullanarak bu potansiyellerin analitik çözümleri ile belirlenir. Bu çalışmada sıvı hal hesaplamalarına ağırlık verilmiştir. Bu hesaplamada sistemin toplam enerjisi E ,

$$\mathrm{E} = \sum_{\mathrm{i}} \mathrm{E_i} = \frac{1}{2} \sum_{\mathrm{i} \neq \mathrm{j}} \mathrm{V_{ij}} \tag{3.19}$$

olarak alınır. Burada V_{ij} atomlar arası potansiyeli göstermektedir.
r_c kesim mesafesi olmak üzere. (3.19) denklemi aynı zamanda denge şartı olarak da tanımlanır.

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}(r_c) \tag{3.20}$$

Ayrıca potansiyel fonksiyonlarının parametrelerini belirtmek için kullanılan diğer şartlar: $V_{ij}(r)$ çiftler potansiyeli fonksiyonunun ve birinci türevlerinin

$$V_{ij}(r_c) = 0 \tag{3.21a}$$

$$V'_{ij}(r_c) = 0 \tag{3.21b}$$

r_c kesim mesafesinde sıfır olmalıdır. Yine bu fonksiyonlar Born denge koşulunu

$$r \frac{d}{dr} \left[V_{ij}(r_c) \right] \Big|_{r=r_c} = 0 \tag{3.22}$$

kesim mesafesini sağlamalıdır. Son koşul olarak sıvılar için ele aldığımız sistemin konfigurasyonel serbestlik enerjisini minimize eden

$$\frac{\partial f_{HNC}^{VMHNC}(\beta,\rho,\eta)}{\partial \eta} = 0 \tag{3.23}$$

denklemi ile verilen minimizasyon şartıdır. Bu şartı sağlayan ve sıvı yapısı ile Helmholttz serbestlik enerjisinin değerini en iyi veren parametre seti alınır.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Ergimiş Bakır Halojenürler

Bu çalışmada ergimiş Bakır Halojenürler içerisinden ergimiş CuI, CuBr ve CuCl sistemleri ile çalışıldı. Yarı ampirik potansiyellerden üç boyutlu Tersoff potansiyeli ve hem iki hem de üç boyutlu KTS potansiyelini kullanarak çalışılan sistemlerin yapısal ve dinamik özellikleri elde edilmiştir. Ergimiş bakır halejenür sistemleri için bu tezde kullanılan fiziksel giriş parametreleri Tablo 4.1.1 de verilmektedir. Bu tabloda E_c sistemin katı durumundaki kohesif (bağlanma) enerjisini göstermekte olup Harrison' dan [Harrison W.A. 1989] alınmıştır. Bu çalışmada potansiyel fonksiyonlarının tüm parametreleri, kohesif enerjiye fit edilerek ve HNC yapı hesaplamaları ile birlikte kesme prosedürü hesaba katılarak elde edildi. Cu için kohesif enerji, Rose hal denkleminden (EOS) hesaplanan ve sıvı haldeki gömülü atom metodu (EAM) [Dalgıç, 2003] hesaplamalarında kullanılan 3.11 eV olarak alındı.bu hesaplamalar için sıvı Cu' ın iyonik sayı yoğunluğu ρ ve termodinamik durumu (T, ρ) Waseda'dan [Waseda, 1980] alındı. CuI, CuBr ve CuCl için kohesif enerjinin değeri Harrison' dan sırasıyla, 2.66 eV, 2.9 eV ve 3.16 alındı. Potansiyel parametrelerini belirlerken deneysel verilerle yapı karşılaştırılmasında en iyi sonuçu veren parametreler seçilmiştir. Sekkal v.d, CuI için TP parametrelerini Murnaghan hal denkleminde hacim başına toplam enerji değerine, CuBr ve CuCl içinse Birch hal denklemine fit ederek elde ettiler. TP ve KTS model potansiyelleri için ayarlanmış potansiyel parametreleri Tablo 4.1.2-4.1.4' de gösterilmiştir. Tablo 4.1.2' deki CuI için fit edilen parametreler [Dalgıç Şentürk, 2005] , B, λ_1, λ_2, R ve D hariç [Sekkal, 2000] de kullanılanlarla aynı ve CuBr ve CuCl için fit edilen parametreler, A, B, λ_1, λ_2, R ve D hariç [Sekkal, 1998] 'de kullanılanlarla aynıdır. Bu çalışmada, TP ve KTS-V3 potansiyel hesaplamaları için θ açısı 109.45^0 alındı. KTS-V3 model potansiyelinde kolaylık sağlamak amacı ile denklem (3.13)' de, $H(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = H(r_{jk}, r_{ji}, \theta_{ijk}) = H(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{jki})$ olarak alındı.

Tablo 4.1.1 Ergimiş Bakır halejenür sistemler için fiziksel giriş parametreleri

	Cu	CuI	CuBr	CuCl
T(K)	1423	710	810	800
$\rho(atom/A^3)$	0.0755[a]	0.0433[b]	0.0355[c]	0.0475[c]
E_c (eV)	3.11[a]	2.66[d]	2.9[d]	3.16[d]

[a] Dalgıc S.S 2003 [b] Sekkal 2000 [c] Sekkal 1998 [d] Harrison W.A. 1989

Tablo 4.1.2 Cu, CuI, CuCl ve CuBr için düzenlenmiş Tersoff potansiyel parametreleri

	Cu	CuI	CuCl	CuBr
A(eV)	690.136	688.00[a]	1006.1409	1817.7636
B(eV)	85.463	65.50	38.4477	55.3322
$\lambda_1(A^{-1})$	3.04923	3.2210	3.2565	3.7458
$\lambda_2(A^{-1})$	1.5511	1.6105	1.6112	1.8729
n	20.00	21.45[a]	0.78[b]	0.78734[b]
h	-0.333	-0.333[a]	-0.3331[b]	-0.3331[b]
β	0.321	0.333[a]	1.0999×10^{-6}[b]	1.0999×10^{-6}[b]
c	228987	69219.5[a]	1.0039×10^{5}[b]	1.0039×10^{5}[b]
d	0.1154	0.15[a]	16.218[b]	15.839[b]
R(A)	4.163	3.02	2.562	2.8
D(A)	0.6	0.3	0.45	0.445

[a] Sekkal 2000 [b]Sekkal 1998

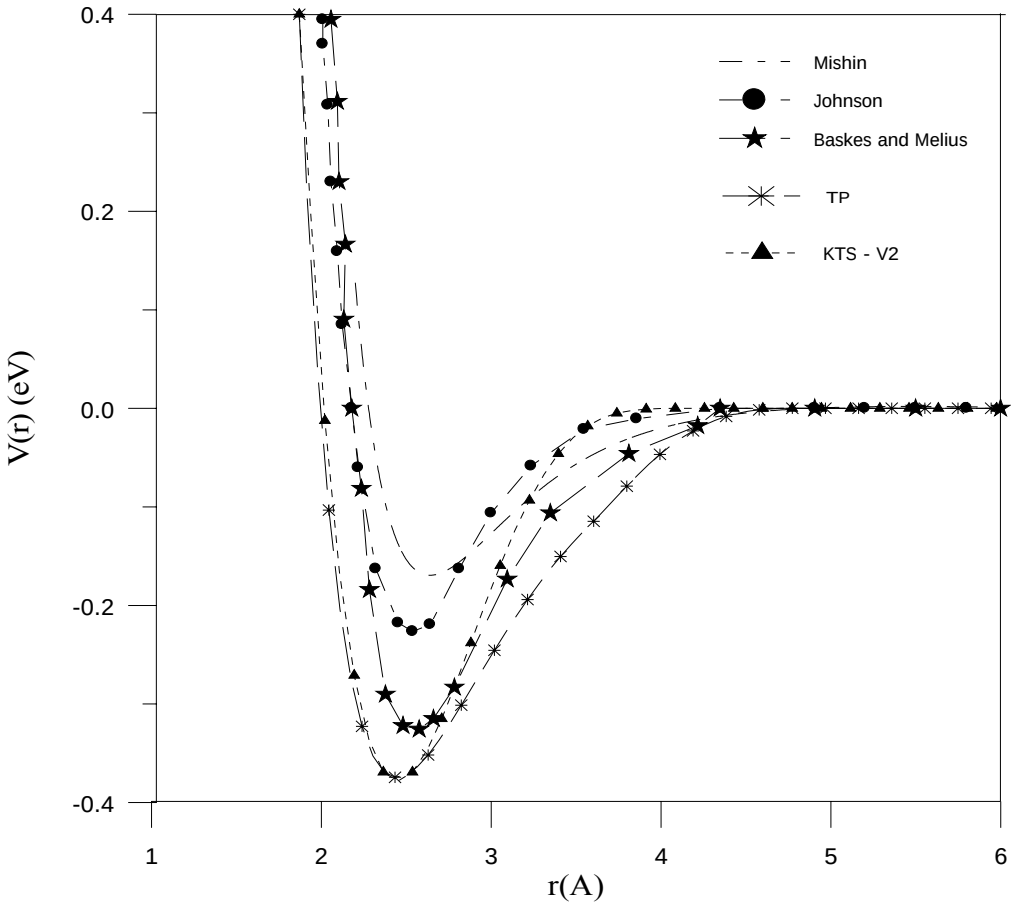
Tablo 4.1.3 İki cisimli etkileşimler için düzenlenmiş KTS potansiyel parametreleri

	ξ(eV)	$C(A^p)$	$\kappa(A)$	$\ell(A)$	P
Cu	75.2150	3.5350	9.4310	4.763	1.8003
CuI	100.0000	55.6260	9.1281	4.110	4.8000
CuCl	260.4688	39.246	6.947	3.520	5.0000
CuBr	86.4688	21.2460	6.1320	3.630	4.4300

Tablo 4.1.4 Üç cisimli KTS potansiyel parametreleri

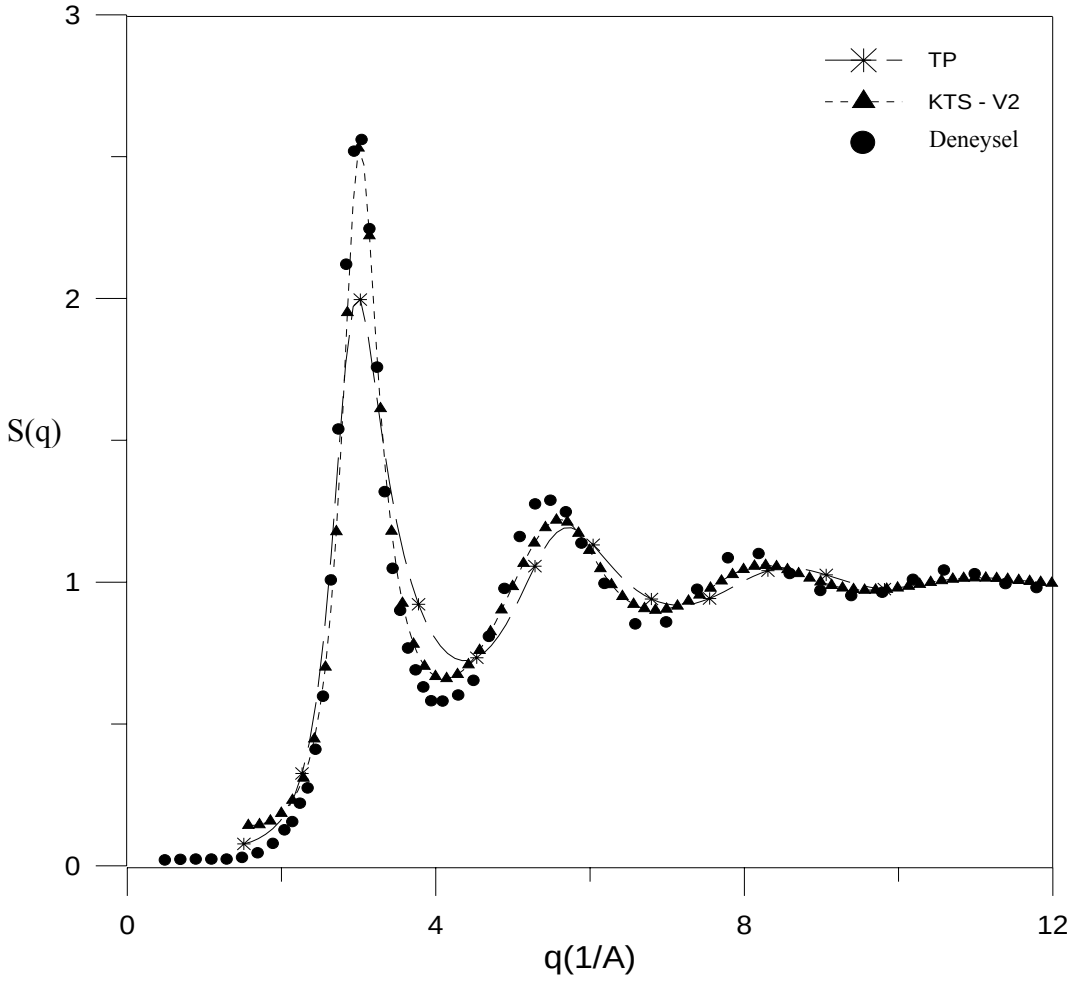
	ε(eV)	μ	ν	$\gamma_{ij(k)}$(A)	$\gamma_{ik(j)}$(A)	χ(A)
CuI	135.544	-19.897	0.0125	9.128	9.128	4.11
CuCl	120.534	-15.892	0.0365	6.947	6.947	3.52
CuBr	100.544	-8.157	0.0535	6.132	6.132	3.63

Şekil 4.1.1' de, Cu için TP ve KTS-V2 modellerini kullanarak hesapladığımız etkin çiftler potansiyellerini [Dalgıç, 2005], farklı gömülü atom metotlarıyla [Dalgıç Şentürk, 2003] elde edilen potansiyellerle birlikte gösterilmektedir. Bu çalışmadaki Cu' ın çiftler potansiyellerinin sonuçları EAM tabanlı potansiyelleriyle karşılaştırıldıkları zaman daha derin minimuma sahip oldukları görülür. Yine de yarı ampirik potansiyeller kısa r menzilinde benzerlik gösterirler. Esas minimumlarının pozisyonu TP ve KTS-V' potansiyelleri için hemen hemen aynı yerdedir. Ayrıca Katı iyon model (RIM) potansiyelleri gibi TP diğer potansiyellerden daha geniş potansiyel duvarına sahiptir.



Şekil 4.1.1 Cu için çiftler etkileşim potansiyelleri

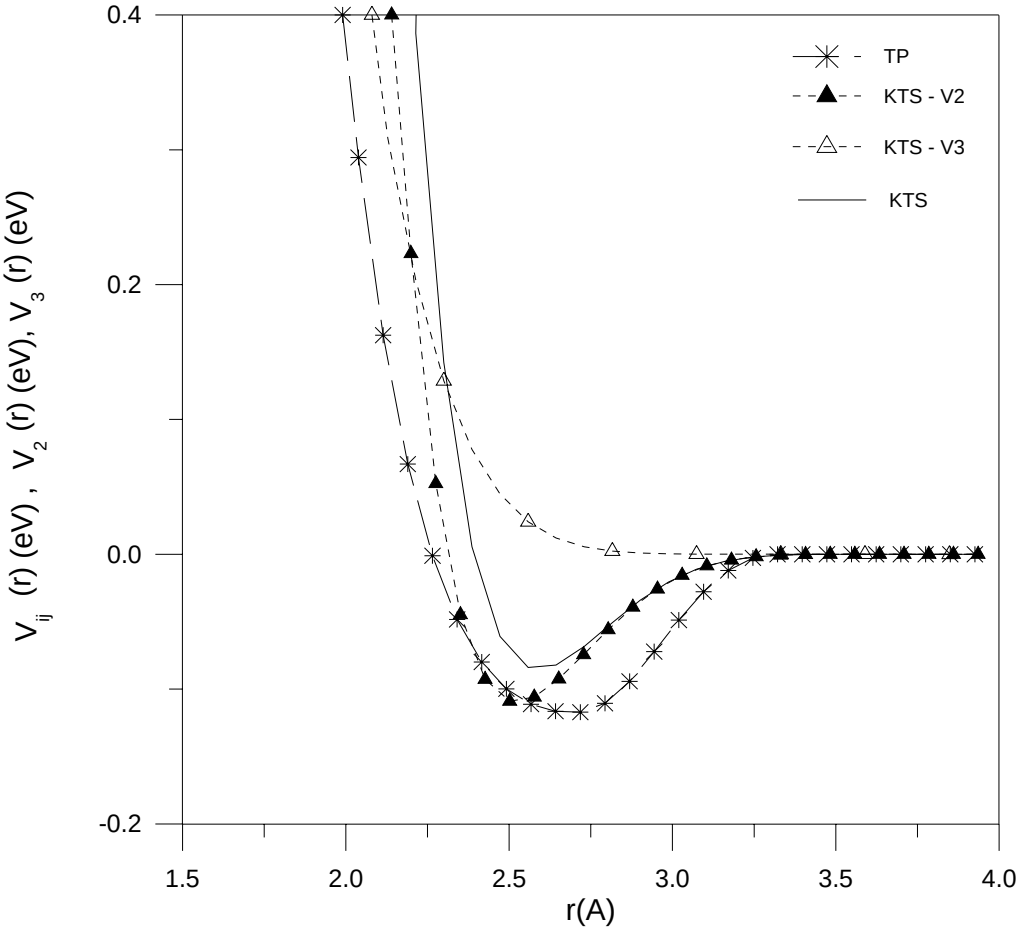
Şekil 4.1.2 de Cu için HNC ile elde edilen statik yapı faktörü S(q) sonuçları [Dalgıç, 2005], Waseda' daki [Waseda, 1980] deneysel veriler ile birlikte gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi yarı ampirik potansiyellerden elde edilen S(q)' nun ana pikinin pozisyonu $3(A^{-1})$ civarındaki deneysel değerle çok iyi uyuşmaktadır. Yine de KTS-V2 potansiyeli kullanılarak elde edilen sonuçlar, TP modelinden daha iyi uyumludurlar. TP modeliyle elde edilen S(q) sonuçları deneysel veri ile karşılaştırıldığında büyük q değerlerinde hafif bir kayma görülmektedir.



Şekil 4.1.2 1423 K' deki sıvı Cu için statik yapı faktörleri

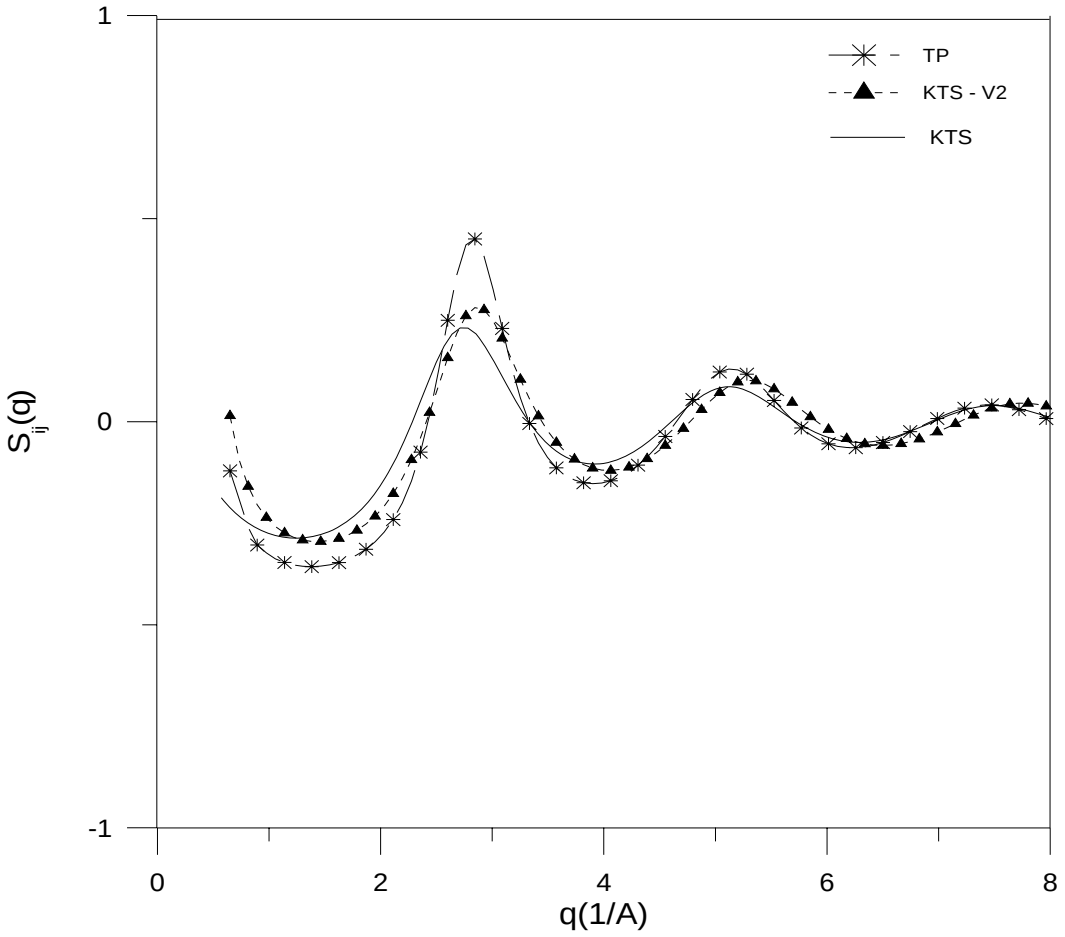
4.1b Bakır İyodür (CuI)

Şekil 4.1.3' de CuI için TP ve KTS yarı ampirik potansiyel fonksiyonları ile hesaplanmış olan etkin atomlar arası çiftler potansiyelleri [Dalgıç, 2005] gösterilmektedir. TP potansiyeli KTS potansiyellerin-den daha düz ve daha derindir. r' nin r_c kesim mesafesinden küçük olduğu yerlerde, KTS-V3 dışındaki üç potansiyelde birbirleriyle uyuşmaktadır. Bununla birlikte KTS-V3 potansiyeli bu bölgede itici çiftler potansiyel biçimindedir.



Şekil 4.1.3 CuI için efektif çiftler etkileşim potansiyelleri

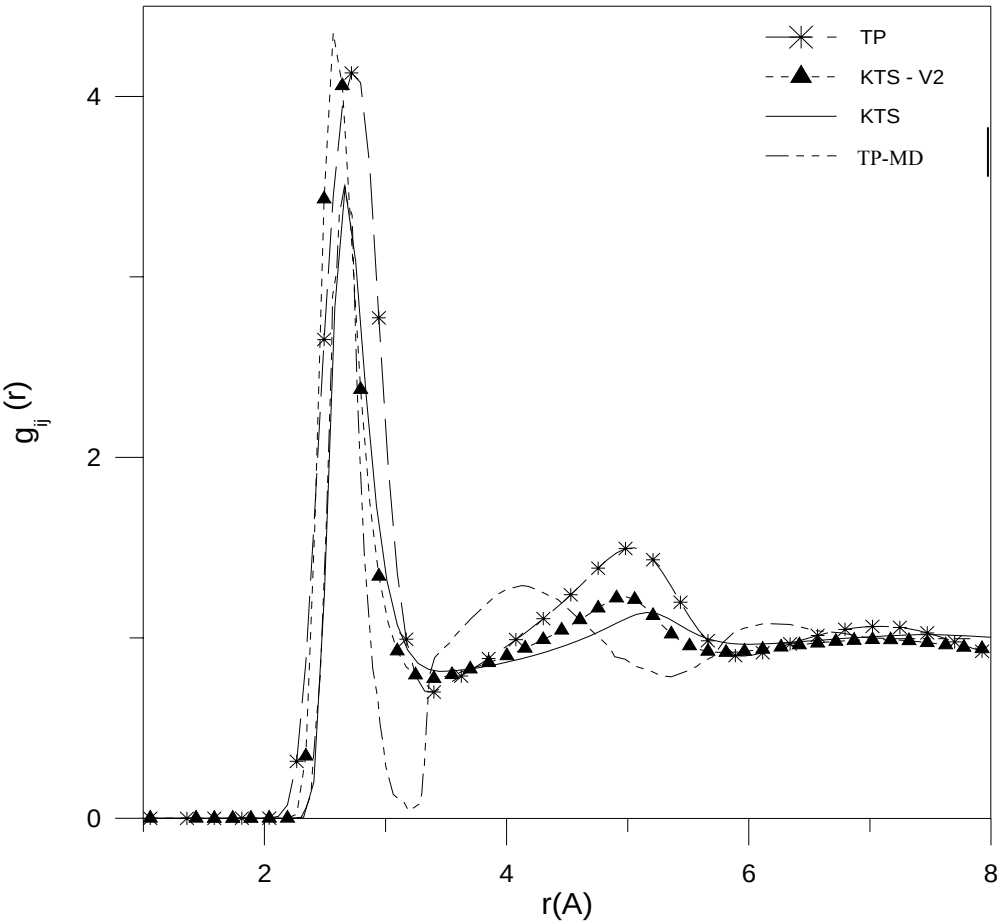
Şekil 4.1.4 de CuI için TP ve KTS yarı ampirik potansiyelleri ve HNC ile 710 K de elde edilmiş kısmı AL yapı faktörleri verilmektedir [Dalgic 2005].



Şekil 4.1.4 710 K 'deki CuI için AL kısmi çiftler yapı faktörleri

Şekil 4.1.4' de görüldüğü gibi, TP ve KTS-V2 potansiyellerinin kısmi yapı faktörlerinin ilk pikleri aynı pozisyonda yer alırlar. Yinede KTS potansiyeli için şimdiki sonuçları diğerlerine göre daha yasıdır. TP potansiyellerinin büyük q bölgesinde KTS ile benzerlik gösterdiğini söyleyebiliriz.

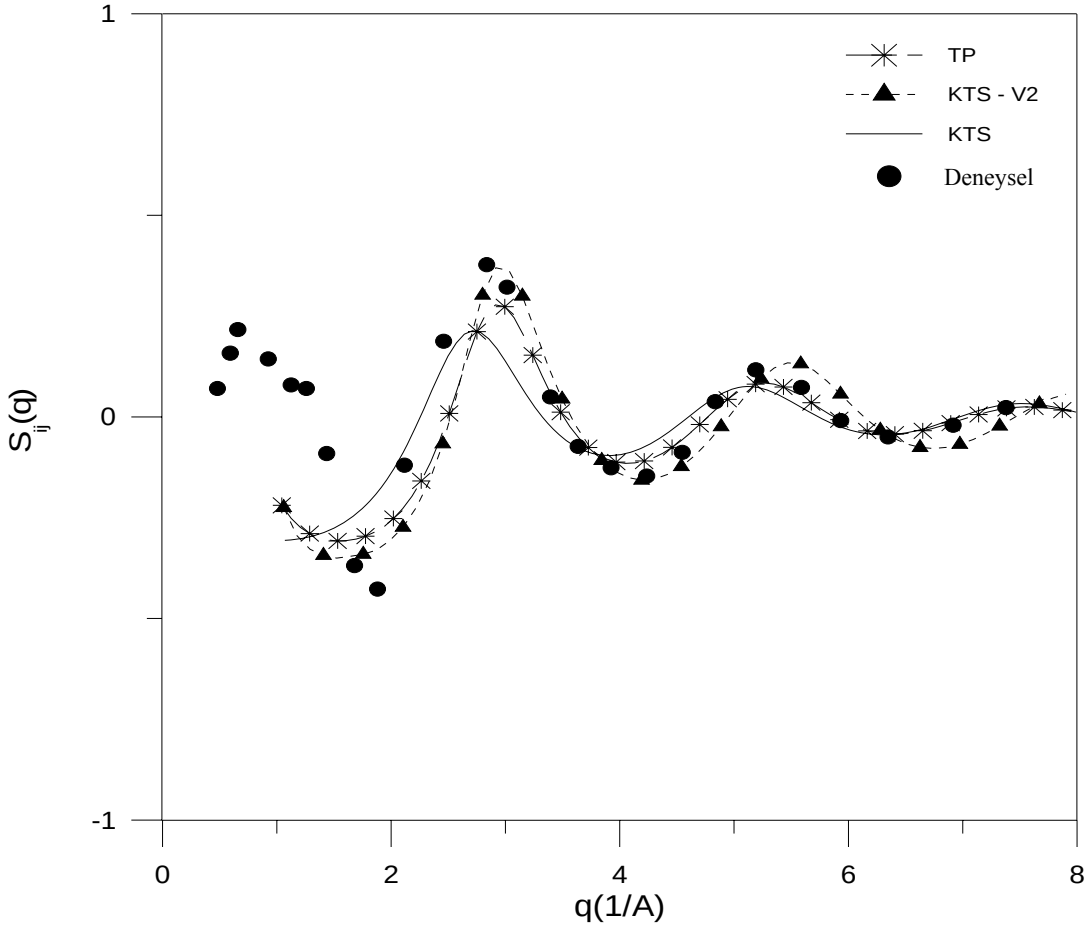
Şekil 4.1.5 te CuI için TP ve KTS yarı ampirik potansiyelleri ve VMHNC ile T=710K'de elde edilmiş kısmı çiftler dağılım fonksiyonu verilmektedir. Sekkal vd tarafından TP potansiyeli ve MD ile elde edilen sonuçlar (TP-MD) ile aynı şekilde karşılaştırmak için gösterilmiştir [Dalgic 2005].



Şekil 4.1.5 710 K 'deki CuI için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları

Şekil 4.1.5'te görüldüğü gibi VMHNC sonuçları, orta menzil bölgesinde Sekkal' ın verileriyle karşılaştırıldığında açık bir farklılık görülüyor. Yinede KTS' nin hem ilk pikinin yüksekliği hem de pozisyonu Sekkal tarafından hesaplanan değeriyle güzel uyuşuyor. VMHNC sonuçlarının, ilk komşu bölgesinde nicel olarak benzer olduğunu söylenebilir. Sekkal, elde ettiği MD sonucunun az çok sıvıya benzediğini ve deneysel g(r)' nın ilk pik pozisyonunun 2.5 A' da olduğunu söylemektedir. Bizim sonuçlarımız bu deneysel değer ile çok iyi uyuşmaktadır.

Şekil 4.1.6 da CuI için 923 K deki termodinamik durumda, TP ve KTS potansiyelleri ve VMHNC ile elde edilen AL yapı faktörleri gösterilmektedir [Dalgic 2005].

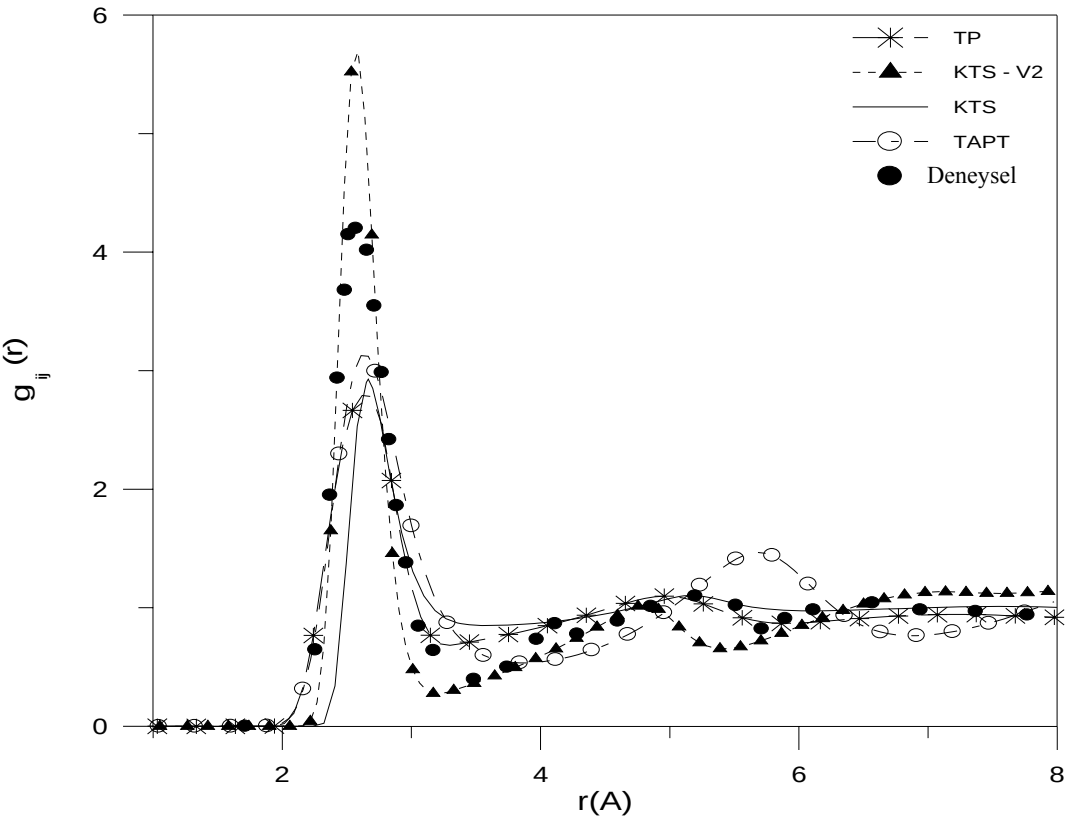


Şekil 4.1.6 923 K' deki CuI için kısmi AL yapı faktörleri

Şekil 4.1.6 da VMHNC sonuçlarının kendi aralarında ve deneysel data ile [Mitev, 2002] karşılaştırılmaktadır. Şekil 4.1.6 dan KTS dışındaki VMHNC sonuçlarının deneysel datann [Mitev, 2002] ana pikinin pozisyonu ile iyi uyuşduğu ve Vashishta-Rahman modellerini [Vashishta, 1978] kullanan potansiyellere göre daha sert olduğu görünmektedir. S(q) 'nun ana pikinin pozisyonu TP ve KTS-V2 potansiyelleri için aynıdır.

Şekil 4.17 de 923K de CuI için TP ve KTS potansiyelleri HNC ile elde edilen kısmı çiftler dağılım fonksiyonu sonuçları deneysel sonuçlar [Mitev, 2000] ve polarize edilebilen iyonik modellerden biri olan TAPT ve HNC sonuçları [Tatlıpınar, 1992] ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir [Dalgic 2005].

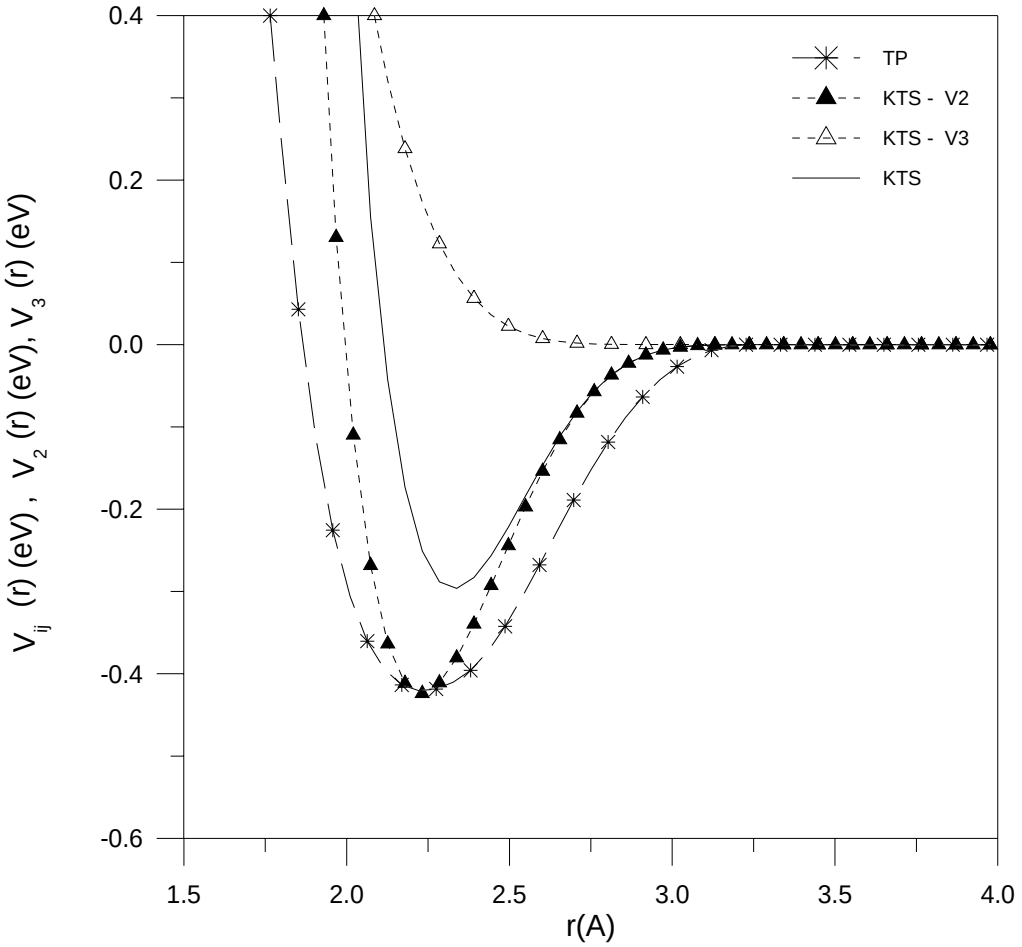
Şekil 4.1.7' de görüldüğü gibi, yarı ampirik potansiyellerin kullanılmasıyla elde edilen sonuçların, TAPT iyonik potansiyelin kullanılmasıyla elde edilenlere göre deneysel dağılım fonksiyonun ile genelde daha iyi uyumludur. KTS-V2 potansiyeli dışında bu çalışmada ele alınan potansiyellerde Cu-I çiftinin en yakın komşularının atomlar arsı mesafelerinde önemli bir farklılık bulunmamaktadır. TAPT [Tatlıpınar, 1992] ve TP model potansiyellerinden elde edilen g(r)' nin ilk piki aynı pozisyonda yer alırlar, KTS potansiyelli kullanılarak hesaplanan g(r) içinse büyük r değerlerinde ileri doğru hafif kayma görülüyor. Bunu çiftler potansiyellindeki minimum pozisyonlarına bağlaya biliriz. TP modeli kullanılarak elde edilen VMHNC sonuçları ilk pik yüksekliği dışında bu çalışmada kullandığımız diğer potansiyellere göre deneysel verilerle daha iyi uyum sağlıyor.



Şekil 4.1.7 923 K' deki CuI için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları

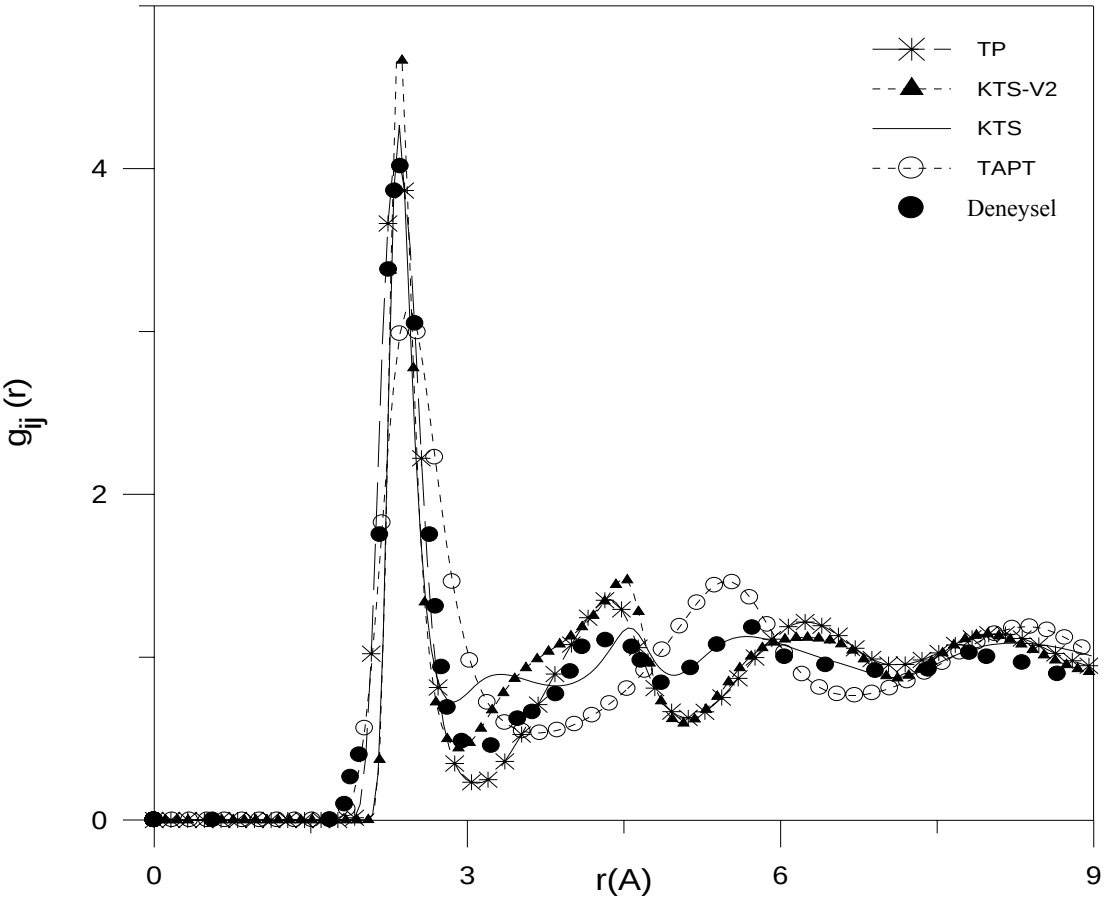
4.1.b Bakır Brom (CuBr)

Şekil 4.1.8' de CuBr için hesaplanmış olan etkin atomlararası potansiyeller gösteriliyor. TP potansiyeli KTS potansiyellerin-den daha düz ve daha derindir. r' nin r_c kesim mesafesinden küçük olduğu yerlerde, KTS-V3 dışındaki üç potansiyelde birbirleriyle uyuşuyor. Bununla birlikte KTS-V3 potansiyeli bu bölgede itici çiftler potansiyel biçimindedir.



Şekil 4.1.8 CuBr için efektif çiftler etkileşim potansiyelleri

Şekil 4.1.9 da CuBr için 810K'da TP ve KTS çiftler potansiyelleri ve VMHNC ile elde edilen kısmi çiftler dağılım fonksiyonu deneysel ve diğer çalışmalarda elde edilen çiftler dağılım fonksiyonlarıyla karşılaştırılmaktadır.

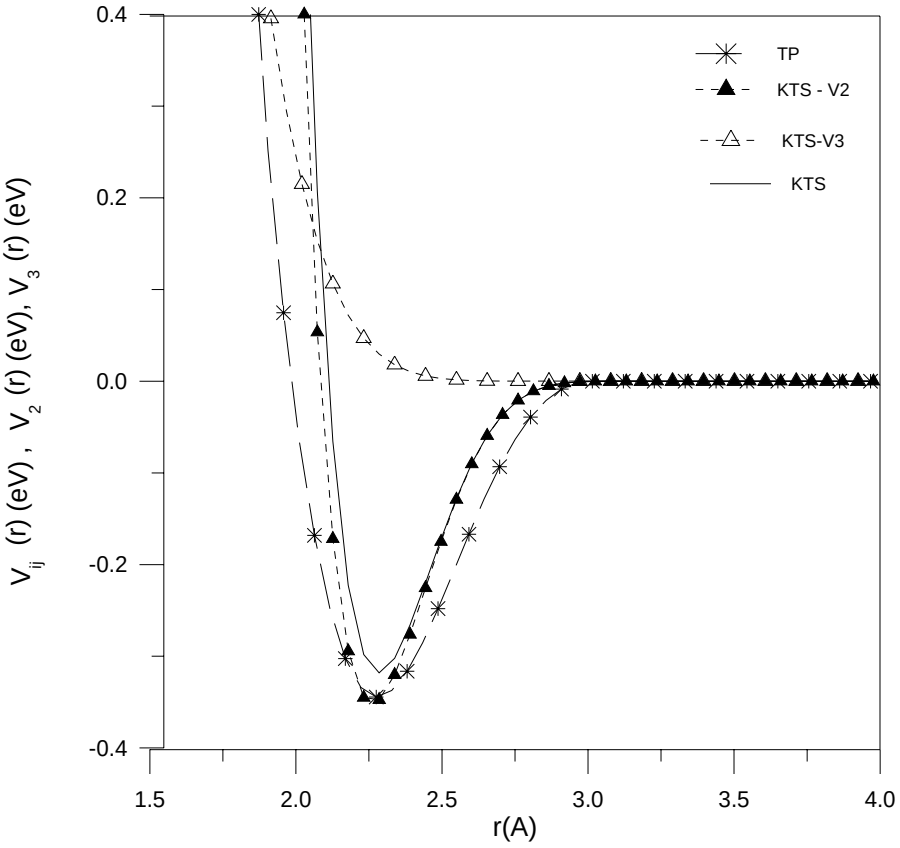


Şekil 4.1.9 810 K' deki CuBr için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları

Şekil 4.1.9 dan da görüldüğü gibi, iyonik model potansiyellerinden biri olan TAPT potansiyeli orta menzilli r bölgesinde diğerlerinden daha farklı bir davranış sergilemektedir. Fakat r>7 A uzun menzilinde yarı ampirik potansiyellerle aynı faz farkına sahip olmakla birlikte ana pikin yüksekliği deneysel değerin altında kalmaktadır. Yarı ampirik potansiyeller içerisinden KTS potansiyeli I. minimum derinliği dışında deney ile en uyumlu olanıdır. TP potansiyeli ana pik ve I. minimum derinliğine göre deneysel değerle uyumlu olmasına karşın II. maksimum bölgesinde KTS-V2 potansiyeli ile aynı davranışı göstererek deneysel değerden ayrılmaktadır.

4.1c Bakır Klor CuCl

Şekil 4.1.10’ da CuCl için hesaplanmış olan etkin atomlararası potansiyeller gösterilmektedir. TP potansiyeli KTS potansiyellerin-den daha düz ve daha derindir

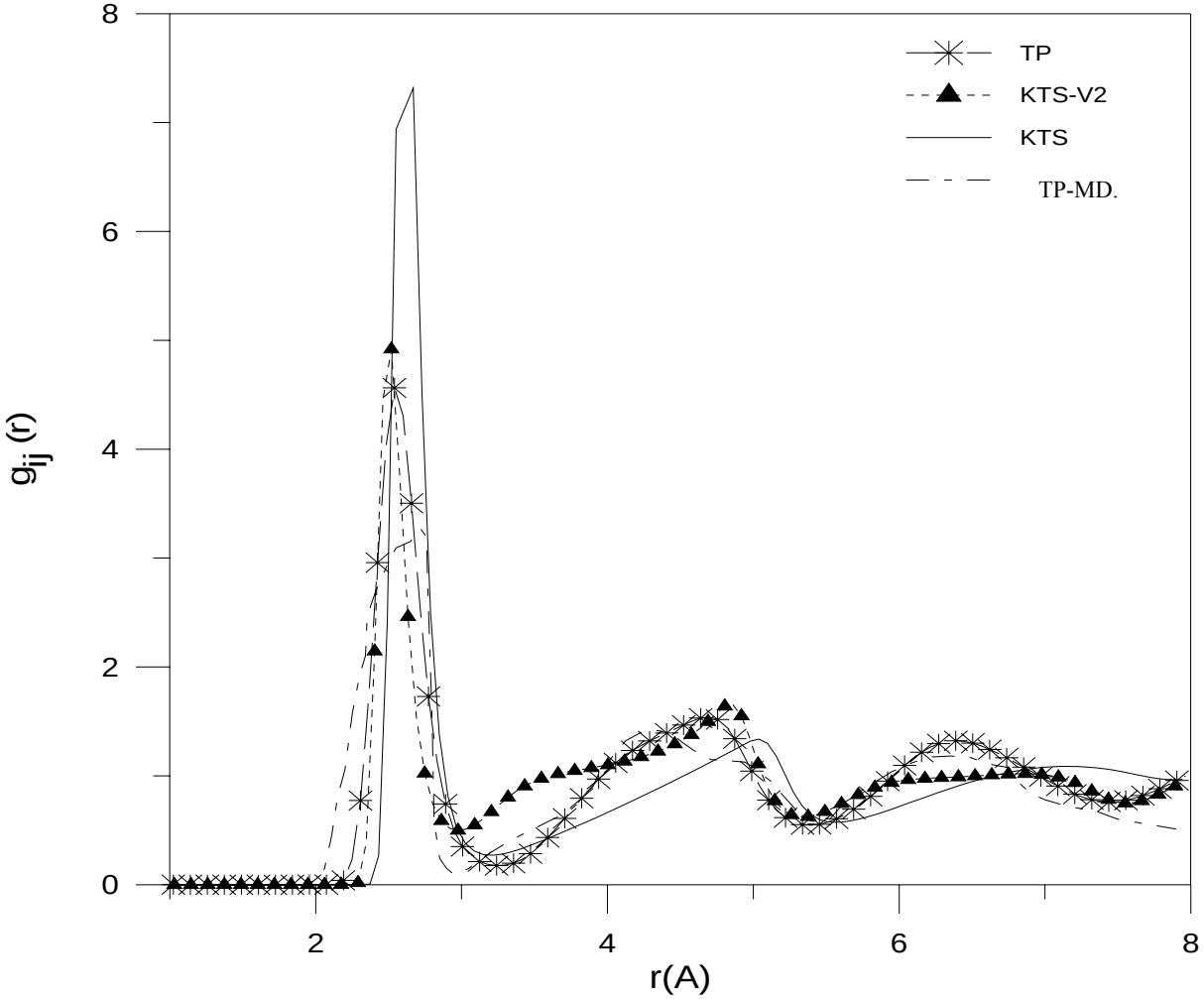


Şekil 4.1.10 CuCl için efektif çiftler etkileşim potansiyelleri

KTS-V2 potansiyeli TP ile aynı potansiyel derinliğine sahip olmakla birlikte potansiyel genişliği olarak TP den daha dardır.

Şekil 4.1.11'de 800K sıcaklıktaki CuCl için Tablo 1'de verilen giriş değerleri kullanılarak, 4.1.10 daki çiftler etkileşim potansiyelleri ve VMHNC çözümleri sonucunda elde edilen kısmi çiftler dağılım fonksiyonu verilmektedir.

Şekil 4.1.11'de CuCl için TP ve KTS-V2 ile elde edilen g(r)çiftler dağılım fonksiyonlarının aynı termodinamik durumda Sekkal' in Tersoff potansiyeli ve MD ile elde ettiği sonuçların [Sekkal 1998] karşılaştırılması sunulmaktadır.



Şekil 4.1.11 800 K ' deki CuCl için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları

Şekilden de görüldüğü gibi TP potansiyelinin integral denklem yaklaşımı kullanılarak elde edilen g(r) çiftler dağılım fonksiyonları MD yöntemi ile elde edilenler ile örtüşmektedir. Bu karşılaştırmada da bize kullandığımız VMHNC' nin bir alt çözümü olan VMHNC yöntemi çözümlerinin tutarlılığını vermektedir. TP ve KTS-V2 potansiyellerinin VMHNC çözümleri ana pik yüksekliğini aynı vermesine karşın KTS-

V2 potansiyelli için ana pikin genişliğinin daha dar, dolayısıyla elde edilecek kordinasyon sayısını (1. komşudaki atomların sayısı) daha az vereceği aşikar olup, halen katı fazının korunduğunu sergilemektedir.

Sonuç olarak, ergimiş bakır jhalojenürler için (Cu, CuI, CuBr ve CuCl) çiftler etkileşimlerini gerçeğe uygun bir şekilde tanımlayan, yarı ampirik üç cisimli TP potansiyeli ile birlikte KTS potansiyelleri sunulmuştur. Bu hesaplamalar sadece katı verilerine fit edilen fonksiyonları temsil etmekle kalmayıp, aynı zamanda sıvı hal özelliklerini de temsil etmektedir. Bu çalışmada sistemlerin katı fazını kesin bir ifadeyle tanımlayan KTS potansiyelinin sıvı fazına parametrizasyonu geliştirilmişltir. Özet olarak, ampirik iki cisimli KTS potansiyeli VMHNC metodu ile birlikte ergimiş CuI, CuBr ve CuCl için diğer sunulan üç cisimli TP potansiyele göre genel olarak daha iyi yapısal özellik verdiğini düşünüyoruz. Yine de sunulan KTS formalizmi, üçlü etkileşimler göz önüne alınarak bakır halidlerin sıvı hallerini iyi tanımlaması şartıyla genişletilebilinir.

4.2 Ergimiş Gümüş Halojenürler

Gümüş İyodür (AgI)

Bu çalışmada erğimiş Gümüş halojenürler içerisinden ergimiş AgI, sistemi ile çalışıldı. Yarı ampirik potansiyellerden üç boyutlu Tersoff potansiyeli ve hem iki hem de üç boyutlu KTS potansiyelini kullanarak çalışılan sistemlerin yapısal ve dinamik özellikleri elde edildi. Ergimiş AgI sistemi için bu tezde kullanılan fiziksel giriş parametreleri Tablo 4.2.1 de verilmektedir. Bu tabloda E_c sistemin katı durumundaki kohesif (bağlanma) enerjisini göstermekte olup Harrison' dan [Harrison W.A. 1989] alınmıştır. Bu çalışmada potansiyel fonksiyonlarının tüm parametreleri, kohesif enerjiye fit edilerek ve VMHNC yapı hesaplamaları ile birlikte kesme şartı kullanılarak elde edilmiştir. TP ve KTS model potansiyelleri için düzenlenmiş potansiyel parametreleri Tablo 4.2.2-4.2.4' de gösterilmiştir. A, B, λ_1, λ_2, R ve D değerleri hariç diğer parametreler Sekkal vd. [Sekkal 1999] alınmıştır. Bu çalışmada, TP ve KTS-V3 potansiyel hesaplamaları için θ açısı 124.78^0 alındı. KTS-V3 model potansiyelinde kolaylık sağlamak amacı ile denklem (3.13)' de, $H(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = H(r_{jk}, r_{ji}, \theta_{ijk}) = H(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{jki})$ olarak alındı.

Tablo 4.2.1 Ergimiş AgI sistemi için fiziksel giriş parametreleri

	AgI
T(K)	950
$\rho(atom/A^3)$	0.0281[a]
E_c (eV)	2.36[b]

[a] S. Dalgic 2003 [b] Harrison W.A. 1989

Tablo 4.2.2 AgI için düzenlenmiş Tersoff potansiyel parametreleri

	AgI
A(eV)	207.500
B(eV)	20.160
$\lambda_1(A^{-1})$	1.8095
$\lambda_2(A^{-1})$	0.9428
n	0.78734[a]
h	-0.57058[a]
β	1.0999×10^{-6}[a]
c	1.0039×10^{5}[a]
d	16.218[a]
R(A)	3.03
D(A)	0.6

[a] Sekkal 1999

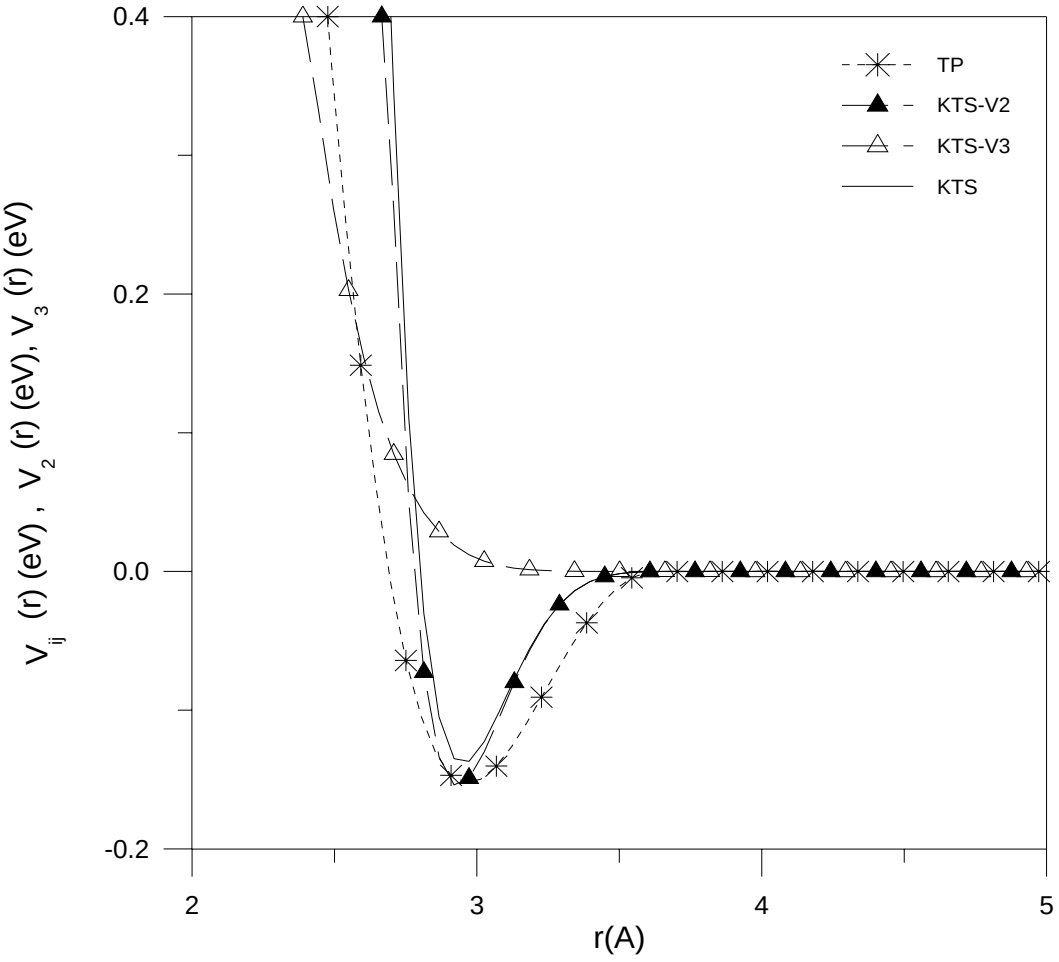
Tablo 4.2.3 İki cisimli etkileşimler için düzenlenmiş KTS potansiyel parametreleri

	ξ(eV)	$C(A^p)$	$\kappa(A)$	$\ell(A)$	P
AgI	915.568	149.5629	9.375	4.230	4.90

Tablo 4.2.4 Üç cisimli KTS potansiyel parametreleri

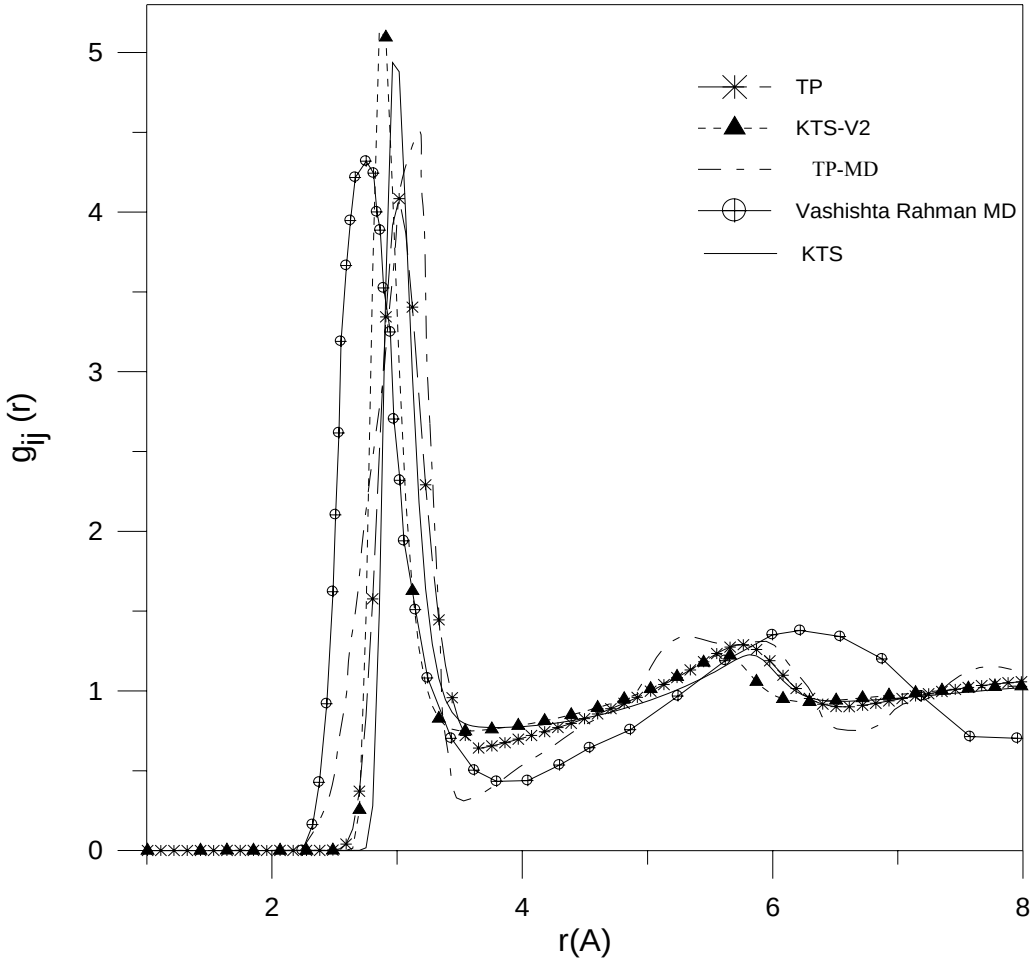
	ε(eV)	μ	ν	$\gamma_{ij(k)}(A)$	$\gamma_{ik(j)}(A)$	χ(A)
AgI	89.544	-9.883	0.0235	7.052	7.052	4.23

Şekil 4.2.1' de AgI için TP ve KTS yarı ampirik potansiyel fonksiyonları ile hesaplanmış olan etkin atomlar arası çiftler potansiyelleri gösterilmektedir. TP potansiyeli KTS potansiyellerin-den daha düz ve daha derindir. r' nin r_c kesim mesafesinden küçük olduğu yerlerde, KTS-V3 dışındaki üç potansiyelde birbirleriyle uyuşmaktadır. Bununla birlikte KTS-V3 potansiyeli bu bölgede itici çiftler potansiyel biçimindedir.



Şekil 4.2.1 AgI için efektif çiftler etkileşim potansiyelleri.

Şekil 4.2.2 de AgI için TP ve KTS yarı ampirik potansiyelleri ve VMHNC ile T=950K'de elde edilmiş kısmı çiftler dağılım fonksiyonu verilmektedir. Aynı şekilde Sekkal vd tarafından TP potansiyeli ve MD ile elde edilen sonuçlarla [Sekkal, 1999] ve Vashishta-Rahman [P Vashishta, 1978] tarafından VR potansiyelleri ve MD ile elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu ile karşılaştırılarak çizilmiştir.



Şekil 4.2.2 AgI için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu T=950K.

Şekil 4.2.2'te görüldüğü gibi VMHNC sonuçları, orta menzil bölgesinde Sekkal' ın TP-MD sonuçları ile karşılaştırıldığında açık bir farklılık görülüyor. Yinede KTS' nin hem ilk pikinin yüksekliği hem de pozisyonu Sekkal tarafından hesaplanan değeriyle güzel uyuşuyor. VMHNC sonuçlarının, ilk komşu bölgesinde nicel olarak benzer olduğunu söylenebilir.

Sonuç olarak, AgI daki çiftler etkileşimlerini gerçeğe uygun bir şekilde tanımlayan, yarı ampirik üç cisimli TP potansiyelini sunduk. Bu hesaplamalar sadece katı verilerine fit edilen fonksiyonları temsil etmiyor, aynı zamanda sıvı hal özelliklerini de temsil ediyor. Sıvıyı iyi tanımlayan ve katıyı kesin bir ifadeyle tanımlayan KTS potansiyelinin parametrizasyonu geliştirdik. Özet olarak, ampirik iki cisimli KTS potansiyeli VMHNC metodu ile birlikte ergimiş AgI, için diğer sunulan üç cisimli potansiyele göre daha iyi yapısal özellik verdiğini düşünüyoruz. Yine de sunulan KTS formalizmi, gümüş halejenürlerin sıvı hallerini iyi tanımlama şartıyla genişletilebilinir.

4.3 Toprak Alkali Oksitler

Bu çalışmada toprak alkali oksitler içerisinden ergimiş MgO, CaO, SrO ve BaO, sistemleri ile çalışılmıştır. Yarı ampirik potansiyellerden üç boyutlu Tersoff potansiyeli ve hem iki hem de üç boyutlu KTS potansiyelini kullanarak çalışılan sistemlerin yapısal ve dinamik özellikleri elde edilmiş sonuçlar literatürde var olan teorik ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Ergimiş toprak alkali oksit sistemleri için bu tezde kullanılan fiziksel giriş parametreleri Tablo 4.3.1 de verilmektedir. Burada E_c katı durumdaki kohesif enerji olup MgO için Tangney P. [Tangney P., 2002], CaO için C. Wand v.d [C. Wand 2005], SrO için Benkabou F vd [Benkabou F. 2004] ve BaO için Valentin C.D vd. [Valentin C.D 2006] alınmıştır. Bu çalışmada alkali oksitlerin yapısal ve dinamik özelliklerini elde etmede kullandığımız potansiyel parametreleri diğer sistemlerde kullanılan teknikteki gibi kohesif enerji kesme metodu, serbestlik enerjisinin minimize yöntemleri ile elde edilmiştir. TP ve KTS için düzenlenen potansiyel parametreleri Tablo 4.3.2-4.3.4 de sırasıyla verilmiştir. Tablo 4.3.2 de MgO, CaO ve BaO için verilen TP parametreleri bu tezde ilk kez sunulmaktadır. SrO için A, B, λ_1, λ_2, R ve D değerleri hariç diğer parametreler Benkabou vd. [Benkabou 2004] çalışmasından alınmıştır. Ayrıca Tablo 4.3.3 ve 4.3.4 de verilen KTS parametreleri ilk kez bu tezde sunulmaktadır. Bu çalışmada, TP ve KTS-V3 potansiyel hesaplamaları için θ açısı literatürdeki araştırmacıları takip ederek 124.78^0 alınmıştır. KTS-V3 model potansiyelinde kolaylık sağlamak amacı ile denklem (3.13)' de, $H(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = H(r_{jk}, r_{ji}, \theta_{ijk}) = H(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{jki})$ olarak alınmıştır.

Tablo 4.3.1 Ergimiş toprak alkali oksit sistemler için fiziksel giriş parametreleri

	MgO	CaO	SrO	BaO
T(K)	3100	2845	1200	1600
$\rho(atom/A^3)$	0.0466[a]	0.0408[b]	0.0298[c]	0.0193[d]
E_c (eV/atom)	10.3[a]	11.0[b]	10.4[c]	10.1[d]

[a] Tangney P., 2002 [b] C. Wand 2005 [c] Benkabou F. 2004 [d]. Mota R. C 2005

Tablo 4.3.2 MgO, CaO, SrO ve BaO için düzenlenmiş Tersoff potansiyel parametreleri

	MgO	CaO	SrO	BaO
A(eV)	459.6	339.6	4831.938	811.938
B(eV)	61.6	33.89	162.11	18.91
$\lambda_1(A^{-1})$	1.668	2.188	3.129	2.129
$\lambda_2(A^{-1})$	0.962	1.094	1.732	0.735
n	0.728	0.787	0.787[a]	0.725
h	-0.5705	-0.5705	-0.598[a]	-5.706
β	$1.58*10^{-7}$	$1.07*10^{-5}$	$1.1x10^{-6a}$	$1.5724*10^{-7}$
c	38049	38049	100390[a]	121390
d	4.384	4.384	16.217[a]	14.217
R(A)	7.425	7.825	4.86	8.525
D(A)	0.75	0.65	0.65	0.85

[a] Benkabou F. 2004

Tablo 4.3.3 MgO, CaO, SrO ve BaO için düzenlenmiş iki cisimli KTS potansiyel parametreleri

	ξ(eV)	$C(A^p)$	$\kappa(A)$	$\ell(A)$	P
MgO	102.152	75.925	18.588	8.275	4
CaO	59.352	21.925	19.268	7.825	4
SrO	60.523	40.155	11.615	5.805	4
BaO	52.152	49.925	21.988	9.875	4

Tablo 4.3.4 MgO, CaO, SrO ve BaO için düzenlenmiş üç cisimli KTS potansiyel parametreleri

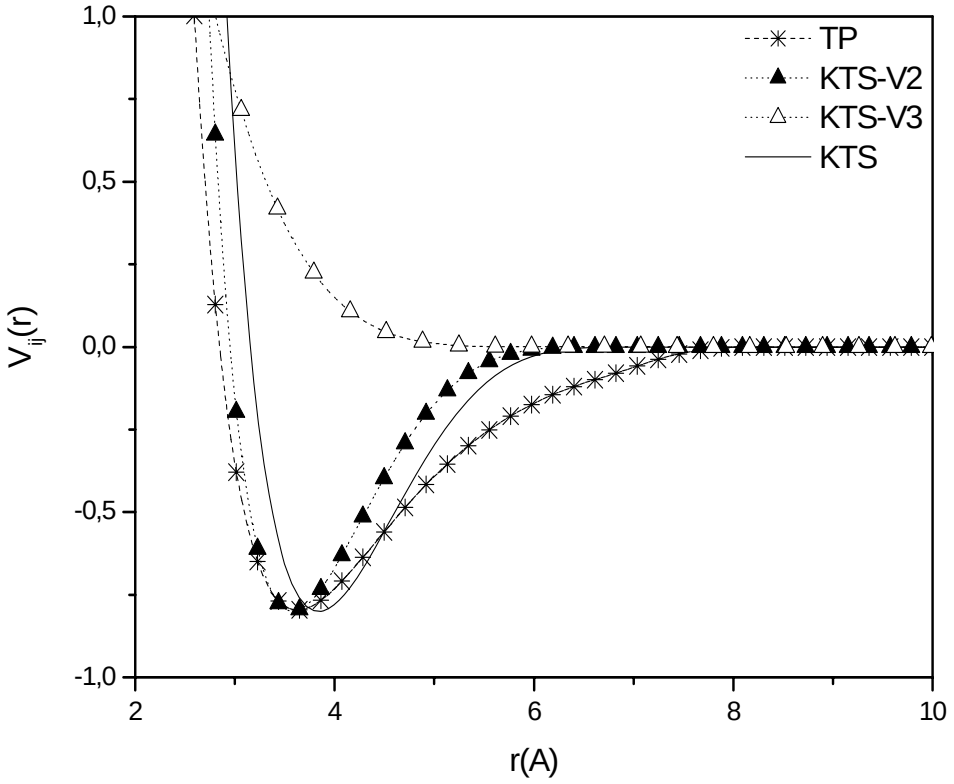
	ε(eV)	μ	ν	$\gamma_{ij(k)}(A)$	$\gamma_{ik(j)}(A)$	χ(A)
MgO	80.9585	-7.883	0.9585	18.588	18.588	8.275
CaO	35.908	-9.185	0.8585	19.268	19.368	7.825
SrO	75.565	-2.1283	0.0235	11.615	11.615	5.805
BaO	32.688	-6.285	0.7135	21.988	21.988	9.875

Tablo 4.3.5 İki bileşenli Toprak alkali oksit sistemleri için hesaplanan difüzyon katsayıları

	D (A^2/ps)			
	T(K)	**TP**	**KTS-V2**	**KTS**
MgO	3100	1.423	1.251	1.260
CaO	2845	0.661	0.627	0.723
SrO	1200	0.256	0.250	0.270
BaO	1600	0.660	0.442	0.405

4.3.a Magnezyum Oksit (MgO)

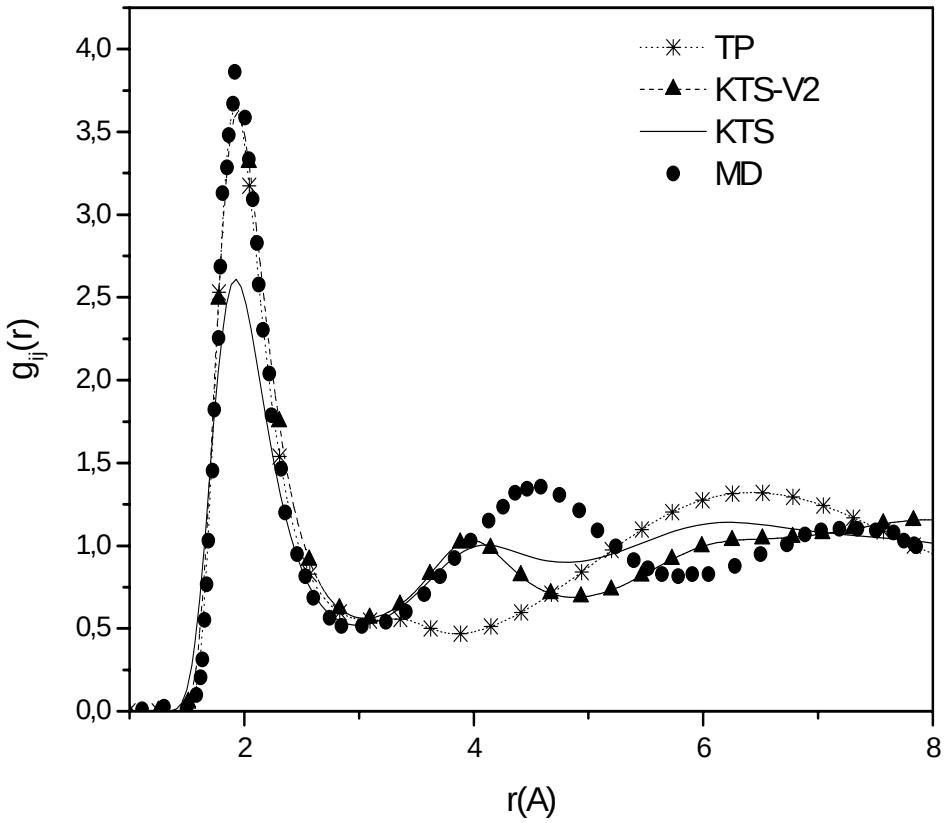
Şekil 4.3.1' de MgO için Tablo 4.3.1-4.3.4'te verilen parametreler kullanılarak elde edilen yarı ampirik TP ve KTS potansiyelleri verilmektedir.



Şekil 4.3.1 MgO için efektif çiftler etkileşim potansiyelleri

Şekil 4.3.1' den görüldüğü gibi TP potansiyeli KTS'ye göre uzun menzilli olup geniş potansiyel duvarı ile iyonik potansiyel yapısını vermektedir. Bu durum TP ile çalışılmış bakır halejenür sistemlerinde farklıdır.

Şekil 4.3.2' de MgO için T=3100K'de TP ve KTS potansiyelleri ile VMHNC yaklaşımının çiftler dağılım fonksiyonu için elde edilen sonuçları verilmektedir. Aynı şekilde bu tezde elde edilen sonuçlar Tangney in tezindeki [Tangney 2002] Car-Parrinello MD ile elde ettiği sonuçlarla karşılaştırılmaktadır.

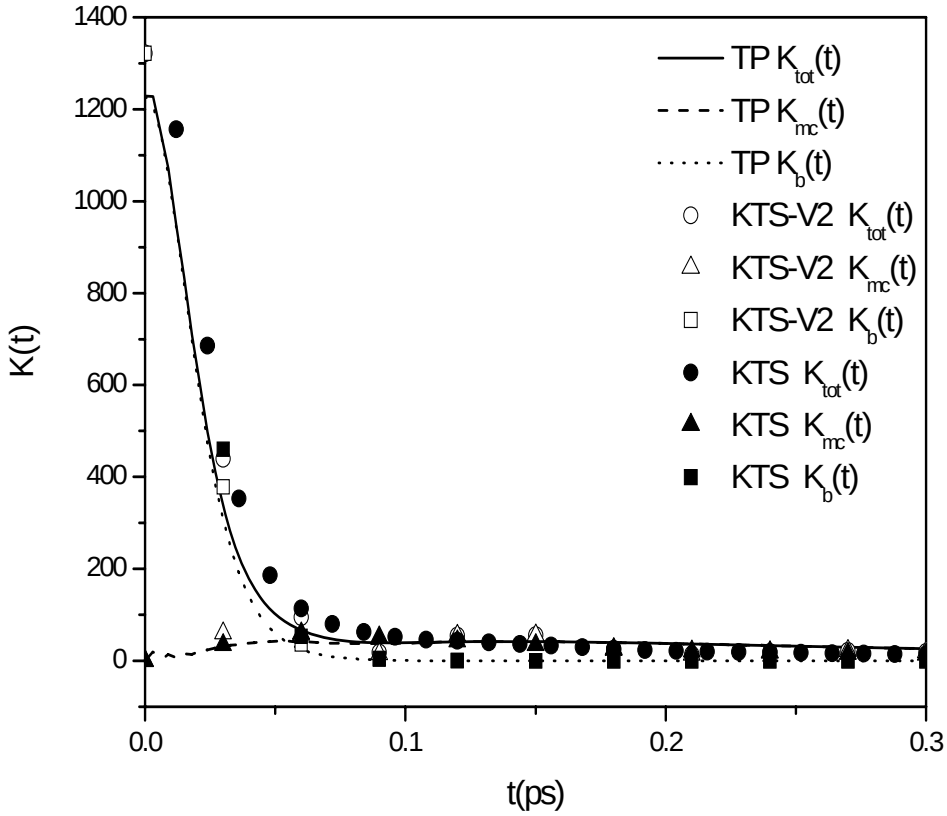


Şekil 4.3.2 MgO için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu T=3100K.

Şekilde de görüldüğü üzere TP-VMHNC sonuçları Tangney-MD sonuçları ile ana pik yüksekliği ve genişliği, I. minimum derinliği olarak oldukça iyi bir uyum içerisinde olmasına karşın orta menzil bölgesinde farklı faz farkı göstermektedir. TP'nin bu davranışı iyonik potansiyel ve VMHNC nin bu çözüm yönteminde karşılaşılan bir sonuçtur. KTS sonuçlarının Tangney-MD sonuçları ile en iyi uyumda

olduğu açıktır. Orta menzil bölgesinde osilasyonların boyutu ve faz farkları farklı olsa da uzun menzilde sönümü aynıdır.

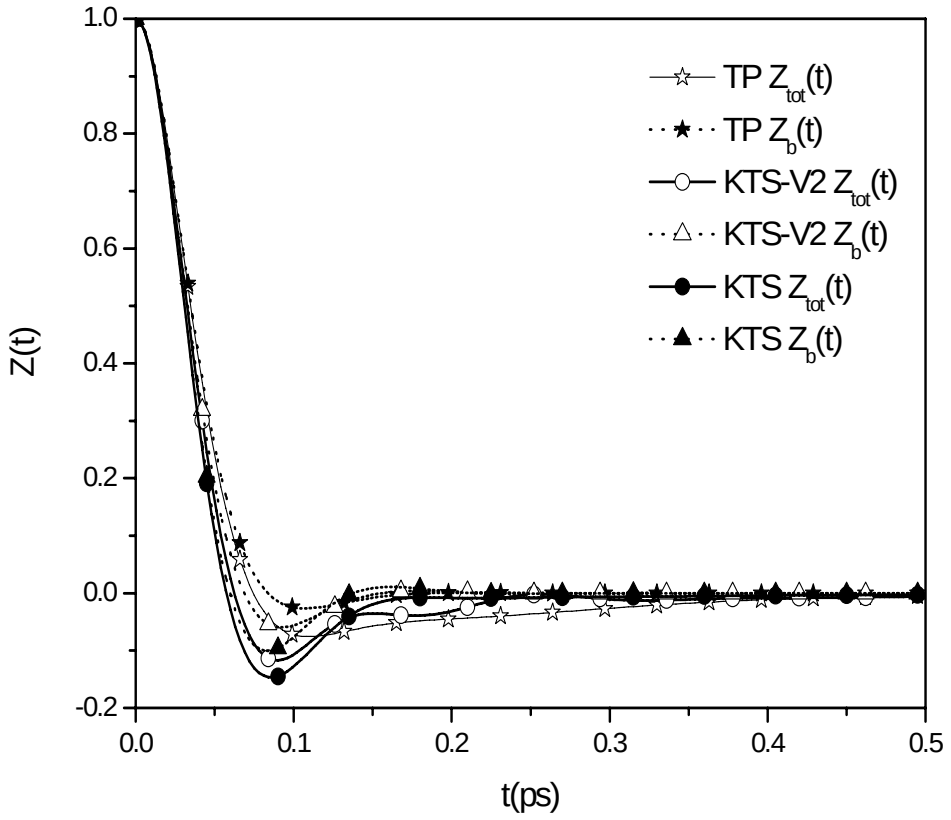
Şekil 4.3.3'da MgO için çalışılan termodinamik durumda, farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş K(t) hafıza fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.3.3 MgO için K(t) hafıza fonksiyonu T=3100K.

Şekilde hafıza fonksiyonunu ile birlikte çiftler ve kip katkısı zamana göre davranışı sunulmaktadır. Kısa zaman davranışına çiftler katkısı açıkça hükmeder. Çiftler katkısı sıfırda söner. (TP ve KTS potansiyelleri için yaklaşık t>0.3ps)

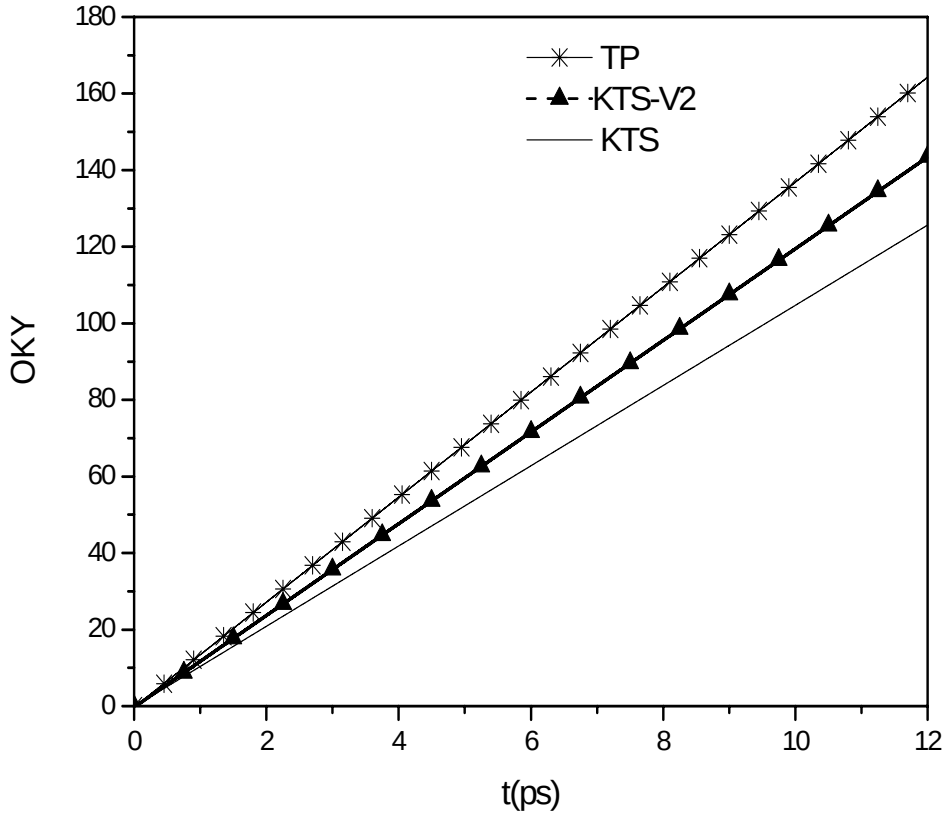
Şekil 4.3.4'da MgO için çalışılan termodinamik, durumda farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş Z(t) hız korelasyon fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.3.4 : MgO için Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu T=3100K.

Şekilden de görüldüğü gibi TP sonuçları t=0.1ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve KTS sonuçlarına göre daha uzun zaman aralığımda sıfırda sönüyor. KTS sonuçlarında ise t=0.08 ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve bunun ardından sıfır etrafında osilasyon yaparak sönüyor. Burada görüldüğü gibi elde ettiğimiz sonuçlar sıvı özelliklerini taşımaktadır.

Şekil 4.3.5'de MgO için çalışılan termodinamik durumda farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş ortalama kare yer değiştirme (OKY) zamana karşı çizilmiştir.

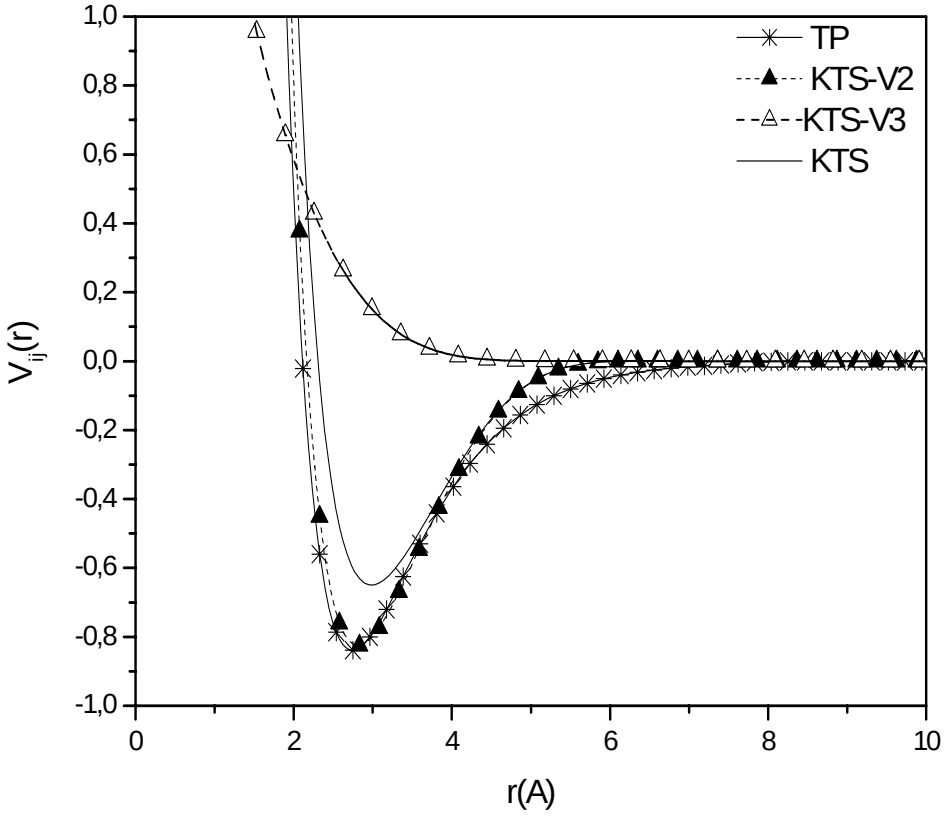


Şekil 4.3.5 MgO için ortalama kare yer değiştirme (OKY) T=3100K.

Şekilde de görüldüğü gibi TP potansiyelindeki parçacık hareketliliği KTS potansiyellerine göre daha serbesttir. KTS potansiyellerinde ise KTS-V2 hareketliliği KTS ye göre daha serbesttir.

4.3.b Kalsiyum Oksit (CaO)

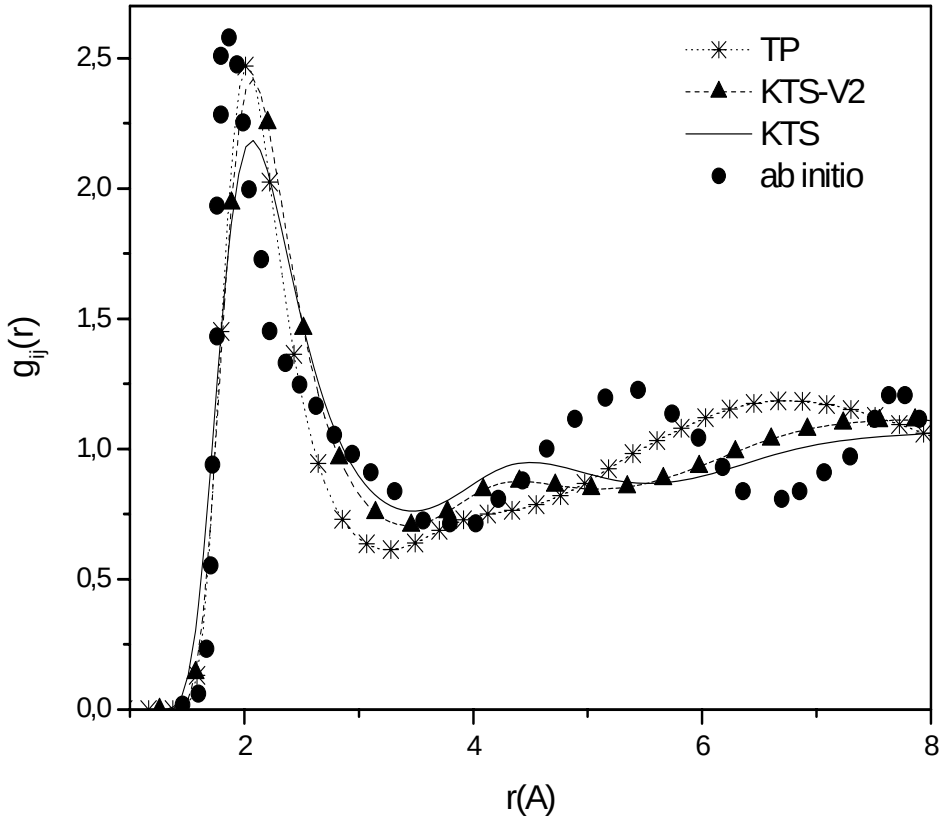
Şekil 4.3.6' da CaO için Tablo 4.3.1-4.3.4 de verilen giriş ve potansiyel parametreleri kullanılarak elde edilen yarı ampirik TP ve KTS potansiyelleri verilmektedir.



Şekil 4.3.6 CaO için efektif çiftler etkileşim potansiyelleri

Şekil 4.3.6 da görüldüğü gibi TP potansiyeli diğer KTS potansiyeli ve diğer katkı potansiyellerine göre daha uzun menzilli olup, MgO' da olduğu kadar geniş potansiyel duvarına sahip değildir. Bu hali ile KTS çiftler potansiyellerinin minimum pozisyonu olarak aynı yerde olmakla birlikte KTS toplam potansiyelinden daha derindir.

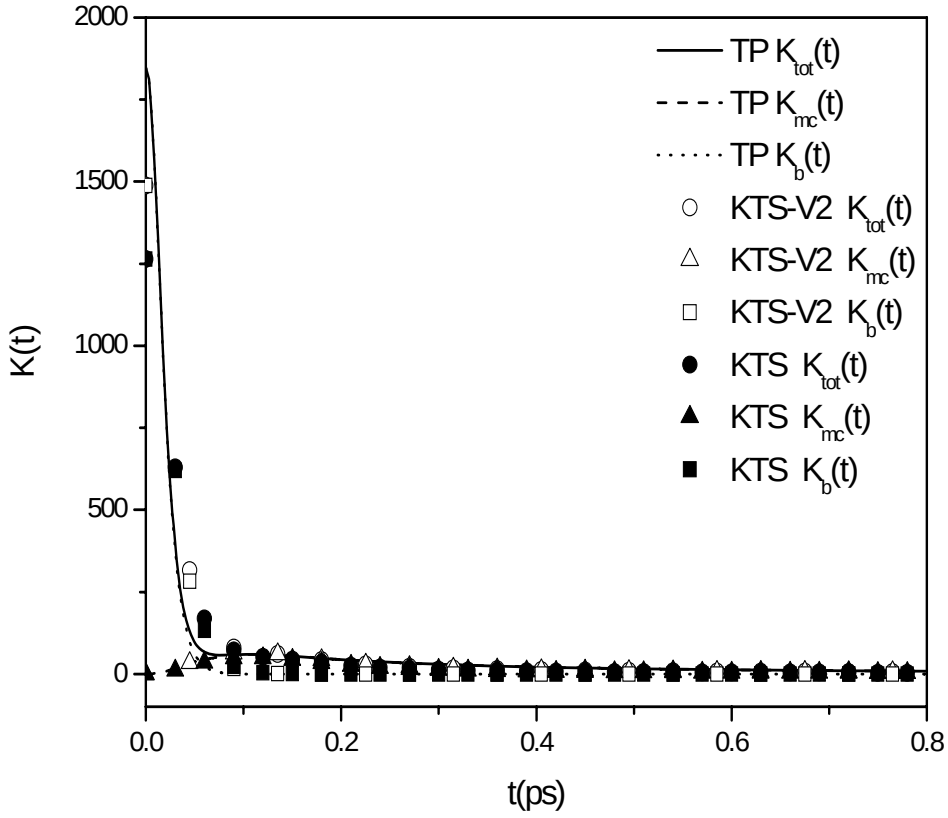
Şekil 4.3.7'de TP ve KTS potansiyelleri ile elde edilen VMHNC çözümlerinden kısmi çiftler dağılım fonksiyonu T=2845K'da ki termodinamik durum için Wang v.d nın [C. Wand 2005] Ab initio iyonlar arası potansiyelleri ile elde ediği sonuçla karşılaştırılmaktadır.



Şekil 4.3.7 CaO için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu T=2845K.

Şekilde de görüldüğü gibi TP ve KTS-V2 potansiyelleri ile elde edilen sonuçların ana pikinin konumu ve boyu ab initio sonuçları ile uyuşmaktadır. İlk minimuma kadar olan yere kadar ab initio sonuçlarıyla uyum içinde olan sonuçlarımız, uzun menzilde bir birlerinden farklılıklar göstermekte olduğu görülmektedir.

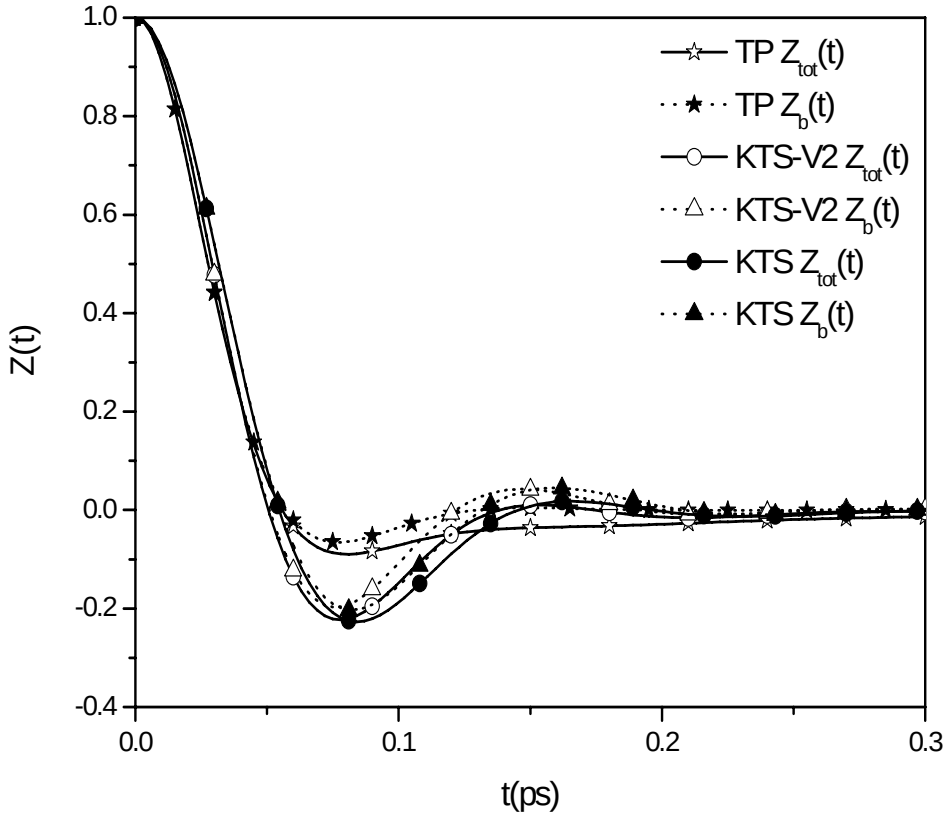
Şekil 4.3.8'da CaO için çalışılan termodinamik durumda, farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş K(t) hafıza fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.3.8 CaO için K(t) hafıza fonksiyonu T=2845K.

Şekilde hafıza fonksiyonunu ile birlikte çiftler ve kip katkısı zamana göre davranışı sunulmaktadır. Kısa zaman davranışına çiftler katkısı açıkça hükmeder. Çiftler katkısı sıfırda söner. (TP ve KTS potansiyelleri için yaklaşık t>0.4ps)

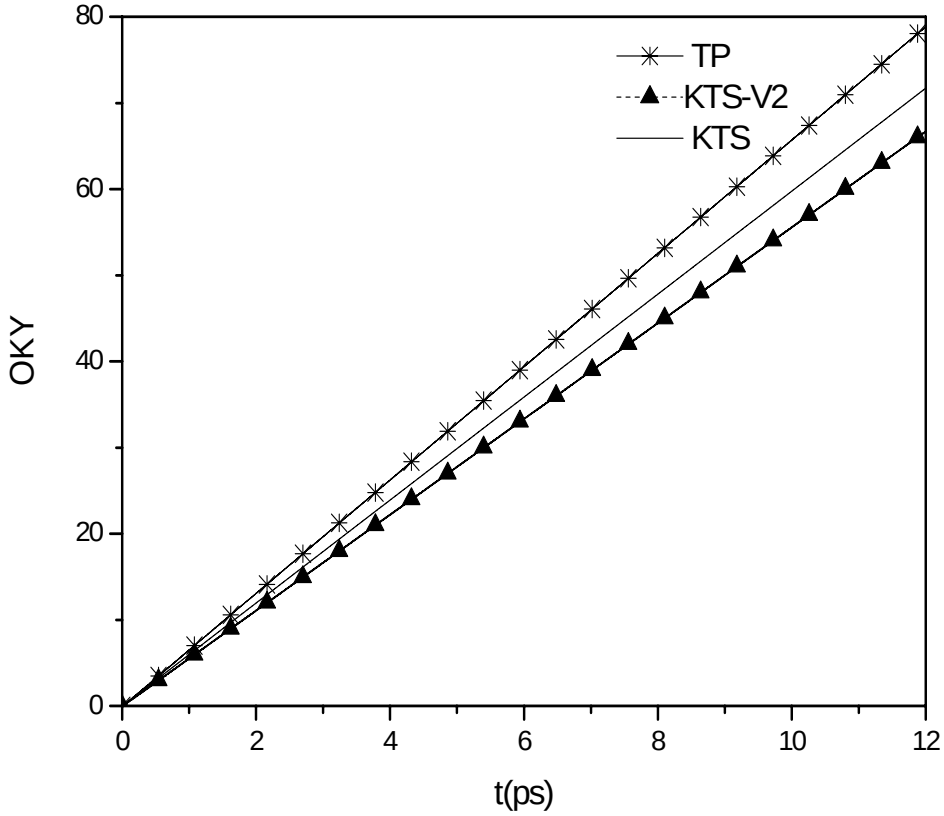
Şekil 4.3.9'da CaO için çalışılan termodinamik, durumda farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş Z(t) hız korelasyon fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir



Şekil 4.3.9 CaO için Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu T=2845K.

Şekilden de görüldüğü gibi TP sonuçları t=0.08ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve KTS sonuçlarına göre daha uzun zaman aralığımda sıfırda sönüyor. KTS sonuçlarında ise t=0.08 ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve bunun ardından sıfır etrafında osilasyon yaparak sönüyor. Burada görüldüğü gibi elde ettiğimiz sonuçlar sıvı özelliklerini taşımaktadır.

Şekil 4.3.10'de CaO için çalışılan termodinamik durumda farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş ortalama kare yer değiştirme (OKY) zamana karşı çizilmiştir.



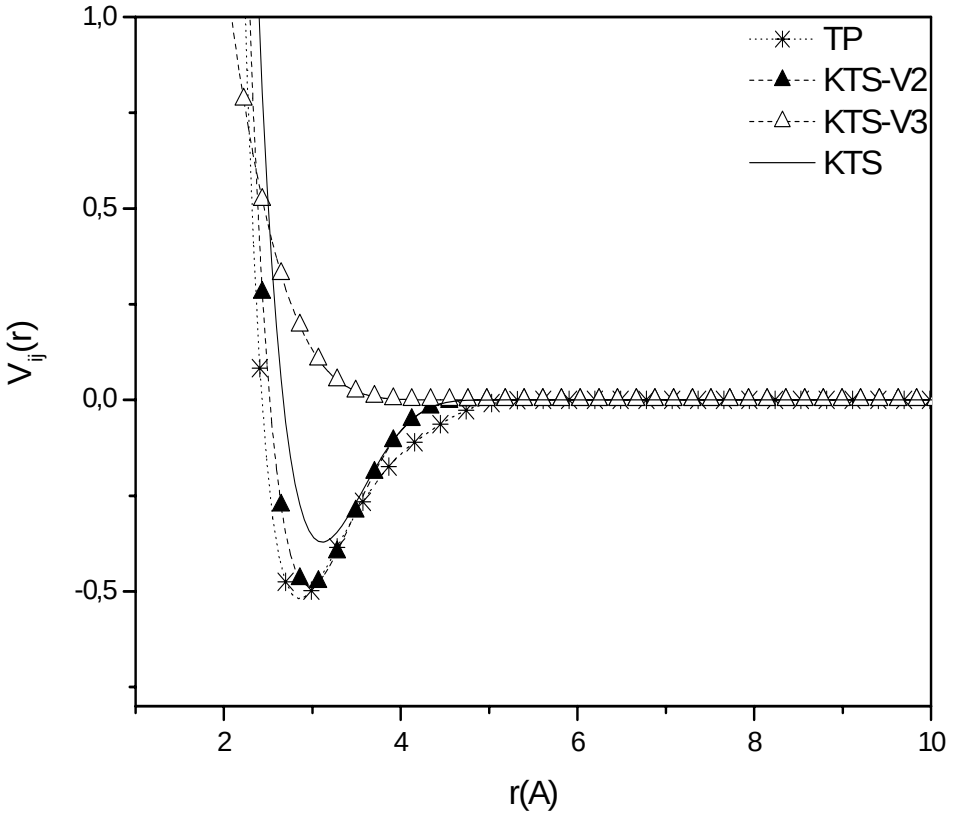
Şekil 4.3.10 CaO için ortalama kare yer değiştirme (OKY) T=2845K.

Şekilde de görüldüğü gibi TP potansiyelindeki parçacık hareketliliği KTS potansiyellerine göre daha serbesttir. KTS potansiyellerinde ise KTS hareketliliği KTS_V2 ye göre daha serbesttir.

4.3c Stronsyum Oksit (SrO)

SrO için daha önceki bölümlerde verilen giriş parametreleri kullanılarak TP ve KTS potansiyelleri ile T= 1200K ergime noktası civarındaki yapısal özellikleri elde edilmeye çalışıldı.

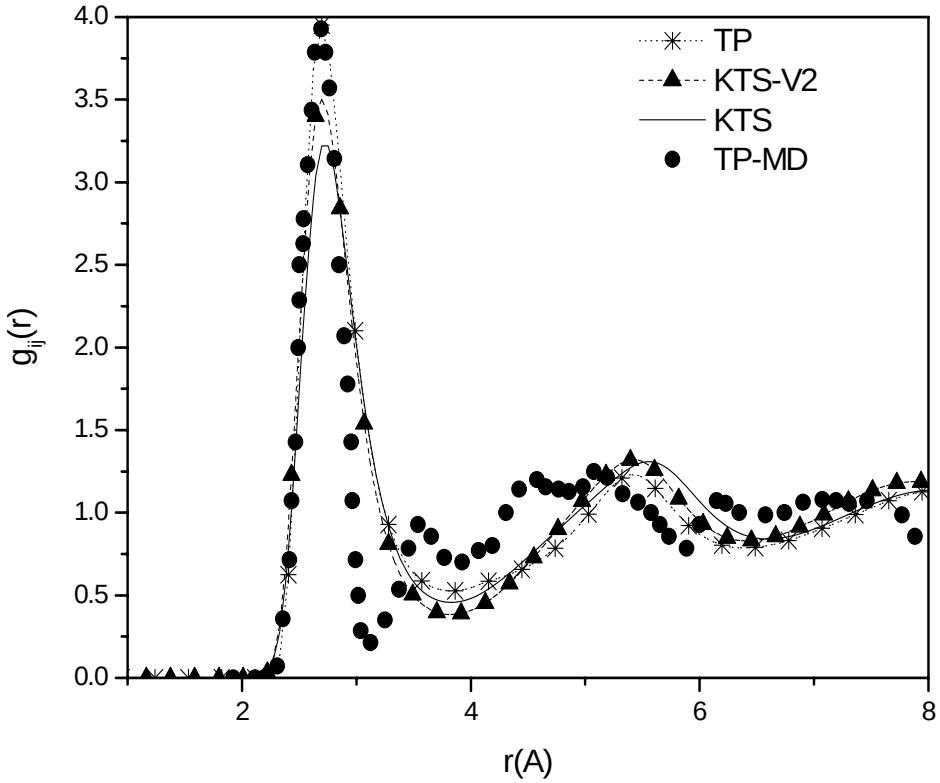
İlk olarak, atomlar arası efektif çiftler potansiyeli Şekil 4.3.11 de verilmektedir.



Şekil 4.3.11 SrO için efektif çiftler etkileşim potansiyeli

Şekilden de görüldüğü üzere TP potansiyeli tüm alkali oksitlerde olduğu gibi KTS potansiyellerinden daha uzun menzilli ve itici kısmının daha sert olduğu açıktır. SrO' da periyodik tabloya uygun olarak çalışılan potansiyellerin genişliklerinde bir daralma olduğu görülmektedir.

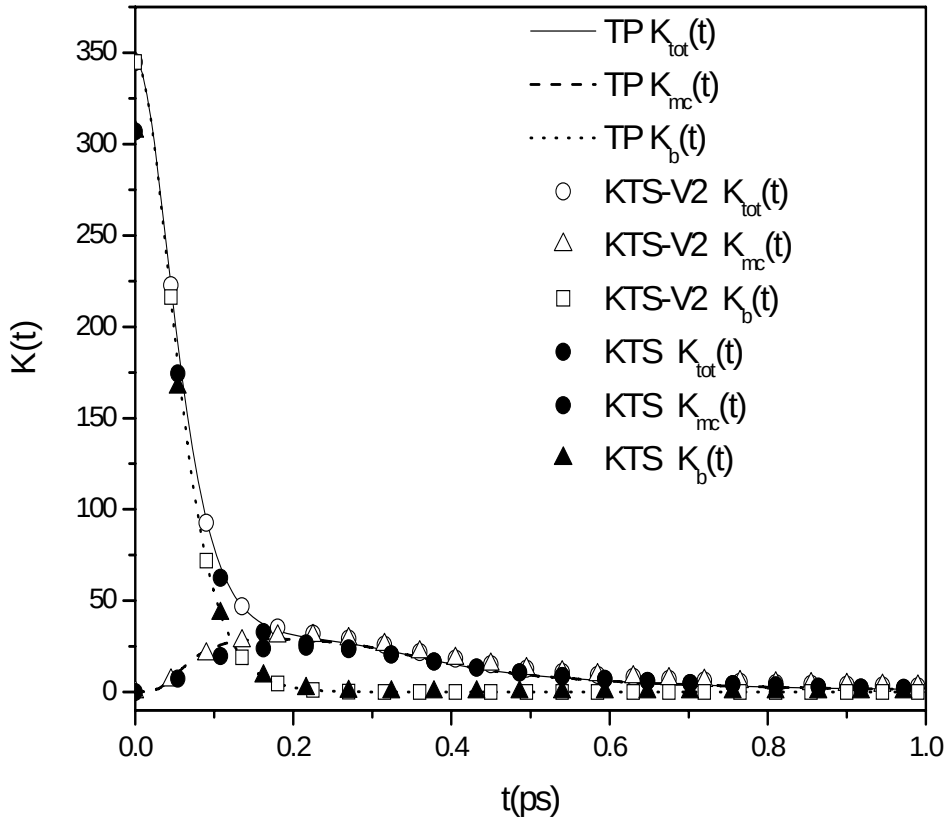
Şekil 4.3.12'de SrO için farklı yarı ampirik potansiyellerin ve VMHNC ile T=1200K'da elde edilen kısmi çiftler dağılım fonksiyonları verilmektedir. Aynı şekilde Benkabou vd. tarafından TP potansiyeli ile elde edilmiş MD çözümleri [Benkabou F. 2004] karşılaştırma için sunulmuştur.



Şekil 4.3.12 SrO için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu T=1200K

Şekilde de görüldüğü gibi MD sonuçlarında gözlenen g(r)'nin orta menzildeki anormallikler yarı ampirik potansiyeller ve VMHNC ile elde edilmemiş olup diğer alkali oksitlerden farklı olarak TP ve KTS potansiyellerinin verdiği sonuçlar arasında büyük farklılıklar görülmektedir. Bu sistemde bakır halejenürler için çalışılan TP ve KTS potansiyellerinin verdiği gibi derin I. minimum olmakla birlikte bu minimum pozisyonu MD sonucu ile aynı değildir. Fakat biz elde ettiğimiz sonuçların daha iyi olduğunu düşünüyoruz. Bu ancak bu sistemin bu sistemin bu tezde elde edilecek potansiyel ve yapıyı kullanarak çalışılacak dinamik sonuçlarının değerlendirilmesiyle anlaşılacaktır.

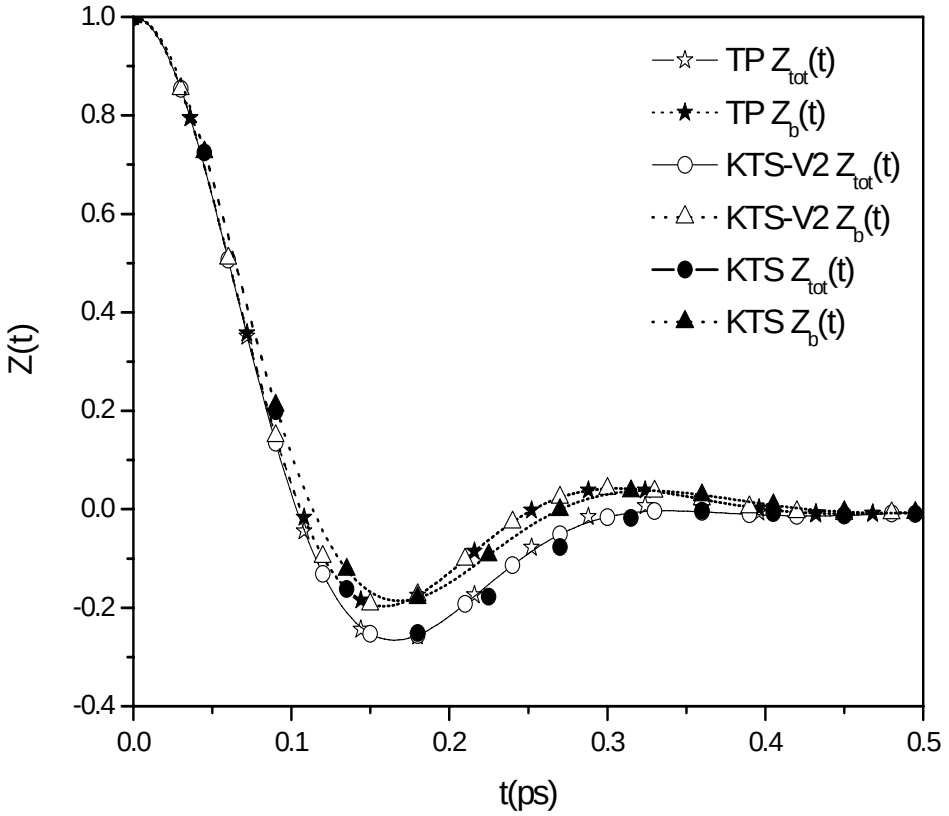
Şekil 4.3.13'da SrO için çalışılan termodinamik durumda, farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş K(t) hafıza fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.3.13SrO için K(t) hafıza fonksiyonu T=1200K

Şekilde hafıza fonksiyonunu ile birlikte çiftler ve kip katkısı zamana göre davranışı sunulmaktadır. Kısa zaman davranışına çiftler katkısı açıkça hükmeder. Çiftler katkısı sıfırda söner. (TP ve KTS potansiyelleri için yaklaşık t>0.6ps)

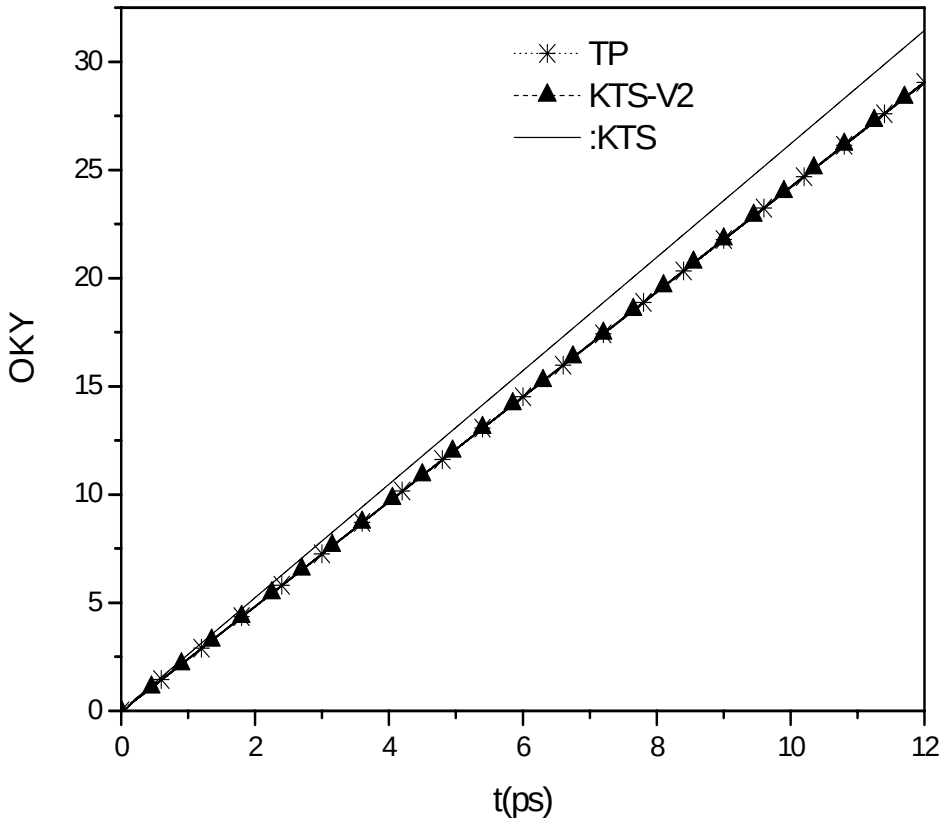
Şekil 4.3.14'da SrO için çalışılan termodinamik durumda, farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.3.14 SrO için Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu T=1200K

Şekilden de görüldüğü gibi TP ve KTS sonuçlarında t=0.168ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve bunun ardından sıfır etrafında osilasyon yaparak söndüğü görülmektedir. Burada görüldüğü gibi elde ettiğimiz sonuçlar sıvı özelliklerini taşımaktadır.

Şekil 4.3.15'de SrO için çalışılan termodinamik durumda farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş ortalama kare yer değiştirme (OKY) zamana karşı çizilmiştir.

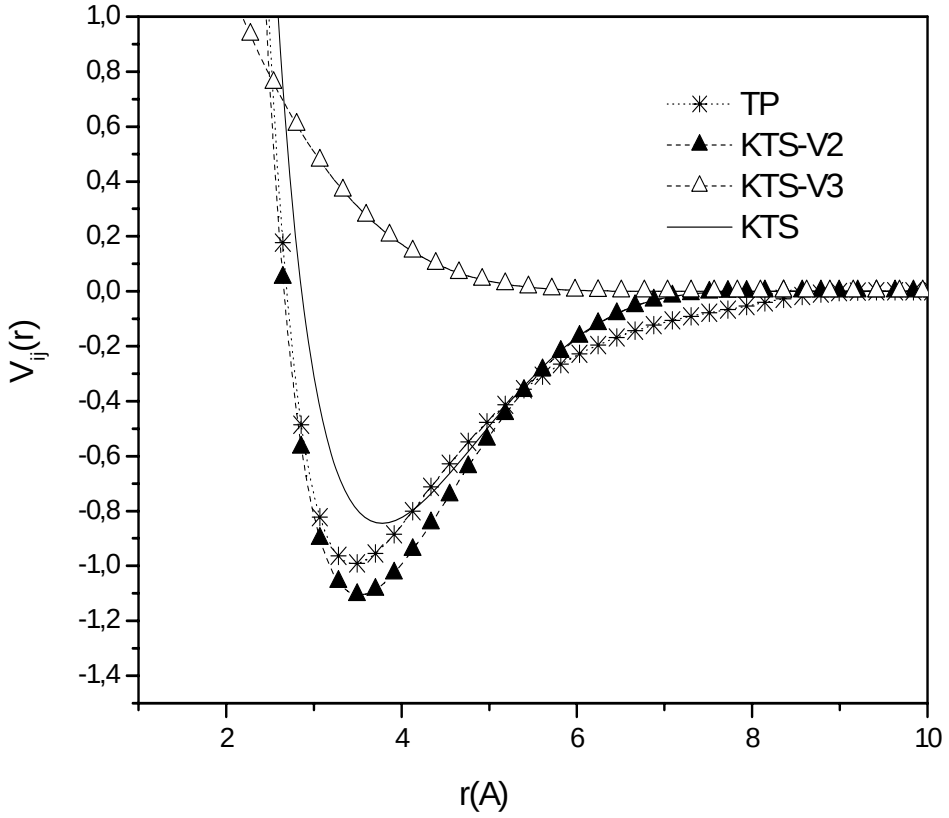


Şekil 4.3.15 SrO için ortalama kare yer değiştirme (OKY) T=1200K

Şekilde de görüldüğü gibi TP potansiyelindeki parçacık hareketliliği KTS potansiyellerine göre daha serbesttir. KTS potansiyellerinde ise KTS hareketliliği KTS_V2 hareketliliğiyle aynıdır.

4.3.d Baryum Oksit (BaO)

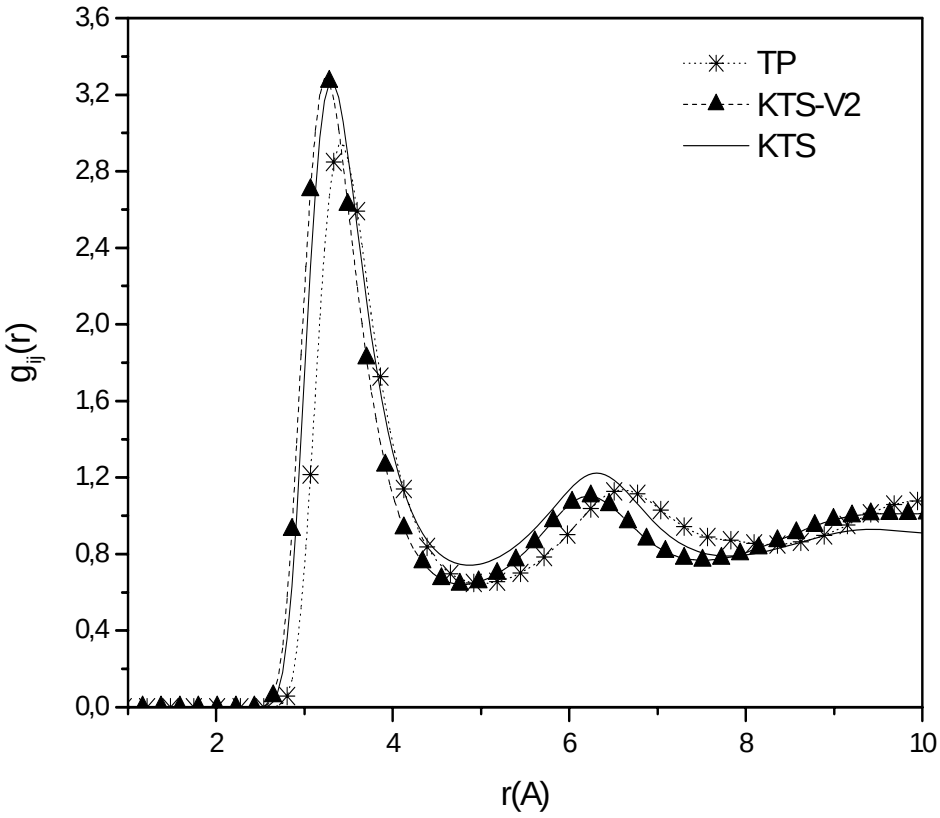
Şekil 4.3.6' de BaO için TP ve KTS yarı ampirik potansiyel fonksiyonları ile hesaplanmış olan etkin atomlar arası efektif çiftler etkileşim potansiyelleri gösterilmektedir.



Şekil 4.3.16 BaO için efektif çiftler etkileşim potansiyelleri

Şekilde de görüldüğü gibi KTS-V2 potansiyeli TP potansiyelinden daha derindir. Fakat TP potansiyeli daha geniş potansiyel duvarına sahiptir.

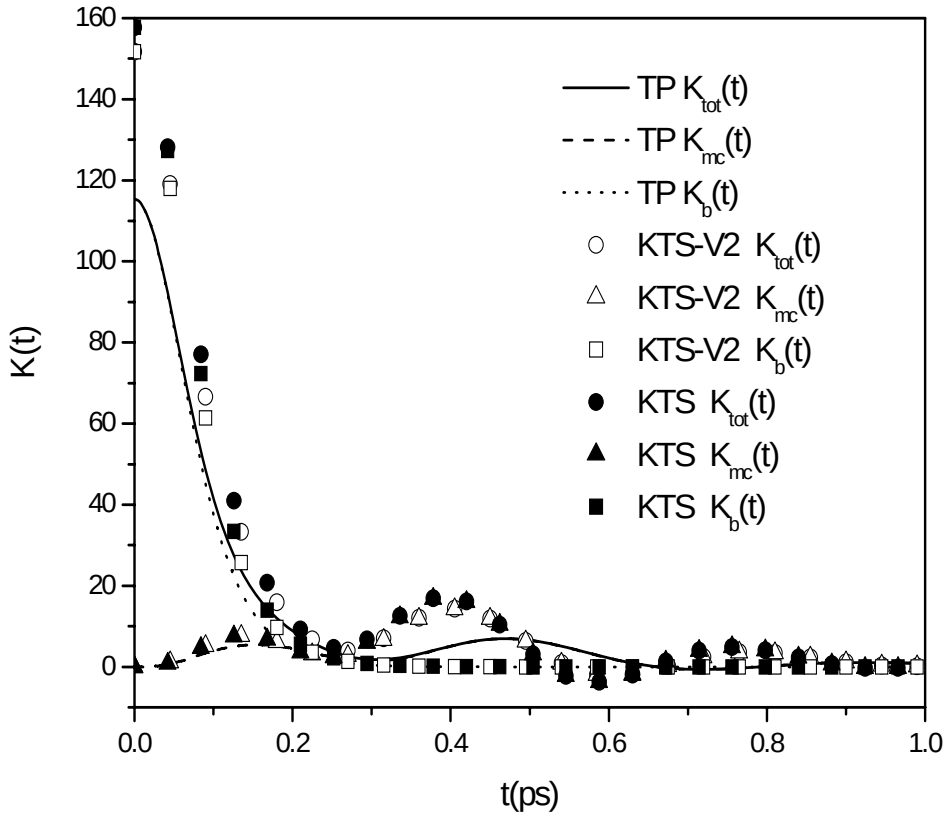
Şekil 4.3.2’ de BaO için T=1600K’de TP ve KTS potansiyelleri ile VMHNC yaklaşımının çiftler dağılım fonksiyonu için elde edilen sonuçları verilmektedir



Şekil 4.3.17 BaO için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu T=1600K.

Şekilden de görüldüğü gibi KTS ile elde ettiğimiz sonuçlar ile TP ile elde ettiğimiz kısmi çiftler dağılım fonksiyonu ana pik ve sonrasında gelen osilasyonları bakımından iki potansiyelin de 1600K deki BaO için benzer davranışta olduğunu söyleyebiliriz.

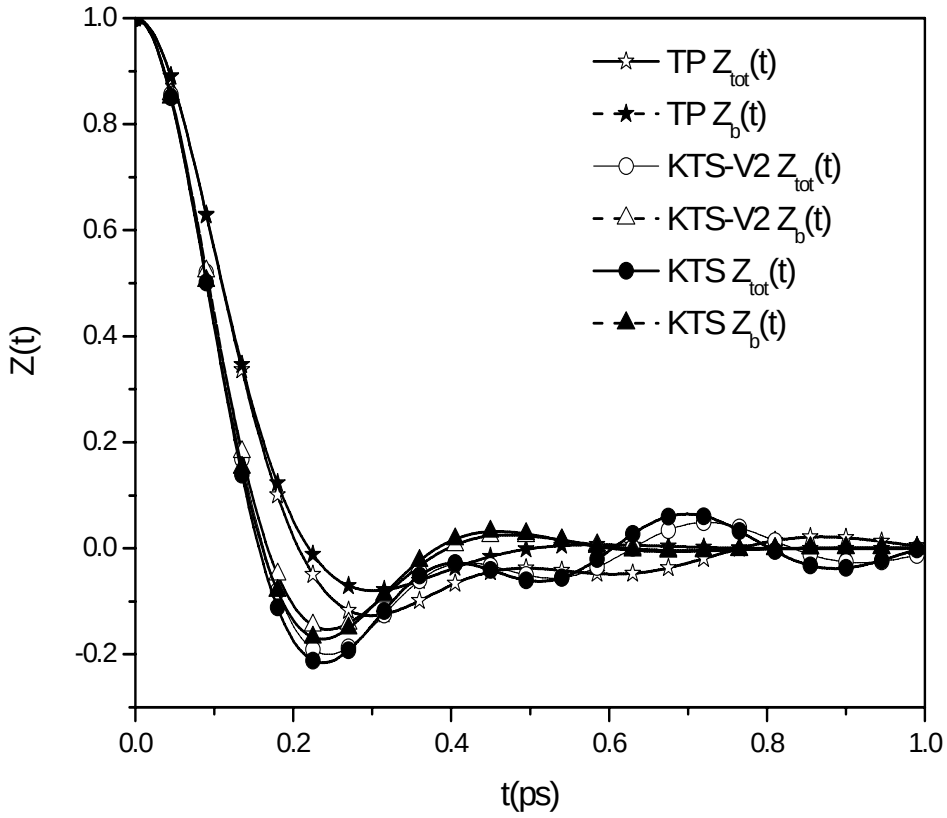
Şekil 4.3.18'da BaO için çalışılan termodinamik durumda, farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş K(t) hafıza fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.3.18 BaO için K(t) hafıza fonksiyonu T=1600K.

Şekilde hafıza fonksiyonunu ile birlikte çiftler ve kip katkısı zamana göre davranışı sunulmaktadır. Kısa zaman davranışına çiftler katkısı açıkça hükmeder. Çiftler katkısı sıfırda söner. (TP potansiyeli t>0.7 ve KTS potansiyelleri yaklaşık t>0.6ps)

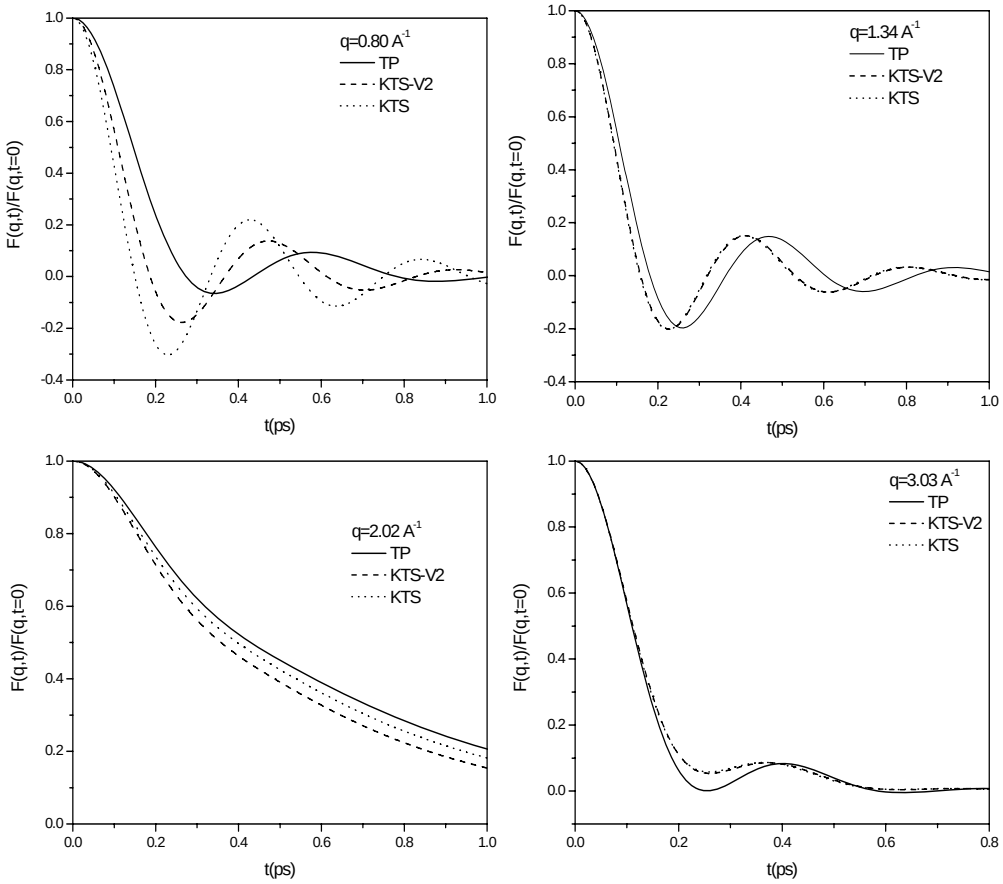
Şekil 4.3.19'da BaO için çalışılan termodinamik durumda, farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.3.19 BaO için hız oto korelasyon fonksiyonu T=1600K.

Şekilden de görüldüğü gibi TP sonuçları t=0.25 ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve KTS sonuçlarına göre minimumu daha azdır. Bu saçılmanın TP sıfır etrafında küçük osilasyonlar yaparak sönüyor. KTS sonuçlarında ise t=0.21 ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve bunun ardından sıfır etrafında osilasyon yaparak sönüyor. Burada görüldüğü gibi elde ettiğimiz sonuçlar sıvı özelliklerini taşımaktadır.

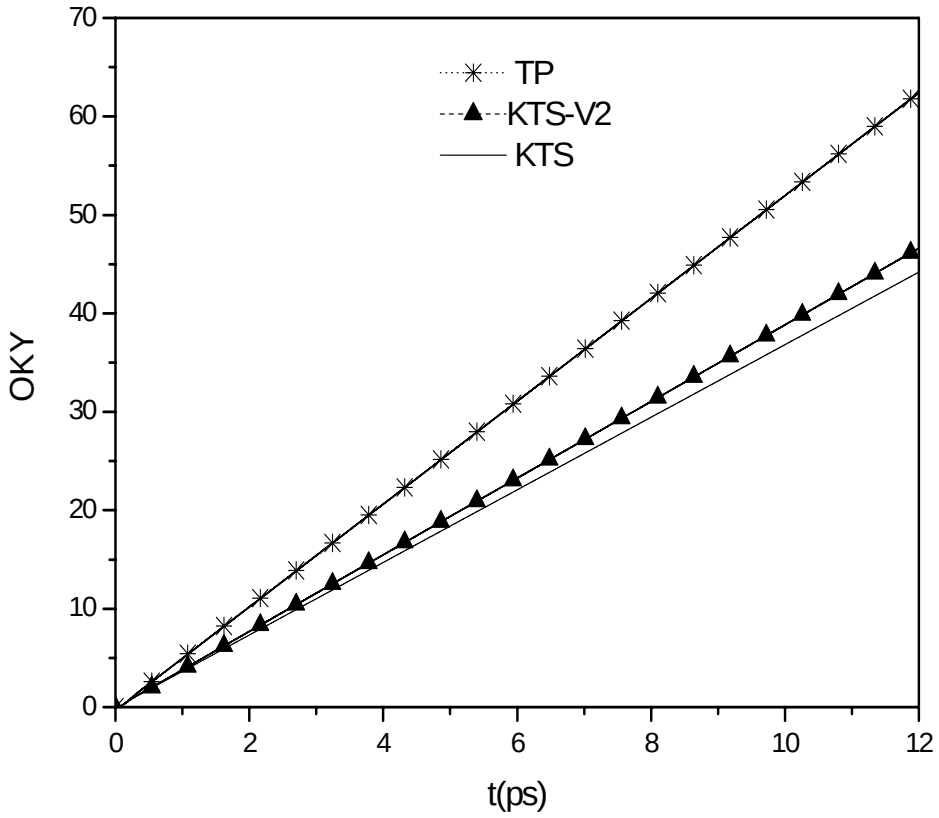
Şekil 4.3.20'da BaO için çalışılan termodinamik, durumda farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş F(q,t) orta menzilli saçılma fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.3.20 BaO için(F(q,t)) orta menzilli saçılma fonksiyonu T=1600K

Şekilde de görüldüğü gibi F(q,t)'nin osilasyon boyları, küçük q değerlerinde güçlüdür ve osilasyonlar pozitif eksende evrensel kuyruk sönümü yer akmaktadır . $q \leq 1.34A^{-1}$, F(q,t) değerleri için TP ve KTS potansiyelleri osilasyon yapmaktadır. $q=0.80A^{-1}$ anında TP, 0.56ps, KTS-V2 0.47ps ve KTS, 0.42ps periyodikliğine sahiptir. $q=1.34A^{-1}$' de ise TP 0.46ps, KTS-V2 ve KTS 0.40ps periyodikliğine sahiptir. $q=2.02A^{-1}$ 'de F(q,t), TP ve KTS için monoton bir şekilde azalmaktadır. Buna ramğmen yarı genişlik ve yarı maksimumu diğer q değerlerinden daha büyüktür. Bu ise S(q) nun ana pikinden kaynaklanan bir sonuçtur. $q=3.03A^{-1}$ değerinde ise F(q,t) yine monoton bir şekilde azalıyor ve $q=0.25A^{-1}$ civarında bir banket görünmektedir.

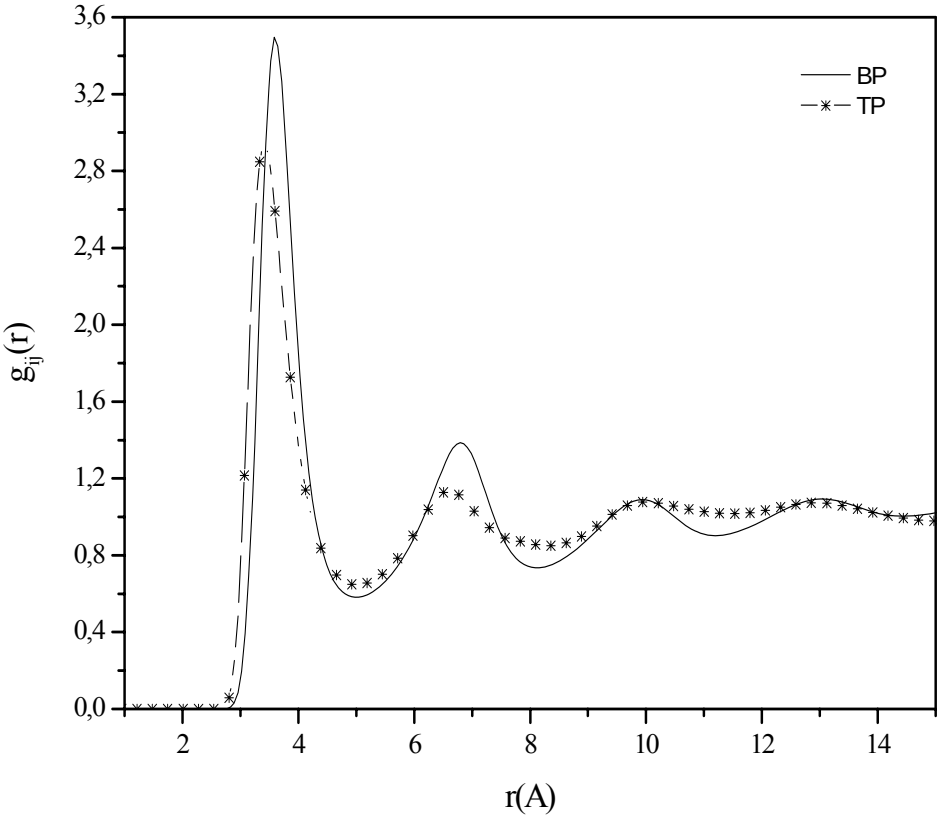
Şekil 4.3.21'de BaO için çalışılan termodinamik durumda farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş ortalama kare yer değiştirme (OKY) zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.3.21 BaO için ortalama kare yer değiştirme (OKY) T=1600K

Şekilde de görüldüğü gibi TP potansiyelindeki parçacık hareketliliği KTS potansiyellerine göre daha serbesttir. KTS potansiyellerinde ise KTS-V2 hareketliliği KTS ye göre daha serbesttir.

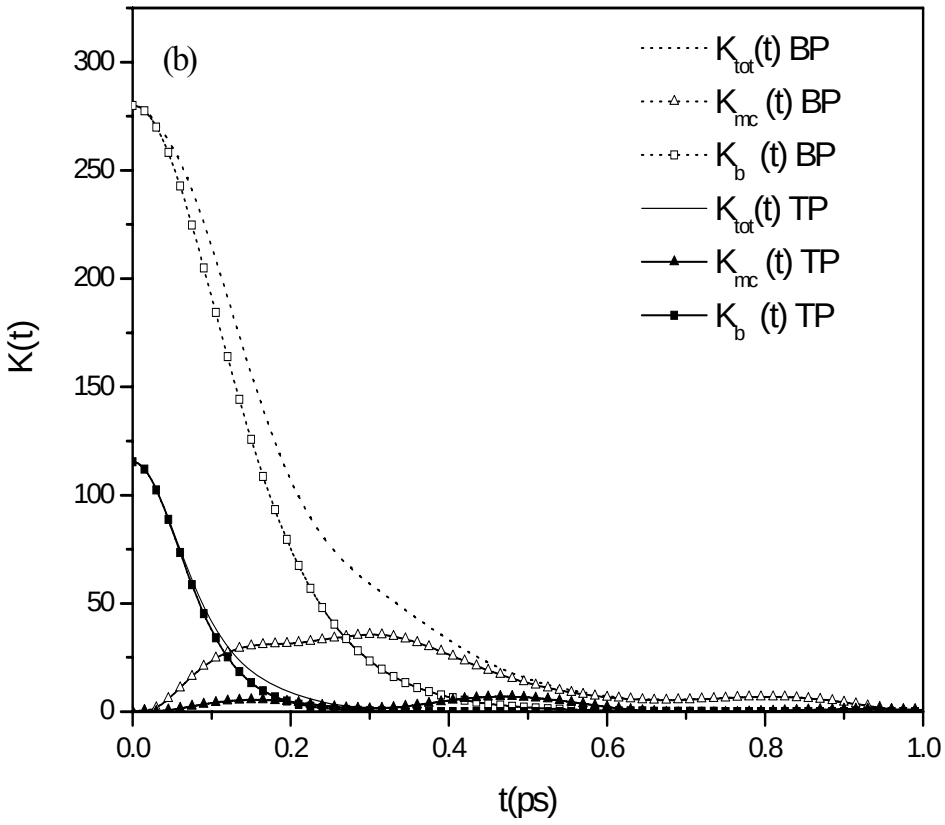
Şekil 4.3.22 de BaO için bu çalışmanın dışındaki olan çalışmamızda [Dalgıc S.S ve Ozgec O., 2006] TP ve Buckingham tipi potansiyeller (BP) ile elde ettiğimiz T=1600K deki kısmi çiftler dağılım fonksiyonları gösterilmektedir.



Şekil 4.3.22 BaO için etkin çiftler dağılım fonksiyonu T=1600K

Şekilde de görüldüğü gibi BP sonuçlarının ana pikinin boyu TP ninkine göre daha büyüktür. Fakat her iki potansiyelle elde ettiğimiz sonuçlar benzer osilasyon davranışına sahiptirler ancak TP sonuçları daha küçük osilasyonlar yaparak uzun menzilde daha BP göre daha erken sönerler.

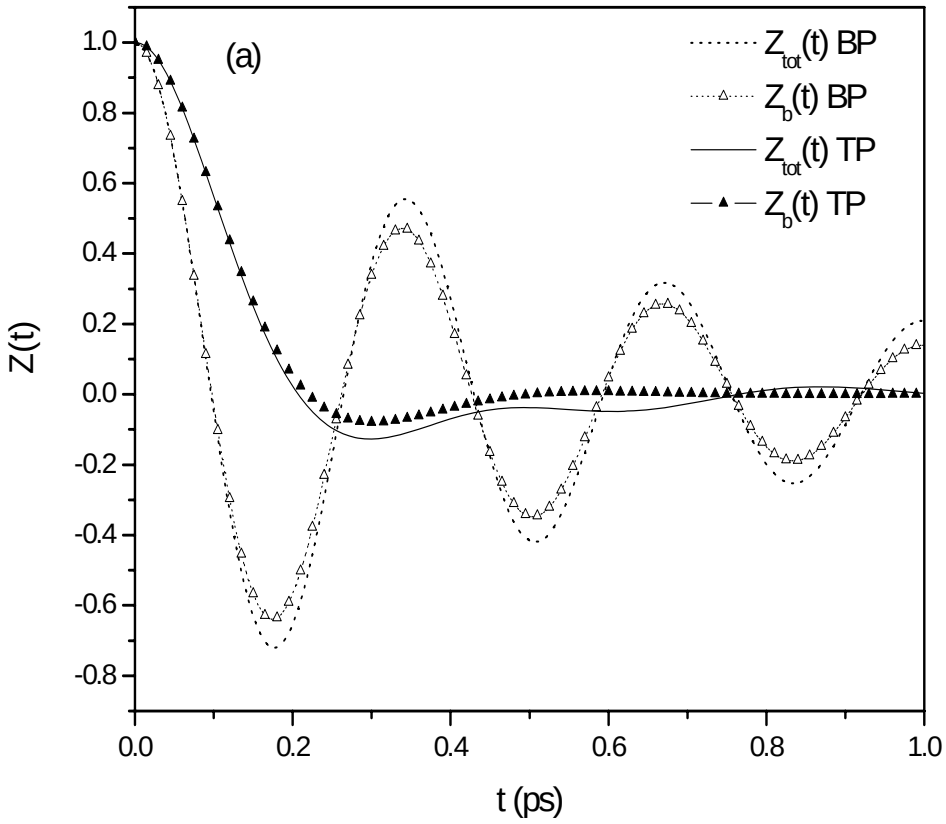
Şekil 4.3.23'da BaO için çalışılan termodinamik durumda, farklı TP ve BP ile elde edilmiş K(t) hafıza fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir [Dalgıc S.S ve Ozgec O., 2006].



Şekil 4.3.23 BaO için hafıza fonksiyonu T=1600K.

Şekilde hafıza fonksiyonunu ile birlikte çiftler ve kip katkısı zamana göre davranışı sunulmaktadır. Kısa zaman davranışına çiftler katkısı açıkça hükmeder. Çiftler katkısı sıfırda söner. (TP potansiyeli t>0.7 ve BP potansiyelleri yaklaşık t>0.3ps)

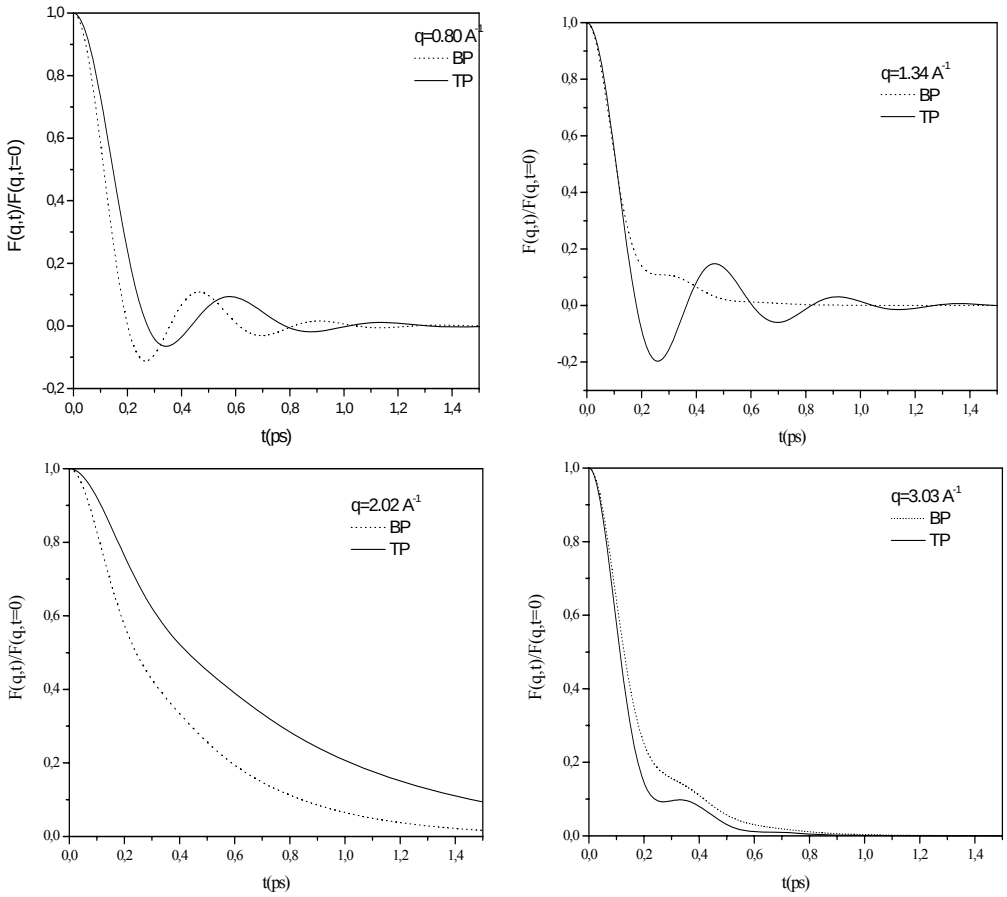
Şekil 4.3.24'da BaO için çalışılan termodinamik durumda, TP ve BP potansiyelleri ile elde edilmiş Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir [Dalgıc S.S ve Ozgec O., 2006].



Şekil 4.3.24 BaO için hız oto korelasyon fonksiyonu T=1600K

Şekilden de görüldüğü gibi TP sonuçları t=0.25 ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir. Bu saçılmanın ardından TP sıfır etrafında küçük osilasyonlar yaparak sönüyor. BP sonuçlarında ise t=0.18 ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve bunun ardından sıfır etrafında büyük osilasyon yaptığı görünmektedir. Burada görüldüğü gibi elde ettiğimiz sonuçlar sıvı özelliklerini taşımaktadır.

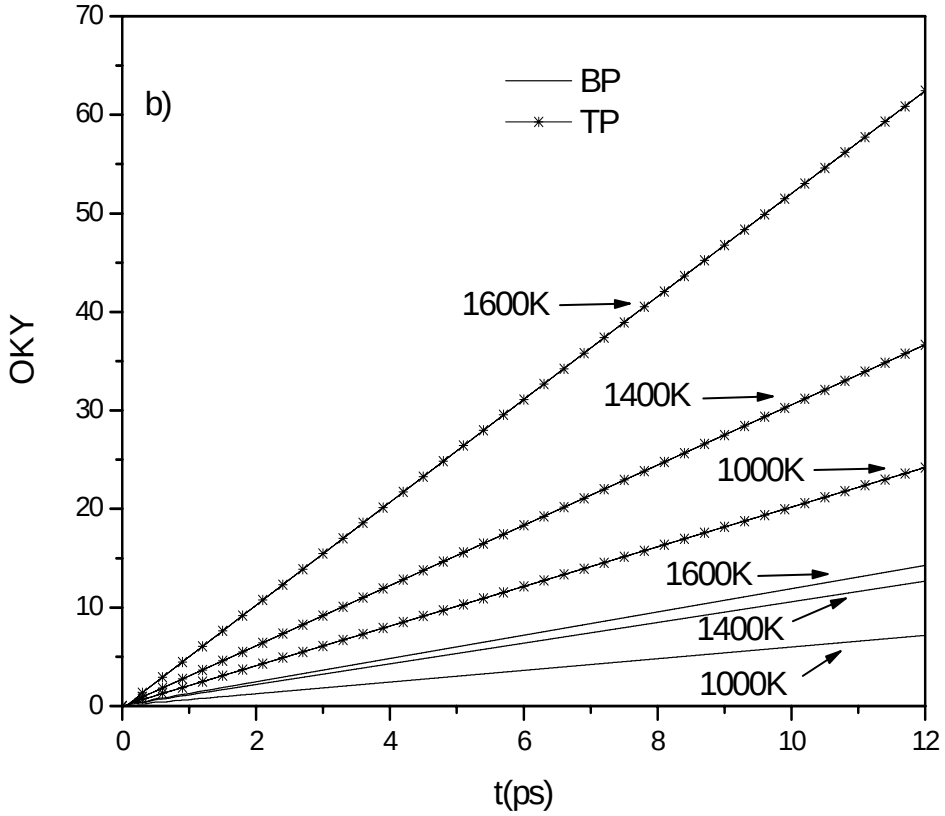
Şekil 4.3.25'da BaO için çalışılan termodinamik durumda, TP ve BP potansiyelleri ile elde edilmiş F(q,t) orta menzilli saçılma fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir [Dalgıc S.S ve Ozgec O., 2006].



Şekil 4.3.25 BaO için (F(q,t)) orta menzilli saçılma fonksiyonu T=1600K

Şekilde de görüldüğü gibi F(q,t)'nin osilasyon boyları, küçük q değerlerinde güçlüdür ve osilasyonlar pozitif eksende evrensel kuyruk sönümü yer akmaktadır . $q \leq 1.34A^{-1}$, F(q,t) değerleri için TP ve BP potansiyelleri osilasyon yapmaktadır. $q=0.80A^{-1}$ anında TP, 0.56ps, BP 0.46ps periyodikliğine sahiptir. $q=1.34A^{-1}$' de ise TP 0.46ps sahiptir. $q=2.02A^{-1}$ 'de F(q,t), TP ve BP için monoton bir şekilde azalmaktadır. Buna ramğmen yarı genişlik ve yarı maksimumu diğer q değerlerinden daha büyüktür. Bu ise S(q) nun ana pikinden kaynaklanan bir sonuçtur. $q=3.03A^{-1}$ değerinde ise F(q,t) yine monoton bir şekilde azalıyor ve $q=0.25A^{-1}$ civarında bir banket görünmektedir.

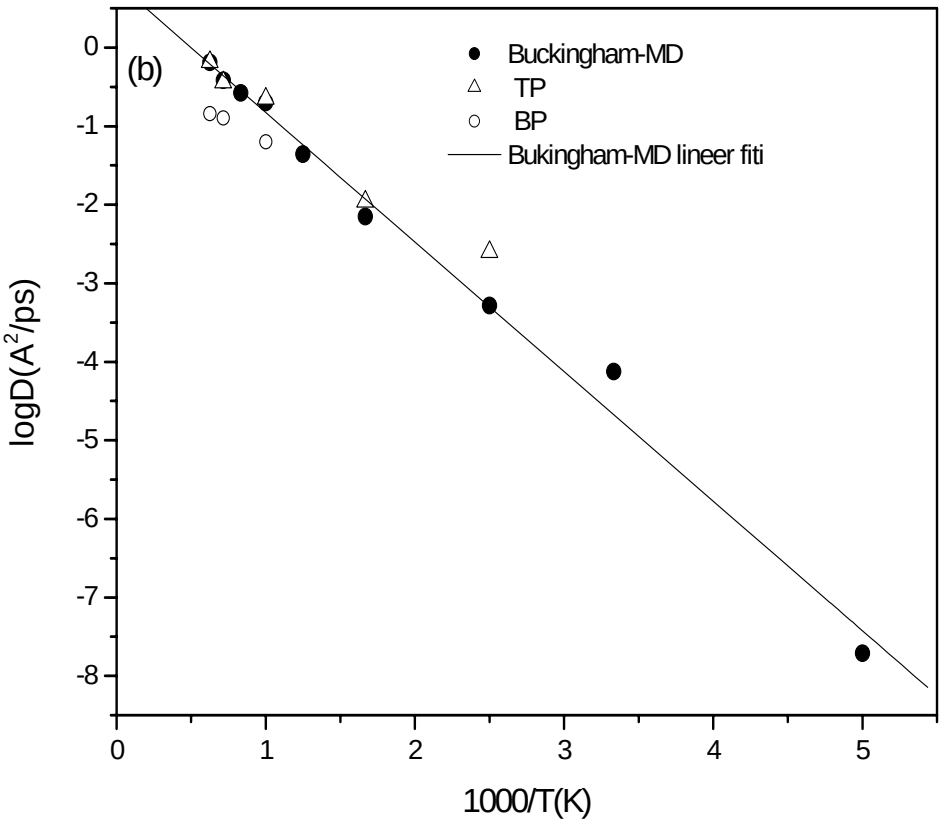
Şekil 4.3.26'da BaO için çalışılan termodinamik durumda, farklı sıcaklıklar kullanılarak TP ve BP potansiyelleri ile elde edilmiş OKY ortalama kare yer değiştirme zamana karşı çizilmiştir [Dalgıc S.S ve Ozgec O., 2006].



Şekil 4.3.26 BaO için farklı sıcaklıklardaki ortalama yer değiştirme (OYD).

Şekilde de görüldüğü gibi TP ve BP potansiyelleri ile farklı sıcaklıklarda elde OKY sonuçları verilmektedir. Burada iki potansiyel sonucunu karşılaştırırsak bir birlerinden farklı olduğu gözükmektedir. Fakat davranış olarak bir birleri ile aynıdır sıcaklık azaldıkça ve yoğunluk artıkça parçacık hareketliliği azalmaktadır.

Şekil 4.3.26'da BaO için çalışılan termodinamik durumda, farklı sıcaklıklardaki TP ve BP potansiyelleri ile elde edilmiş difüzyon katsayıları D.C Haris vd. [D.C Haris] elde ettiği yüzey difüzyon katsayıları ile karşılaştırılması verilmiştir [Dalgıc S.S ve Ozgec O., 2006].



Şekil 4.3.27 BaO için elde edilen difüzyon sabitleri

4.4 Ergimiş Grup III Nitratlar

Bu çalışmada grup III nitratlar içerisinden ergimiş BN, AlN ve GaN, sistemleri ile çalışıldı. Yarı ampirik potansiyellerden üç boyutlu Tersoff potansiyeli ve hem iki hem de üç boyutlu KTS potansiyelini kullanarak grup III nitratların yapısal ve dinamik özellikleri elde edilmiştir. Elde ettiğimiz sonuçları literatürde bulunan deneysel yada teorik çalışmalarla karşılaştırdık. Ergimiş Grup III nitrat sistemleri için bu tezde kullanılan fiziksel giriş parametreleri Tablo 4.4.1 de verilmektedir. E_c katı durumdaki kohesif enerji olup. BN için Sekkal W vd [Sekkal W, 1998] AlN ve GaN için Benkabou F. vd [Benkabou F , 2003] dan alınmıştır.Kullandığımız potansiyel parametrelerini diğer sistemlerde kullandığımız tekniklerdeki gibi elde ettik. TP ve KTS için düzenlenmiş potansiyel parametreleri Tablo 4.4.2-4.4.4 de sırasıyla verilmiştir. Tablo 4.4.2 de TP parametreleri BN için n, h, β, c, d parametreleri Sekkal [Sekkal 1998] dan, AlN ve GaN için ise aynı parametreler Benkabou [Benkabou 2003] dan alınmıştır. Tablo 4.4.3 ve 4.4.4 deki KTS potansiyel parametreleri ilk kez bu tezde verilmekedir.

Bu çalışmada, TP ve KTS-V3 potansiyel hesaplamaları için θ açısı 124.78^0 alındı. KTS-V3 model potansiyelinde kolaylık sağlamak amacı ile denklem (3.13)' de, $H(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = H(r_{jk}, r_{ji}, \theta_{ijk}) = H(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{jki})$ olarak alındı.

Tablo 4.4.1 Ergimiş BN, AlN ve GaN sistemleri için fiziksel giriş parametreleri

	BN	AlN	GaN
T(K)	6000-8000	900-2473	900-2800
$\rho(atom/A^3)$	0.111-0.098[a]	0.0456-0.392[b]	0.0478-0.0198[b]
E_c (eV/atom)	4.01[a]	5.75[b]	4.45[b]

[a] Sekkal W, 1998 [b] Benkabou F , 2003

Table 4.4.2 BN, AlN ve GaN için düzenlenmiş Tersoff potansiyel parametreleri.

	BN	AlN	GaN
A(eV)	1495.944	2830.00	2975.40
B(eV)	431.893	155.10	270.31
$\lambda_1(A^{-1})$	2.9767	3.20	3.3718
$\lambda_2(A^{-1})$	2.0698	1.853	2.2200
n	0.7275[a]	0.720[b]	0.78734[b]
h	-0.5705[a]	-0.5705[b]	-0.5705[b]
β	$1.5724x10^{-7}$[a]	$1.1x10^{-6}$[b]	$7.24x10^{-5}$[b]
c	38049[a]	100390[b]	38049[b]
d	4.3839[a]	16.216[b]	16.218[b]
R(A)	1.8	5.255	5.225
D(A)	0.35	0.35	0.45

[a] Sekkal W, 1998 [b] Benkabou F , 2003

Tablo 4.4.3 İki cisimli etkileşimler için düzenlenmiş KTS potansiyel parametreleri.

	ξ(eV)	$C(A^p)$	$\kappa(A)$	$\ell(A)$	P
BN	21.152	2.825	0.888	2.155	4
AlN	298.891	18.527	19.494	5.977	4
GaN	128.322	19.125	15.994	5.625	4

Tablo 4.4.4 Üç cisimli KTS potansiyel parametreleri

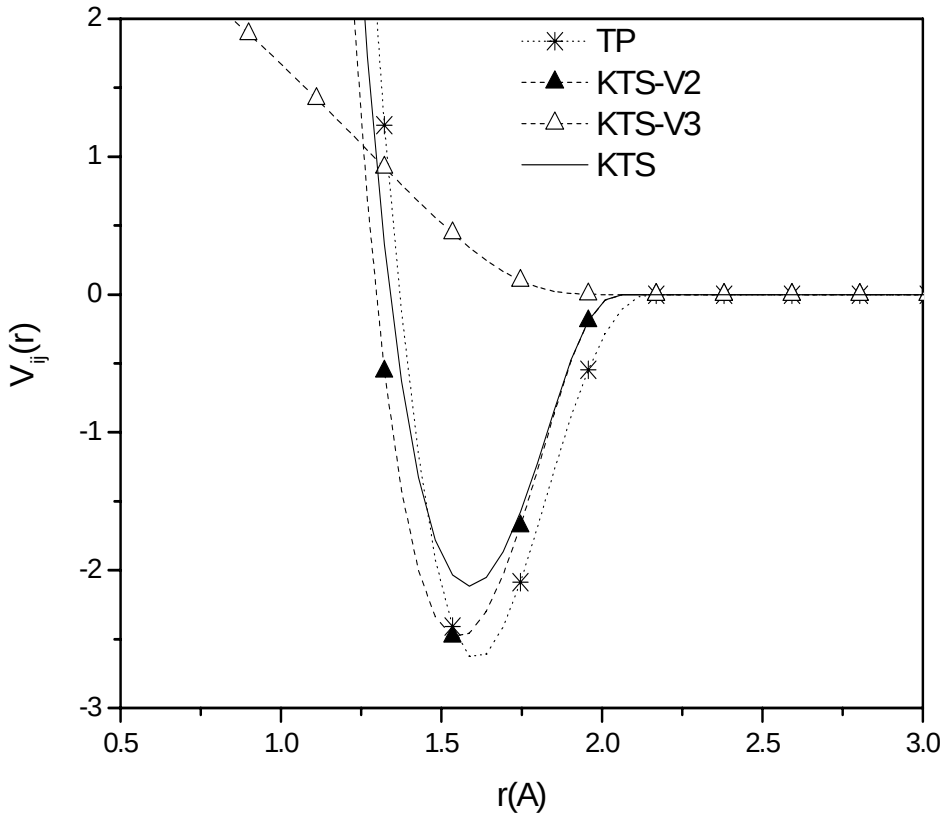
	ε(eV)	μ	ν	$\gamma_{ij(k)}(A)$	$\gamma_{ik(j)}(A)$	χ(A)
BN	2.0985	-0.883	0.0235	0.888	0.888	2.155
AlN	89.6512	-18.978	0.1281	19.494	19.494	5.977
GaN	56.9985	-5.678	0.5689	15.994	15.994	5.625

Tablo 4.4.5 BN, AlN ve GaN için iki bileşenli sistemin hesaplanan difüzyon katsayıları

	D (A^2/ps)			
	T(K)	**TP**	**KTS-V2**	**KTS**
BN	6000	0.514	0.399	0.369
	8000	0.833	0.775	0.705
AlN	900	0.139	0.154	0.132
	2473	2.25	2.04	2.05
GaN	900	0.126	0.173	0.163
	2800	0.57	0.73	0.687

4.4.a Boron Nitrat (BN)

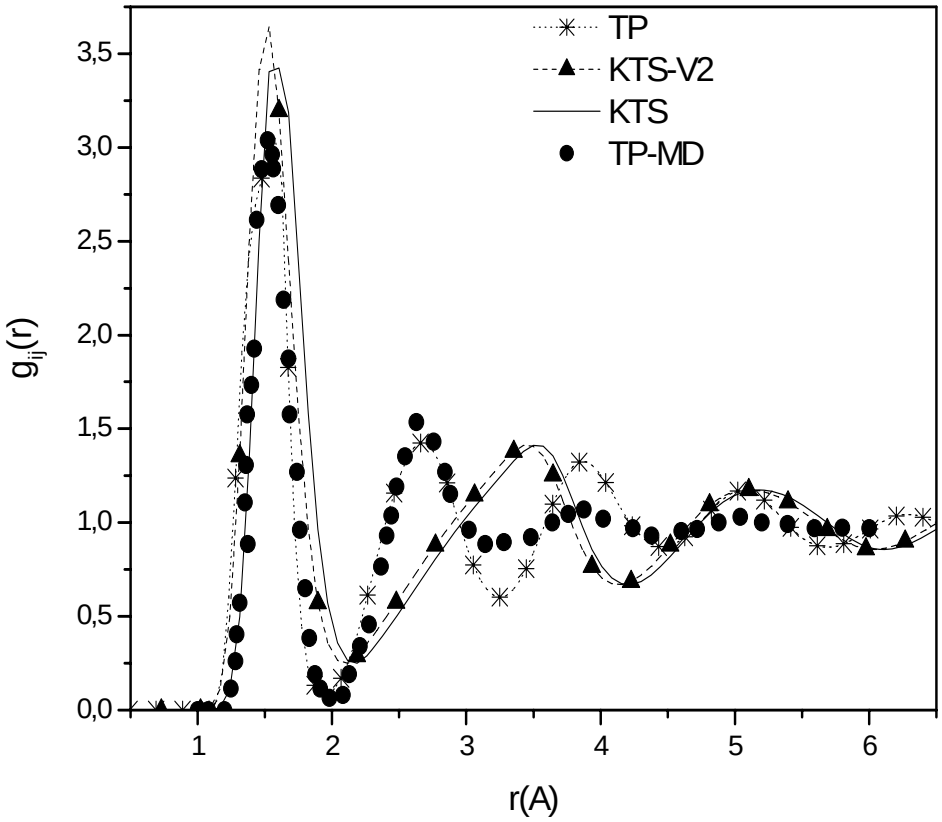
Şekil 4.4.1' de BN için TP ve KTS yarı ampirik potansiyel fonksiyonları ile hesaplanmış olan etkin atomlar arası efektif çiftler potansiyelleri gösterilmektedir.



Şekil 4.4.1 BN için efektif çiftler etkileşim potansiyelleri

Şekilden de görüldüğü gibi TP potansiyeli KTS potansiyellerin-den daha düz ve daha derindir. KTS-V2 potansiyelinin diğerlerine göre biraz sola kaydığı açık bir şekilde görülmektedir. Fakat derinlik açısından TP potansiyeli de diğerlerine göre daha derin ve daha geniş bir potansiyel duvarına sahip olduğu görülmektedir.

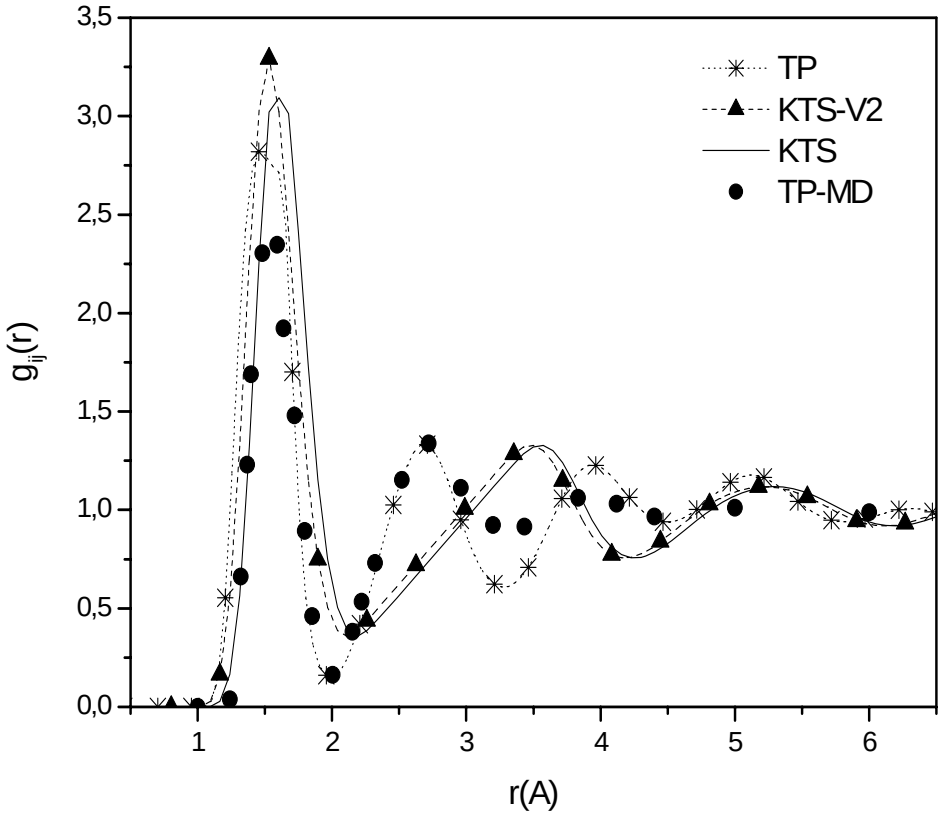
Şekil 4.4.2 de BN için T=6000K sıcaklıktaki TP ve KTS potansiyelleri ile elde edilen kısmi çiftler dağılım fonksiyonları gösterilmektedir. Elde ettiğimiz sonuçlar Sekkal v.d nın [Sekkal 1998] TP potansiyeli ile birlikte MD yöntemi kullanarak elde ettikleri sonuçla karşılaştırılmaktadır.



Şekil 4.4.2 BN için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu T=6000K.

Şekilden de görüldüğü gibi TP potansiyeli ile elde ettiğimiz sonuç MD yöntemle elde edilen ana pikten, 2. pikin minimumuna olan menzilde iyi uyuşmaktadır. KTS potansiyelinin ana pikin konumu ise Md yöntemiyle uyuşmaktadırlar. Her iki potansiyelle elde edilen uzun menzil konumları MD yönteminden farklı osilasyonalra sahiptirler.

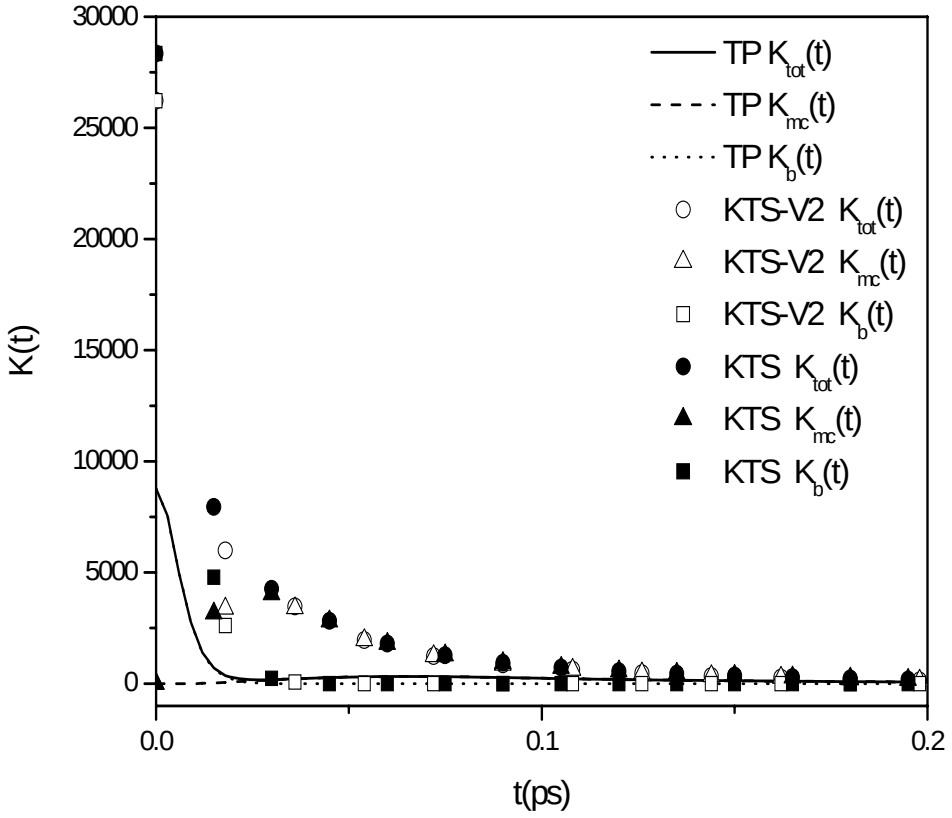
Şekil 4.4.3 de BN için T=8000K sıcaklıktaki TP ve KTS potansiyelleri ile elde edilen etkin çiftler dağılım fonksiyonları gösterilmektedir. Elde ettiğimiz sonuçlar Sekkal v.d nın [Sekkal 1998] TP potansiyeli ile birlikte MD yöntemi kullanarak elde ettikleri sonuçla karşılaştırılmaktadır.



Şekil 4.4.3 BN için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu T=8000K.

Şekilden de görüldüğü gibi TP potansiyeli ile elde ettiğimiz sonuç tıpkı 6000K socaklıkta elde ettiğimiz sonuçlar gibi MD yöntemle elde edilen ana pikten, 2. pikin minimumuna olan menzilde iyi uyuşmaktadır. KTS potansiyelinin ana pikin konumu ise Md yöntemiyle uyuşmaktadırlar. Her iki potansiyelle elde edilen uzun menzil konumları MD yönteminden farklı osilasyonalra sahiptirler.

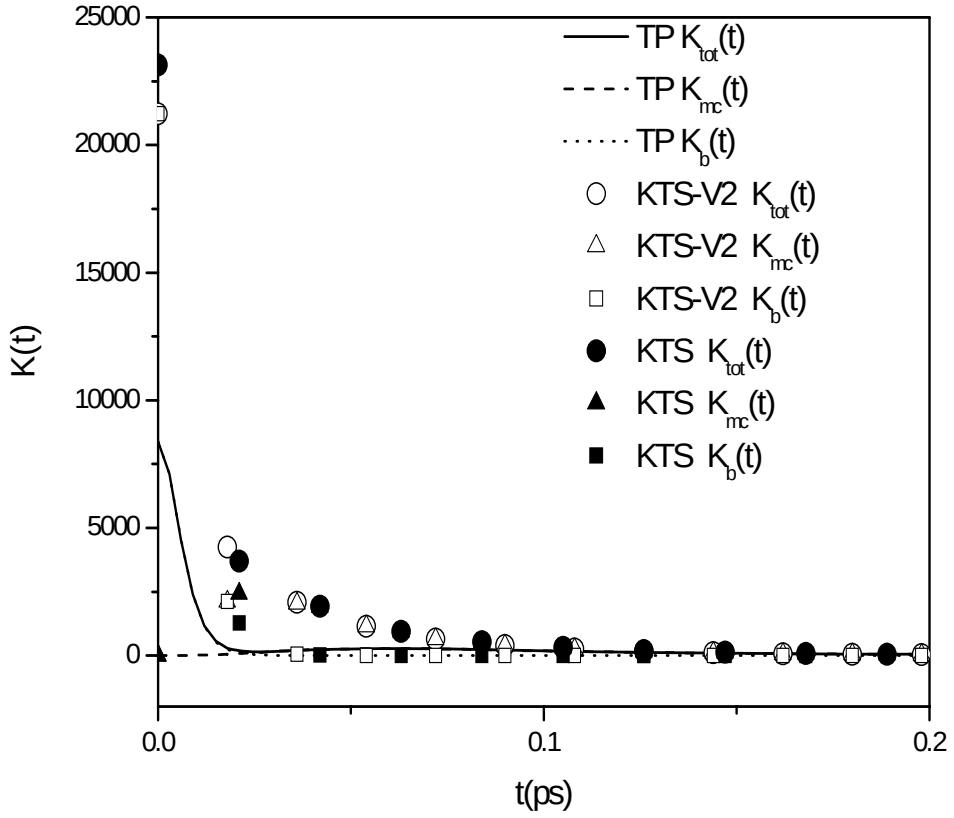
Şekil 4.4.4'da BN için çalışılan termodinamik durumda (T=6000K), farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş K(t) hafıza fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.4.4 BN için K(t) hafıza fonksiyonu T=6000K.

Şekilde hafıza fonksiyonunu ile birlikte çiftler ve kip katkısı zamana göre davranışı sunulmaktadır. Kısa zaman davranışına çiftler katkısı açıkça hükmeder. Çiftler katkısı sıfırda söner. (TP ve KTS potansiyelleri için yaklaşık t>0.15ps)

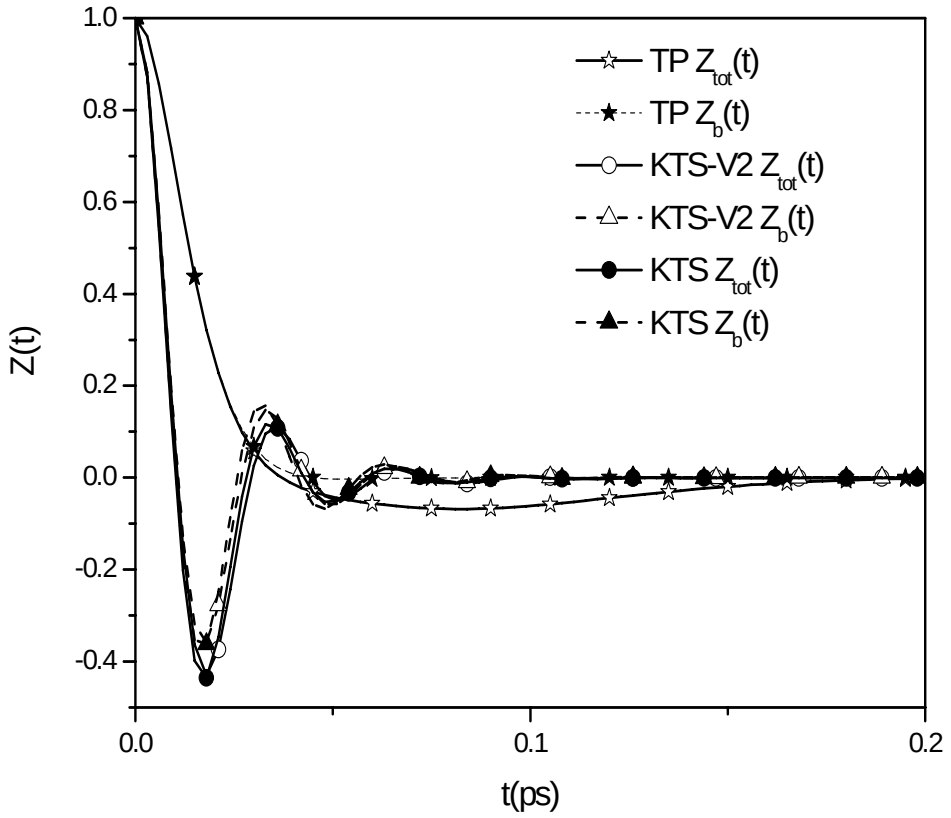
Şekil 4.4.5'da BN için çalışılan termodinamik durumda (T=8000K), farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş K(t) hafıza fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.4.5 BN için K(t) hafıza fonksiyonu T=8000K.

Şekilde hafıza fonksiyonunu ile birlikte çiftler ve kip katkısı zamana göre davranışı sunulmaktadır. Kısa zaman davranışına çiftler katkısı açıkça hükmeder. Çiftler katkısı sıfırda söner. (TP ve KTS potansiyelleri için yaklaşık t>0.1ps)

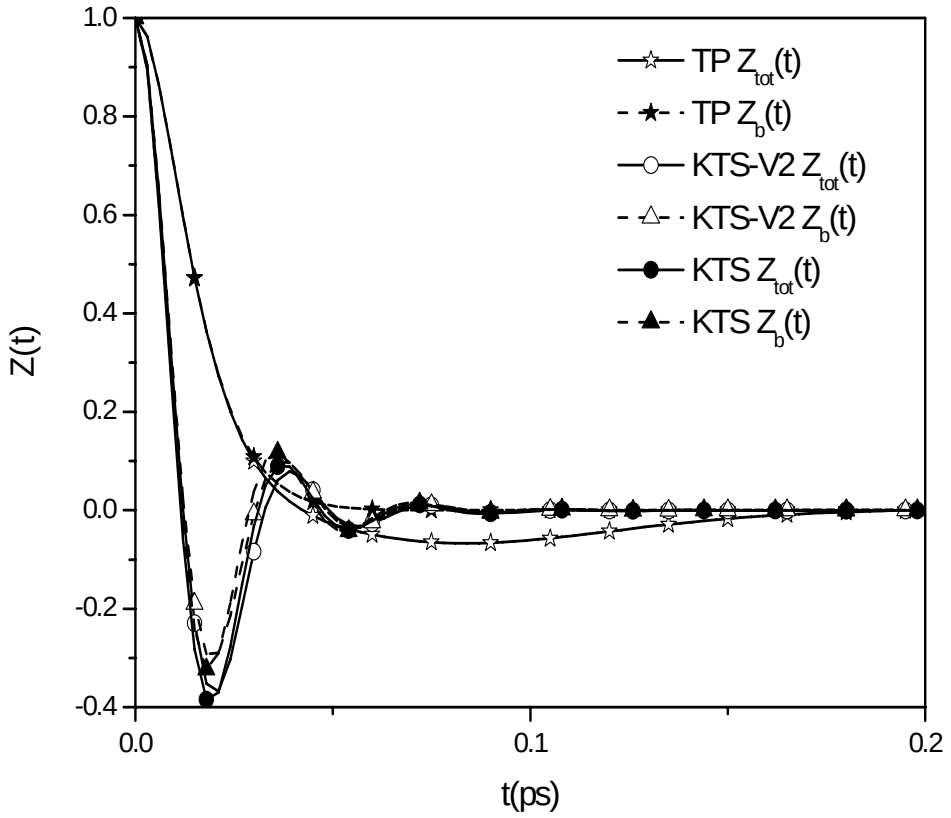
Şekil 4.4.5'da BN için çalışılan termodinamik durumda (T=6000K), farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.4.6 BN için Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu T=6000K.

Şekilden de görüldüğü gibi TP sonuçları t=0.08 ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve KTS sonuçlarına göre minimumu daha azdır. Bu saçılmanın ardından TP sönüyor. KTS sonuçlarında ise t=0.02 ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve bunun ardından sıfır etrafında osilasyon yaparak sönüyor. Burada görüldüğü gibi elde ettiğimiz sonuçlar sıvı özelliklerini taşımaktadır.

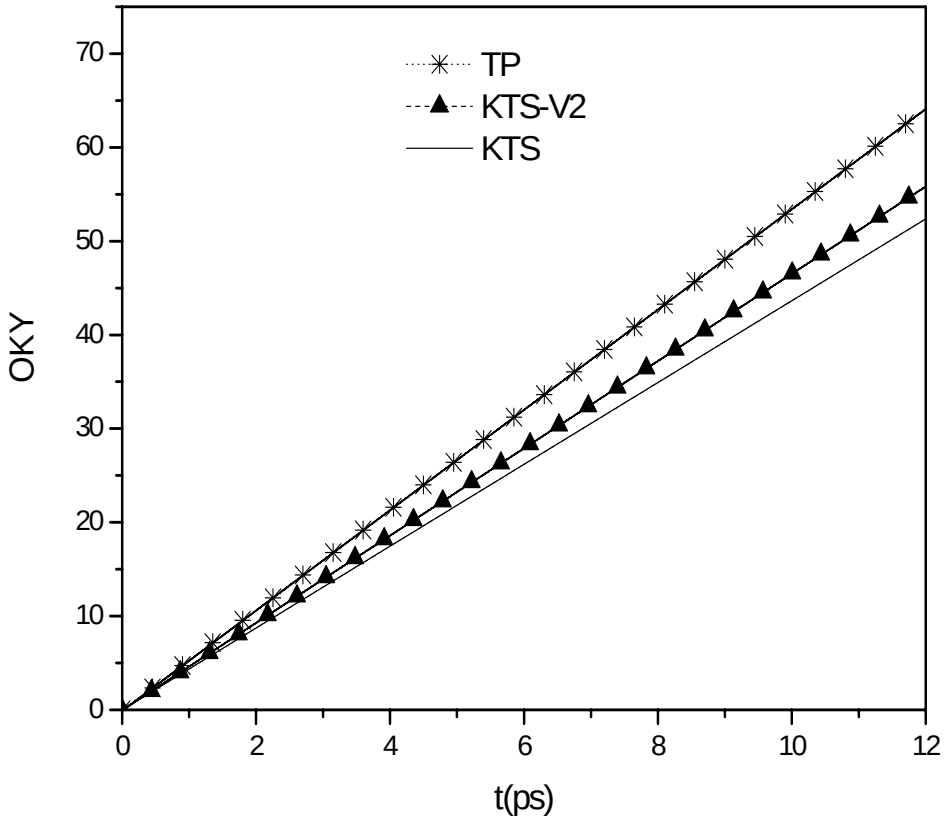
Şekil 4.4.6'da BN için çalışılan termodinamik durumda (T=8000K), farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.4.7 BN için Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu T=8000K.

Şekilden de görüldüğü gibi TP sonuçları t=0.08 ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve KTS sonuçlarına göre minimumu daha azdır. Bu saçılmanın ardından TP sönüyor. KTS sonuçlarında ise t=0.02 ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve bunun ardından sıfır etrafında osilasyon yaparak sönüyor. Burada görüldüğü gibi elde ettiğimiz sonuçlar sıvı özelliklerini taşımaktadır.

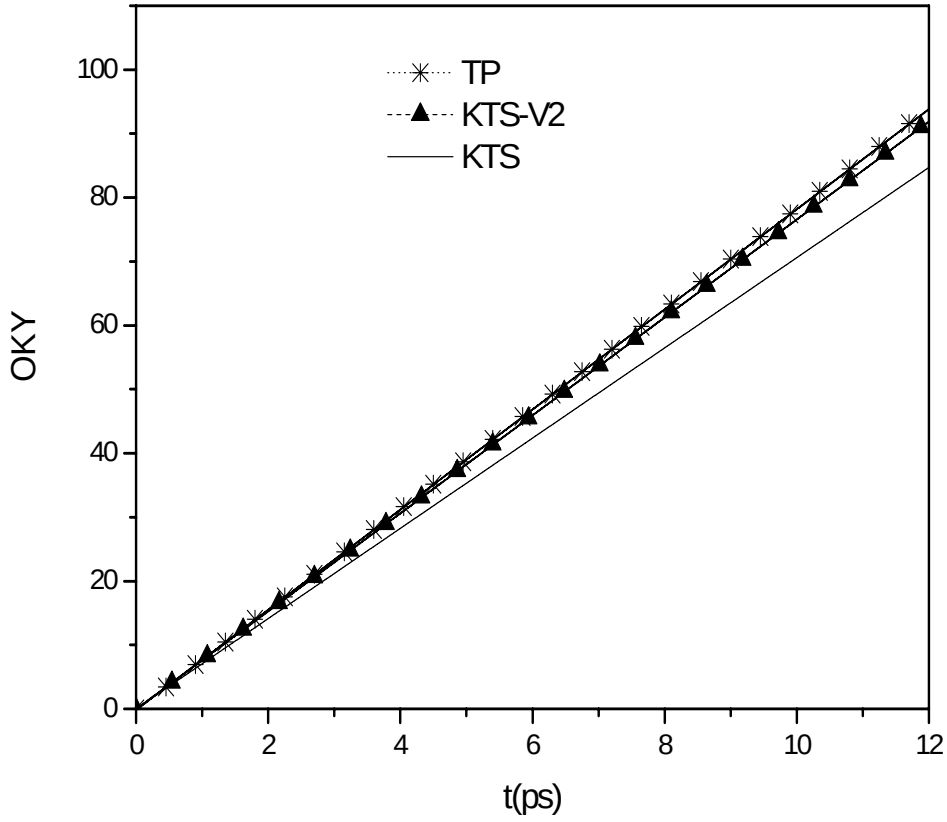
Şekil 4.4.8'de BN için çalışılan termodinamik durumda farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş ortalama kare yer değiştirme (OKY) zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.4.8 BN için ortalama kare yer değiştirme (OKY) T=6000K.

Şekilde de görüldüğü gibi TP potansiyelindeki parçacık hareketliliği KTS potansiyellerine göre daha serbesttir. KTS potansiyellerinde ise KTS-V2 hareketliliği KTS ye göre daha serbesttir.

Şekil 4.4.9'de BN için çalışılan termodinamik durumda farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş ortalama kare yer değiştirme (OKY) zamana karşı çizilmiştir.

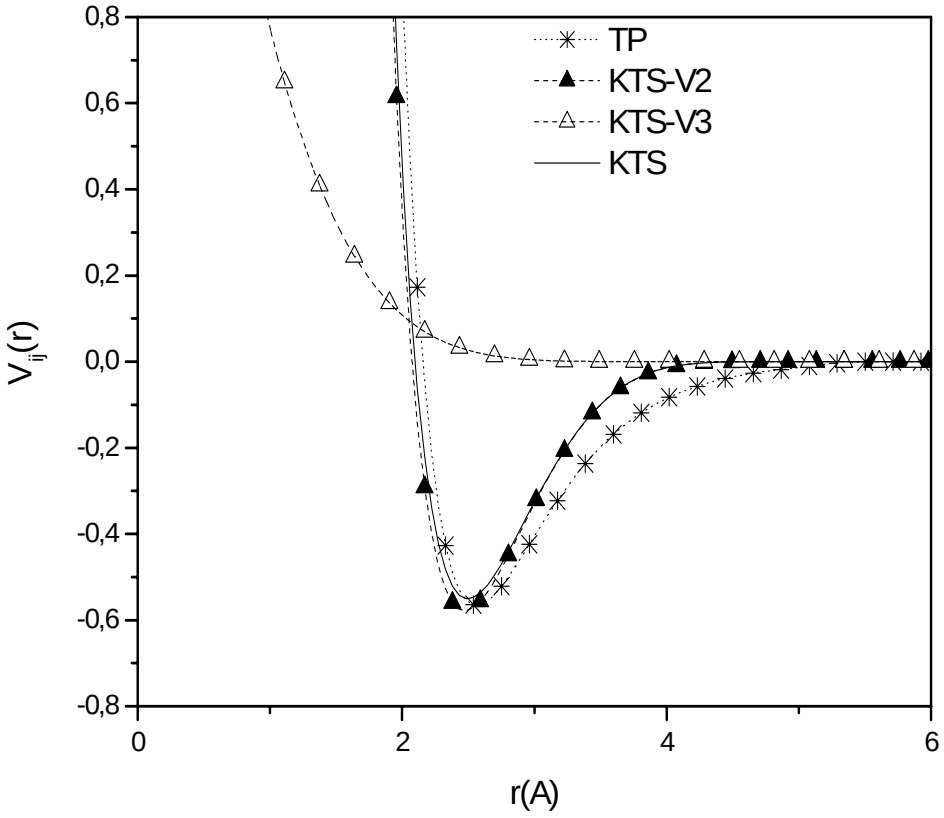


Şekil 4.4.9 BN için ortalama kare yer değiştirme (OKY) T=8000K.

Şekilde de görüldüğü gibi TP potansiyelindeki parçacık hareketliliği KTS-V2 ile aynı serbestliktedir. KTS ise bunlara göre biraz daha az serbest hareket ediyor.

4.4.b Alüminyum Nitrat (AlN)

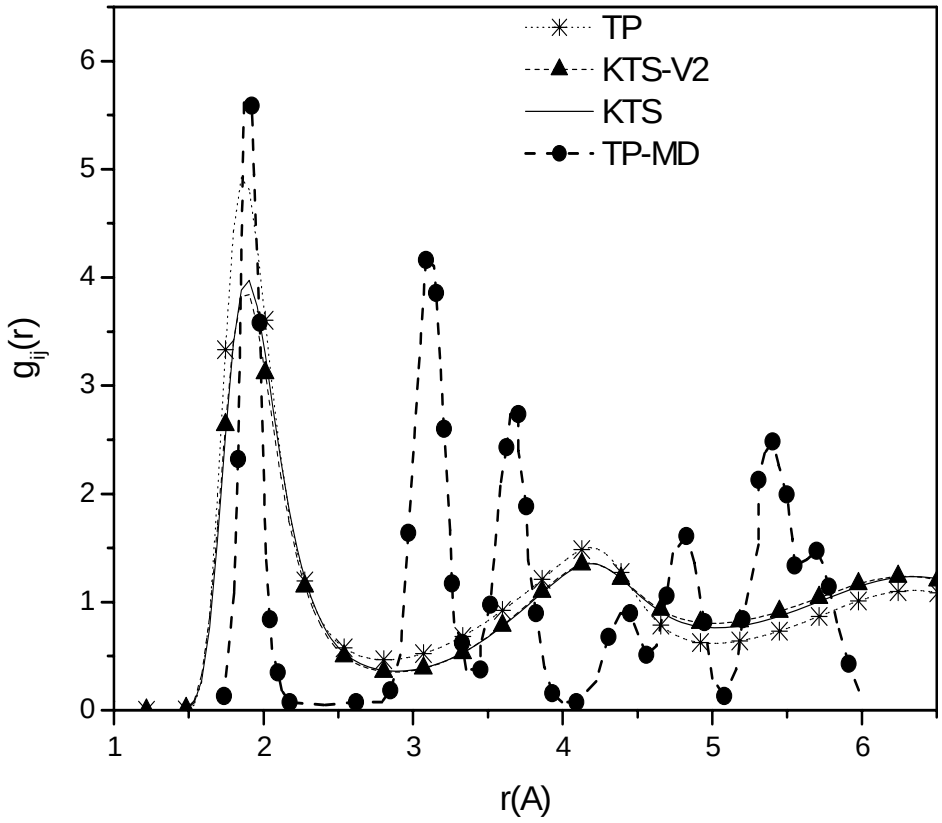
Şekil 4.4.10' de AlN için TP ve KTS yarı ampirik potansiyel fonksiyonları ile hesaplanmış olan etkin atomlar arası efektif çiftler potansiyelleri gösterilmektedir.



Şekil 4.4.10 AlN için efektif çiftler etkileşim potansiyelleri.

Şekilden de görüldüğü gibi TP ve KTS potansiyellerinin minimumları hemen hemen aynı değere sahip oldukları görülmektedir. TP potansiyelinin potansiyel duvarı KTS potansiyellerine göre daha geniş olduğunu söyleyebiliriz.

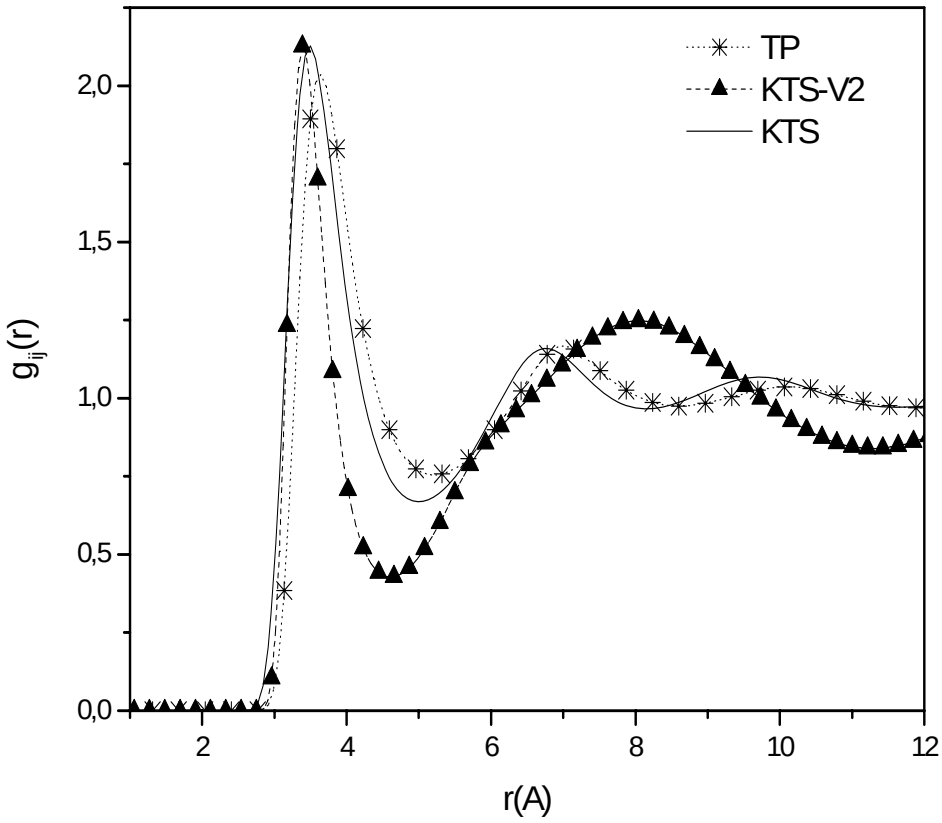
Şekil 4.4.11 de AlN için T=900K sıcaklıktaki TP ve KTS potansiyelleri ile elde edilen etkin çiftler dağılım fonksiyonları gösterilmektedir. Elde ettiğimiz sonuçlar Benkabou v.d nın [Benkabou 2003] TP potansiyeli ile birlikte MD yöntemi kullanarak elde ettikleri sonuçla karşılaştırılmaktadır.



Şekil 4.4.11 AlN için çiftler dağılım fonksiyonu T=900K.

Şekilden de görüldüğü gibi bizim TP ve KTS potansiyeli ile elde ettiğimiz sonuçlar T=900K deki MD sonuçlarına göre sıvı özelliklerini taşımaktadır. Fakat buna rağmen ana pikin konumu bakımından elde ettiğimiz sonuçlar MD ile iyi sonuç verdiğini söyleyebiliriz. .

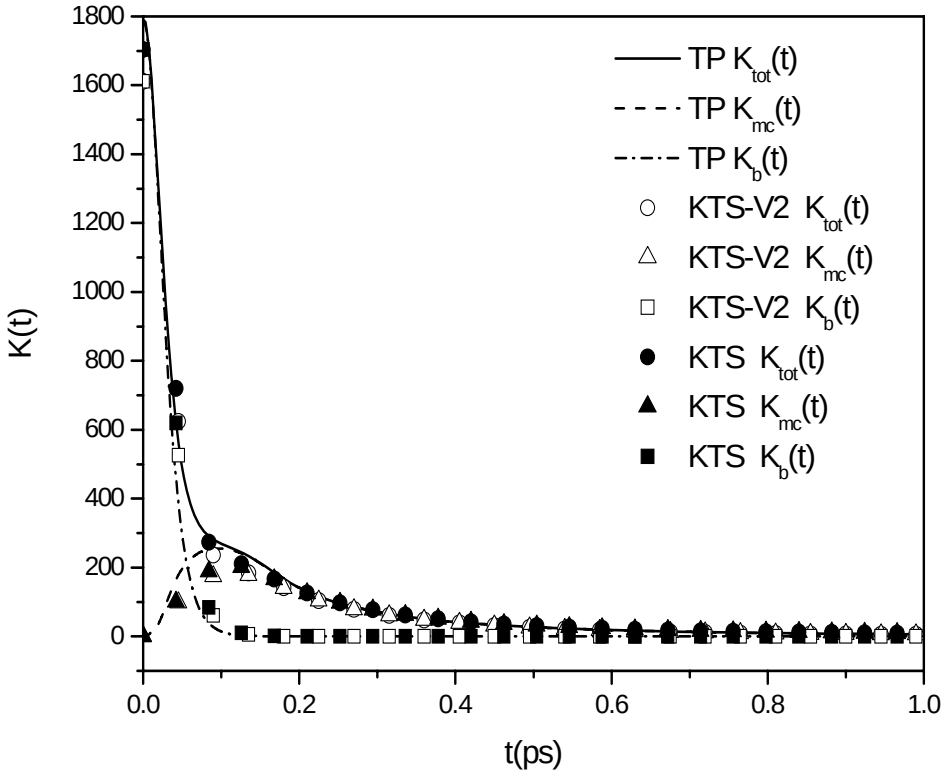
Şekil 4.4.12 de AlN için T=2473K sıcaklıktaki TP ve KTS potansiyelleri ile elde edilen etkin çiftler dağılım fonksiyonları gösterilmektedir.



Şekil 4.4.12 AlN için çiftler dağılım fonksiyonu T=2473K.

Şekilde de görüldüğü gibi TP ve KTS potansiyellerinin ana piklerinin konumu ve boyu birbirleri ile uyuşmaktadır. KTS-V2 potansiyelinin ilk minimumu daha derin ve diğerlerine göre daha büyük osilasyonlara sahiptir. KTS ve TP sonuçlarının ise ufak faz farklarına sahip olduklarını söyleyebiliriz.

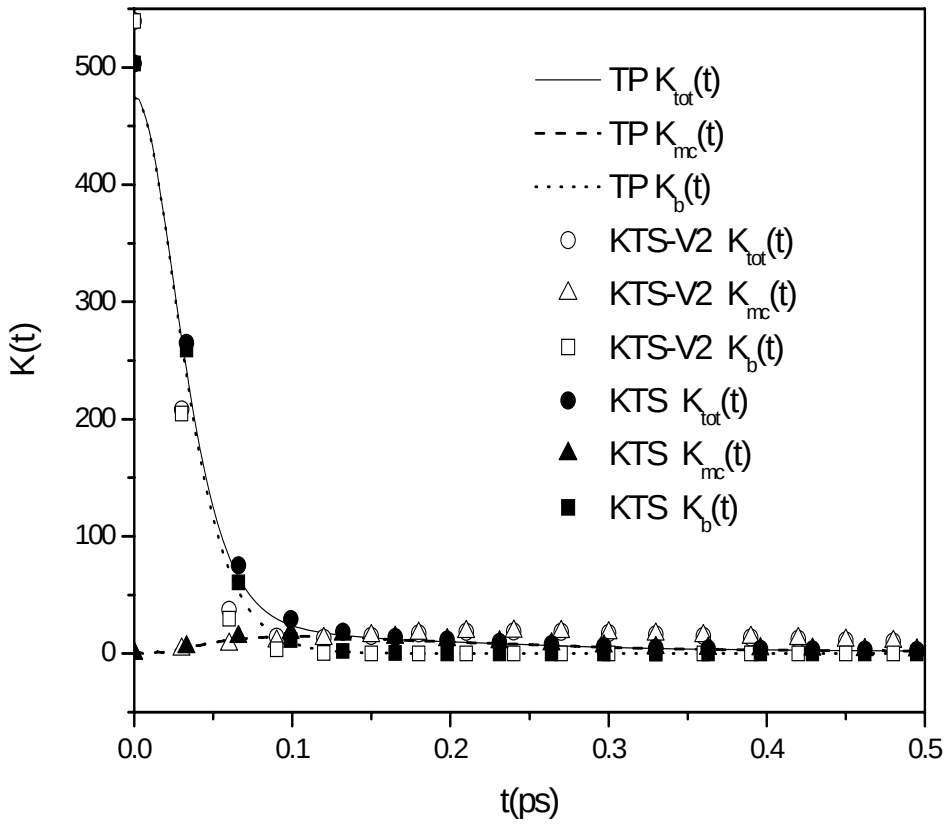
Şekil 4.4.13'da AlN için çalışılan termodinamik durumda (T=900K), farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş K(t) hafıza fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.4.13 AlN için K(t) hafıza fonksiyonu T=900K.

Şekilde hafıza fonksiyonunu ile birlikte çiftler ve kip katkısı zamana göre davranışı sunulmaktadır. Kısa zaman davranışına çiftler katkısı açıkça hükmeder. Çiftler katkısı sıfırda söner. (TP ve KTS potansiyelleri için yaklaşık t>0.5ps)

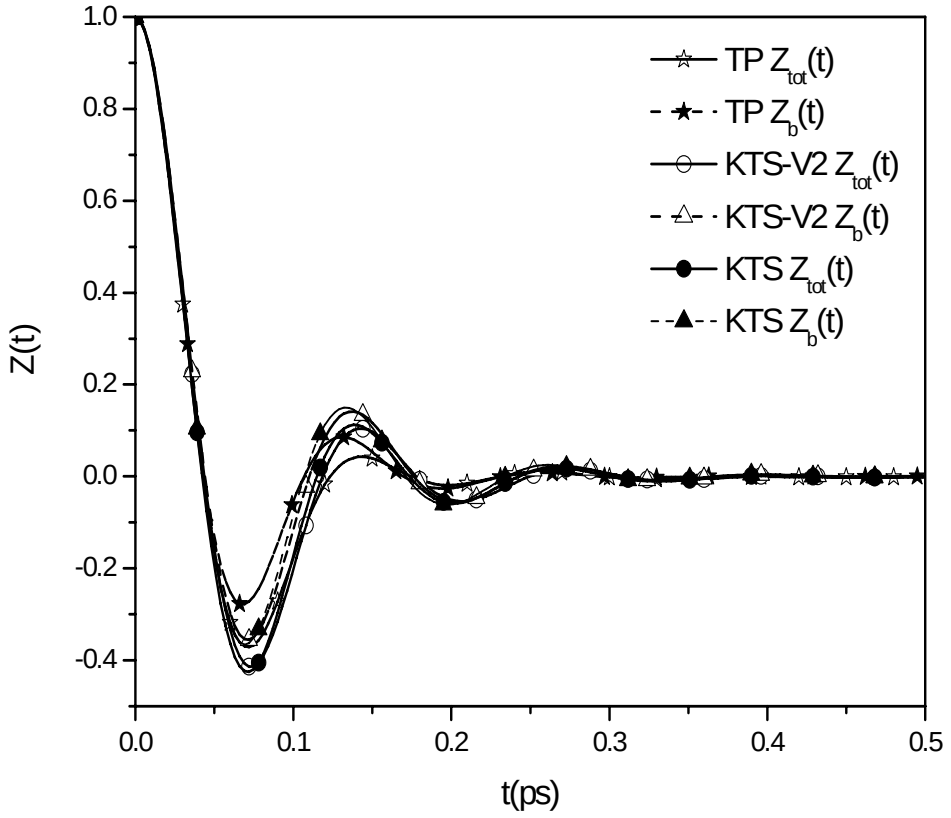
Şekil 4.4.14'da AlN için çalışılan termodinamik durumda (T=2473K), farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş K(t) hafıza fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.4.14 AlN için K(t) hafıza fonksiyonu T=2473K.

Şekilde hafıza fonksiyonunu ile birlikte çiftler ve kip katkısı zamana göre davranışı sunulmaktadır. Kısa zaman davranışına çiftler katkısı açıkça hükmeder. Çiftler katkısı sıfırda söner. (TP ve KTS potansiyelleri için yaklaşık t>0.2ps)

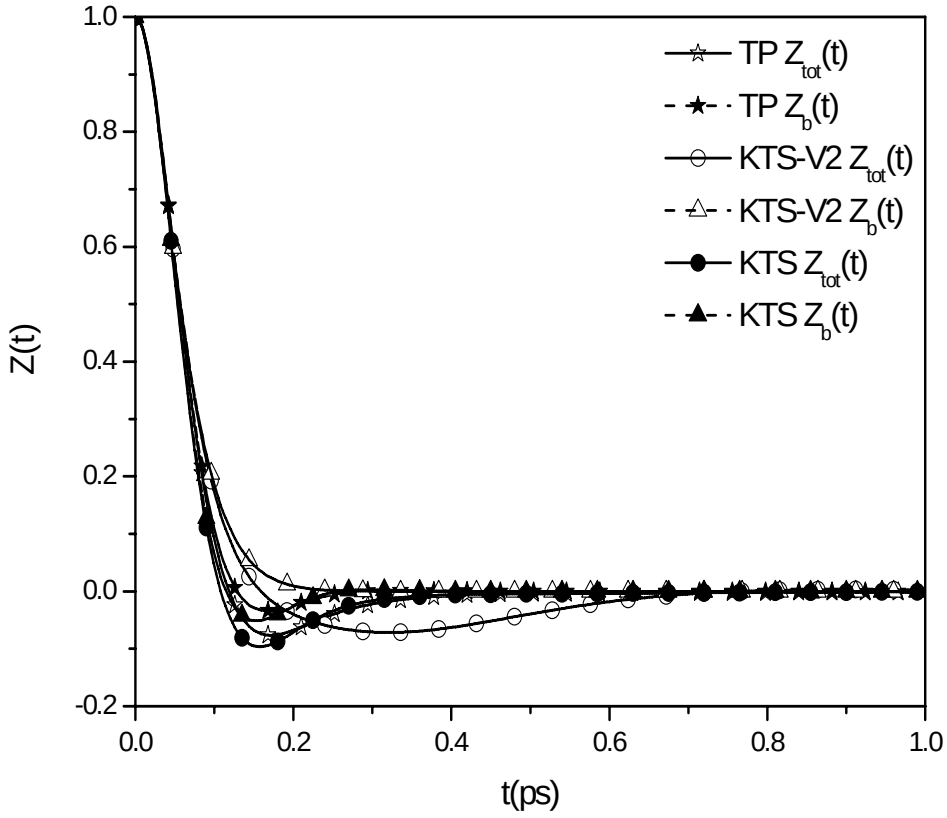
Şekil 4.4.15'da AlN için çalışılan termodinamik durumda (T=900K), farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.4.15 AlN için Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu T=900K.

Şekilden de görüldüğü gibi TP sonuçları t=0.066 ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve KTS sonuçlarına göre minimumu daha azdır. Bu saçılmanın ardından TP sıfırın etrafında küçük osilasyonlar yapıyor. KTS sonuçlarında ise t=0.072 ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve bunun ardından sıfır etrafında osilasyon yaparak sönüyor. Burada görüldüğü gibi elde ettiğimiz sonuçlar sıvı özelliklerini taşımaktadır.

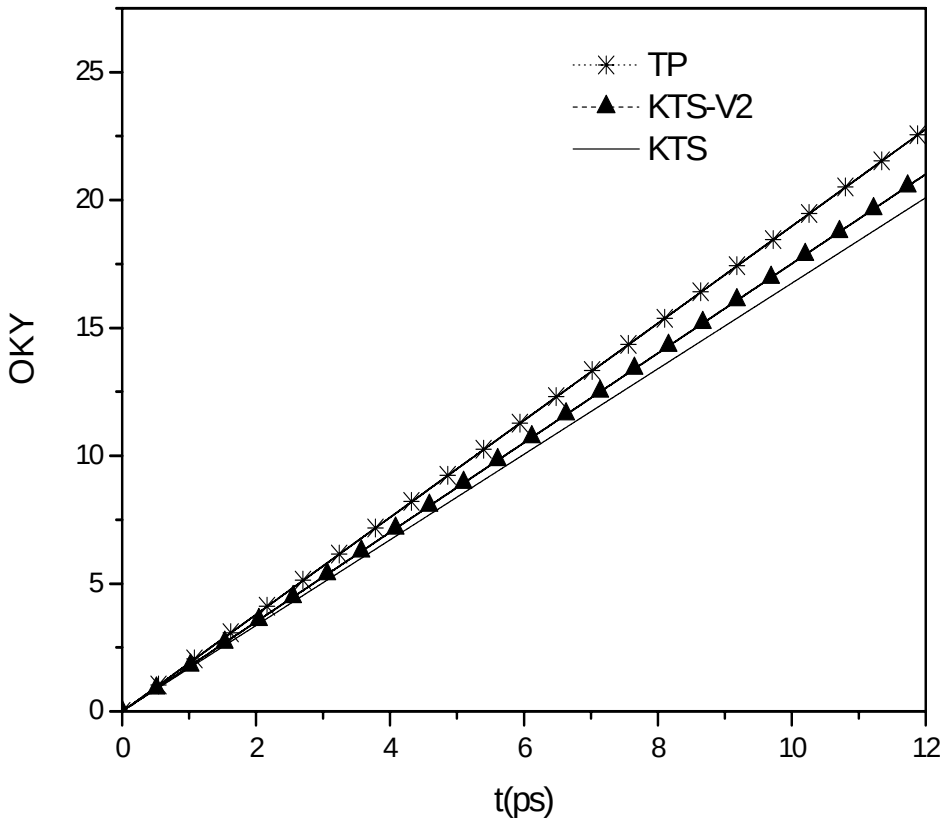
Şekil 4.4.16'da AlN için çalışılan termodinamik durumda (T=2473K), farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.4.16 AlN için Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu T=2473K.

Şekilden de görüldüğü gibi TP sonuçları t=0.32 ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve KTS sonuçlarına göre minimumu daha azdır. Bu saçılmanın ardından TP sıfırda sönüyor. KTS sonuçlarında ise t=0.15 ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve bunun ardından sıfır etrafında osilasyon yaparak sönüyor. Burada görüldüğü gibi elde ettiğimiz sonuçlar sıvı özelliklerini taşımaktadır.

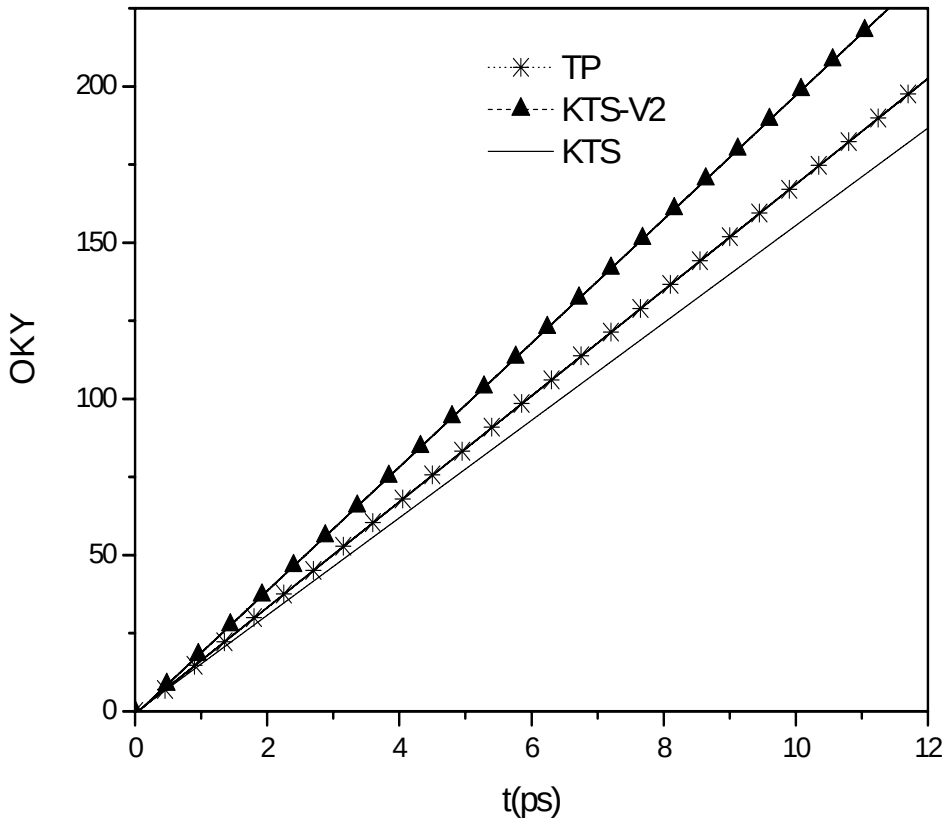
Şekil 4.4.17'de AlN için çalışılan termodinamik durumda farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş ortalama kare yer değiştirme (OKY) zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.4.17 AlN için ortalama kare yer değiştirme (OKY)T=900K.

Şekilde de görüldüğü gibi TP potansiyelindeki parçacık hareketliliği KTS potansiyellerine göre daha serbesttir. KTS potansiyellerinde ise KTS-V2 hareketliliği KTS ye göre daha serbesttir.

Şekil 4.4.18'de AlN için çalışılan termodinamik durumda farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş ortalama kare yer değiştirme (OKY) zamana karşı çizilmiştir.

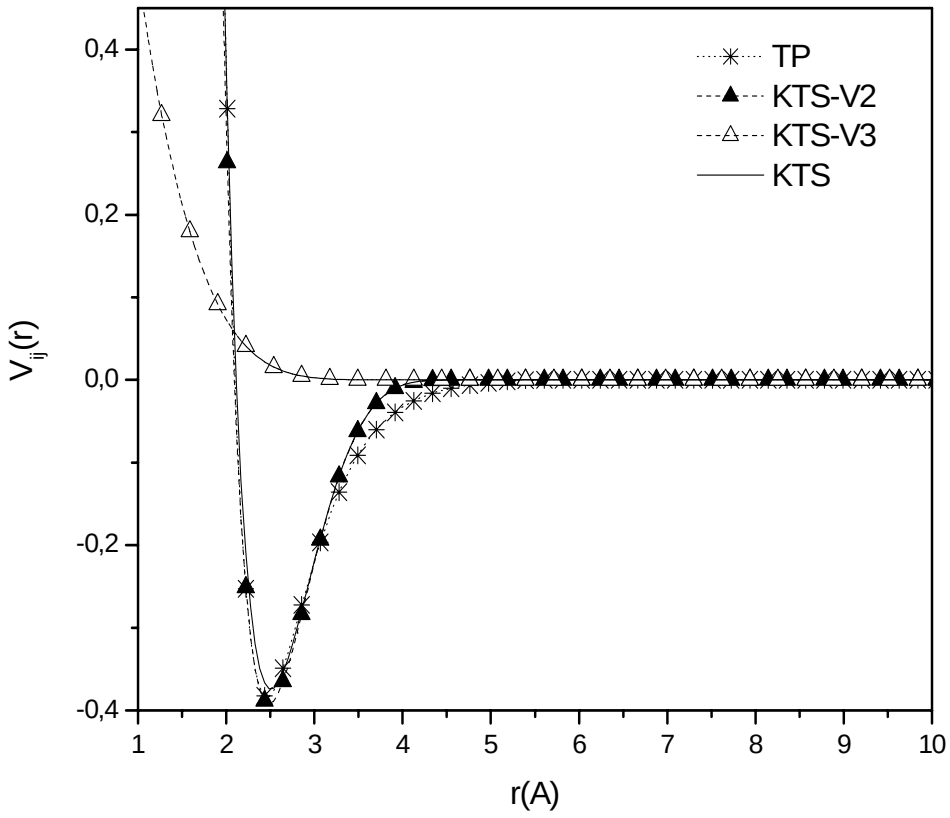


Şekil 4.4.18 AlN için ortalama kare yer değiştirme (OKY)T=2473K.

Şekilde de görüldüğü gibi KTS-V2 potansiyelindeki parçacık hareketliliği diğerlerine göre serbesttir. TP potansiyeli ise KTS deki hareketten daha serbest görünmüyor.

4.4.c Galyum Nitrat (GaN)

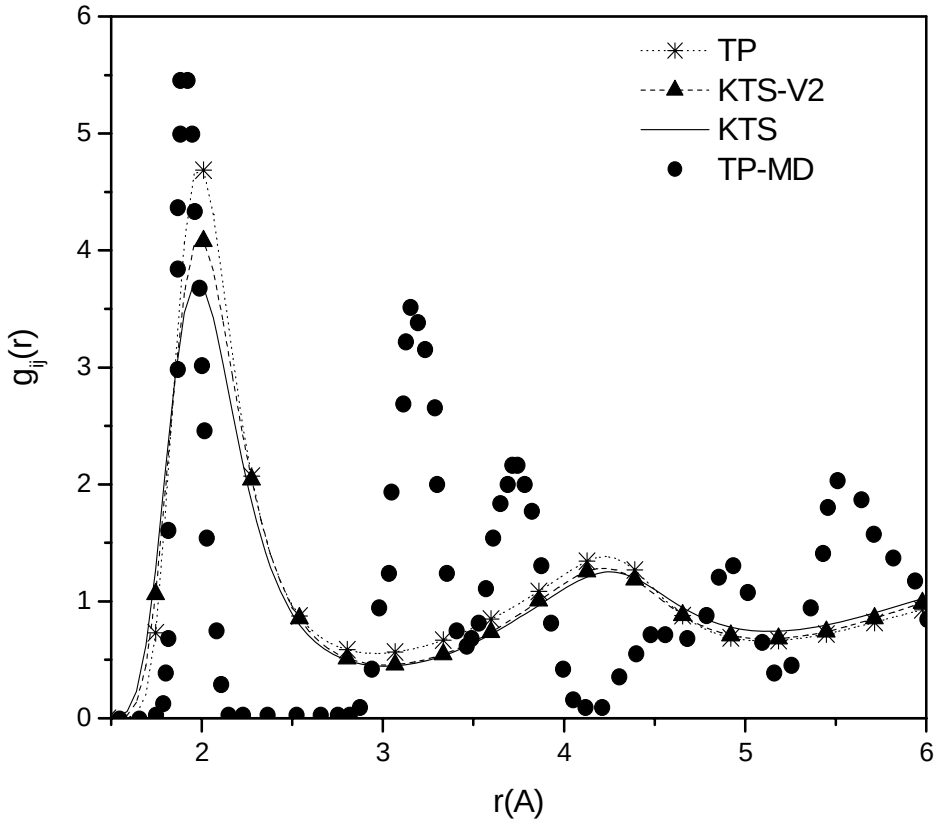
Şekil 4.4.19' de GaN için TP ve KTS yarı ampirik potansiyel fonksiyonları ile hesaplanmış olan etkin atomlar arası efektif çiftler potansiyelleri gösterilmektedir.



Şekil 4.4.19 GaN için efektif çiftler etkileşim potansiyelleri

Şekilde de görüldüğü gibi TP ve KTS potansiyellerinin minimumları aynı değere sahiptir. Fakat TP potansiyelinin potansiyel duvarı KTS potansiyellerine göre daha geniş olduğunu söyleyebiliriz.

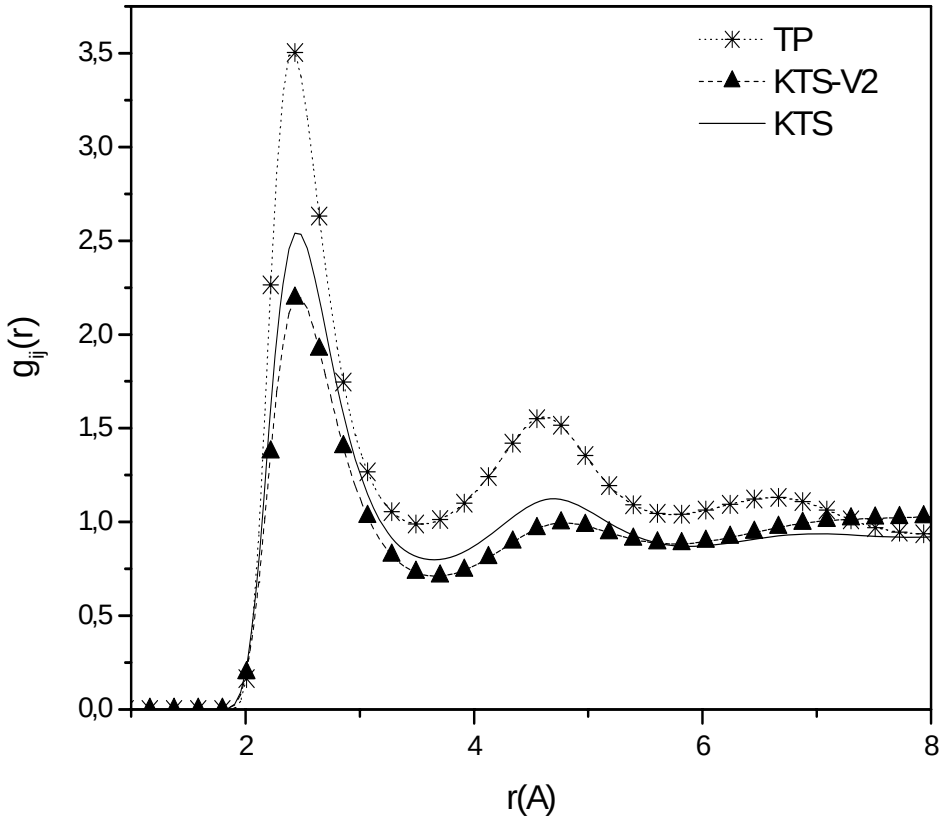
Şekil 4.4.20 de GaN için T=900K sıcaklıktaki TP ve KTS potansiyelleri ile elde edilen kısmi çiftler dağılım fonksiyonları gösterilmektedir. Elde ettiğimiz sonuçlar Benkabou v.d nın [Benkabou 2003] TP potansiyeli ile birlikte MD yöntemi kullanarak elde ettikleri sonuçla karşılaştırılmaktadır.



Şekil 4.4.20 GaN için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu T=900K.

Şekilde de görüldüğü gibi bizim TP ve KTS potansiyeli ile elde ettiğimiz sonuçlar T=900K deki MD sonuçlarına göre sıvı özelliklerini taşımaktadır. Fakat buna rağmen ana pikin konumu bakımından elde ettiğimiz sonuçlar MD ile iyi sonuç verdiğini söyleyebiliriz. .

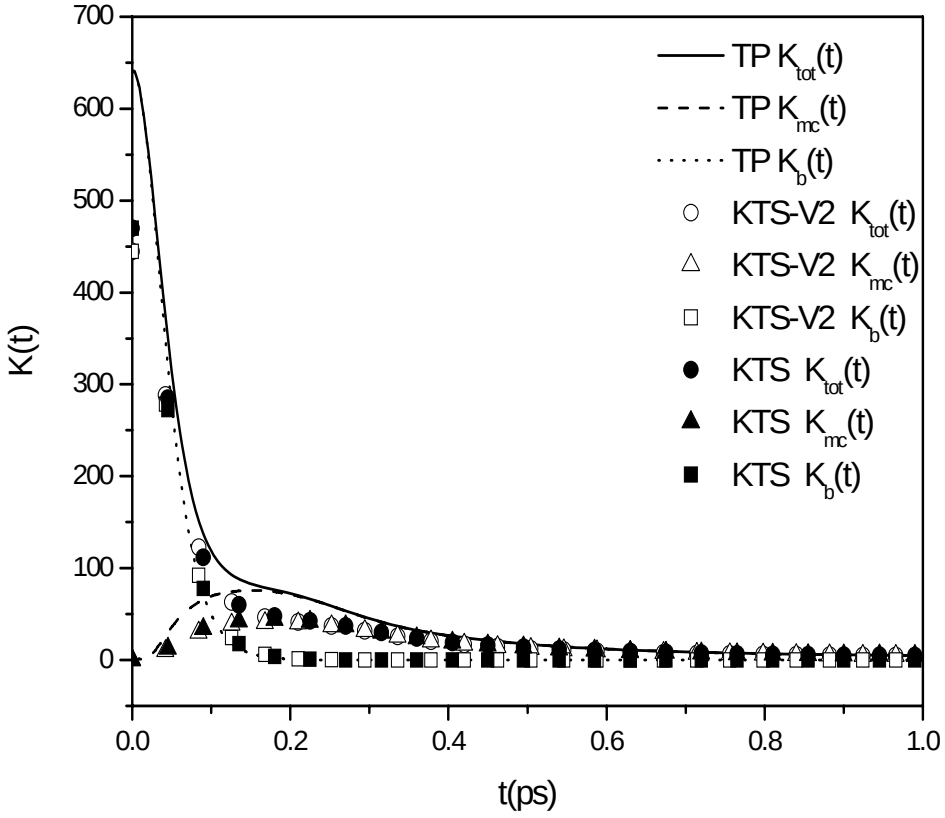
Şekil 4.4.21 de GaN için T=2800K sıcaklıktaki TP ve KTS potansiyelleri ile elde edilen etkin çiftler dağılım fonksiyonları gösterilmektedir.



Şekil 4.4.21 GaN için çiftler dağılım fonksiyonu T=2800K.

Şekilde de görüldüğü gibi TP ve KTS potansiyellerinin ana piklerinin konumu birbirleri ile uyuşmaktadır. Fakat TP potansiyelinin ana pik boyu diğerlerine göre daha büyük olduğu görülmektedir. Uzun menzildeki osilasyonlarda ise KTS potansiyelleri ile TP potansiyelli farklı değerlere sahiptir.

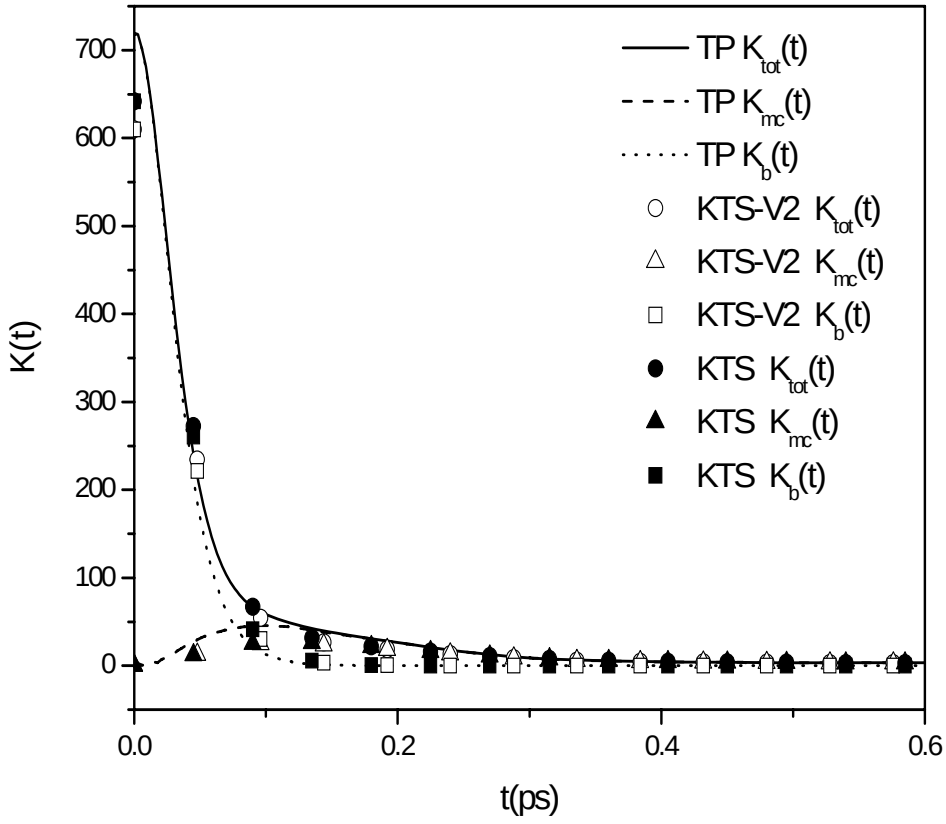
Şekil 4.4.22'da GaN için çalışılan termodinamik durumda (T=900K), farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş K(t) hafıza fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.4.22 GaN için K(t) hafıza fonksiyonu T=900K.

Şekilde hafıza fonksiyonunu ile birlikte çiftler ve kip katkısı zamana göre davranışı sunulmaktadır. Kısa zaman davranışına çiftler katkısı açıkça hükmeder. Çiftler katkısı sıfırda söner. (TP ve KTS potansiyelleri için yaklaşık t>0.5ps)

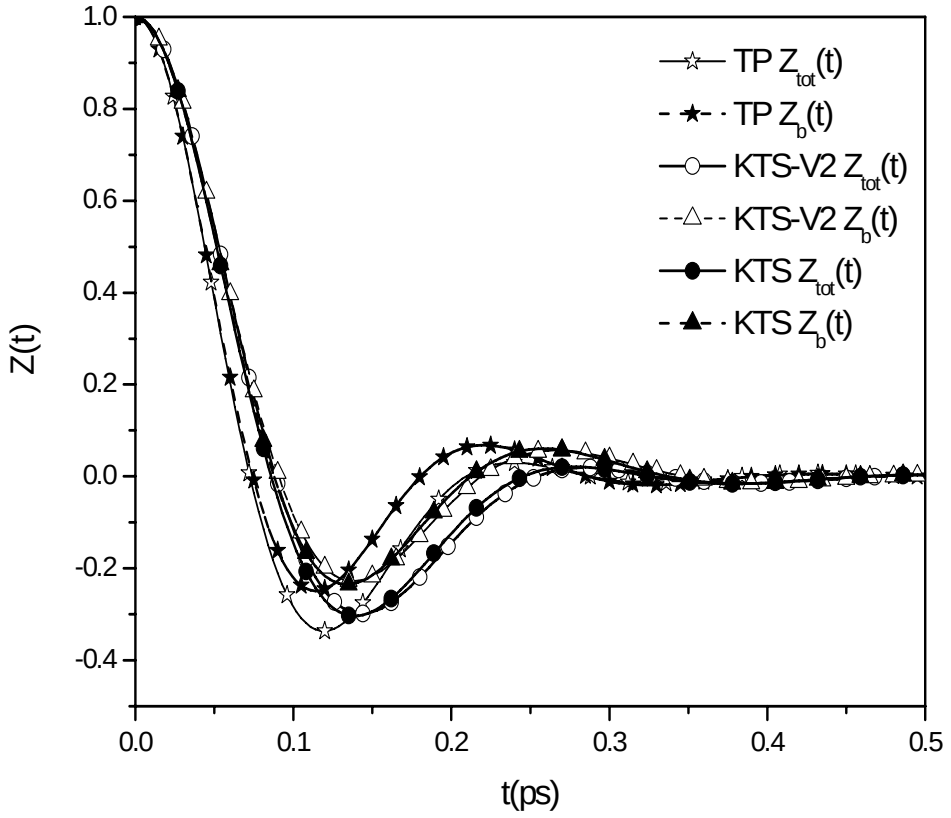
Şekil 4.4.22'da GaN için çalışılan termodinamik durumda (T=2800K), farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş K(t) hafıza fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.4.23 GaN için K(t) hafıza fonksiyonu T=2800K.

Şekilde hafıza fonksiyonunu ile birlikte çiftler ve kip katkısı zamana göre davranışı sunulmaktadır. Kısa zaman davranışına çiftler katkısı açıkça hükmeder. Çiftler katkısı sıfırda söner. (TP ve KTS potansiyelleri için yaklaşık t>0.3ps)

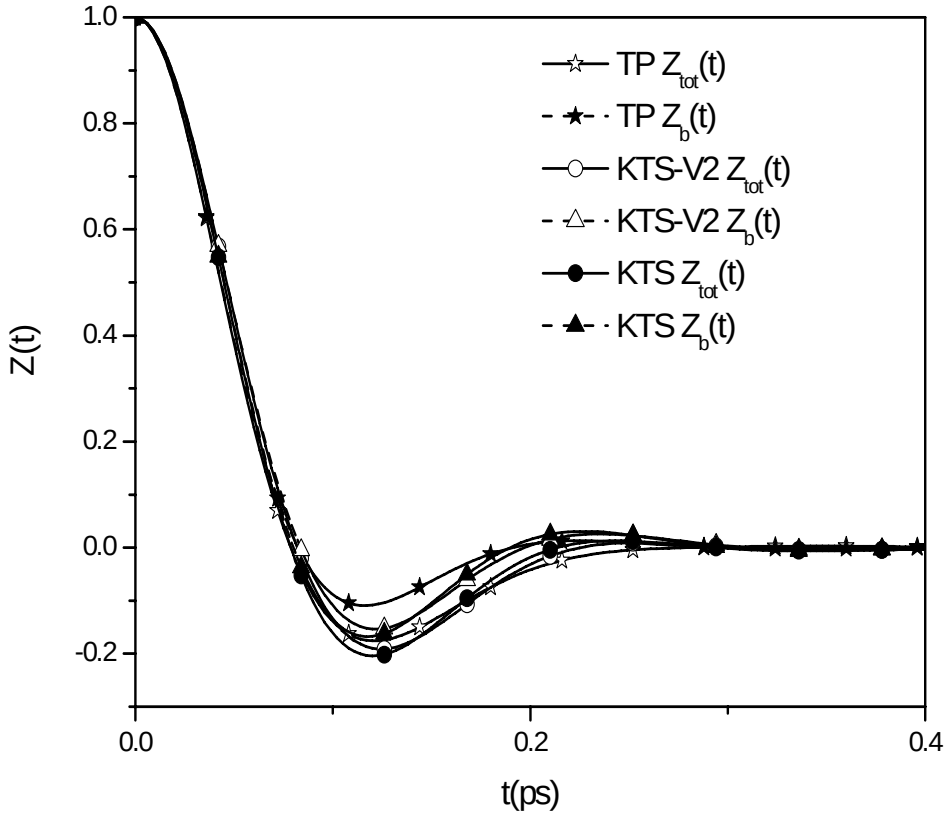
Şekil 4.4.24'da GaN için çalışılan termodinamik durumda (T=900K), farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.4.24 GaN için Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu T=900K.

Şekilden de görüldüğü gibi TP sonuçları t=0.117 ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve KTS sonuçlarına göre minimumu daha azdır. Bu saçılmanın ardından TP sıfırın etrafında küçük osilasyonlar yapıyor. KTS sonuçlarında ise t=0.135 ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve bunun ardından sıfır etrafında osilasyon yaparak sönüyor. Burada görüldüğü gibi elde ettiğimiz sonuçlar sıvı özelliklerini taşımaktadır.

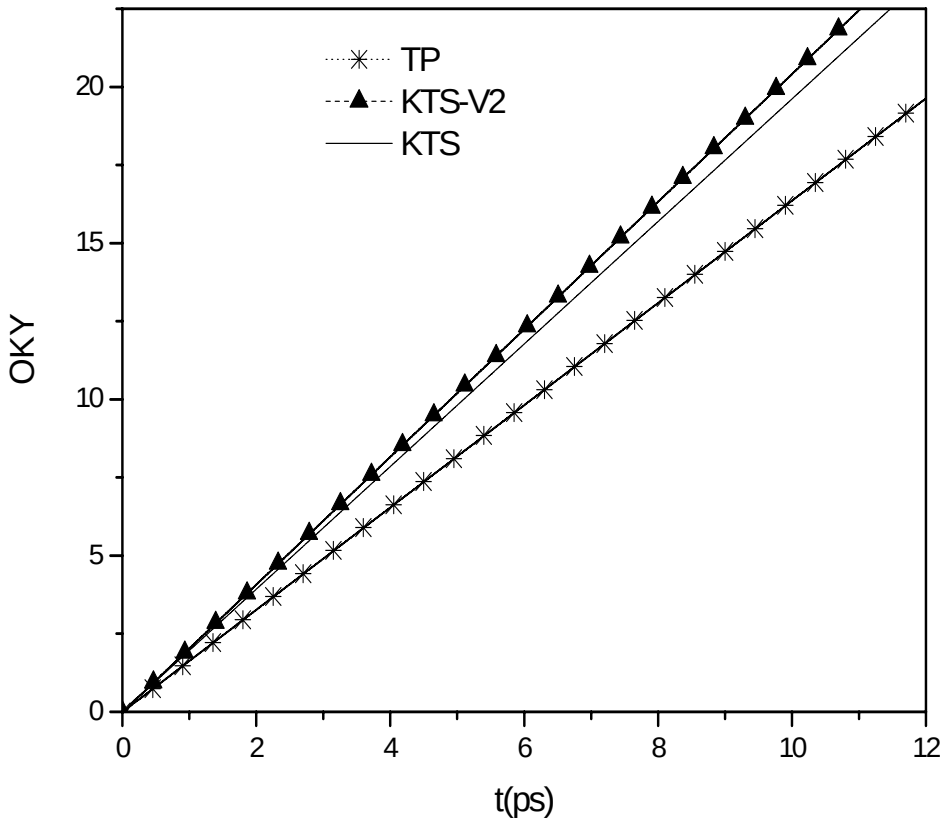
Şekil 4.4.25'da GaN için çalışılan termodinamik durumda (T=2800K), farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.4.25 GaN için Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu T=2800K.

Şekilden de görüldüğü gibi TP sonuçları t=0.114 ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve KTS sonuçlarına göre minimumu daha azdır. Bu saçılmanın ardından TP sıfırın etrafında küçük osilasyonlar yapıyor. KTS sonuçlarında ise t=0.126 ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve bunun ardından sıfır etrafında osilasyon yaparak sönüyor. Burada görüldüğü gibi elde ettiğimiz sonuçlar sıvı özelliklerini taşımaktadır.

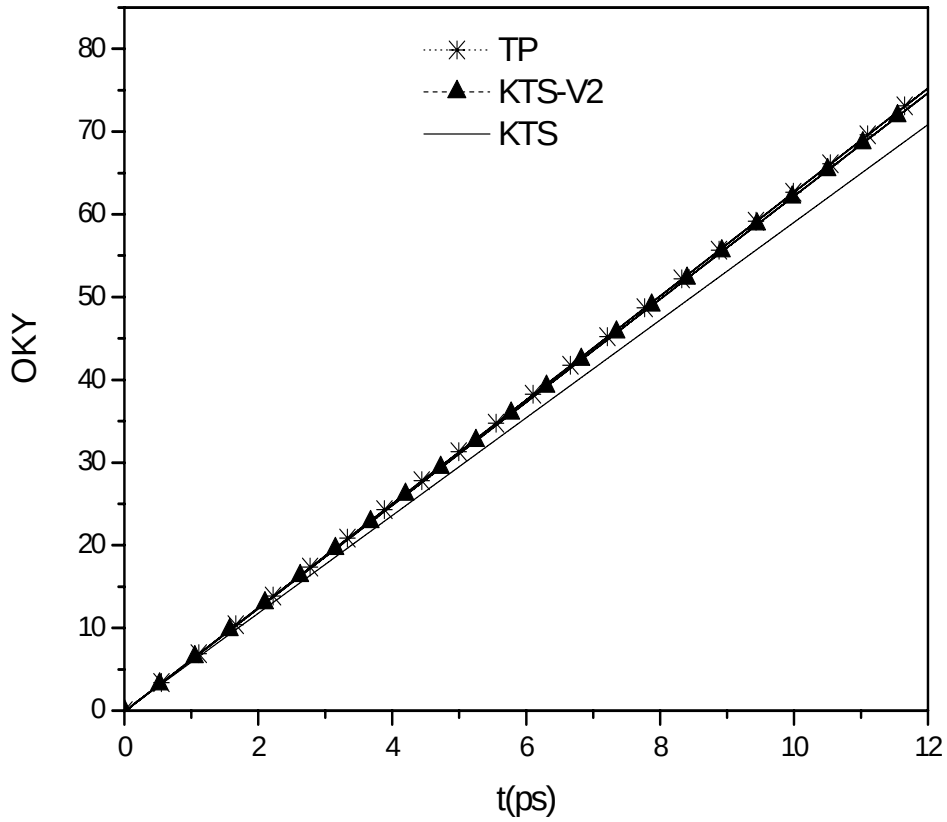
Şekil 4.4.26'da GaN için çalışılan termodinamik durumda farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş ortalama kareyer değiştirme (OKY) zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.4.26 GaN için ortalama kare yer değiştirme (OKY) T=900K.

Şekilde de görüldüğü gibi KTS-V2 potansiyelindeki parçacık hareketliliği diğerlerine göre serbesttir. KTS potansiyeli ise TP deki hareketten daha serbest görünmüyor.

Şekil 4.4.27'da GaN için çalışılan termodinamik durumda farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş ortalama kare yer değiştirme (OKY) zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.4.27 GaN için ortalama kare yer değiştirme (OKY) T=2800K.

Şekilde de görüldüğü gibi TP ve KTS-V2 potansiyellerimdeki parçacık hareketliliği aynı derecededir ve KTS ye göre daha serbest hareket ede biliyorlar.

4.5 Metal Oksitler, ZnO

Bu çalışmada metal oksitler içerisinden ergimiş ZnO, sistemi ile çalışıldı. Yarı ampirik potansiyellerden üç boyutlu Tersoff potansiyeli ve hem iki hem de üç boyutlu KTS potansiyelini kullanarak çalışılan sistemlerin yapısal ve dinamik özellikleri elde edilmiştir. Elde ettiğimiz sonuçları literatürde bulunan deneysel yada teorik çalışmalarla karşılaştırdık. Ergimiş çinko oksit sistemi için bu tezde kullanılan fiziksel giriş parametreleri Tablo 4.5.1 de verilmektedir. E_c katı durumdaki kohesif enerji olup ZnO için Aoumeur F.Z vd [Aoumeur F.Z 2003] den alınmıştır. Kullandığımız potansiyel parametrelerini diğer sistemlerde kullandığımız tekniklerdeki gibi elde ettik. TP ve KTS için ayarlanmış potansiyel parametreleri Tablo 4.5.2-4.5.4 de sırasıyla verilmiştir. Tablo 4.5.2 de TP parametreleri n, h, β, c, d Aoumeur F.Z [Aoumeur F.Z 2003] den alınmıştır. Tablo 4.5.3 ve 4.5.4 teki KTS parametreleri ilk kez bu tezde verilmektedir.

Bu çalışmada, TP ve KTS-V3 potansiyel hesaplamaları için θ açısı 124.75^0 alındı. KTS-V3 model potansiyelinde kolaylık sağlamak amacı ile denklem (3.13)' de, $H(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = H(r_{jk}, r_{ji}, \theta_{ijk}) = H(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{jki})$ olarak alındı.

Tablo 4.5.1 Ergimiş ZnO sistemi için fiziksel giriş parametreleri

	ZnO
T(K)	2475
$\rho(atom/A^3)$	0.0418[a]
E_c (eV/atom)	3.28[a]

[a] Aoumeur F.Z 2003

Tablo 4.5.2 ZnO için düzenlenmiş Tersoff potansiyel parametreleri

	ZnO
A(eV)	4099.2
B(eV)	200.0
$\lambda_1(A^{-1})$	3.2599
$\lambda_2(A^{-1})$	1.7322
n	0.7873
h	-5.7058
β	$1.1x10^{-6}$
c	100390
d	16.217
R(A)	6.255
D(A)	0.65

Tablo 4.5.3 ZnO için düzenlenmiş iki cisimli KTS potansiyel parametreleri

	ξ(eV)	$C(A^p)$	$\kappa(A)$	$\ell(A)$	P
ZnO	69.352	12.798	15.268	6.905	4

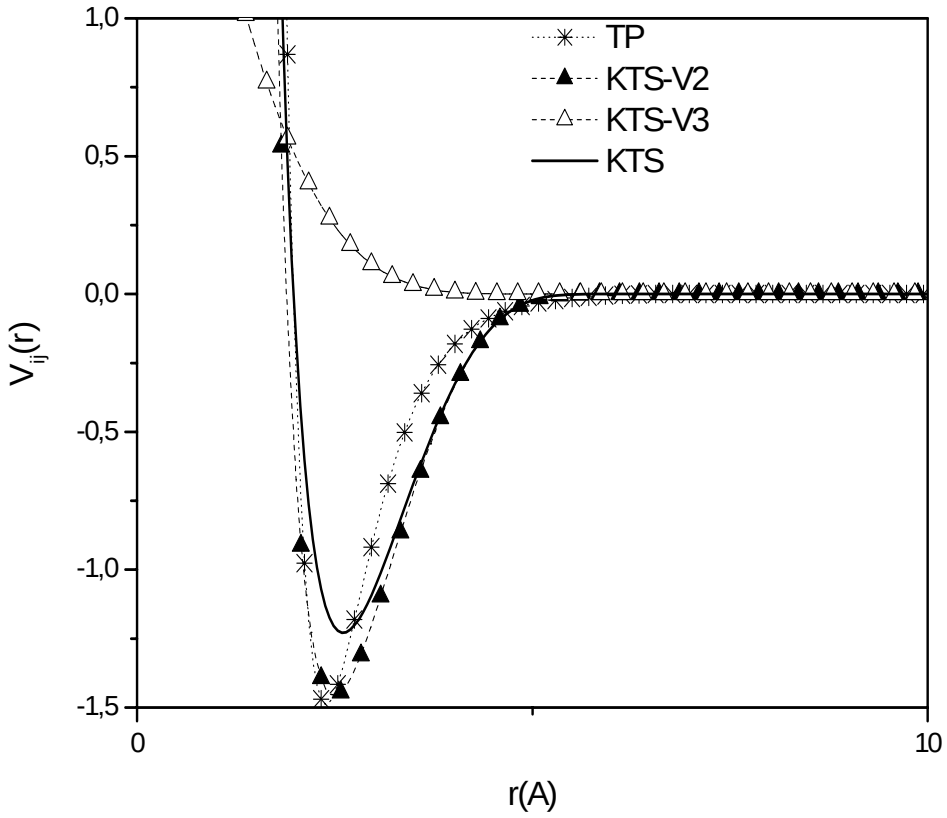
Tablo 4.5.4 ZnO için düzenlenmiş üç cisimli KTS potansiyel parametreleri

	ε(eV)	μ	ν	$\gamma_{ij(k)}(A)$	$\gamma_{ik(j)}(A)$	$\chi(A)$
ZnO	29.748	-5.465	0.8080	15.268	15.268	6.905

Tablo 4.5.5 ZnO için hesaplanan difüzyon katsayıları

	D (A^2/ps)			
	T(K)	**TP**	**KTS-V2**	**KTS**
ZnO	2475	0.347	0.365	0.362

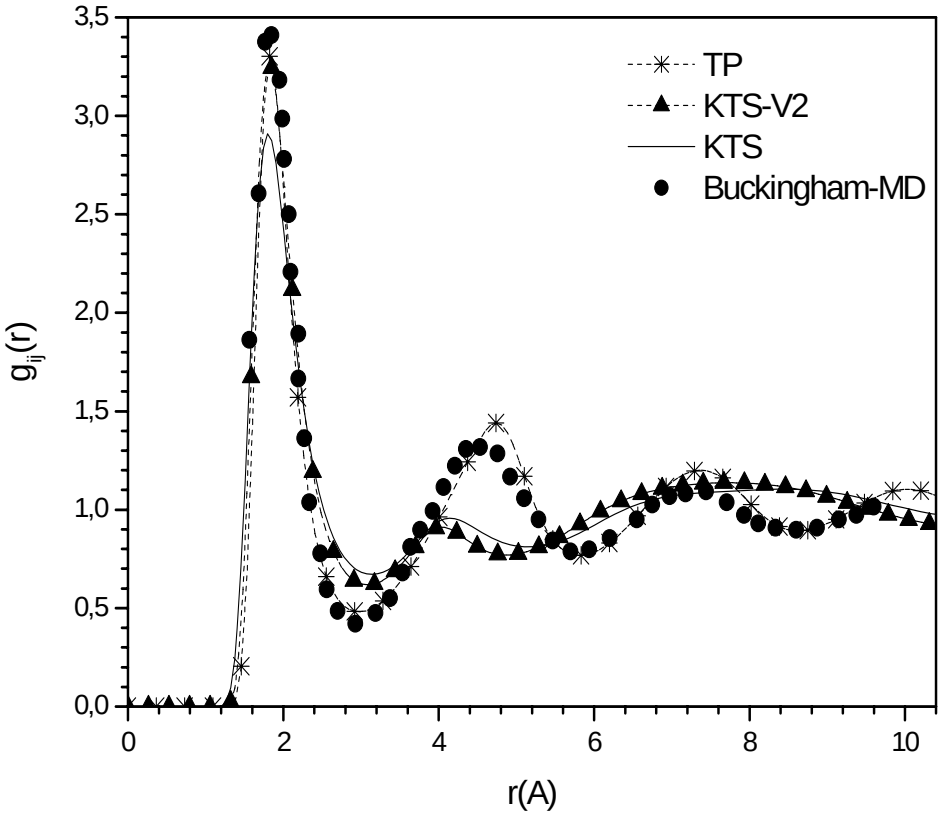
ZnO için Tablo 4.5.1 de verilen giriş parametreleri kullanılarak elde edilen yarı ampirik efektif çiftler potansiyelleri Şekil 4.5.1 de verilmektedir.



Şekil 4.5.1 ZnO için efektif çiftler etkileşim potansiyelleri

Şekilden de görüldüğü üzere TP potansiyeli şuana kadar çalışılan diğer sistemlerden farklı olarak KTS potansiyellerinden daha dar bir potansiyel duvarına sahip olup KTS potansiyeli ile aynı menzilde sönmektedir.

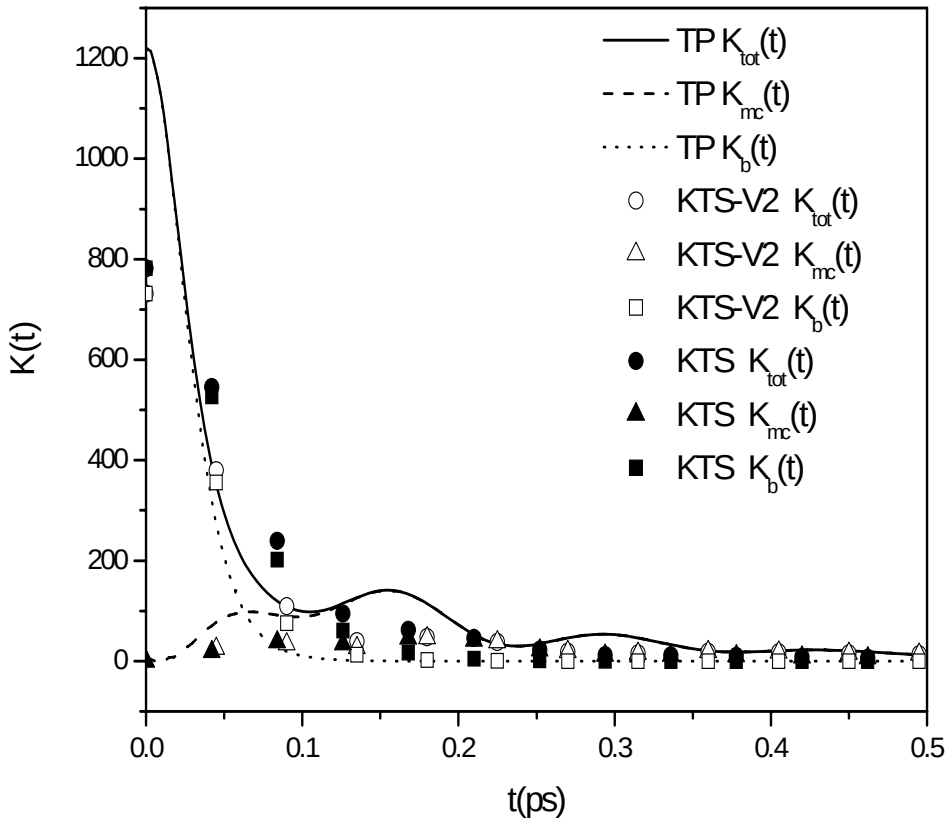
Şekil 4.5.2 de ZnO için çalışılan yarı ampirik potansiyeller ve VMHNC ile elde edilmiş kısmi çiftler dağılım fonksiyonu sonuçları verilmektedir. Elde ettiğimiz sonuçları Sun vd [X. Sun, 2005].,Buckingham iyonik potansiyeli ve MD ile elde ettikleri sonuçlar ile karşılaştırılması aynı şekilde yapılmaktadır.



Şekil 4.5.2 ZnO için kısmi çiftler dağılım fonksiyon T=2475K

Şekil 4.5.2 den de görüldüğü gibi ZnO için elde edilen g(r) TP-HNC sonuçları Sun vd. sonuçları ile oldukça iyi bir şekilde uyuşmaktadır. KTS potansiyelleri ana pikin maksimumu pozisyonu ve genişliği aynı vermesine karşın TP'ye göre osilasyonları daha önce sönmektedir. ZnO sistemi için TP potansiyelinin iyi çalıştığını söylemek mümkündür.

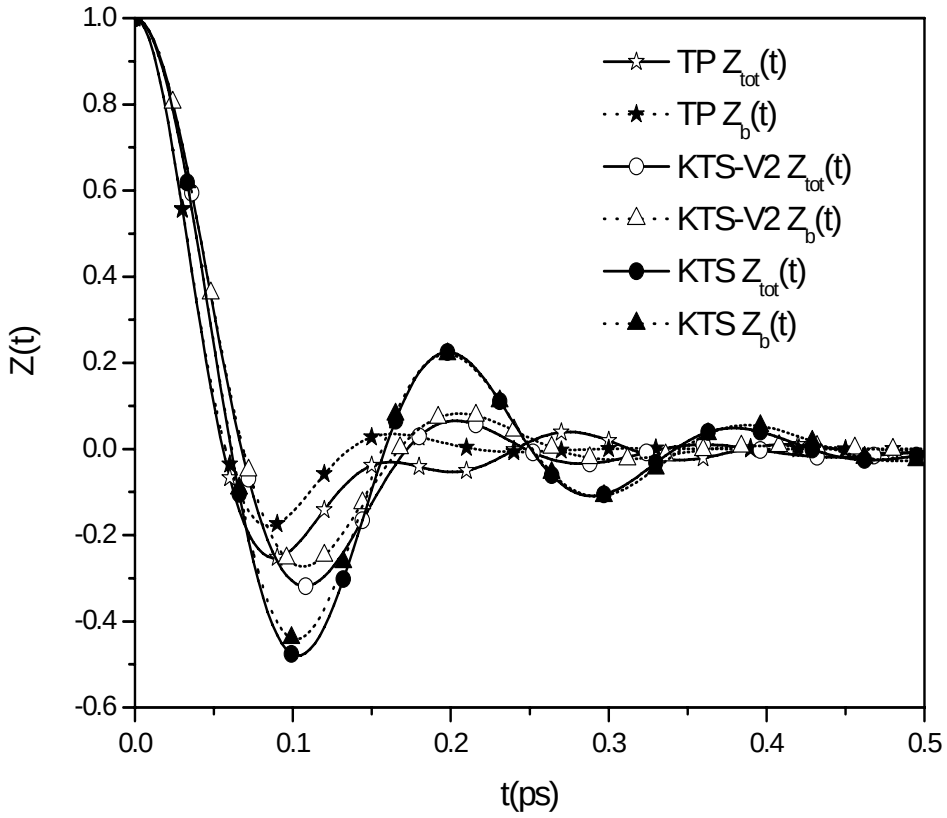
Şekil 4.5.3'da ZnO için çalışılan termodinamik durumda, farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş K(t) hafıza fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.5.3 ZnO için K(t) hafıza fonksiyonu T=2475K

Şekilde hafıza fonksiyonunu ile birlikte çiftler ve kip katkısı zamana göre davranışı sunulmaktadır. Kısa zaman davranışına çiftler katkısı açıkça hükmeder. Çiftler katkısı sıfırda söner. (TP ve KTS potansiyelleri için yaklaşık t>0.4ps)

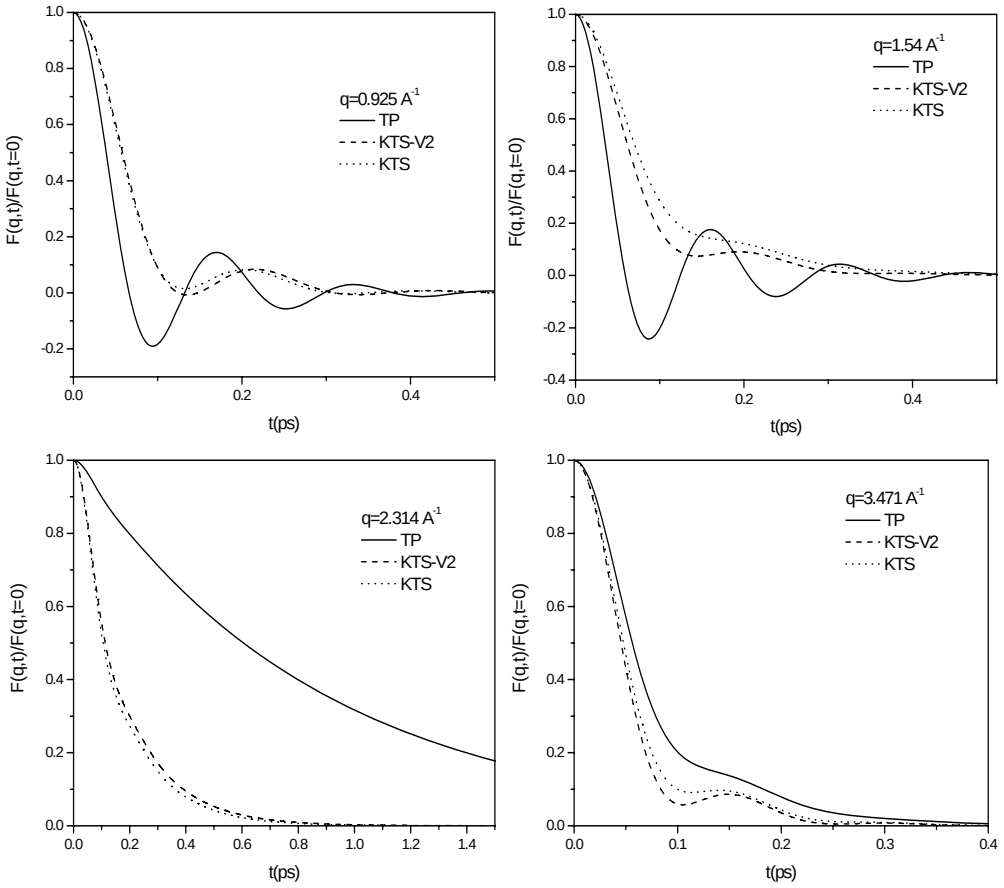
Şekil 4.5.4'da ZnO için çalışılan termodinamik durumda, farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.5.4 ZnO için Z(t) hız oto korelasyon fonksiyonu T=2475K

Şekilden de görüldüğü gibi TP sonuçları t=0.093 ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve KTS sonuçlarına göre minimumu daha azdır. Bu saçılmanın ardından TP sıfırın etrafında küçük osilasyonlar yapıyor. KTS sonuçlarında ise t=0.099 ps civarında geri saçılma minimumu göstermektedir ve bunun ardından sıfır etrafında osilasyon yaparak sönüyor. Burada görüldüğü gibi elde ettiğimiz sonuçlar sıvı özelliklerini taşımaktadır.

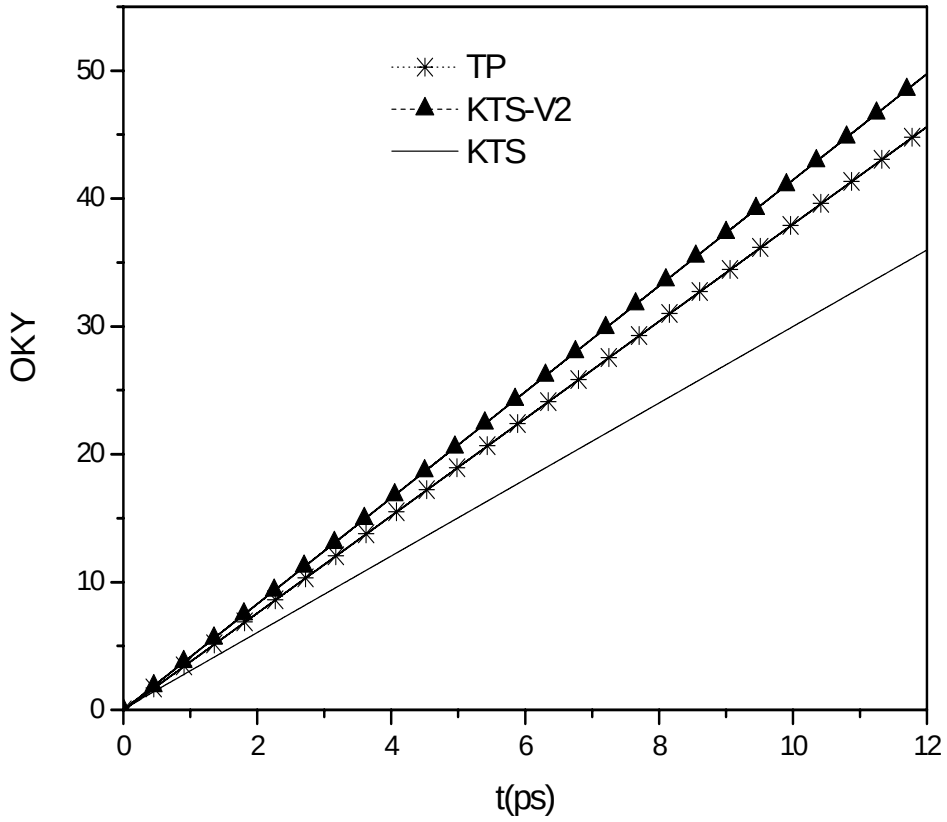
Şekil 4.5.5'da ZnO için çalışılan termodinamik, durumda farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş F(q,t) orta menzilli saçılma fonksiyonu zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.5.5 ZnO için F(q,t) orta menzilli saçılma fonksiyonu T=2475K.

Şekilde de görüldüğü gibi F(q,t)'nin osilasyon boyları, küçük q değerlerinde güçlüdür ve osilasyonlar pozitif eksende evrensel kuyruk sönümü yer akmaktadır . $q \leq 1.54A^{-1}$, F(q,t) değerleri için TP ve KTS potansiyelleri osilasyon yapmaktadır. $q=0.925A^{-1}$ anında TP, 0.168ps, KTS 0.218ps periyodikliğine sahiptir. $q=1.34A^{-1}$'' de ise TP 0.159ps sahiptir. $q=2.314A^{-1}$ 'de F(q,t), TP ve KTS için monoton bir şekilde azalmaktadır. Buna rağmen yarı genişlik ve yarı maksimumu diğer q değerlerinden daha büyüktür. Bu ise S(q) nun ana pikinden kaynaklanan bir sonuçtur. $q=3.471A^{-1}$ değerinde ise F(q,t) yine monoton bir şekilde azalıyor ve $q=0.1A^{-1}$ civarında bir banket görünmektedir.

Şekil 4.5.6'da ZnO için çalışılan termodinamik durumda farklı yarı ampirik potansiyeller ile elde edilmiş ortalama kare yer değiştirme (OKY) zamana karşı çizilmiştir.



Şekil 4.5.6 ZnO için ortalama kare yer değiştirme (OKY) T=2475K.

Şekilde de görüldüğü gibi KTS-V2 potansiyelindeki parçacık hareketliliği diğerlerine göre daha serbesttir. TP potansiyeli ise KTS deki hareketten daha serbest görünmüyor.

4.6 Sonuçlar

Bu tezde ele alınan sistemlerin yapısal ve atomik transport özelliklerinin elde edilmesi hesaplamalarında kullandığımız TP ve KTS yarı ampirik çok cisimli potansiyellerinin bu sistemler için uygulanabilirliği tartışılmıştır. Ele aldığımız farklı sistemler için farklı sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışılan sistemler içerisinden ergimiş bakır halojenürler (CuI, CuBr, CuCl), gümüş iyodür (AgI) ve toprak alkali oksitlerden magnezyum oksit (MgO) ile kalsiyum oksit (CaO) için yarı ampirik çok cisimli KTS potansiyellinin TP potansiyelinden daha başarıyla uygulanabileceği gösterilmiştir. Bununla birlikte ergimiş Grup III nitratlar (BN, AlN, GaN) ve metal oksit sistemlerinden çinko oksit (ZnO) için yarı ampirik çok cisimli TP potansiyeli diğer yapısal sonuçlar ile daha uyumludur. Özellikle metal oksit sistemlerinden çinko oksit (ZnO) için elde edilen sonuçlar bu çalışmada yapısal ve atomik taşıma özelliklerini elde etmek için seçmiş olduğumuz potansiyellerin çalışmış olduğumuz bu sistem için son derece uyumlu olduğunu söyleyebiliriz.

Bu tezde kullanılan sistemleri daha ileriki aşamalarda daha iyi sonuçlar vereceğini elde ettiğimiz sonuçlara bakarak kullandığımız potansiyellerin, moleküler dinamik çalışmalarına genişletile bilir düzeyde olduğunu söyleyebiliriz.

KAYNAKLAR:

AbellG.C, 1985 Phys. Rev. **B31**, 6184

AichouneN., Potin V., Ruteran P., Hairie A., Nouet G., Paumier E., 2000 Comput. Matter.

Aoumeur F.Z., Benkabou Kh., Belgoumene B., 2003 Physica B **337** 292 Sci. **17** 380

Bere A., Sera A., 2002 Phys. Rev B **65** 205323

Benkabou F., Belgoumène B., 2004 Comp. Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry **28** 65

Bates C.H., White W.B., Roy R., 1962 Science **137** 993, Clas W., Ianucci A., Nesor H., 1966 Norelco Rep. 13 87

Benkabou F., Benkabou Kh., Belgoumène B., 2003, Physica B **337** 292

Benkabou F., Certier M., Aourag H., 2003 Molecular Simulations **29** 201

Biswas R., Hamann D.R., 1985 Phys. Rev. Lett. **55** 2001

Born M., Gren H.S., 1946 Proc. Roy. Soc. London A 188 10

Boucher D.E., Deleo G G., Bernhole J., 1995 Phys. Rev B **51** 1006

Boyce J.B., Huberman B.A 1979 Phys. Rep. **51** 189

Buhrer W. ve Halg W., 1977 Electrochim. Acta **22** 701

Cata G.F., Lorenzo G. R., Odriozola J. A., Alvarez L.J., 2002 Chem. Physics Letters **356** 127

Catlow C. R. A., Stoneham A. M. , J. Phys. C: Solid State Phys. **16** 4321 (1983)

Chandra S., Superionic Solids: Principles and Applications, North-Holland, Amsterdam, 1981.

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

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

Chisholm J. A., Lewis D W., Bristowe P,D,, 1999 J. Phys: Condens. Matter **11** L235

Dalgıc S. 2003 J. Optoelectron. And Adv. Mater. **5**, 1, 117

Dalgic S. S., Dalgic S., Sengul S., Celtek M., Tezgor G., 2001 J. Optoelectron. And Adv. Mater. **3**, 831

Dalgıç S.S., Gürbüz H., Çalışkan M. v Özgeç Ö. 2005 J. Optoelectron. Adv. Mater. **7** 2059

Dalgıc S.S, Ozgec O.,6th International Conferans of the Balkan Physics Union, Ağustos 2006, sunulacak

Dalgıc S.S, Gurbuz H., Ozgec O., 10th International Conferance of Structure of Non-Crystalline Materials“NCM10”, Eylül 2006, Sunulacak

Dalgıc S.S, Ozgec O., yayına hazırlanıyor

Datson B.W., 1987 Phys. Rev **B35** 2795

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

Erkoç Ş, Physics Reports 1997 **278** 79

Freund H.J., Kuhlenbeck H., Staemmler V. 1996 Reports of Progress in Physics 59 283.

Freund H.J., 1999 Faraday Discussions **114** 1

Geller (Ed.) S., Solid Electrolytes Springer, Berlin, 1977.

Goumri-Said S., Kanoun M. B., Merad A. E., Merad G., Aourag H. 2005 Chemical Physics 302 (2004) 135

Harrison W.A. 1989 Electronic Structure and the Properties of Solids (CA: Freeman, San Francisco,).

Halicioglu T., Pamuk H.O., Erkoc S., 1984 Surf. Sci. **143** 601

Halicioglu T., Pamuk H.O., Erkoc S, 1988 Phys. Stat. Sol. **B 149** 81

Halicioglu T., Bauschlicher Jr. C.W., 1988 Rep. Prog. Phys. **51** 833

Hamdani F., et al., 1997 Appl. Phys. Lett. **70** 467.

Hawa T., Zachariah M. R., 2004 Phys. Rev. **B69**, 035417

Hutchinson F., Rowley A. J., Walters M. K., Wilson M., Madden P. A., Wasse J. C., Salmon P. S., J., 1999Chem. Phys. **111-5,** 2028

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

Hofmann M, Hull S. ve Keen D.A., 1995 Phys. Rev. B **51** 12022

Hull S. ve Keen D. ., 1993 Europhys. :Lett. **23** 129

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

Keen D.A., Hull S., J. Phys. Condens. Matter 5 (1993) 23.

Klein M.L., Venables J.A., 1976 Rare Gas Solids, **1** (Academic, New York)

Kirkwood J.G., 1946 J. Chem. Phys. **14** 180

Kohen D., Tully J. C., Stillinger F. H., Surf. Sci. **397**, 225 (1998).

Laskar A.L., Chandra (Eds.) S., Superionic Solids and Solid Electrolytes: Recent Trends Academic, New York, 1989.

Mahan G.D., Roth (Eds.) W.L., Superionic Conductors Plenum, New York, 1976.

Mellander B.-E., Phys. Rev. B 26 (1982) 5886.

Merill L.,1977 J. Phys. Chem. Ref. Data **6** 1205

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

Miyake S., Hoshino S. ve Takenaka T., 1952 J. Phys. Soc. Japan **7** 19

Mota R. C,. Costa S. C,. Pizani P. S,. Rino J. P, 2005 PHYSICAL REVIEW B **71**, 224114

Moon W. H., Hwang H. J., 2003 Physica **B 336** 329

Moon W. H., Hwang H. 2005 Applied Surface Science Mujica A. ve Needs R.J, 1993 Phys. Rev. B **48** 17010

Murty M.V.R., Atwater H.A., 1995 Phys. Rev. **B51** 4889

Murrell M.L., Carter S., Farantos S.C., Hucley P., Varandas A.J.C., 1984 Molecular potential Energy Functions (Wiley, New York)

Nieminem R.M., Puska M.J., Mannien M.J, 1990 Many-Atom Interactions in Solids, Proc. İn

Noguera C., 2001 Surface Review and Letters **8 (1–2)** 121

Nord J., Erhart P., Nordlund K., 2003 J. Phys. Conders Matter **15** 5649

Ohira T, Ukai O., Adachi T., Takeuchi Y., Murata M., 1995 Phys. Rev. **B52**, 8283

Ohira T., Ukai O., Noda M., 2000 Surf. Sci. **458**, 216

Pacchioni G., 2000 Surface Review and Letters **7 (3)** 277

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

Perram (Ed.) J., Physics of Superionic Conductors and Electrode Materials Plenum Press, New York, 1983.

Ramanlingam S., Maroudas D., Aydil S., 1998 J. Appl. Phys. **84** 2895

Rains C.A., Ray J.R., Vashishta P., Phys. Rev. B 44 (1991) 9228

Rice S.A., Allnatt A.R., 1961 J. Chem. Phys. **34** 2144

Rice S.A., Gray P., 1965 The Statical Mechanics of Simple Liquids, Interscience, New York

Rowley A. J., ¨Jemmer P., Wilson M., Madden P. A., 1998 J. Chem. Phys. **108-24**, 10209

Salamon (Ed.) M.B., Physics of Superionic Conductors Springer, Berlin, 1979.

Saib S., Bouarisssa N., 2005 Eur. Phys. J. **B 47** 379

Sekkal W., Zaoui A., Certier M., 1998 J. Phys. Chem Solids **59**, 1293

Sekkal W., Zaoui A., Laref A., Certier M., Aourag H., 2000 J. Phys: Condens. Matter **12**,6173

Sekkal W., Laref A., Zaoui A., Aouroag H., Certier M., 1999 Solid State Communications **112** 49

Sekkal W., Bouhafs B., Aourag H., Certier M., 1998. Phys: Condens. Matter **10** 4975

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

Shih A., Yater J.E., Hor C., 2005 Appl. Surf. Sci. **242** 35,

Sun X., Chen Q., Wang C., Li Y., Wang J., 2005 Physica B **355** 126 Physics 48 (Springer, Berlin) **239** 376

Stillinger F. H., Weber T. S., 1985 Phys. Rev. **B31**, 5262

Stoneham A.M., Torres V.T.B., Masri P.M., Schober H.R., 1988 Phil. Mag. **A58** 93

Tallon J.L., Phys. Rev. B 38 (1988) 9069.

Tangney P., 2002 ‘ Improving molecular dynamics simulations to the ionic system ‘ adlı doktora tezi.

Takagi R., Hutchinson F., Madden P. A., Adya A.K., Gaune-Escard M., 1999 J.Phys.:Condens. Mater **11**, 645

Tersoff J., 1986 Phys. Rev. Lett. **56** 632

Tersoff J., 1988 Phys. Rev. **B37**, 6991

Tersoff J., 1989 Phys. Rev. **B39**, 5566

Vashishta P., Mundy J.N., Shenoy (Eds.) G.K., Fast Ion Transport in Solids North-Holland, Amsterdam, 1979.

Vashishta P, Rahman A. , 1978 Physical Rev. Letters **40**, 1337

Wang S. Q., Wang Y.M., Ye H. Q., 200 Appl. Phys. A **70** 475

Wang C., Zhang S., Chen N.X., 2005 J. Alloys and Compounds **388** 195

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

Yu M. Drabold D.A., 1998 Solid State Commun. **108** 413

Zapol P., Pandey R., Gale J. D., 1997 J. Phys.: Condens. Matter **9** 9517

Zerah G., 1985 J. Comput. Phys**. 61**, 280.

ÖZGEÇMİŞ

25.6.1983 yılında Lefkoşa/Kıbrıs' ta doğdum. İlköğrenimimi Kurtuluş İlkokulunda, orta öğrenimimi Bayraktar Türk Maarif Kolejinde, lise öğrenimimi ise Türk Maarif Kolejinde tamamladım 2000-2001 öğretim yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümün' de lisans eğitimime başladım. Eğitimimi 2004 yılında tamamladım

2004 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimime başladım.