

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATOMİK SİMÜLASYON YÖNTEMLERİ İLE SIVI HCP
METAL VE METAL ALAŞIMLARININ İNCELENMESİ**

Sedat ŞENGÜL

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ

EDİRNE – 2008

**T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ATOMİK SİMÜLASYON YÖNTEMLERİ İLE SIVI HCP METAL VE METAL
ALAŞIMLARININ İNCELENMESİ**

Sedat ŞENGÜL

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ

EDİRNE – 2008

T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATOMİK SİMÜLASYON YÖNTEMLERİ İLE SIVI HCP METAL VE METAL
ALAŞIMLARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANA BİLİM DALI

Sedat ŞENGÜL

Bu tez ~~24/10/2020~~ tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ
Tez Yöneticisi

Prof. Dr. Handan GÜRBÜZ
Üye

Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ
Üye

Doç. Dr. Aydın ULUBEY
Üye

Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇALIŞKAN
Üye

ATOMİK SİMÜLASYON YÖNTEMLERİ İLE SIVI HCP METAL VE METAL ALAŞIMLARININ İNCELENMESİ

Bu tezde, bazı sıvı hcp metal (Mg, Cd, In, Sc, Dy, Cd, Zn, Ge As, Se, Te) ve metal alaşımlarının (CdTe, ZnTe, AsTe, GeSe, SeTe AlMg) statik ve dinamik yapısal özellikleri integral denklemleri ve atomik simülasyon metodlarına dayalı modeller ile hesaplanmıştır. Modelleme çalışmalarında giriş datası olarak kullanılan atomlararası etkileşme potansiyelleri; Finnis-Sinclair yaklaşımı ile Gömülü Atom Metodundan, Fiolhais pseudopotansiyeli kullanılarak ikinci mertebeden pseudopotansiyel teorisinden türetilmiştir. Ayrıca birinci mertebeden pseudopotensiyel yaklaşımı kullanılarak Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine dayalı Yüksüz Pseudo Atom metodu ile elde edilen atomlararası potansiyeller ile de çalışılmıştır.

Dinamik özelliklerin teorik modeller ile hesaplanmasında, statik özelliklere ihtiyaç duyan mod-bağlaşımı yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem ile ele alınan sistemlerin zamana bağlı özellikleri olan kare ortalama yerdeğiştirmeleri, hız otokorelasyon fonksiyonu, orta menzil saçılma fonksiyonları, dinamik yapı faktörleri ve difüzyon katsayıları hesaplanmıştır.

Atomik simülasyon yöntemi ile yapılan hesaplamalarda; Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı Orbital-Free *ab initio* moleküler dinamik simülasyonu ve klasik moleküler dinamik simülasyon yöntemleri kullanılmıştır.

İncelenen sıvı sistemler için elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırılmış; bu tezde öne sürülen, etkin çiftler potansiyeli yaklaşımına dayalı teorik ve atomik simülasyon modellerinin ele alınan hcp metal ve alaşımlarının statik ve dinamik yapısal özelliklerini kabul edilebilir derece doğru açıklayabileceği gösterilmiştir.

AN INVESTIGATION OF LIQUID HCP METALS AND METAL ALLOYS BY ATOMIC SIMULATION METHODS

In this thesis, the static and dynamics properties of some liquid hcp metals (Mg, Cd, In, Sc, Dy, Cd, Zn, Ge, As, Se, Te) and metal alloys (CdTe, ZnTe, AsTe, GeSe, SeTe, AlMg) have been calculated using the theoretical models based on the integral equations and atomic simulation methods. The interatomic interactions used as input data for the modelling calculations are derived from the Finnis – Sinclair approximation based on Embedded Atom Method and the second order pseudopotential theory using Fiolhais pseudopotential. On the other hand, the interatomic interactions have also determined from the Neutral Pseudo Atom Method based on the Density Functional Theory using the first order pseudopotential approximation.

In order to calculate dynamic properties within the theoretical models, mode-coupling method that needs static properties is used. The time dependent properties of these liquid systems, i.e. mean square displacements, velocity auto correlation functions, intermediate scattering functions, dynamic structure factors and self-diffusion coefficients have been obtained by this method.

The atomic simulation calculations are performed with the Orbital-free *ab initio* molecular dynamics simulation based on Density Functional Theory and classical molecular dynamics simulations.

The results for the interested liquid systems have been compared with those obtained by others in literature, and it is shown that the theoretical and atomic simulation models based on effective pair potential approximation proposed in this thesis can reasonably explain the static and dynamic properties of considered hcp liquid metals and alloys.

TEŞEKKÜR

Tüm doktora çalışma sürecim boyunca yerinde ve zamanında kullandığı karar verme mekanizması ile çalışmayı yönlendiren, danışmanlığımı üstlenen ve çalışmanın her adımında bilgilerinden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ' a,

Kısa periyotlar içinde yapılan dönemlik savunma zamanlarında sabırla dinleyip, cesaretlendirdikleri için T.Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ 'a, Y.T.Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Handan GÜRBÜZ'e,

Çalışmanın son döneminde ERASMUS kanalı ile tanışma fırsatı bulduğum ve kısa süre içinde vermeye çalıştığı sayısız bilgi ve yardımlarından dolayı Dr. Luis E. GONZALEZ'e,

Çalışmanın yapım ve yazım aşamalarında yaptığı sayısız ve paha biçilmez yardımlarından dolayı Arş.Gör. Ünal DÖMEKELİ'ye

Her adımda verdikleri destek ve moral için Arş. Gör. Cem CANAN, Arş. Gör. Murat ÇELTEK ve Arş.Gör Mutlu ÇOLAKOĞULLARI'na,

Her an yanımda olup, sevgilerini hiç eksik etmedikleri için sevgili eşim Serpil ŞENGÜL ve oğlum Berkay ŞENGÜL'e,

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	<i>i</i>
SUMMARY.....	<i>ii</i>
TEŞEKKÜR.....	<i>iii</i>
SEMBOLLER ve KISALTMALAR.....	<i>vi</i>
TABLOLARIN LİSTESİ.....	<i>viii</i>
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	<i>ix</i>
1. GİRİŞ.....	1
2. HCP METAL ve METAL ALAŞIMLARININ ATOMLARARASI ETKİLEŞME POTANSİYELLERİ, STATİK ve DİNAMİK TEORİLERİ.....	7
2.1 HCP metal ve Metal Alaşımları.....	7
2.2. Pseudopotansiyel Teori.....	11
2.2.1. Birinci Prensipden Pseudopotansiyel Teoriye Dayalı Yüksüz Pseudo Atom (NPA) Metodu.....	11
2.2.2. İkinci Mertebeden Pseudopotansiyel Teorisi Yaklaşımı.....	13
2.3. Gömülü Atom Metodu (EAM).....	16
2.3.1. Zhang-Yifang Analitik Gömülü Atom Metodu (ZY-AEAM).....	17
2.3.2. Hu-Xu Analitik Modifiye Gömülü Atom Metodu (HX-AMEAM).....	19
2.3.3. Hu-Zhang Analitik Modifiye Gömülü Atom Metodu (HZ-AMEAM).....	20
2.3.4. Hu-Deng Modifiye Analitik Gömülü Atom Metodu (HD-MAEAM).....	21
2.4. Sıvı Metallerin Statik Özellikleri.....	27
2.5. Sıvı Metallerin Dinamik Teorileri.....	29
3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ VE ORBİTAL-FREE YAKLAŞIMI.....	37

4. MOLEKÜLER DİNAMİK (MD) SİMÜLASYONLARI.....	57
4.1. MD Simülasyonlarında Hesaplanan Temel Büyüklükler.....	62
4.2. AMEAM Tabanlı MD Simülasyonu.....	69
4.3. Orbital-Free <i>ab initio</i> MD Simülasyonu (OFAIMD).....	77
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	80
5.1 Saf hcp Metaller.....	80
5.1.1. Pseudopotansiyel Teori	80
5.1.1.a Birinci prensipten Pseudopotansiyel Teori ile Sıvı Mg ‘nin Statik ve Dinamik Özellikleri.....	80
5.1.1.b İkinci Mertebeden Pseudopotansiyel Teori ile Sıvı Mg, Cd, ve In ‘nin Statik ve Dinamik Özellikleri.....	87
5.1.2. AEAM Metodlarının Saf Sıvı hcp Sistemlere Uygulaması.....	108
5.1.2.a İntegral Denklem Yaklaşımı ile Sc, Dy, Cd, As, Te ‘nin Statik ve Dinamik Özellikleri.....	108
5.1.2.b HZ-AMEAM ve MD Simülasyon Metodu ile Zn, Ge, Se ve Te ‘nin Statik ve Dinamik Özellikleri.....	123
5.2. İkili hcp Alaşımları.....	145
5.2.1. Modifiye Analitik Gömülü Atom Metodu ve İntegral Denklem Yaklaşımı ile hcp Alaşımlarının Statik ve Dinamik Özellikleri.....	145
5.2.1.a CdTe.....	145
5.2.1.b AsTe.....	150
5.2.2. AMEAM ve MD Simülasyon Metodu ile hcp Alaşımların (GeSe, ZnTe, SeTe) Statik ve Dinamik Özellikleri.....	156
5.2.2.a Etkin Çiftler Potansiyelleri.....	156
5.2.2.b Statik Yapısal Özellikler.....	160
5.2.2.c Dinamik Özellikler.....	178
5.2.3. NPA potansiyeli ve Orbital-Free Moleküler Dinamik Simülasyonu ile Sıvı Al _c Mg _{1-c} Alaşımının Statik ve Dinamik Özellikleri.....	197
5.3. Tartışma.....	210

KAYNAKLAR

SEMBOLLER ve KISALTMALAR

SEMBOLLER

$\phi(r)$: Çiftler potansiyeli
$\phi_{etk}(r)$: Etkin çiftler potansiyeli
$F(\rho)$: Gömme fonksiyonu
$M(P), N(Q)$: Enerji düzeltme terimleri
$g(r)$: Çiftler dağılım fonksiyonu
$g_{ij}(r)$: Kısmi çiftler dağılım fonksiyonu
N_{ij}	: Kısmi koordinasyon sayısı
$S(q)$: Statik yapı faktörü
$S_{ij}(q)$: Kısmi statik yapı faktörü
$Z(t)$: Normalize hız-otokorelasyon fonksiyonu
$\langle r^2(t) \rangle$: Kare ortalama yerdeğiştirme
D	: Difüzyon katsayısı
$F(q,t)$: Orta menzil saçılma fonksiyonu
$S(q,\omega)$: Dinamik yapı faktörü
ω_c	: Dağınım frekansı
c_s	: Adyabatik ses hızı

KISALTMALAR

- EAM** : Gömülü Atom Metodu
AMEAM : Analitik Modifiye Gömülü Atom Metodu
MAEAM : Modifiye Analitik Gömülü Atom Metodu
DB : Daw – Baskes metodu
MD : Moleküler Dinamik
VMHNC : Variational Modified Hypernetted Chain
AIMD : *ab initio* Moleküler Dinamik
OFAIMD : Orbital-free *ab initio* Moleküler Dinamik
NPA : Yüksüz Pseudo Atom
CDN : Nümerik düzensizlik sayısı (Computational Disorder Number)

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 5.1: Mg, Cd ve In için Fiolhais pseudopotansiyel parametreleri.....	88
Tablo 5.2: Sönüm zamanları ve Einstein çarpışma frekansları.....	96
Tablo 5.3: Mg, Cd ve In için hesaplanan difüzyon katsayıları.....	105
Tablo 5.4: Sc ve Dy için fiziksel giriş parametreleri.....	109
Tablo 5.5: Sc için model parametreleri.....	109
Tablo 5.6: Dy için model parametreleri.....	113
Tablo 5.7: Sıvı Cd, As ve Te için fiziksel giriş parametreleri.....	117
Tablo 5.8: Sıvı Cd, As ve Te için model parametreleri.....	118
Tablo 5.9: Sıvı Zn, Te, Ge ve Se için HZ-AMEAM modeli giriş parametreleri.....	124
Tablo 5.10: Sıvı Zn, Te, Ge ve Se için HZ-AMEAM potansiyel parametreleri.....	124
Tablo 5.11: Saf sıvı sistemler için hesaplanan difüzyon katsayıları.....	138
Tablo 5.12: Sıvı CdTe alaşımı için MAEAM modeli giriş ve potansiyel parametreleri.....	146
Tablo 5.13: Sıvı CdTe için Stillinger-Weber (SW) potansiyel parametreleri.....	146
Tablo 5.14: Sıvı AsTe alaşımı için hesaplanan difüzyon katsayıları.....	155
Tablo 5.15: İkili alaşım sistemleri için hesaplama yapılan termodinamik durumlar.....	158
Tablo 5.16: Sıvı GeSe alaşımının 1053K sıcaklıkta hesaplanan toplam ve kısmi koordinasyon sayıları.....	165
Tablo 5.17: Sıvı ZnTe alaşımının 1573K sıcaklıkta hesaplanan toplam ve kısmi koordinasyon sayıları.....	171
Tablo 5.18: Sıvı SeTe alaşımının 900K sıcaklıkta hesaplanan toplam ve kısmi koordinasyon sayıları.....	177
Tablo 5.19: Sıvı GeSe, ZnTe ve SeTe alaşımlarının difüzyon katsayıları.....	185
Tablo 5.20: Sıvı GeSe, ZnTe ve SeTe alaşımlarında adyabatik ses hızları.....	196
Tablo 5.21: Saf Al ve Mg için Fiolhais potansiyel parametreleri.....	197
Tablo 5.22: Al _c Mg _{1-c} alaşımının difüzyon katsayıları.....	204
Tablo 5.23: Al _c Mg _{1-c} alaşımındaki bileşenler için hesaplanan adyabatik ses hızları.....	209

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1: Dinamik fonksiyonları ve difüzyon katsayısını hesaplamakta kullanılan iteratif yöntem.....	36
Şekil 4.1: Simülasyonlar ve kullanıldıkları fiziksel ölçekler.....	58
Şekil 4.2: Sıvıların çiftler dağılım fonksiyonunun şematik gösterimi ve koordinasyon sayısı.....	63
Şekil 4.3: MD kodu için şematik gösterim.....	76
Şekil 5.1: Mg'un OFAIMD simülasyonlarında kullanılan pseudopotansiyelin Coulombic olmayan kısmı.....	81
Şekil 5.2: Sıvı Mg için OFAIMD ile bulunan a) çiftler dağılım fonksiyonu, b) statik yapı faktörü.....	83
Şekil 5.3: Sıvı Mg için OFAIMD ile hesaplanan a) kare ortalama yerdeğiştirme b) hız otokorelasyon fonksiyonu.....	84
Şekil 5.4: Sıvı Mg için OFAIMD ile hesaplanan a) orta menzil saçılma fonksiyonu b) dinamik yapı faktörü.....	86
Şekil 5.5: Sıvı Mg için OFAIMD simülasyonu ile hesaplanan dağılım bağıntısı.....	87
Şekil 5.6: Sıvı Mg için farklı parameter setleri ile hesaplanan Fiolhais etkin çiftler potansiyelleri.....	89
Şekil 5.7: Sıvı Mg, Cd ve In için hesaplanan Fiolhais etkin çiftler potansiyelleri.....	90
Şekil 5.8: Sıvı Mg'nin a) çiftler dağılım fonksiyonları b) teorik ve simülasyon sonuçlarının karşılaştırması.....	92
Şekil 5.9: Sıvı Mg'nin a) statik yapı faktörleri b) teorik ve simülasyon sonuçlarının karşılaştırması.....	93
Şekil 5.10: Sıvı Cd için hesaplanan a) çiftler dağılım fonksiyonları b) statik yapı faktörü.....	94
Şekil 5.11: Sıvı In için hesaplanan a) çiftler dağılım fonksiyonu b) statik yapı faktörü.....	95

Şekil 5.12: Sıvı Mg'nin a) hafıza fonksiyonuna ait katkı terimleri b) hesaplanan hafıza fonksiyonları	98
Şekil 5.13: a) Sıvı Cd ve b) sıvı In için hesaplanan hafıza fonksiyonları ve katkı terimleri.....	99
Şekil 5.14: Sıvı Mg için a) Fiolhais potansiyeli ile hesaplanan hız oto korelasyon fonksiyonları b) teorik ve simülasyon sonuçlarının karşılaştırması.....	101
Şekil 5.15: Sıvı Mg, Cd ve In için hesaplanan hız oto korelasyon fonksiyonları.....	102
Şekil 5.16: Sıvı Mg için hesaplanan kare ortalama yerdeğiştirmeler.....	103
Şekil 5.17: Sıvı Mg için teorik ve simülasyon sonuçlarının karşılaştırması.....	103
Şekil 5.18: Sıvı Mg, Cd ve In için hesaplanan kare ortalama yerdeğiştirmeler	104
Şekil 5.19: Sıvı Mg için hesaplanan a) orta menzil saçılma fonksiyonu b) dinamik yapı faktörü.....	106
Şekil 5.20: Sıvı Mg için Fiolhais potansiyeli ve OFAIMD simülasyonu ile hesaplanan dağılım bağıntıları.....	107
Şekil 5.21: Sc için hesaplanan çiftler potansiyelleri, gömme fonksiyonları ve etkin çiftler potansiyelleri.....	111
Şekil 5.22: Sıvı Sc için hesaplanan a) çiftler dağılım fonksiyonları b) statik yapı faktörleri.....	112
Şekil 5.23: Sıvı Sc için hesaplanan a) çiftler dağılım fonksiyonları b) statik yapı faktörleri.....	112
Şekil 5.24: Dy için hesaplanan çiftler potansiyelleri, gömme fonksiyonları ve etkin çiftler potansiyelleri.....	114
Şekil 5.25: Sıvı Dy hesaplanan a) çiftler dağılım fonksiyonları b) statik yapı faktörleri.....	116
Şekil 5.26: Sıvı Dy için hesaplanan a) çiftler dağılım fonksiyonları b) statik yapı faktörleri.....	116
Şekil 5.27: (a) Sıvı Cd, b) sıvı As ve c) sıvı Te için farklı AEAM modelleri ile hesaplanan etkin çiftler potansiyelleri.....	119
Şekil 5.28: Sıvı Cd için hesaplanan çiftler dağılım fonksiyonu ve statik yapı faktörü.....	121
Şekil 5.29: Sıvı As için hesaplanan a) çiftler dağılım fonksiyonu ve b) statik yapı faktörü.....	121
Şekil 5.30: Sıvı Te için hesaplanan a) çiftler dağılım fonksiyonu ve b) statik yapı faktörü.....	122
Şekil 5.31: Sıvı Te için hesaplanan a) çiftler dağılım fonksiyonu ve b) statik yapı faktörü.....	122

Şekil 5.32 Sıvı a) Zn, b) Ge, c) Se, d) Te için hesaplanan çiftler potansiyelleri, etkin çiftler potansiyelleri ve gömme enerjileri.....	125
Şekil 5.33: Sıvı Ge, Se, Zn ve Te için hesaplanan etkin çiftler potansiyelleri.....	126
Şekil 5.34: Sıvı Zn için çiftler dağılım fonksiyonu.....	130
Şekil 5.35: Sıvı Zn için statik yapı faktörleri.....	130
Şekil 5.36: Sıvı Ge için çiftler dağılım fonksiyonu.....	131
Şekil 5.37: Sıvı Ge için statik yapı faktörleri.....	131
Şekil 5.38: Sıvı Se için çiftler dağılım fonksiyonu.....	132
Şekil 5.39: Sıvı Se için statik yapı faktörleri.....	132
Şekil 5.40: Sıvı Te için çiftler dağılım fonksiyonu.....	133
Şekil 5.41: Sıvı Te için statik yapı faktörleri.....	133
Şekil 5.42: a) Zn, b) Ge, c) Se, d) Te için kare ortalama yerdeğiştirmeler.....	135
Şekil 5.43: a) Zn, b) Ge, c) Se, d) Te için normalize hız-otokorelasyon fonksiyonları.....	137
Şekil 5.44: Sıvı Ge 'un a) orta menzilli saçılma fonksiyonları $F(q,t)$ ve b) dinamik yapı faktörleri $S(q,\omega)$	141
Şekil 5.45: Sıvı Ge 'un dağılım bağıntısı.....	142
Şekil 5.46: Sıvı Te 'ün a) orta menzilli saçılma fonksiyonları $F(q,t)$ ve b) dinamik yapı faktörleri $S(q,\omega)$	143
Şekil 5.47: Sıvı Te 'ün dağılım bağıntısı.....	144
Şekil 5.48: Sıvı CdTe için hesaplanan a) SW b) MAEAM etkin çiftler potansiyelleri.....	147
Şekil 5.49: Sıvı CdTe'nin a) SW ve (b) MAEAM kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.....	148
Şekil 5.50: Sıvı CdTe'nin a) kısmi dağılım fonksiyonları b) kısmi yapı faktörleri.....	148
Şekil 5.51: Sıvı CdTe'nin a) toplam çiftler dağılım fonksiyonu ve b) toplam yapı faktörü.....	149
Şekil 5.52: Sıvı As_cTe_{100-c} için hesaplanan AEAM etkin çiftler potansiyelleri.....	151
Şekil 5.53: Sıvı As_cTe_{100-c} 'nin farklı konsantrasyonlarda hesaplanan a) kısmi çiftler dağılım fonksiyonları b) kısmi yapı faktörleri	152
Şekil 5.54: Sıvı As_cTe_{100-c} 'nin farklı konsantrasyonlarda hesaplanan a) toplam çiftler dağılım fonksiyonları, b) toplam yapı faktörleri.....	153
Şekil 5.55: Sıvı $As_{20}Te_{80}$ alaşımındaki As ve Te 'nin a) hız otokorelasyon fonksiyonları b) kare ortalama yerdeğiştirmeleri.....	155
Şekil 5.56: Sıvı GeSe için etkin potansiyel enerji ifadesine gelen katkı terimleri.....	158
Şekil 5.57: Sıvı GeSe, ZnTe ve SeTe alaşımları için AMEAM etkin çiftler potansiyeli.....	159

Şekil 5.58: Sıvı GeSe alaşımının kısmi çiftler dağılım fonksiyonu.....	161
Şekil 5.59: Sıvı GeSe alaşımının kısmi statik yapı faktörleri.....	162
Şekil 5.60: Sıvı GeSe alaşımı için (a) toplam çiftler dağılım fonksiyonları, (b) toplam statik yapı faktörleri.....	164
Şekil 5.61: Sıvı ZnTe alaşımının kısmi çiftler dağılım fonksiyonu.....	167
Şekil 5.62: Sıvı ZnTe alaşımının kısmi statik yapı faktörleri.....	168
Şekil 5.63: Sıvı ZnTe alaşımı için a) toplam çiftler dağılım fonksiyonu, b) toplam yapı faktörü.....	169
Şekil 5.64: Sıvı ZnTe alaşımının farklı sıcaklıklar için hesaplanan a) toplam çiftler dağılım fonksiyonları ve b) toplam yapı faktörleri.....	170
Şekil 5.65: Sıvı ZnTe için farklı sıcaklıklarda hesaplanan koordinasyon ve CDN sayıları.....	171
Şekil 5.66: Sıvı SeTe alaşımının farklı sıcaklıklar için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.....	172
Şekil 5.67: Sıvı SeTe alaşımının kısmi yapı faktörleri.....	174
Şekil 5.68: Sıvı SeTe alaşımının farklı sıcaklıklar için hesaplanan a) toplam çiftler dağılım fonksiyonları, b) toplam yapı faktörleri.....	175
Şekil 5.69: Sıvı SeTe için farklı sıcaklıklarda hesaplanan koordinasyon ve CDN sayıları.....	177
Şekil 5.70: Sıvı GeSe alaşımındaki bileşenler için kare ortalama yerdeğiştirmeler.....	180
Şekil 5.71: Sıvı ZnTe alaşımındaki bileşenler için kare ortalama yerdeğiştirmeler.....	180
Şekil 5.72: Sıvı SeTe alaşımındaki bileşenler için kare ortalama yerdeğiştirmeler.....	181
Şekil 5.73: Sıvı ZnTe alaşımındaki bileşenler için farklı sıcaklıklarda hesaplanan kare ortalama yerdeğiştirmeler.....	181
Şekil 5.74 : Sıvı SeTe alaşımındaki bileşenler için farklı sıcaklıklarda hesaplanan kare ortalama yerdeğiştirmeler.....	182
Şekil 5.75: Sıvı GeSe alaşımındaki bileşenler için normalize hız oto-korelasyon fonksiyonları.....	182
Şekil 5.76: Sıvı ZnTe alaşımındaki bileşenler için normalize hız oto-korelasyon fonksiyonları.....	183
Şekil 5.77: Sıvı ZnTe alaşımındaki bileşenler için farklı sıcaklıklarda hesaplanan hız otokorelasyon fonksiyonu.....	183
Şekil 5.78: Sıvı SeTe alaşımındaki bileşenler için farklı sıcaklıklarda hesaplanan hız otokorelasyon fonksiyonları.....	184

Şekil 5.79: a) Sıvı ZnTe b) sıvı SeTe alaşımlarındaki bileşenler için farklı sıcaklıklarda hesaplanan difüzyon katsayıları.....	185
Şekil 5.80: Sıvı GeSe alaşımının orta-menzil saçılma fonksiyonları.....	188
Şekil 5.81: Sıvı GeSe alaşımının dinamik yapı faktörleri.....	189
Şekil 5.82: Sıvı GeSe alaşımında dispersiyon.....	190
Şekil 5.83: Sıvı ZnTe alaşımının orta-menzil saçılma fonksiyonları.....	191
Şekil 5.84: Sıvı ZnTe alaşımının dinamik yapı faktörleri.....	192
Şekil 5.85: Sıvı ZnTe alaşımında dispersiyon.....	193
Şekil 5.86: Sıvı SeTe alaşımının orta-menzil saçılma fonksiyonları.....	194
Şekil 5.87: Sıvı SeTe alaşımının dinamik yapı faktörleri.....	195
Şekil 5.88: Sıvı SeTe alaşımında dispersiyon.....	196
Şekil 5.89: Sıvı AlMg alaşımı için farklı konsantrasyonlarda hesaplanan Fiolhais (U1) çiftler potansiyelleri.....	198
Şekil 5.90: a) Sıvı $Al_{0.425}Mg_{0.575}$ ve b) $Al_{0.1}Mg_{0.9}$ için teorik ve simülasyon ile hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonları	200
Şekil 5.91: a) Sıvı $Al_{0.425}Mg_{0.575}$ ve b) $Al_{0.1}Mg_{0.9}$ için teorik ve simülasyon ile hesaplanan kısmi statik yapı faktörleri.....	201
Şekil 5.92 Sıvı Al_cMg_{1-c} alaşımı için hesaplanan a) normalize hız otokorelasyon fonksiyonları ve b) kare ortalama yerdeğiştirmeler.....	203
Şekil 5.93: a) Sıvı $Al_{0.475}Mg_{0.525}$ b) $Al_{0.10}Mg_{0.90}$ alaşımı için hesaplanan orta-menzil saçılma fonksiyonları.....	206
Şekil 5.94: Sıvı $Al_{0.475}Mg_{0.525}$ alaşımı için hesaplanan dinamik yapı faktörleri.....	207
Şekil 5.95: Sıvı $Al_{0.1}Mg_{0.9}$ alaşımı hesaplanan dinamik yapı faktörleri.....	208
Şekil 5.96: Sıvı Al_cMg_{1-c} alaşımında dispersiyon.....	209

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Sıvı metaller endüstriyel uygulamalar ve temel bilimler arasında ilişki kurabilen sistemlere en çarpıcı örnek olarak ön plana çıkmaktadır. Bir taraftan endüstriyel kaplama malzemesi üretiminden (petrol araştırmalarında delgi borusu kaplaması, rafineri fırını duvarları) tıbbi malzemelere (cerrahi malzemeler) ya da yüksek performanslı spor araçlarına kadar yaygın teknolojik uygulama alanları bulmaktadırlar. Çoğu metalik malzemenin imalat aşamasından önce rafine edilmesi gerekmektedir. Diğer taraftan, sıvı metaller gerçek akışkanlarda ortaya çıkabilen karmaşık özellikler göstermeksizin aynı fiziksel özelliklerin çoğunu taşıyabilmeleri nedeniyle de basit sıvılar için prototip olarak da kullanılmaktadır (Su ile benzer yoğunluk ve viskoziteye sahip sıvı sodyum nükleer reaktörlerde soğutucu olarak kullanılır). Kullanım alanlarındaki çeşitliliği ve getirdiği kolaylıkları fark ederek, bu ve benzeri tip özelliklerinin anlaşılması için sıvı metal teorisini geliştiren Ziman'dır (Ziman 1960). Sıvıların elektronik ve taşınım özellikleri ile ilgili olarak 1961 de geliştirilen Faber 1972'de ayrıntıları verilen Faber – Ziman teorisi atılmış ileri derecede önemli adımların ilkidir. Buradaki metinlere dayanarak sıvı metal üzerine kapsamlı tanımlamalar yapılabilmektedir. En temel tanım olarak, “*sıvı metal*” kelimeleri erime noktasına kadar ısıtılmış metalleri tanımlamakta olduğu söylenebilir. Fakat bu tanımlama çok fazla geneldir ve sıvı metalleri tanımlamak üzere yapılmış tam ve gerçek bir kaynak henüz yoktur. Genel kabul olmamasına rağmen, tüm sıvılar tarafından paylaşılan ve onların iyonik yapıları, elektron durumları ve taşınım özellikleri arasındaki etkileşimden doğan bazı belirgin karakteristik özellikler bulunmaktadır. Bu özelliklerin incelenmesinde temel problemlerden biri uygun atomlararası potansiyellerin eksikliğidir. Özellikle sıvı

metallerde en büyük zorluk elektron-iyon etkileşmesini tanımlamakta kullanılan yoğunluk ve sıcaklığa bağlı güvenilir potansiyel bulmaktır. Bu çalışmada bazı sıvı hcp metallerin statik yapıları ve dinamik özelliklerini elde edebilmek amacıyla etkileşmeler farklı yollar izlenerek tanımlanmıştır. Bunlardan ilki, birinci mertebeden pseudopotansiyel teoriye dayalı yaklaşımın yerel Fiolhais pseudopotansiyeli ile birlikte kullanılması ve diğeri Gömülü Atom Metodu metoduna ait enerji fonksiyonlarının Finnis-Sinclair tarafından öne sürülen etkin çiftler potansiyeli yaklaşımıyla birleştirilmesi şeklindedir.

Öncelikle katı hal uygulamaları için geliştirilen ve Fiolhais vd. (1995) tarafından öne sürülen transfer edilebilir yerel pseudopotansiyelin sıvı alkali, toprak alkali ve geçiş metalleri için de oldukça elverişli olduğu Dalgıç vd (1996), Dalgıç vd. (2002) ve Kes vd. (2003) tarafından gösterilmiştir. Çalışmada, Fiolhais' elektron-iyon potansiyelinden çiftler potansiyellerinin hesaplanmasında literatürde verilen standart *individual* ve *universal* isimli parametre setlerinin yanında Dalgıç vd (2002)'de verilen metalin valans değeri ve iyonik yarıçapın istenen sıcaklıklardaki sıvı değerleri alınarak oluşturulan üçüncü parametre seti de kullanılmıştır. Statik yapı faktörü ve çiftler dağılım fonksiyonu hesaplamalarında, daha önce Fiolhais pseudopotansiyelinden elde edilen iyonlararası çiftler potansiyeli kullanılarak yapılan çalışmalarda (Dalgıç vd. 2002, Kes vd. 2003) statik özelliklerin tanımını oldukça iyi verdiği belirtilen sıvıların varyasyonel düzenlenmiş hypernetted chain (VMHNC) integral denklem teorisi kullanılmıştır. Fiolhais potansiyeli ve VMHNC teorisinin birlikte kullanımı ile elde edilen statik yapı faktörü ve çiftler dağılım fonksiyonu dinamik özelliklerin hesaplanması için gereken giriş verisi olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda sıvıların dinamiği üzerine yapılan moleküler dinamik simülasyonları ve deneysel çalışmaların yanında, yapılan teorik çalışmalar zamana bağlı özelliklerin gelişimi sürecinde iki farklı dinamik işlemin var olduğuna dayanmaktadır (Balucani ve Zoppi, 1994): bunlardan ilki ikili (*binary*) çarpışmalar olarak adlandırılan ve hızlı bağımsız çarpışmalara bağlı kısımdır. İkinci işlem bir dinamik değişkenin yavaş sönümlü bir başka değişken ile bağlaşımına dayanan ve bu nedenle de mod-bağlaşımı (*mode-coupling*) olarak bilinen süreçtir. Gonzalez, Gonzalez ve Canales (1996) tüm tek parçacık dinamik özelliklerinin öz-uyum yöntemi ile hesaplanmasını sağlayan bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu çalışmada yöntem, Fiolhais potansiyeli ve VMHNC integral denklem teorisi ile birlikte ergime noktaları

civarındaki sıvı hcp metallerrinin statik ve dinamik özelliklerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Tüm sıvılarda genel olarak gözlenen özellikler daha ayrıntılı incelendiğinde, periyodik tablodaki her gruptan diğerine farklılık gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu açıdan bakıldığında toprak alkali metaller periyodik tablodaki komşularına oranla deneysel çalışmalar için daha az ilgi odağı olmuştur. Bu durum bilinen en basit hcp yapıya sahip iki değerlikli Mg için dahi aynıdır. Sıvı Mg, hcp sistemler için geliştirilen ve kullanılan potansiyel hesap tekniklerinde deneme sistemi olarak yoğun şekilde kullanılmış olmasına rağmen dinamik yapısı hakkında oldukça az deneysel bilgi mevcuttur. Çalışma kapsamında erime noktası yakınındaki sıvı Mg'un statik ve dinamik özellikleri incelenmiş edinilen olumlu sonuçlara dayanarak, aynı hesaplama tekniği sıvı hcp geçiş metali Cd ve sıvı In sistemlerine de uyarlanmış ve kullanılan parametre setinin sıvı sistemler için kabul görür derecede iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Sıvı Mg'nin statik ve dinamik özellikleri Yüksüz Pseudo Atom (NPA) metodu ile türetilen yerel pseudopotansiyelin kullanıldığı ve aynı zamanda yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı (DFT) Orbial-free *ab initio* simülasyonları (OFAIMD) ile de incelenmiştir. Sıvı Mg basit metal olarak alınabilir. Bu öngörüye göre çekirdek ve kor elektronlarından oluşan iyon valans elektronları birbirinden ayrı olarak alınır ve kor elektronları komşu iyonlara ait olan kor elektronları ile çakışmazlar. Böylece sistem valans elektronları ve iyonlardan oluşan sistemde iyonlar klasik yaklaşım altında ele alınırken elektronlar kuantum mekaniksel davranış gösterirler. Pseudopotansiyelin üretilmesi aşamasında referans sistemi olarak, "*jellium-atom*" ismi ile bilinen, düzgün dağılmış elektron gazının pozitif geri planı içinde bulunan küresel boşluğun merkezindeki atom seçilmiştir. Oluşturulan pseudopotansiyel, valans elektronları ve iyonlar arasındaki etkileşmeyi tanımlar. Bu etkileşme DFT'de dış potansiyelin hesaplanması için gereken bilgiyi oluşturmaktadır.

Sıvılarda gözlenen farklı gruplaşmalar arasında üzerinde yoğun teorik ve deneysel çalışmalar yapılmış II,VI, VI grupları sıvı elementleri ve alaşımları sahip oldukları yarıiletkenlik özellikleri nedeniyle özel bir çalışma alanıdır. Örneğin, kristal Te ve Se iki katlı koordine olmuş sarmal şekilde altıgen zincir yapıya sahip VI grubu yarıiletkenleridir ve yarıiletken bileşiklerin elektronik araçlar için en iyi malzemeler oldukları bilinmektedir. Artan sıcaklıkla zincir yapıdaki bağların kopması nedeniyle sıvı

Te ve Se ‘nin elektrik iletkenliği artar ve yarıiletken-metal geçişi gözlenir. Te ve Se temelli tüm kalgojen alaşımlarda ortak olarak gözlenen yarıiletken-metal geçişi bazı karakteristik özellikler taşır: hacimdeki genleşme ile elektrik iletkenliği artar ve kopan bağlar ile ortalama zincir uzunluğu kısaltıldığında metalik davranış ortaya çıkar (Cutler 1977). Yine de geçiş üzerine tanımlayıcı olarak geliştirilmiş bir mikromekanizma mevcut değildir.

Sıvı ve camsı yapılarada dair yapısal bilginin deneysel yapı faktörü (yani toplam ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonları) ile sınırlı olması nedeniyle bu tip bilgileri edinebilmek için farklı modellerin oluşturulması gerekmektedir. Son yıllarda *ab initio* moleküler dinamik (AIMD) yöntemleri geniş bir şekilde Te, Se gibi düzensiz ve sıvı sistemler üzerinde çalışılmak üzere kullanılan yaklaşım olarak öne çıkmıştır. Özellikle alkali ve toprak alkali sistemler gibi basit yapılar olarak bilinen metalik yapılarada kullanılan klasik MD ise kalgojen ve kalgojen alaşımlarındaki farklı elektronik girişimi ve atomik doğasını açıklayabilecek uygun etkileşme potansiyellerinin geliştirilememesi nedeniyle kendine uygulama sahası bulamamıştır. Bu tip potansiyeller geliştirebilmek için yoğun çaba sarf edilmiş ve alkali, toprak alkali, geçiş metalleri ve ametallerin kimyasal ve fiziksel karakteristiklerini taşıyan modeller öne sürülmüştür (Heine vd. 1991, Voter 1996, Daw vd. 1993). Bunlardan en basiti çiftler potansiyeli olan ve geniş bir alanda uygulama imkanı olan Lennard-Jones (1924) (LJ) potansiyelidir. 30 yıl kadar önce, yerel elektron yoğunluğu kavramına dayalı çok cisim potansiyelinin geliştirilmesi oldukça önemli bir atılım olmuştur. Çok cisim potansiyelinin temel fiziksel özelliği yerel çevre daha yoğun olduğuanda bağların daha zayıf olmasıdır. Gömülü Atom Metodu (EAM) (Daw ve Baskes 1984), Modifiye Gömülü Atom Metodu (MEAM) (Ouyang vd. 1996) , Finnis-Sinclair potansiyeli (Finnis ve Sinclair,1984) gibi çeşitli atomlar arası potansiyeller geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Daw ve Baskes (DB) tarafından öne sürülen orijinal GAM metalik sistemlerin simülasyonlarında daha çok katı fazındaki yapısal, yüzey ve esneklik özelliklerinin hesaplamalarında kullanılmıştır. Johnson (Johnson 1988) DB temelli EAM modelini bcc, fcc ve hcp metalleri ve alaşımlarına uygulamak üzere geliştirmişlerdir. Zhang vd. (1993), Johnson’ ın öne sürmüş olduğu modeli geliştirerek analitik forma kavuturmuşlardır (AEAM). Hu vd. (2000,2001,2003) ise EAM ‘dan hesaplanan ile atom sisteminin gerçek toplam enerjisi arasındaki farkı ifade etmek için EAM ‘ın toplam enerji ifadesine düzeltme terimi ekleyerek modifiye

etmişlerdir. Modifiye analitik EAM, Daw – Baskes tarafından öne sürülen Gömülü Atom Metoduna dayalı fakat toplam enerji ifadesinde bir düzeltme terimi içeren bir modeldir. Bazı benzer analitik formlara sahip olsalar bile, yukarıda bahsedilen modeller aynı malzeme için bile farklı parametrizasyon kullanmaları ve potansiyel fonksiyonlarını oluşturma prosedürleri açısından oldukça farklıdır.

Hu vd. (2003) tanımladıkları AMEAM modeli ile ikili birbirine karışmayan alaşım sistemleri için atomlar arası potansiyellerini hesaplayarak elde ettikleri potansiyelleri literatürdeki diğer potansiyeller ile karşılaştırdıklarında önerdikleri AMEAM modelinin oldukça kullanışlı olduğunu göstermişlerdir. Bildiğimiz kadarıyla, günümüze değin EAM' a dayalı etkin potansiyeller klasik moleküler dinamik simülasyonu ile birleştirilerek sıvı kalgojen sistemlere uygulanmamıştır.

Bu çalışmada ilk kez, EAM'ın analitik versiyonu olan analitik düzenlenmiş gömülü atom metodu (AMEAM) kullanarak bazı sıvı hcp metallerin Te ve Se tabanlı ikili kalgojen alaşımlarının (CdTe, AsTe, GeSe, ZnTe ve SeTe) ve alaşımları oluşturan saf elementler Cd, As, Zn, Ge, Se ve Te 'ün statik ve dinamik yapısal özellikleri anlaşılmasına çalışılmıştır. Sıvı kalgojen alaşımlarının statik ve dinamik yapısal özelliklerini doğrulayabilmek için Dalgıç ve Arkadaşları tarafından sıvı sistemler için önerilen Finnis – Sinclair (Finnis ve Sinclair 1984) tipi etkin çiftler potansiyeli formu AMEAM modeli ile birleştirilerek simülasyonda kullanılmıştır. AMEAM potansiyel fonksiyonlarının parametreleri Rose hal denklemi (Rose ve v.d. 1984) kullanılarak sıvı sistemler için hem katı hemde sıvı fiziksel özelliklerine fit edilerek hesaplanmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarımızda AMEAM modelinin sıvı K-Te (Tezgor ve v.d. 2005), K-Sb (Dalgıç ve Dömekeli 2007) ve As-Te (Dalgıç ve Sengul 2007) alaşımlarının yapısal özelliklerini integral denklem yaklaşımı ile yeterli derecede açıklayabilmesi, bu modelin sıvı kalgojen sistemlerin atomik simülasyonunda kullanılabileceği yönünde amaç doğurmuştur. Elde edilen simülasyon bulgularının tutarlılığı hakkında karar verebilmek üzere, sonuçlar deneysel ve ab initio moleküler dinamik (AIMD) simülasyon sonuçları ile birlikte gösterilmektedir. Ek olarak, söz konusu alaşımların statik yapısal özellikleri sıvıların VMHNC (Gonzalez vd. 1993, Dalgıç vd. 2005) integral denklem teorisi ile de hesaplanmış ve mod-bağlaşımı tekniği ile birleştirilerek sistemlerin dinamik özellikleri (hız oto-korelasyon fonksiyonu, ortalama kare yer değiştirme, orta menzilli saçılma fonksiyonu, dinamik yapı faktörü,

kendiliğinden – difüzyon katsayısı) belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen değerler ile literatürdeki değerler arasında gözlenen uyuma bakılarak, AMEAM metodunun ele alınan sistemlerin statik ve dinamik yapısal özelliklerini doğru bir şekilde açıklayabildiği görülmektedir.

BÖLÜM 2

HCP METAL ve METAL ALAŞIMLARININ ATOMLARARASI ETKİLEŞME POTANSİYELLERİ, STATİK ve DİNAMİK TEORİLERİ

2.1 HCP Metal ve Metal Alaşımları

hcp metalleri içinde en basit yapıya sahip olan Mg, geliştirilen pek çok model için test aracı olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Bu ilgiye rağmen hakkında yapılan deneysel çalışmalar periyodik tablodaki komşuları alkali metallere oranla oldukça azdır. Sıvı Mg için statik yapı (Waseda 1980, Tahara vd 2006), bazı termodinamik (Brandes ve Brook 1992) ve atomik taşıma (Shimoji ve Itami 1986, Yokoyama ve Arai 2002, Kawakita vd 2003) özelliklerine ait varolan deneysel veriler Alemany vd (1997) ve Gonzalez vd (2001) in simülasyon çalışmaları ile desteklenmiştir. Bu çalışmada da sıvı Mg Orbital-Free simülasyonları ve pseudopotansiyel teoriye dayalı potansiyel hesaplamaları için benzer amaçla kullanılmış ve çeşitli statik ve dinamik özellikleri hesaplanmıştır. Alınan sonuçların mevcut deneysel ve simülasyon çalışmaları ile gösterdiği uyum kullanılan teorik çalışmanın sıvı geçiş metali Cd ve metalik In sistemlerine de uyarlanması şeklinde genişletilmesine destek olmuştur.

Çalışmada kullanılan hcp sistemler yoğunlukla II-VIB grupları arasından seçilmiştir. Kalgojen olarak bilinen VIB grubu metalleri (Te ve Se) de bu seçimin içinde yer almaktadır. Sıvı Te'ün yapısı kadar, metalik davranışının kaynağı da sıvı metaller alanında henüz aşılamamış problemlerden biridir. Hafner (1990)'in pseudopotansiyel

teoriden hesaplanan etkin etkileşme kuvvetine dayalı moleküler dinamik simülasyonları ile yaptığı inceleme, erime noktası üzerinde sıvı Te atomlarının ortalama 2.5 koordinasyon sayılı sarmal zincirlerden oluşan ağ formunda olduğunu göstermiştir. Te ve Se iki katlı koordine olmuş sarmal şekilde altıgen zincir yapıya sahiptir. Elektronik yapısı ve atomik bağlanma şekli çeşitli deney ve teorik çalışmalar ile ayrıntılı olarak açıklanmış (Gerlach ve Grosse 1979) olan sıvı Se erimiş halde zayıf kovalent bağlı zincir yapısını korurken, sıvı Te metalik davranış gösterir. Bu karakteristik özellik Se ve Te tabanlı ikili ve çok bileşenli sıvı kalgojen alaşımlarında da gözlenmektedir:

CdTe ve diğer çok bileşenli alaşımları elektro-optik cihazlar, yüksek performanslı kızılötesi saptayıcılar gibi teknolojik araçların üretiminde kullanılmaktadır. Bunun yanında ~4 civarı koordinasyon sayısına sahip sıvı CdTe'nin açık kristal yapıya sahip olduğu ve eriyik halde elektrik iletkenliğinin küçük bir sıçrama yapmasına rağmen hala yarı iletken kaldığı ve sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir. Wang vd (1989) etkileşmeleri iki ve üç cisim potansiyellerinin kombinasyonu ile veren Stillinger – Weber potansiyeli ile tanımlayarak MC simülasyon tekniği ile CdTe'nin sıvı-buhar arayüzünü çalışmış ve elastik sabitleri ile yüzey gerilimini hesaplamışlardır. Godlevsky vd. (1999) CdTe 'nin 800K (supersoğuk durum), 1370K (erime noktası civarı) ve 3000K (superısıtılmış durum) sıcaklıklarında AIMD simülasyonu yapmışlar ve erime sıcaklığının üzerinde yarıiletken-metal geçişi gözlemişlerdir. Yapı faktörü, difüzyon katsayısı ve elektrik iletkenliği üzerine yaptıkları çalışma sonuçları deneysel sonuçlar ile uyumludur. Son zamanlarda sıvı CdTe 'nin yapısı x-ışını kırınımı deneyi kullanılarak 0.5GPa-23.5GPa basınç aralığında incelenmiş (Hattori vd 2006) ve aralığın orta ve yüksek basınç bölgelerinde sıvı CdTe 'nin NaCl tipi yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. InAs/GaAs yapısında görülen duruma benzer şekilde örgü uyumsuzluğu bulunması sebebiyle CdTe sıklıkla ZnTe doku üzerinde kuantum noktaları üretmek üzere kullanılmaktadır.

II-VI grubu yarıiletkenlerinden 4.0 civarı koordinasyon sayısına sahip ZnTe değişik yapıdaki yarıiletken malzemelerin üretilmesinde arayüzeylerde ve görünür ışık yayabilen yarıiletken lazerlerde kullanılması ile teknolojik açıdan ilgi odağıdır. Yine kalgojen alaşım olan CdTe kristalinin büyütülmesi işleminde reaktant olarak kullanılır. Erime noktası civarında elektrik iletkenliği sıçrama yapmasına rağmen açık altıgen yapıya sahip olması nedeniyle yarıiletken özelliği göstermeyi sürdürür. Sıvı ve camsı

ZnTe için yapılan deneysel çalışmaların kuvvetli optik sınırlamalar içermesi (Gaspard vd. 1996) nedeniyle Jain vd (2001) yapısal ve elektronik durum yoğunluğu yanında sıvı ZnTe 'nin dinamik özelliklerini de içeren AIMD çalışması yarıiletkenliğin Te atomlarının oluşturduğu sarmal zincirden kaynaklandığını göstermektedir. Ayrıca üç cisimli Tersoff potansiyeli ile yapılan MD simülasyonları ile temel taban durum özelliklerinden bağlanma enerjisi, örgü sabitleri ve hacim modülü ile öz-ısı ve termal genişleme katsayısı gibi bazı termodinamik özellikleri hesaplanmıştır (Kanoun vd. 2003).

Sıvı Se ve Te her konsantrasyon oranında sıvı alaşım oluşturabilmektedir ve bu alaşımlar elektronik özellikler ile mikroskopik yapı arasında bağlantı kurmayı amaçlayan pek çok teori (Tsuzuki vd 1995) için büyük bir test alanı olarak ortaya çıkmıştır. Bu ilginin temel sebebi de metal – yarıiletken geçişi bölgesinde molar hacim, adyabatik sıkışabilirlik, öz ısı gibi bazı termodinamik özelliklerin sıcaklığa bağlılığında gözlenen farklılıklardır. Chiba ve arkadaşlarının yaptığı nötron saçılımı deneyleri (Chiba vd 2002, Chiba 2003) SeTe alaşımının yarıiletken-metal geçişi yanında titreşim ve dinamik özelliklerini de içeren son kapsamlı çalışmalardandır. Bu çalışma Lomba vd (2005) 'in AIMD çalışması ve Katcho vd. (2007)'nin çok yönlü nötron saçılımı, ters Monte Carlo ve AIMD yöntemlerini içeren çalışması en son noktaya ulaşmıştır.

Atom sayısı, ağırlığı, doğal izotoplarının çokluğu ve bu izotoplara ait koherent nötron saçılma uzunluğu değerleri ile Se 'a çok benzer ve yakın olan Ge 'un oluşturduğu bileşiklerde de benzer geçiş söz konusudur. Alaşımın yüksek derecede camsı oluşturma eğilimine sahip olması araştırmacıların GeSe yarıiletkeni ile çalışmalarının başlıca sebeplerindendir. Ayrıca diğer II-VI grubu bileşenlerinin aksine erime noktasının üzerinde sıvı GeSe yarıiletken kalmaktadır. Bu Ge ve Se'nin taşıdığı benzerlikler nedeniyle de toplam yapı faktörünün ölçülmesi için yapılan nötron veya X-ışını kırınımı deneyleri ile Ge ve Se un yerel koordinasyonunu olarak belirlemek güç olmaktadır (Petri vd 1999). Raty vd. (2001)'nin sıvı GeSe'nin yapı ve dinamik özellikleri üzerine yaptığı AIMD simülasyonlarıyla açılı dağılımı ve yerel koordinasyondan yola çıkarak alaşımın yarıiletken davranışında Peierls distorsiyonunun etkin olduğunu göstermişlerdir.

Sıvı Te üzerine yapılan ilk çalışmalar metalik sıvı Te'nin yapısının arsenik benzeri üç koordineli yapıda olduğu yönündedir (Cabane ve Friedel 1970). Fakat

sonuçları tekrar analiz eden Enderby ve Barnes (1990) Te'de ikili zincir yapının varlığını göstermişlerdir. Yine de Te atomlarının aynı zincirdeki As atomları ile yerdeğiştirmesiyle elektronik yapı ve zincir konfigürasyonunun nasıl değişeceği de ilginç bir çalışma konusudur. Endo vd (2000,2003) Te varlığı ile yüksek sıcaklıklardaki AsTe alaşımlarında oluşan yarıiletken-metal geçişini Hall katsayısı, EXAFS ve nötron kırınımı ölçümleri ile çalışmışlar ve geçiş sıcaklığının alaşımdaki As konsantrasyonunun artışıyla daha yüksek sıcaklıklara kaydığını göstermişlerdir. Tsuchiya (1999) ise yarıiletken-metal geçişi yakınında sıvı AsTe alaşımının hacminin azaldığını rapor etmiştir. Sıvı As_xTe_{1-x} ($x=10,20,30,40$) 'nin atomik ve elektronik yapısını geniş sıcaklık aralığında (673K-1073K) nötron kırınımı deneyleri ile incelemiş olan Maruyama vd. (2004) sıvı AsTe alaşımlarında yerel yapının sıcaklık artışından etkilendiği ve zincir bağların kısalması ile yarıiletken metal geçişi arasında bağlantı olduğunu öne sürmüşlerdir.

2.2 Pseudopotansiyel Teori

2.2.1. Birinci Prensipten Pseudopotansiyel Teoriye Dayalı Yüksüz Pseudoatom (NPA) Metodu

Bu bölümde sıvı metallerde atomlar-arası etkileşmelerin Yüksüz Pseudo Atom metodu (NPA) ve ikinci mertebeden Pseudo Atom Teorisinden türetilmeleri ile ilgili temel seviyede bilgi sunulmaktadır. Sıvı metallere için pseudopotansiyel geliştirilmek istendiğinde referans sistemi olarak metaldeki atomun doğal çevresine benzeyen ve serbest atomdan farklı olan bir mizansen kabul edilmelidir. Orbital-free *ab initio* simülasyonlarında (OFAIMD) referans sistemi olarak “*jellium-atom*” şeklinde bilinen, düzgün dağılmış elektron gazının pozitif geri planı içinde bulunan küresel boşluğun merkezindeki atomun seçildiği Yüksüz Pseudo Atom (NPA) metodu ile elde edilen pseudopotansiyel kullanılmıştır. Gazın yoğunluğu (*jellium*) çalışılan sistemin bulunduğu termodinamik durumda ortalama valans elektron yoğunluğu olarak alınır. Hesaplama, öncelikle, yerdeğiştirmiş valans elektron yoğunluğu $n_{ps}(r)$ (atom ve boşluk ile oluşan elektron yoğunluğundaki değişim) elde edilmek üzere tam KS-DFT uygulanır. Daha sonra kor dalga fonksiyonlarının valans dalga fonksiyonuna dikliği elimine edilerek $n_{ps}(r)$ pseudize edilir. Bu yöntemle NPA herhangi bir ayarlanabilir parametre içermeksizin giriş verisi olarak sadece atom sayısına ihtiyaç duymaktadır.

İyonlar, etraflarındaki valans elektronları ile yani ekranlanmış iyonik potansiyel ile etkileşirler. Böylece çekirdek, kor elektronları ve ekranlama bulutu pseudo atomu oluşturur. NPA yönteminde metalin $\rho(\vec{r})$ toplam elektron yoğunluğunun iyonların hareketlerinden gelen yerleştirilmiş elektron yoğunlukları $n(r)$ ' nin bir toplamı olarak.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i n(|\vec{r} - \vec{R}_i|) = \sum_i n_c(|\vec{r} - \vec{R}_i|) + \sum_i n_v(|\vec{r} - \vec{R}_i|) \quad (2.1)$$

yazılır. Burada \vec{R}_i iyonik konumları gösterir. $n_c(r)$ kor elektron yoğunluğu ve $n_v(r)$ ise NPA'de hesaplanması temel amaç olan valans elektron yoğunluğudur (ekranlama bulutu). Valans elektron yoğunluğu iki katkıdan oluşur:

$$n_v(r) = n'_v(r) + n''_v(r). \quad (2.2)$$

İlk katkı, iyonun *jellium* da oluşan boşluğa yerleştirilmesi ile ilgili toplam dış potansiyel ile yerdeğiştiren valans elektron yoğunluğudur ve öz-uyumlu yöntem ile KS-DFT hesaplaması yapılarak hesaplanır. İkinci katkı, $v(r)$ ile verilen boşluklardaki yük dağılımını ekranlayan elektron yoğunluğudur. Lineer Tepke Teorisinde $n''_v(r)$ ile $v(r)$ arasında

$$\tilde{n}_v''(q) = -\frac{4\pi}{q^2} \chi(q) \tilde{v}(q) \quad (2.3)$$

bağıntısı vardır. Burada \sim “ Fourier dönüşümünü temsil etmektedir. $\chi(q)$ yoğunluk tepke fonksiyonudur. Bu hesaplamaların temel amacı NPA'nın yerdeğiştiren valans elektron yoğunluğunu verecek olan yerel pseudopotansiyeli oluşturmaktır. Bu aşamada yapılacak olan işlem $n_v(r)$ 'nin pseudozisasyonu ve bu işlem

$$n_{ps}(r) = \begin{cases} A - Br^2 & r < R_M \\ n_v(r) & r > R_M \end{cases} \quad (2.4)$$

şeklindeki pseudize yer değiştirmiş elektron yoğunluğu tanımlaması ile yapılır. A , B ve R_M $n_{ps}(r)$ 'nin heryerde sürekli, türevlenebilir ve R_M noktasına kadar integrasyonu ile $n(r)$ 'nin yükünü vermesini sağlayacak şekilde seçilir (Mannien vd. 1981). $n_{ps}(r)$ pseudo yoğunluğunun kor diklik şartından dolayı oluşan osilasyonlarının yok edilmesi ile yerel pseudopotansiyel

$$\tilde{n}_{ps}(q) = \chi(q) \tilde{v}_{ps}(q) \quad (2.5)$$

denkleminde elde edilir. $\tilde{v}_{ps}(q)$ elde edildikten sonra ikinci derece pseudopotansiyel teori ile birleştirilerek iyonlar arası çiftler etkileşme potansiyeli

$$\phi(r) = \frac{Z_v^2}{r} + \phi_{ps}(r) \quad (2.6)$$

ile hesaplanabilir. Burada Z_v iyonik değerlik ve içinde pseudopotansiyeli barındıran $\phi_{ps}(r)$ ' nin Fourier dönüşümü,

$$\tilde{\phi}_{ps}(q) = \chi(q) |\tilde{v}_{ps}(q)|^2 \quad (2.7)$$

ile verilir. Son ifadede $\chi(q)$ elektron gazının tepke fonksiyonudur.

NPA ve yerel pseudopotansiyelin üretilmesi, çiftler potansiyelleri ile yapılan hesaplamalar hakkında daha ayrıntılı bilgi için Gonzalez, Gonzalez vd (1993), Gonzalez Mayer vd. (1993), Gonzalez vd (2002) ve Kes (2004) kaynaklarının kontrol edilmesi tavsiye olunur.

2.2.2. İkinci Mertebeden Pseudopotansiyel Teorisi Yaklaşımı

Denklem 2.6, pseudopotansiyellerin kullanımına dayalı olarak bir iyon ile ikinci bir iyon ve onu ekranlayan elektron bulutu arasındaki etkileşmeyi, $\phi(r)$, tanımlamak için kullanılır. İkinci mertebeden pseudopotansiyel teoride, denk.(2.6)'nın sağ tarafındaki ikinci terim

$$\phi_{ps}(r) = -\frac{Z^2}{\pi} \int_0^\infty v_{ps}^2(q) \left(1 - \frac{1}{\epsilon(q)}\right) \frac{\text{Sin}qr}{qr} dq \quad (2.8)$$

olarak ifade edilir. Burada $v_{ps}(q)$, $\Omega = (4\pi/3)r_s^3 z$ atomik hacim ve r_s (elektron başına düşen hacmi belirten etkin çap) elektron yoğunluk parametresi olmak üzere

$$w(q) = -\frac{4\pi Z}{\Omega q^2} v_{ps}(q) \quad (2.9)$$

elektron – iyon etkileşmesini veren potansiyeldir.

Fiolhais Elektron – İyon Model Potansiyeli

Elektron iyon model potansiyelleri iyonik potansiyel hesabında kolaylık sağladığı için kullanışlıdır. Genel olarak, model potansiyeli kor yarıçapları içinde basit bir analitik form ve dışında ise Coulomb potansiyeli alınarak oluşturulur.

Fiolhais vd. (1995) basit metaller için giriş değerleri olarak katı halin termodinamik özelliklerine fit edilen, analitik yapıdaki yerel pseudopotansiyelini öne sürmüştür. Bu modelin temel özelliği pseudopotansiyelin yapısından gelen ve “Evanescent kor” denilen eksponansiyel bir etken ile gösterilen zayıf kor itmesidir. Model potansiyelin ters uzaydaki formu;

$$w(q) = 4\pi ZR^2 \left[-\frac{1}{(qR)^2} + \frac{1}{(qR)^2 + \alpha^2} + \frac{2\alpha\beta}{[(qR)^2 + \alpha^2]^2} + \frac{2A}{[(qR)^2 + 1]^2} \right] \quad (2.10)$$

şeklindedir. Burada R kor yarıçapıdır. A ve β parametreleri α cinsinden;

$$A = \frac{\alpha^2}{2} - \alpha\beta \quad ; \quad \beta = \frac{\alpha^3 - 2\alpha}{4(\alpha^2 - 1)} \quad (2.11)$$

olarak yazılabilir. Bu hali ile model potansiyel ayarlanabilir parametreler içermez. Çalışmada, Fiolhais’ elektron-iyon potansiyelinden çiftler potansiyellerinin hesaplanmasında üç farklı parametre seti kullanılmıştır. Bu setlerden ilki, verilen metal için bağlanma enerjisinin deneysel elektron yoğunluk parametresi r_s ‘ye göre minimum olması ve gözlenen hacimdeki değerlik elektron yoğunluğunun hesabında gerçek elektron sayısının kullanımı ile elde edilir. Bu set *individual* (I) olarak bilinmektedir. İkinci set yine toplam enerjinin gözlenen denge Wigner-Seitz yarıçapı r_s değerinde minimum olması ve elektron sayısının uniform elektron gazı değerine eşit

alınması ile oluşturulur. Bu set *universal-1* (U1) olarak anılır. Dalgıç vd (2002)'de verilen son set ise (U1) setindeki elektron sayısı kullanılmaksızın Z ve r_s 'nin her metal için istenen sıcaklıklardaki sıvı değerleri alınarak oluşturulur ve *universal-2*(U2) olarak bilinir. Parametre setlerinin oluşturulması ile ayrıntılı bilgi Fiolhais vd. (1995), Noguera vd. (1999) , Dalgıç vd. (2002) ve Dalgıç vd. (2003) kaynaklarından edinilebilir.

2.3.Gömülü Atom Metodu (EAM)

Yoğunluk fonksiyonel teoriye dayalı Gömülü Atom Metodunda (EAM) bir atomun enerjisi elektrostatik itici (merkezi etkileşmeler) potansiyel enerjilerin toplamı ile atomun bulunduğu koordinattaki elektronik yük yoğunluğundan kaynaklanan gömme enerjisi terimlerinin toplamıdır. Buna göre N atomdan oluşan bir sistemin toplam enerjisi (Daw ve Baskes 1984),

$$E_T = \sum_{i=1}^N E_i \quad (2.12a)$$

$$E_i = \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \phi(r_{ij}) + F_i(\rho_i) \right] \quad (2.12b)$$

formunda verilir. Burada r_{ij} i ve j atomları arasındaki mesafe, $\phi(r_{ij})$ çiftler etkileşme potansiyel fonksiyonu, $F_i(\rho_i)$ ise i atomunun ρ_i elektronik yük yoğunluğunun bulunduğu bir örgü noktasına yerleştirmesi için gereken enerjidir. Bu enerji gömme enerjisi olarak ifade edilir. ρ_i ifadesi ise, i atomunu çevreleyen komşu atomların atomik yük yoğunluklarının toplamı şeklinde hesaplanır;

$$\rho_i = \sum_{i \neq j}^N f(r_{ij}). \quad (2.13)$$

Burada $f(r_{ij})$ atomik yük yoğunluk fonksiyonudur. N atomdan oluşan bir sistemde bir tane atomun enerjisini EAM modeline göre hesaplayabilmek için $\phi(r_{ij})$, $F_i(\rho_i)$ ve $f(r_{ij})$ üç temel fonksiyonun tanımlanması gerekir. Literatürde bu fonksiyonların pek çok değişik formda tanımlanmış ifadeleri mevcuttur.

Hcp metallerde atomlararası deneysel çiftler potansiyel etkileşmelerini kullanan bilgisayar simülasyonu uygulamaları, uygun atomlararası potansiyelin elde edilmesindeki zorluklar sebebiyle, kübik metallere oranla daha zordur. İlk olarak Daw ve Baskes (1984) tarafından öne sürülen gömülü atom potansiyelleri ve Finnis-Sinclair tarafından öne sürülen çok-cisim potansiyelleri kristalin özelliklerine daha gerçekçi

yaklaşımlar yapmalarına rağmen hcp metaller için bu tip potansiyelleri kullanan pek az çalışma mevcuttur (Johnson 1988, Igarashi 1991, Baskes ve Johnson 1994) Daw ve Baskes 'in öne sürdüğü gömülü atom metodunda (EAM) iki önemli kabul vardır: atomik elektron yoğunluğunun hesaplanan küresel dağılmış serbest atom yoğunlukları ile gösterilmesi ve temel elektron yoğunluğunun küresel ortalama atomik yoğunlukların lineer toplamı şeklinde alınması. Bu iki kabul fazla basittir ve gerçeği yansıtmaz. Baskes (1987) EAM' ı, elektron yoğunluğu ifadesini, bağ yönünü dahil etmek üzere geliştirmiş ve modelini silikona uygulamıştır. Pasianot vd. (1991) ise EAM'ın toplam enerji formuna bağ açılarına bağlı çok cisim katkısını gösteren yeni bir terim eklemiştir. Zhang vd. (1993), Johnson 'un MEAM'ını küresel ortalama atomik yoğunlukların lineer toplamı şeklinde alınan elektron yoğunluğunun analitik olarak tanımlamışlardır. Hu vd. (2000,2001,2003) ise , EAM 'dan hesaplanan ile atom sisteminin gerçek toplam enerjisi arasındaki farkı ifade etmek için EAM 'ın toplam enerji ifadesine düzeltme terimi eklerken modifiye etmişlerdir. Modifiye analitik EAM (MAEAM) Daw – Baskes (Daw ve Baskes 1984) tarafından öne sürülen Gömülü Atom Metoduna dayalı fakat toplam enerji ifadesinde bir düzeltme terimi içeren bir modeldir (Fang vd 2003, Tezgor vd. 2005, Dalgıç ve Şengül 2007, Dalgic ve Dömekeli 2007). Bu çalışma kapsamında MD simülasyonlarında kullanılmak üzere atomik etkileşmeleri tanımlayacak en uygun AEAM metodunun belirlenmesi amacıyla birkaç form seçilmiş ve bazı saf sıvı elemente uyarlanmıştır. Seçilen tüm formların toplam enerji ifadeleri birbirleri ile oldukça benzerdir.

2.3.1. Zhang-Yifang Analitik Gömülü Atom Metodu (ZY-AEAM)

Zhang ve Yifang (1993), Oh ve Johnson (1988) tarafından üç hcp metal Mg, Ti ve Zr için öne sürülen modelini 11 hcp geçiş metaline (Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Tc, Re, Ru, Os, Co) uyarlamışlardır. Bu modelde tek atomlu kristalin toplam iç enerjisi 2.12a ve b denklemleri ile verilir. Yoğunluk fonksiyonu ise atom sayısına bağlı olarak,

$$\rho_i = \sum_{i \neq j}^N N_i f(r_{ij}) \quad (2.14)$$

şeklinde verilir. Burada N_i i . kabuktaki atom sayısı ve $f(r_{ij})$ verilen atomdan r_{ij} mesafede bulunan bir başka atomdan doğan atomik elektron yoğunluğudur.

Oh ve Johnson (1988) 'a göre, elektron yoğunluk fonksiyonu $f(r)$, atomu ρ elektron yoğunluğu içine gömme enerjisi $F(\rho)$, ve iki-cisim etkileşmesi $\phi(r)$

$$f(r) = f_e \exp[-\beta(r/r_e - 1)] \quad (2.15)$$

$$F(\rho) = -E_c \left\{ 1 - \frac{\alpha}{\beta} \ln(\rho/\rho_e) \right\} \left[\left(1 - \frac{1}{\beta} \ln(\rho/\rho_e) \right)^{-m} - m \left(1 - \frac{1}{\beta} \ln(\rho/\rho_e) \right)^{-1} + m \right] \left\{ \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\alpha/\beta} \right. \\ \left. - 6\phi_e \left[\left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\gamma/\beta} - \frac{\gamma}{\beta} \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right) \right] \right\} \quad (2.16)$$

$$\phi(r) = \phi_e \left\{ \exp[-\gamma(r/r_e - 1)] - \frac{\gamma}{\beta} \exp[-\beta(r/r_e - 1)] \right\} \quad (2.17)$$

olarak verilir. Burada $\alpha = (9\Omega B/E_c)^{1/2}$ dir. Ω atomik hacim, B ve E_c saf metaller için sırasıyla hacim modülü ve kohesif enerjidir. G kayma modülünü ve E_f boşluk oluşum enerjisini göstermek üzere, model parametreleri f_e , ϕ_e ve γ

$$f_e = ((E_c - E_f)/\Omega)^{1/3} \quad (2.18)$$

$$\phi_e = 5\Omega G/(2\gamma(\gamma - \beta)) \quad (2.19)$$

$$\gamma = 15\Omega G/(\beta E_f) \quad (2.20)$$

bağıntılarıyla hesaplanabilir. β ayar parametresidir ve ρ_e elektron yoğunluk çarpanına:

$$\rho_e = 12f_e \quad (2.21)$$

şeklinde bağlıdır. m ise $\phi(r)$ için verilen mevcut üstel form ile $F(\rho)$ nun fiziksel uyumunu sağlayabilmek üzere, Rose durum denkleminin geliştirilmesinden doğan parametredir. m sıfırdan büyük olmalıdır ve $F(\rho)$ ya uygulanan; tüm $\rho < 10\rho_e$ değerleri için $F''(\rho) > 0$ şartı ile seçilir.

2.3.2. Hu-Xu Analitik Modifiye Gömülü Atom Metodu (HX-AMEAM)

Hu ve ark (2000) kullandığı HX-AMEAM 'ın farkı, EAM 'dan hesaplanan ile atom sisteminin gerçek toplam enerjisi arasındaki farkı ifade etmek için EAM 'ın toplam enerji ifadesine $M(P)$ düzeltme terimi eklemiştir. Bu terim elektron yoğunluğunun ikinci mertebeden toplamı şeklindedir. Bu haliyle model on adet parametre içermektedir ($n, F_0, \alpha, \beta, k_0, k_1, k_2, k_3, k_4, k_5$).

Hcp metaller için HX-AMEAM temel denklemleri:

$$E_i = F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi(r_{ij}) + M(P_i) \quad (2.22)$$

$$\rho = \sum_j f(r_{ij}) \quad (2.23)$$

$$P = \sum_m f^2(r_m) \frac{r_{mx}^2 + r_{my}^2 + \beta r_{mz}^2}{r_m^2} \quad (2.24)$$

şeklindedir. Burada $\phi(r)$ iki-cisim potansiyeli, $F(\rho)$ gömme enerjisi, $f(r)$ atomik elektron yoğunluk dağılım fonksiyonu, ρ elektron yoğunluğu, β anizotropi parametresi, r_m en yakın komşu uzaklığı ve r_{mx}, r_{my} ve r_{mz} ise r_m 'in koordinat bileşenlerini göstermektedir.

$F(\rho)$ ve $f(r)$ fonksiyonları Johnson ve Oh (1989) 'un verdiği formda alınmıştır:

$$F(\rho) = -F_0 \left[1 - n \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right) \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n \quad (2.25)$$

$$f(r) = f_e \left(\frac{r_1}{r} \right)^6 \quad (2.26)$$

Burada e alt indisi denge anlamındadır ve r_1 dengedeki en yakın komşu uzaklığıdır. $F_0 = E_c - E_{1f}$, $f_e = \sqrt{E_c} / \Omega$, Ω atomik hacim ve n değeri potansiyel eğrisinin formundan belirlenen ayar parametresidir .

$\phi(r)$ ve $M(P)$ fonksiyonları analitik olarak

$$\phi(r) = k_o + k_1 \left(\frac{r}{r_1} \right)^2 + k_2 \left(\frac{r}{r_1} \right)^3 + k_3 \left(\frac{r}{r_1} \right)^4 + k_4 \left(\frac{r}{r_1} \right)^{-6} + k_5 \left(\frac{r}{r_1} \right)^{-12} \quad (2.27)$$

$$M(P) = \alpha \left(\frac{P}{P_e} - 1 \right)^2 \exp \left[- \left(\frac{P}{P_e} - 1 \right)^2 \right] \quad (2.28)$$

şeklinde verilir. Burada k_i ($i=0,1\dots5$) ve α model parametreleri P_e ise denge durumundaki enerji düzeltme terimidir.

Hu ve ark. (2000) model parametrelerini örgü sabitleri a ve c , kohesif enerji E_c , tek boşluk oluşum enerjisi E_{1f} ve beş elastik sabiti (C_{11} , C_{12} , C_{44} , C_{13} ve C_{33}) fit ederek elde etmişler ve tüm atomik etkileşmeleri yedinci komşu uzaklığına kadar almışlardır.

2.3.3. Hu-Zhang Analitik Modifiye Gömülü Atom Metodu (HZ-AMEAM)

hcp metaller için önerilen bir başka model olan Hu-Zhang modelinde (Hu vd. 2001) HZ-AMEAM 'ın temel toplam enerji, E_i , gömme enerjisi $F(\rho)$, yoğunluk fonksiyonu, ρ_i ve elektron yük dağılım fonksiyonu $f(r)$ ifadeleri Hu-Xu modelinde (Hu vd. 2000) verilenler ile aynıdır sadece çiftler etkileşmeleri ve enerjiye yapılan katkı terimi

$$\phi(r) = \sum_{i=-1}^6 k_i \left(\frac{r}{r_1} \right)^i \quad (2.29)$$

$$M(P) = \alpha \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\ln \left| \frac{P}{P_e} \right| \right)^2 \right] \right\} \quad (2.30)$$

ifadeleriyle tanımlanır. Bu denklemlerde k_i fit parametresi ($i = -1, 0, 1, 2, 3 \dots 6$) ve r_1 denge durumundaki en yakın komşu mesafesi ve α fit parametresidir. P enerji düzeltme terimi argümanı,

$$P = \sum f^2(r_{ij}) \quad (2.31)$$

ifadesiyle verilir. HZ-AMEAM model fonksiyonları tez kapsamında klasik moleküler dinamik simülasyonlarında atomik etkileşmeleri ifade etmek amacıyla kullanılmıştır.

2.3.4. Hu-Deng Modifiye Analitik Gömülü Atom Metodu (HD-MAEAM)

Hu ve ark (2003) tarafından önerilen son HD-MAEAM'da atomik sistemin toplam enerjisinin elektron yoğunluğunun lineer toplamı şeklinde olması yaklaşımını düzeltmek amacıyla ikinci ve üçüncü dereceden toplamları eklemeyi öngörmüştür. Buna göre bir atomun toplam enerjisi:

$$E_i = F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_i \phi(r_{ij}) + M(P_i) + N(Q_i) \quad (2.32)$$

olarak verilir. Son denklemden gömme enerjisi $F(\rho)$, yoğunluk fonksiyonu, ρ_i önceki model ile aynı alınırken enerji düzeltme terimleri

$$M(P_i) = \alpha \left\{ 1 - \exp \left[-10000 \left(\ln \left(\frac{P_i}{P_e} \right) \right)^2 \right] \right\} \quad (2.33)$$

$$N(Q_i) = \beta \left\{ 1 - \exp \left[-10000 \left(\ln \left(\frac{Q_i}{Q_e} \right) \right)^2 \right] \right\} \quad (2.34)$$

şeklindedir. P_e ve Q_e , P_i ve Q_i 'nin dengedeki değerleri ve α ve β ise düzeltme parametreleridir. Düzeltme terimlerinin argümanları

$$P_i = \sum_j f^2(r_{ij}) \quad (2.35)$$

$$Q_i = \sum_j f^3(r_{ij}) \quad (2.36)$$

ile verilirken çiftler potansiyeli ise denk 2.29'daki gibi HZ-AMEAM modeli ile aynı alınır.

Etkin Çiftler Potansiyeli Yaklaşımı

Etkin çiftler potansiyel tanımının teorik temeli olmamasına rağmen hala atomların mümkün dağılımları hakkında nicel bilgi üretebilmek, sıvı metallerin istatistik mekaniğini açıklayabilmek için enerjiye bağlı yaklaşımı ile türetilen etkin çiftler potansiyeli oldukça kullanışlıdır. Çünkü bu yaklaşım sistemin yoğunluğuna bağlı olan çiftler potansiyellerini enerjiye bağlı şekilde ifade edebilmektedir. Literatürde AEAM etkin çiftler potansiyel tanımı katı alaşımlar için kullanılmamıştır. AMEAM potansiyellerinde de enerji ifadesine eklenen M(P) ve N(Q) düzeltme terimlerinin varlığı sebebiyle şimdiye kadar katı alaşımlar için etkin çiftler potansiyeli yaklaşımına gerek duyulmamıştır. Oysaki sıvılar için etkin potansiyel yaklaşımının daha iyi sonuç verdiği Pseudopotansiyel Teoriye dayalı çalışmalar ile test edilmiştir. Bu nedenle, EAM'ın sıvı ve sıvı metal alaşımlarına uygulamalarında etkin çiftler potansiyelinin kullanımı ve EAM 'a dayalı analitik yöntem Dalgıç vd. (2005) tarafından geliştirilmiş olup bu tezde de ele alınan farklı EAM modelleri için uygulanmıştır.

Finnis ve Sinclair (1984)' in öne sürmüştüğü EAM etkin çiftler potansiyeli, F gömme enerji fonksiyonunun ikinci veya daha yüksek mertebeli türevleri ihmal edilerek

$$\phi_{eff}(r) = \phi(r) - 2F'(\rho) f(r) \quad (2.37)$$

şeklinde verilir. $F'(\rho)$ gömme enerji fonksiyonunun birinci türevini göstermektedir. Bu çalışmada, Finnis - Sinclair yaklaşımından yola çıkılarak ve ikinci ile daha yüksek mertebeden türevler ihmal edilerek yapısal fonksiyonları üretebilmek amacıyla Dalgıç vd. (2005)'nin AMEAM modeli için önerdiği, etkin potansiyel yaklaşımı farklı EAM modellerine aşağıdaki şekilde aşağıdaki uyarlanmıştır.

i) Zhang-Yifang Modeli (ZY-AEAM) Modeli İçin Etkin Çiftler Potansiyeli:

ZY-AEAM'da toplam enerjiye düzeltme terimi ilavesi olmadığından etkin çiftler potansiyeli Finnis-Sinclair 'in önerdiği formdadır:

$$\phi_{eff}(r) = \phi(r) - 2F'(\rho) f(r) \quad (2.38a)$$

ii) Hu-Xu (HX-AMEAM) ve Hu-Zhang (HZ-AMEAM) Modelleri İçin Etkin Çiftler Potansiyeli:

Bu iki model için önerilen etkin çiftler potansiyeli

$$\phi_{eff}(r) = \phi(r) - 2F'(\rho)M(P) f(r) \quad (2.38b)$$

şeklindedir. Burada M(P) enerji düzeltme terimini göstermektedir.

iii) Hu-Deng (HD-MAEAM) Modeli İçin Etkin Çiftler Potansiyeli:

Hu-Deng modeli için önerilen etkin çiftler potansiyeli

$$\phi_{eff}(r) = \phi(r) - 2F'(\rho)(M(P) + N(Q)) f(r) \quad (2.38c)$$

şeklindedir.

Bu yaklaşıma göre ikili sistemler için etkin çiftler potansiyeli (Tezgor ve v.d. 2005, Dalgıç ve Domekeli 2007, Dalgıç ve Sengul 2007);

$$\phi_{etk}^{AB}(r) = \phi^{AB}(r) - 2F'_{AB}(\rho) f^{AB}(r) M_{AB}(P_{AB}) \quad (2.39)$$

formunda verilir. Burada $F'_{AB}(\rho)$ gömme enerjisinin atomik yoğunluğa göre birinci türevidir. İkili bir sistem için gömme enerjisi, c_A alaşımındaki A tür metalin konsantrasyonu olmak üzere;

$$F_{AB}(\rho) = -F_0^{AB} \left[1 - n_{AB} \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right) \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^{n_{AB}} \quad (2.40)$$

formu ile hesaplanır. Burada F_0^{AB} ve n_{AB} iki bileşenli sistem için fit parametreleri olup,

$$F_0^{AB} = c_A F_0^{AA} + (1 - c_A) F_0^{BB} \quad (2.41)$$

$$n_{AB} = c_A n_{AA} + (1 - c_A) n_{BB} \quad (2.42)$$

olarak hesaplanmıştır. $\phi^{AB}(r)$ ikili sistem için çiftler potansiyeli olup Johnson'un önermiş olduğu formda hesaplanmıştır (Johnson 1988, Johnson ve Oh 1989)

$$\phi^{AB}(r) = \frac{1}{2} \left[\frac{f^{BB}(r)}{f^{AA}(r)} \phi^{AA}(r) + \frac{f^{AA}(r)}{f^{BB}(r)} \phi^{BB}(r) \right]. \quad (2.43)$$

Burada A ve B ikili bir alaşımdaki atom türlerini göstermektedir. $\phi^{AA}(r)$ ve $\phi^{BB}(r)$ aynı tür atomlar arasındaki çiftler etkileşme potansiyeli olup hesaplama yöntemi tek bileşenli sistemlerdekinin aynısıdır. $f^{AA}(r)$ ve $f^{BB}(r)$ aynı tür atomlara ait atomik yük yoğunluk fonksiyonlarıdır. $f^{AB}(r)$ iki bileşenli sistem için atomik yük yoğunluk fonksiyonudur ve;

$$f^{AB}(r) = f_{eAB} \left(\frac{r_{1AB}}{r} \right)^6 \quad (2.44)$$

olarak hesaplanır. İkili sistem için enerji düzeltme terimi $M_{AB}(P_{AB})$;

$$M_{AB}(P_{AB}) = \alpha_{AB} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\ln \left| \frac{P_{AB}}{P_{eAB}} \right| \right)^2 \right] \right\} \quad (2.45)$$

formunda verilir. P_{AB} enerji düzeltme fonksiyonu

$$P_{AB} = \sum f_{AB}^2(r_{ij}) \quad (2.46)$$

şeklinde yazılır.

Yukarıda ikili sistemler için tanımlanmış olan model fonksiyonlarının parametreleri, f_{eAB} , r_{1AB} , P_{eAB} , α_{AB} , saf metale ait parametrelerin lineer birleşimi şeklinde türetilmesi ile

$$\Delta_{AB} = c_A \Delta_{AA} + (1 - c_A) \Delta_{BB} \quad (2.47)$$

olarak belirlenir. Bu ifadede Δ ilgili parametreyi temsil etmektedir.

EAM Model Parametrelerini Fit Etme Prosedürü

Bir element veya bir alaşım için, 0K sıcaklıktaki hal denklemi bilinirse o sistemin enerjiye bağlı özelliklerini açıklayabilmek mümkün olur. Bu sebepten dolayıdır ki son yıllarda pek çok hal denklemi geliştirilmiştir. EAM modeline dayalı potansiyellerin parametrelerini belirlemede en çok kullanılan hal denklemi örgü parametresinin fonksiyonu olarak yazılan Rose Hal Denklemdir (Rose vd. 1984). Bu denklemin yoğunluğa bağlı potansiyeller için doğru çalıştığı literatürde pek çok çalışmada gösterilmiştir.

Bu çalışmada sıvı sistemler için Dalgıç vd (2005)'de önerilen Rose hal denkleminin (Rose vd. 1984) dayalı bir parametrisasyon yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemle göre izlenen prosedür şöyledir:

1) İlk şart, $\phi(r)$ çiftler potansiyel ve $f(r)$ atomik yoğunluk fonksiyonlarının kendilerinin ve birinci türevlerinin r_c kesim mesafesinde sıfır olma koşuludur.

$$\phi(r_c) = 0 \quad , \quad f(r_c) = 0 \quad (2.48)$$

$$f'(r_c) = 0 \quad , \quad \phi'(r_c) = 0 \quad (2.49)$$

2) Bir sonraki adım, sistemin

$$E_{1f} = -\frac{1}{2} \sum \phi(r_c) \quad (2.50)$$

ile yazılan boşluk oluşturma enerjisine bağlı şartın sağlanması,

3) Sonraki adım ise toplam enerji şartının sağlanmasıdır. Bu şarta göre,

$$E_{EOS}(a^*) = \frac{1}{2} \sum \phi(r_c) + F(\rho_e) + M(P_e) \quad (2.51)$$

yazılır. Burada c ve e indisleri sırasıyla kesim mesafesini ve sistemin dengede olduğunu göstermektedir. $E_{EOS}(a^*)$ istenilen termodinamik durumda sistemin bağlanma enerjisidir. Rose' nin hal denkleminde göre sistemin bağlanma enerjisi,

$$E_{EOS}(a^*) = E_c(1 + a^*)e^{-a^*} \quad (2.52)$$

bağıntısından hesaplanır. Burada E_c 0 K sıcaklığında sistemin bağlanma enerjisidir. a^* indirgenmiş örgü parametresi olup aşağıdaki formdan hesaplanır

$$a^* = \frac{\left(\frac{a}{a_0} - 1\right)}{\left(\frac{E_c}{9B\Omega}\right)^{1/2}}. \quad (2.53)$$

Yukarıdaki denklemde a istenilen termodinamik durumdaki örgü parametresi, a_0 ise 0K sıcaklıktaki örgü parametresidir. 0 K sıcaklıkta $E_{EOS}(a^*)$ sistemin bağlanma enerjisine ($E_{EOS}(a^*)=E_c$) eşit olmalıdır. Buna göre denk. 2.52 'de a^* terimi sıfır olur ve 2.53 denkleminde göre 0K sıcaklıkta $a=a_0$ olması gerektiği görülür. Böylece $E_{EOS}(a^*)$ ifadesine bir katkı gelmez. Ω ve B istenilen termodinamik durumda sırasıyla atom hacmi ve hacim modülüdür.

4) Son bir şart olarak da sıvılar için ele aldığımız sistemin konfigürasyonel serbestlik enerjisini minimize eden

$$\frac{\partial f^{VMHNC}(\beta, \rho, \eta)}{\partial \eta} = 0, \quad k = 0, 1, 2, \dots, m \quad (2.54)$$

denkleminde ile verilen minimizasyon şartıdır. Mevcut şartların kullanılması ile, sıvı sistemin yapısını en iyi şekilde açıklayabilen potansiyel parametre seti oluşturulabilir. Sonuç olarak, çalışılmak istenilen sisteme ait potansiyel parametreleri sistemin katıhal ve sıvıhal özelliklerinden a örgü parametresine, E_c bağlanma enerjisine ve B hacim modülüne fit edilerek bulunmuş olur.

2.4. Sıvı Metallerin Statik Özellikleri

Tüm sıvılar için en önemli statik yapısal nicelikler çiftler dağılım fonksiyonu ve statik yapı faktörüdür. Statik yapı faktörünün hesaplanabilmesi için teorik ve simülasyona dayalı çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu çalışmada sıvıların integral denklem teorilerinden *Varyasyonel Hypernetted Chain* (VMHNC) yaklaşımı sıvının yapısal büyüklüklerini hesaplamada kullanılmıştır. Bu yaklaşımda, atomlararası etkin çiftler potansiyelleri giriş bilgisi olarak kullanılarak sıvı metaller ve alaşımları için yapısal fonksiyonları verebilirler. Sıvıların integral denklem teorilerin çoğunun başlangıç noktası homojen ve izotropik sistemler için,

$$h_{ij}(r) = c_{ij}(r) + \sum_{l=1}^2 \rho_l h_{il}(r) * c_{ij}(r) \quad (2.55)$$

olarak yazılabilen Ornstein – Zernike denklemidir. Denklem $c_{ij}(r)$ direk korelasyon fonksiyonunu toplam korelasyon fonksiyonu $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$ cinsinden tanımlar. Burada $g_{ij}(r)$ çiftler dağılım fonksiyonu ve ρ_l atomik sayı yoğunluğudur. Bu denklem $\phi_{ij}(r)$ etkin çiftler potansiyelini içeren tam kapalılık bağıntısıyla desteklenir,

$$c_{ij}(r) = h_{ij}(r) - \ln \{ g_{ij}(r) \exp[\beta \phi_{ij}(r) + B_{ij}(r)] \} \quad (2.56)$$

burada $\beta = (k_B T)^{-1}$ ve $B_{ij}(r)$ köprü fonksiyonudur. Bu çalışmada katı küre için Percus-Yevick (PY) denkleminin çözümü; yani $B(r) = B_{PY}(r, \eta)$ kullanılarak $B(r)$ ' ye yaklaşım yapılmıştır. $\eta = \eta(\beta, \rho)$ paketleme kesri T sıcaklığında VMHNC konfigürasyonel serbest enerji minimize edilerek

$$\frac{\partial f^{VMHNC}(\beta, \rho, x_l, \eta_\alpha)}{\partial \eta_k} = 0 \quad (2.57)$$

belirlenir. Burada, f^{VMHNC} konfigürasyonel Helmholtz serbestlik enerjisidir.

Ayrıca bu çalışmada toplam statik yapı faktörleri ve çiftler dağılım fonksiyonları $S_{ij}(q)$ kısmi yapı faktörleri ve $g_{ij}(r)$ kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının lineer kombinasyonları olarak elde edilmiştir:

$$S(q) = \sum_{i,j} b_i b_j S_{ij}(q) / \langle b \rangle^2 \quad (2.58)$$

$$g(r) = \sum_{i,j} b_i b_j g_{ij}(r) / \langle b \rangle^2 \quad (2.59)$$

$$\langle b \rangle^2 = \left(\sum_i b_i \right)^2. \quad (2.60)$$

Burada b_i ve b_j nötron saçılma genliğidir. Sıvı yapı teorileri hakkında ayrıntılı bilgi için Rosenfeld 1986, Gonzales vd. 1992, Gonzales vd. 1993, Dalgıç vd. 2001 kaynakları önerilir.

2.5 Sıvı Metallerin Dinamik Teorileri

Basit bir akışkana bir dış pertürbasyon uygulandığında, parçacıkların dağılımı sistemdeki difüzyon, sıvı akışı, ve termal iletkenlik gibi gevşeme işlemleri tarafından yavaşlatılır. Diğer taraftan, sonlu sıcaklıkta dengedeki sistemlerde her zaman kendiliğinden oluşan mikroskobik dalgalanmalar ortaya çıkar. Termal dalgalanmalar, dalga boylarının ve frekansların dağılımı ile oluşur ve termal dalgalanmalara ait çalışma farklı dalga boyları ve frekanslardaki akışkan yapısı hakkında bilgi sağlar. Uzun dalga boylu ve düşük frekanslı dalgalanmalar için sistem hidrodinamik denklemleriyle tanımlanan bir sürekli davranış gösterir. Moleküller arası mesafeler ile karşılaştırılabilir dalga boyları için sistem birbirleriyle etkileşen parçacıklar topluluğu olarak düşünülmelidir ve böylece kinetik rejimin alanına girilir. Son olarak, moleküller arası mesafeler çok daha küçük dalga boyları için sistem, hemen hemen serbest olarak hareket eden bir parçacık gurubu olarak ortaya çıkar ve bununla da serbest parçacık rejiminin alanına girilmiş olur. Özet olarak, akışkandaki parçacıkların ortalama çarpışma süresi τ ile ve ortalama serbest yolu ℓ ile ifade edildiğinde, (q, w) alanında üç bölgeye ayrılabilir:

- (i) $q\ell \ll 1$ ve $w\tau \ll 1$ bölgesi : Hidrodinamik bölge
- (ii) $q\ell \approx 1$ ve $w\tau \approx 1$ bölgesi : Kinetik bölge
- (iii) $q\ell \gg 1$ ve $w\tau \gg 1$ bölgesi : Serbest parçacık bölgesi.

Zaman korelasyon fonksiyonları dengedeki akışkanda kendiliğinden meydana gelen termal değişimleri tanımlayan fonksiyonlardır. Bu fonksiyonlar akışkanların dinamiğinin çalışılmasındaki temel büyüklüklerdir. En önemlisi de, bu fonksiyonların bilgisayar simülasyonları ile elde edilmesi yada deneyle ölçülebilmesidir. Zaman korelasyon fonksiyonları iki dinamik değişkenin çarpımının termodinamik ortalaması olarak tanımlanır. Buradaki her bir dinamik değişken akışkan tabiatının onun dengedeki değerinden anlık değişimini ifade eder. Her iki değişken aynı tek değişkene indirildiğinde ise zaman oto-korelasyon fonksiyonundan bahsedilir.

Zaman korelasyon fonksiyonlarının temelinde önemli bir dinamik değişken olan tek parçacıkların sayı yoğunluğu vardır. Buna karşılık gelen zaman oto-korelasyon fonksiyonu ise

$$\rho_{s,j}(\vec{r},t) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_j(t)) \quad (2.61)$$

olarak tanımlanan tek parçacık yoğunluk korelasyon fonksiyonu bulunmaktadır. Bu fonksiyon akışkan termodinamik, yapısal ve taşınma özellikleri hakkında bilgi veren dinamik ile ilgili temel bilgiyi içermesi sebebiyle oldukça önemli bir büyüklüktür ve deneysel olarak ölçülebilmektedir. Burada $\vec{r}_j(t)$, t anında j parçacığının konumudur. Verilen türe ait parçacığın (kolektif) sayı yoğunluğu o türe ait parçacıkların sayı yoğunluklarının toplamıdır. Böylece tek bileşenli sistem için sayı yoğunluğu

$$\rho(\vec{r},t) = \sum_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j(t)) \quad (2.62)$$

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

$$\rho(\vec{r},t) = \rho(\vec{r},t) - \langle \rho(\vec{r},t) \rangle = \rho(\vec{r},t) - \rho \quad (2.63)$$

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

$$\rho(\vec{q},t) = \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)} - (2\pi)^3 \rho \delta(\vec{q}) \quad (2.64)$$

şeklinde yazılabilir. Parçacıkların akı yoğunluğu da önemli dinamik değişkenlerdendir ve

$$\vec{j}(\vec{r},t) = \sum_j \vec{v}_j(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_j(t)) \quad (2.65)$$

olarak tanımlanır. Bu ifadede $\vec{v}_j(t)$, j . parçacığın t anındaki hızını göstermektedir. Gerçekte parçacığın kendisinin de hızı önemli bir dinamik değişkendir. Bahsedilen dinamik değişkenlerin dışında enerji akı yoğunluğu, stres tensörü gibi değişkenler de bulunmaktadır.

Dinamik değişkenler arasındaki zaman korelasyon fonksiyonları dinamik özellikleri tanımlayan temel büyüklüklerdir. Yukarıda bahsedilen dinamik değişkenlere ait zaman otokorelasyon fonksiyonlarının sistemlerin dinamiği üzerinde ise çok daha ayrı önemi bulunmaktadır. Homojen ve izotropik sistemler ile çalışıldığında, $\rho_{s,j}(\vec{r}, t)$ ile ilgili zaman otokorelasyon fonksiyonu

$$F_s(q, t) = \langle \rho_{s,j}(\vec{q}, t + t_o) \rho_{s,j}(-\vec{q}, t_o) \rangle \quad (2.66)$$

şeklindeki tek parçacık orta-menzilli saçılma fonksiyonudur. Bu ifadede bra ve ket aynı j tür parçacığın (izotropik olduğundan tüm parçacıkların) q vektörleri yönünde t_o zaman orijini üzerinden ortalamasını ifade etmektedir. $F_s(q, t)$ 'nin frekans bölgesindeki Fourier dönüşümü inkohherent nötron saçılma deneyi ile bulunabilen bir özellik olan tek parçacık dinamik yapı faktörüdür, $S_s(q, \omega)$.

Yoğunluk dalgalanmalarına bağlı diğer önemli zaman korelasyon fonksiyonu olan orta-menzil saçılma fonksiyonu

$$F(q, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\vec{q}, t + t_o) \rho(-\vec{q}, t_o) \rangle = \frac{1}{N} \sum \langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))} \rangle - (2\pi)^3 \rho \delta(\vec{q}) \quad (2.67)$$

olarak verilir. Burada N parçacık sayısı ve ortalama ise sadece q vektörleri ve t_o zaman orijinleri üzerindedir. Çok bileşenli sistemler için $F_{ij}(q, t)$ 'nin tanımı ise $1/N$ çarpanı, $1/\sqrt{N_i N_j}$ olarak değiştirilmesi ile yapılır. $F(q, t)$ 'nin gerçek uzay Fourier dönüşümü, belirli anda orijinde bulunan bir parçacığın, t zaman aralığı sonunda bir başka parçacıktan (yada aynı parçacığın eski konumundan) uzaklığını belirleyen olasılık fonksiyonudur. $F(q, t)$ 'nin frekans bölgesi üzerinde Fourier dönüşümü

$$S(q, \omega) = \int dt \exp(-i\omega t) F(q, t) \quad (2.68)$$

şeklindeki X-ışını veya inelastik nötron saçılma deneyleri ile ilişkili olduğundan deneysel olarak ölçülebilen, $S(q, \omega)$, dinamik yapı faktörünü verir. Orta-menzil saçılma fonksiyonu, dinamik yapı faktörü ve statik yapı faktörü arasında

$$F(q, t = 0) = S(q) = \frac{1}{2\pi} \int d\omega S(q, \omega) \quad (2.69)$$

ilişkisi bulunmaktadır. Çok bileşenli sistemler için yukarıdaki ifadeler daha önce bahsedildiği gibi genelleştirilebilir. Bu durumda, $F_{ij}(q, t)$ kısmi orta-menzilli saçılma fonksiyonu ile kısmi statik yapı faktörleri arasında

$$F_{ij}(q, t = 0) = S_{ij}(q) \quad (2.70)$$

ilişkisi kurulabilir.

Yukarıda zaman korelasyon fonksiyonları hakkında verilmeye verilmeye çalışılan ifadeler sıvıların dinamiği üzerine yapılan moleküler dinamik simülasyonları ve deneysel çalışmalar sonucu edinilen bilgiden hesaplanabilir. Hafıza fonksiyonu yaklaşımı ise zaman korelasyon fonksiyonları üzerine yapılan teorik formülasyonda kullanılmaktadır. Özellikle, sıvı hal dinamiğinin mikroskobik çalışmalarında yaygındır. Bu yaklaşım zamana bağlı özelliklerin gelişimi sürecinde iki farklı dinamik sürecin var olduğuna dayanmaktadır (Balucani ve Zoppi, 1994): bunlardan ilki ikili (*binary*) çarpışmalar olarak adlandırılan ve hızlı bağımsız çarpışmalara bağlı kısımdır. İkinci işlem bir dinamik değişkenin yavaş sönümlü bir başka değişken ile bağlaşımına dayanan ve bu nedenle de mod bağlaşımı (*mode-coupling*) olarak bilinen süreçtir.

Akışkandaki keyfi bir parçacığın $Z(t) = \langle v_i(t) v_i(0) \rangle / \langle v_i^2 \rangle$ şeklinde olan hız otokorelasyon fonksiyonunun hafıza denklemi,

$$\frac{dZ(t)}{dt} = - \int_0^t K(t') Z(t-t') dt' \quad (2.71)$$

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

$$K(t) = K(0)\exp(-t/\tau) \quad (2.72)$$

şeklindedir. 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 ayrılabilirdiği kabul edilir:

$$K(t) = K_B(t) + K_{MC}(t). \quad (2.72)$$

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. Bu senaryo hafıza etkisinin öneminin olmaya başladığı anı gösterir ve her durumda final çarpışmasının oluşumu çarpışmalar zincirinin geçmişine bağlıdır.

İkili (binary) terim: Fiziksel anlamının oldukça açık olmasına rağmen yoğun akışkanlarda tam tanımı oldukça karmaşıktır. Yine de toplam hafıza fonksiyonu $K(t)$ 'nin, başlangıç sönümünde ikili kısmın baskın olduğu görülür. Çok kısa zamanlar için ikili ve toplam hafıza fonksiyonları birbirine yaklaşır. Bu şekilde $K_B(t)$ 'nin başlangıç sönümü, $K(t)$ 'nin kısa zaman davranışı analiz edilerek bulunabilir. Gerçekte $K_B(t)$ ve $K(t)$ aynı başlangıç değerine (Ω_0 , Einstein frekansı) ve aynı başlangıç sönüm zamanına (τ_D) sahiptir. Bu değer

$$K_B(t) = \Omega_0^2 \operatorname{sech}^2(t/\tau_D) \quad (2.73)$$

ifadesi ile hesaplanabilir. Burada $\Omega_0^2 \equiv (\rho/3m) \int d\vec{r} \nabla^2 \phi(r) g(r)$ bağıntısı ile verilir. τ_D zamanı çarpışma olayının zaman cinsinden büyüklüğünün ölçüsü olarak tanımlanır ve açık ifadesi

$$\begin{aligned} \tau_D &= \sqrt{\frac{2K(0)}{|\ddot{K}(0)|}} \\ &= -\frac{8\rho}{m} \int_0^\infty dq q^2 (S(q) - 1) \int_0^\infty dr r^2 g(r) \left\{ \phi''(r) j_0(kr) + 2 \left(\phi''(r) - \frac{\phi'(r)}{r} \right) \frac{j_1(kr)}{kr} \right\} \end{aligned} \quad (2.74)$$

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

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

$$K_{MC}(t) = \frac{\rho}{24\pi^3 m\beta} \int q^2 c^2(q) \left(1 - \frac{F_o^2(q,t)}{F_s^2(q,t)} \right) F_s(q,t) F(q,t) d^3q \quad (2.75)$$

ile verilen yoğunluk modlarını içeren bağlaşım ile sağlanır. Burada $F_o(q,t) = \exp(-q^2 t^2 / 2m\beta)$ olarak verilen serbest parçacığın orta menzilli saçılma

fonksiyonudur. Bununla birlikte, yoğunluk azaldığında durum, parçacıkların kollektif akışını içeren diğer modların öneminin artmasıyla daha karmaşık hale gelir. Bu durumda da, mode-coupling mekanizmasında ortaya çıkan karmaşıklık yukarıdaki ifadenin geliştirilmesi ile giderilir.

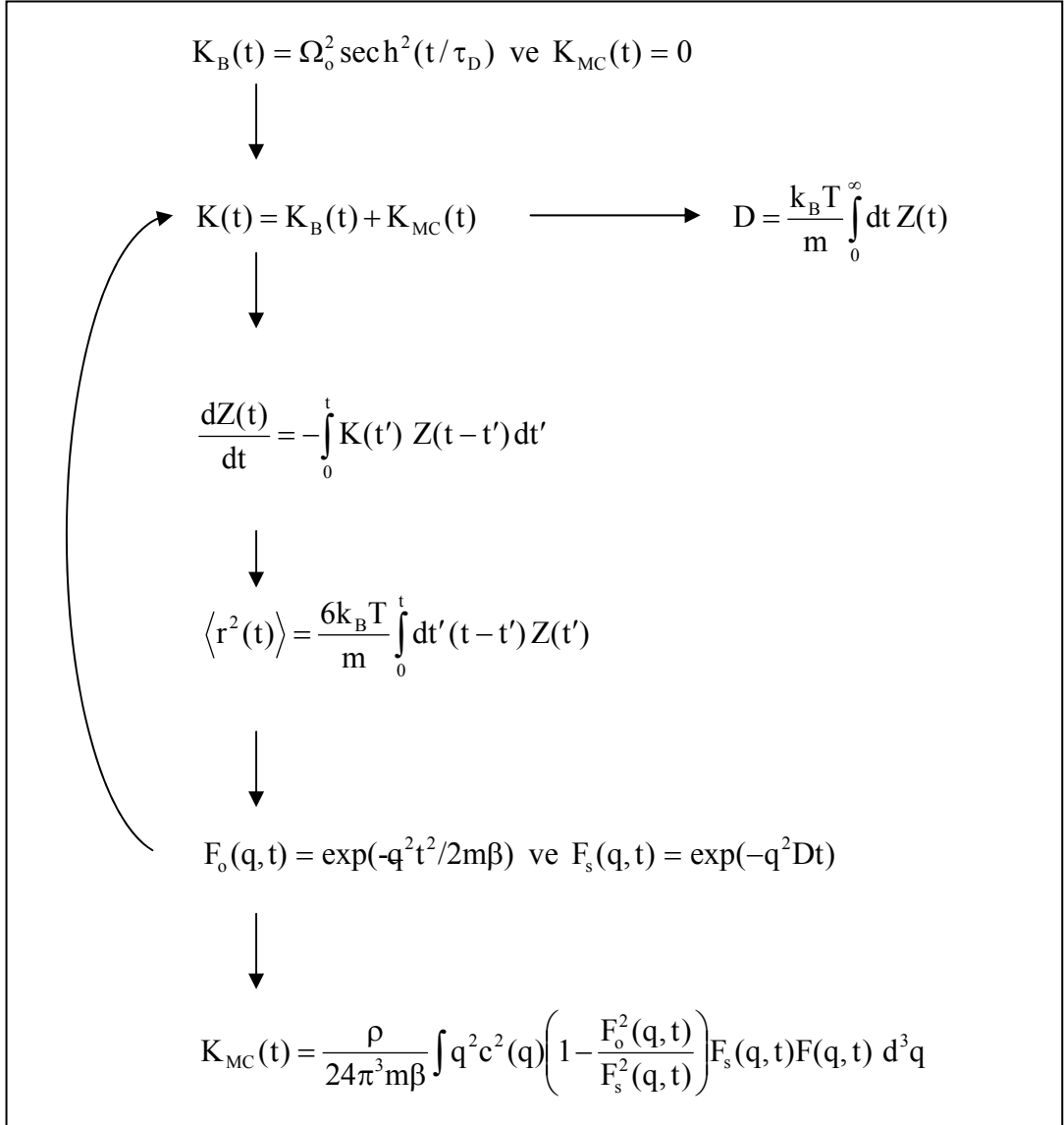
Hafıza fonksiyonunun ikili kısmı $K_B(t)$ ve orta menzilli saçılma fonksiyonu $F(q,t)$ statik yapısal özellikler kullanılarak bulunabilir. $F_s(q,t)$ ise kare ortalama yerdeğiştirmeye, $\langle r^2(t) \rangle$, bağlıdır. Bu hafıza fonksiyonuna mode-coupling katkısının, $K_{MC}(t)$, $\langle r^2(t) \rangle$ 'ye bağlı olduğu anlamına gelmektedir. Fakat $\langle r^2(t) \rangle$ hız otokorelasyon fonksiyonundan, $Z(t)$, elde edilebilir. $Z(t)$ ise hafıza fonksiyonundan, $K(t)$ hesaplanmaktadır.

Bu şekilde aşağıda ayrıntısı açıklanan ve hafıza fonksiyonunun öz-uyumlu (*self-consistent*) hesaplama tekniğine (Gonzalez vd. 1996) ulaşılmış olunur:

- i- Öncelikle hafıza fonksiyonunun mode-coupling bileşeninin $K_{MC}(t)=0$ giriş değeri ve ikili kısmının statik özellikler kullanılarak hesaplanan tam değerleri ile toplam hafıza fonksiyonu, $K(t)$, oluşturulur.
- ii- $K(t)$ bulunduktan sonra $Z(t)$ hesaplanır ve elde edilen sonuç $\langle r^2(t) \rangle$ 'nin hesaplanmasında kullanılır.
- iii- Gausyen yaklaşım ile $F_s(q,t)$ ve $F_o(q,t)$ hesaplanır.
- iv- Sonuçlar çıkış $K_{MC}(t)$ fonksiyonunun elde edilmesinde kullanılır.
- v- Bu iteratif çevrime giriş ve çıkışta bulunan $K_{MC}(t)$ fonksiyonları arasında uyumluluk sağlanıncaya kadar devam edilir.
- vi- Son olarak difüzyon katsayısı ise hız otokorelasyon fonksiyonu kullanılarak hesaplanır.

Kullanılan çevrim Şekil2.1 'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Sıvılarda dinamik süreci, dinamik değişkenler, hafıza fonksiyonu formalizmi ve mod-bağlaşımı yöntemleri hakkında ayrıntılı bilgi için Boon ve Yip (1980) , Hansen ve McDonald (1986), Balucani ve Zoppi (1994) ve Gonzalez vd. (1996), Scopigno ve Ruocco (2005) kaynakları ve bu çalışmalarda gösterilmiş olan alt kaynaklar tavsiye edilmektedir.



Şekil 2.1: Dinamik fonksiyonları ve difüzyon katsayısını hesaplamakta kullanılan iteratif yöntem

BÖLÜM 3

YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ

ve

ORBİTAL FREE YAKLAŞIMI

Bu bölümde, çalışmada kullanılan Orbital-free *ab initio* Moleküler Dinamik simülasyonu ve onun temellerinde yatan aynı zamanda atomik sistemlerin modellenmesinde yaygın yöntem olan Schrödinger denklemlerinin yaklaşık çözümü esasına dayalı Yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) hakkında bilgi verilmektedir.

Etkileşen çekirdek ve elektronlardan oluşan çok-cisim sisteminin enerji özdeğerleri zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümü ile belirlenebilir. Fakat bu pratikte uygulaması zor olan yöntemdir ve çözümü için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla atılan ilk adım hızlı ve hafif kütleli elektron ile nispeten ağır kütleli olan çekirdek hareketlerini ayrı ayrı ele alan Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Yaklaşımın temeli elektronların hareketsiz kabul edilen çekirdeklerin Coulomb alanında hareket ettiği şeklindedir. Bu yaklaşım yoğun olarak kullanılmasına rağmen çekirdeğin hızlı hareket ettiği durumlarda geçersiz kalır. Bu noktada elektronik yapı hesaplamaları için devreye elektronik korelasyonu göz ardı eden ve toplam enerjiyi deneme dalga fonksiyonu kullanarak varyasyon yöntemi ile minimize eden Hartree-Fock yaklaşımı girer. Halbuki elektronlar Coulomb alanı sayesinde birbirleri ile de etkileşirler, bu nedenle yaklaşım sadece tek elektronlu sistemler için çalışmaktadır.

DFT'nin kaynağında Thomas (1927) ve Fermi (1927) tarafından bulunan taban durumdaki katının tüm elektronik özelliklerinin sadece ortalama elektron yoğunluğu n_o cinsinden yazılabilmesi düşüncesi yatmaktadır. Hohenberg ve Kohn (HK) (1964) bu düşüncüyü formüllere döken kişilerdir. Born-Oppenheimer yaklaşımı ile birleştirildiğinde HK formalizmi çekirdek ve elektron sisteminin tüm atomik özelliklerinin elde edilmesini sağlar. Bu formalizm V_{ext} potansiyeli altındaki sabit çekirdeklerle etkileşen elektronlar sistemine uyarlanabilir. Bu yaklaşıma göre, N çekirdekli, N_e elektronlu sistemin taban durum enerjisi $n(\vec{r})$ valans elektron yoğunluğunun ve $\vec{R}_i (i = 1, 2, \dots, N)$ iyon konumlarının fonksiyoneli:

$$E[n, \vec{R}] = T[n] + \frac{1}{2} \int V_H(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.1)$$

Eşitliğin sağ tarafındaki terimler sırasıyla kinetik enerji fonksiyoneli, klasik elektron-elektron itme enerjisi (E_H , Hartree enerji) ve dış potansiyel ile etkileşen elektron etkileşmesidir. Hartree enerjisi terimi içinde bulunan V^H potansiyeli, elektronik yük yoğunluğundan dolayı oluşan elektrostatik potansiyelin Poisson denklemiyle,

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -\frac{n(\vec{r})}{\epsilon_o} \quad (3.2)$$

çözümünden,

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (3.3)$$

olarak açık yazılabilir. Denk. 3.1'te dış potansiyeli göstermekte olan üçüncü terim, elektrik ve manyetik potansiyeller olmaksızın, çok parçalıklı sistemler için

$$V_{ext}(r) = \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|r - R_{\alpha}|} \quad (3.4)$$

olarak ifade edilebilir. Bu ifadede M iyon sayısı, Z_{α} α . iyonun yükü ve R_{α} α . iyonun konumudur. Çekirdeğin bulunduğu pozisyonda fonksiyonun tekil nokta sahibi olduğu açıktır. Ayrıca çekirdeğin kuvvetli Coulomb potansiyeli ve sıkı bağlı kor elektronları valans elektronu üzerine etkileyen etkin iyonik potansiyel ile yer değiştirebilir. n ' in sadece valans elektronlarının yoğunluğu olarak alınma sebebi de bu yerdeğiştirir. Bu amaçla kor elektronları ve çekirdek tek bir birim olarak alınır ve bu tek birimin valans elektronları ile etkileşmesi V_{ext} potansiyeli ile tanımlanır. Çalışmada dış potansiyel NPA ile türetilen pseudopotansiyel olarak alınmıştır.

HK yaklaşımına göre sistemin taban durum enerjisi; $E[n, \vec{R}]$ 'nin valans elektron yoğunluğu n 'e göre minimize edilmesi ile bulunur. Bu işlemin yapılmasındaki temel zorluk kinetik enerji ve elektron – elektron itme enerjilerinin nasıl elde edileceğidir. Soruna etkili yaklaşım kinetik enerjiyi tek parçacık ve korelasyon etkilerini içerecek şekilde

$$T[n] = T_s[n] + E_{xc}[n] \quad (3.5)$$

olarak veren Kohn ve Sham (1965) (KS) tarafından yapılmıştır. Bu tanım elektronların HK enerji fonksiyoneline de bulunana elektron kinetik enerjisini içerdiği gibi ayrıca Pauli prensibine uyararak aynı spinli elektronları birbirinden uzaklaştırmak (Exchange-değiştirme) ve Coulomb kuvveti ile aralarındaki etkileşmeleri (korelasyon) hesaplamaya katmayı sağlamaktadır. Bu nedenle, KS kinetik enerji fonksiyoneli için dolaylı bir yaklaşımda

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i|^2 \quad (3.6)$$

$$T_s[n] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \int |\nabla \psi_i|^2 \quad (3.7)$$

sağlayan N_e adet ortonormal dalga fonksiyonu (keyfi orbital) tanımlar. Böylece sistemin denk. 3.1'de verilen temel durum enerjisi

$$E[n, \vec{R}] = T_s[n] + E_{xc}[n] + \frac{1}{2} \int V_H(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \int n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.8)$$

olarak yeniden yazılmaktadır. Bu ifadede T_s etkileşmeyen elektron sisteminin mutlak kinetik enerji fonksiyoneli ve keyfi orbitaller KS denkleminin öz-uyum yöntemi ile çözülmesiyle elde edilir. Hartree ve kinetik enerjiler için etkileşmeyen elektron yaklaşımı ile hesaplanan enerji düzeltmesi E_{xc} ise değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyoneli olarak adlandırılır. Toplam enerji için verilen son ifade tamdır ve ifadede yer alan E_{xc} 'nin KS metodunun dalgafonksiyonları ve yoğunluğa bağlılığı kesinlikle bilinmemektedir. Bu bilgi sadece düzgün dağılmış elektron gazı için mevcuttur. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) (Kohn ve Sham 1965) kullanılarak

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))d\vec{r} \quad (3.9)$$

yazılabilir. Burada ε_{xc} , n yoğunluklu düzgün dağılmış elektron gazının parçacık başına değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir. Bu çalışmada Ceperley ve Alder (1980)'in elektron gazı sonuçlarının Perdew ve Zunger (1981) parametrizasyonu kullanılmıştır.

KS enerji fonksiyonelinin minimumu sabit sayıda elektron için denk.3.6'da verilen yoğunluğa ve ortonormallik şartını sağlayan orbitallere göre enerji fonksiyonelinin (denk. 3.8) varyasyonu ile hesaplanır. Bu işlem ;

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \right\} \psi_i(\vec{r}) = \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(\vec{r}) \quad (3.10)$$

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{KS}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(\vec{r}) \quad (3.11)$$

$$H_e^{KS} \psi_i(\vec{r}) = \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(\vec{r}) \quad (3.12)$$

olarak yazılan ve V^{KS} yerel potansiyelli H^{KS} etkin *tek-parçacık* Hamiltonyenini içeren KS denklemlerini verir. Bu denklemler, $E_{XC}[n]$ fonksiyonelinin bilindiği takdirde etkileşen sistemler için tam taban durum yoğunluğunun ve enerjisinin bulunmasını sağlarlar. Böylece HK teoremi ile bulunan taban durum yoğunluğu, taban durumdaki potansiyeli tam olarak verir ve verilen herhangi bir etkileşen elektron sisteminin Kohn-Sham potansiyeli $V^{KS}(r)$ ortaya çıkar. Dolu orbitaller uzayında birim dönüşümü ile KS denkleminin

$$H_e^{KS} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.13)$$

şeklindeki kanonik formu elde edilir. burada $\{\varepsilon_i\}$ özdeğerleri göstermektedir. Bu denklem seti statik yoğunluk fonksiyonu veya “*band yapısı*” hesaplamalarında elektron taban durumunda yoğunluğu, orbitalleri ve KS potansiyelini üretebilmek üzere öz-uyum yoluyla çözülmelidir. Buna göre toplam enerji

$$E^{KS} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int V_H(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + E_{XC}[n] - \int \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\vec{r})} n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.14)$$

olarak yazılabilir. Bu ifadede toplam “*band yapı enerjisi*” olarak bilinen özdeğerler üzerindedir. Kinetik enerji mutlak olduğundan KS teorisindeki yaklaşımlar sadece iyonik pseudopotansiyellerin transfer edilebilirliği ile değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyoneli için yapılır. KS denkleminin hesabı N_e adet etkileşmeyen elektronun orbitalinin hesaplanmasını gerektirir. Varyasyonel metodlar ile yaklaşıldığında bu hesaplama N_e bağımsız parçacık sisteminin non-lineer özdeğer problemine dönüşür. Öz-uyumlu matris köşegenleştirme tekniğinin hesaplama maliyeti köşegenleştirme süreci ile orantılı olarak artar ve bu durum halen ~ 1000 iyonlu sistem için gerçekçi değildir. Hesaplama maliyetinin düşürmek üzere pek çok metod öne sürülmüştür: orbital tabanlı ve orbitalsiz (orbital-free) metodlar.

Orbital tabanlı metodlar

Halen *divide-conquer* (böl ve hesapla), *fermi operatör açılımı* ve *yoğunluk matrisi minimizasyonu* metodları yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemler, genelde, bir noktadaki özelliğin uzaktaki başka noktada olandan bağımsız olacağı kabulünü kullanırlar ve özellikle elektronlar belirli bölgelere konumlanmış olduğu yalıtkanlara toplam yükün atomik yüklerin toplamı şeklinde olduğu kabulüne dayanarak uygulanabilirler.

- *divide-conquer* (böl ve hesapla) metodu: ilk orbital tabanlı metottur. Yang (1991) 'ın öne sürdüğü bu metot büyük sistemin küçük altsistemlere bölünmesi esasına dayalıdır. Her altsistem merkezi bölge olarak ve merkezi bölge etrafındaki tüm bölgeler ise tampon bölge olarak isimlendirilir. Tamponun büyüklüğü metodun yerel bölge büyüklüğünü belirler. Yüksek hesaplama çabası gerektiren altsistemlerin sınırlarının iyi seçilmesi ile küçük sistemlerden bilgi üretebilmesi nedeniyle başarılı sayılmaktadır.

- *fermi operatör açılımı* : Bu metot (Goedecker ve Colombo 1994) yoğunluk matrisini hesaplamak için en açık ve direkt metottur. Büyük sistemler için Wannier fonksiyonlarının özelliklerini kullanır. Mutlak sıfırdaki yoğunluk matrisi atomik orbitaller ve doluluk sayıları cinsinden dalga fonksiyonları uzayına izdüşüm operatörü olarak tanımlanır. Bu açılımda temel düşünce tüm işlemlerin baz fonksiyonlara hamiltonyenin, her adımda yerel baz fonksiyonların birinin alınarak, tekrar tekrar uygulanmasıyla yapılabileceğidir.

- *yoğunluk matrisi minimizasyonu*:Minimizasyon idir. Li vd (1993) elektronik yapı algoritmalarında kullanılan temel yaklaşımlardan biri olan minimizasyon metodunu yoğunluk matrisini kurmak için kullanmıştır. Fakat uygulamada karşılaşılan temel zorluk baz fonksiyonların sayısı kadar olan matris çarpımı işlemi gerektirmesidir. Bu nedenle de düzlem dalgalar gibi fazla sayıda baz için uygun değildir.

Orbital – free metodlar (OFAIMD)

Bu metodun orijininde kinetik enerjiyi orbitaller olmaksızın sadece yoğunluğun fonksiyoneli olarak yazabilme düşüncesi yatar. Hesaplama maliyeti, $\propto N_e^3$ mertebesindeki KS türü DFT'den daha uzun geçmişe sahip bu teknikte maliyet $\propto N_e$ mertebesinde. Serbestlik derecesi sayısının azalmış olması, dalga fonksiyonunun Brillouin bölgesi k -noktalarının hesaplanması gereksinimini ortadan kaldırması gibi artılarına rağmen uygulama aşamasındaki en büyük engel kinetik enerji fonksiyonelinin hesaplanacağı yerel pseudopotansiyellerin eksikliğidir.

DFT'nin KS ve HK türleri arasındaki temel farklılık HK-DFT'de kinetik enerjinin elektron yoğunluğuna fonksiyonel bağlılığı için açık bir yaklaşım ifadesine ihtiyaç duymasıdır. Bu HK-DFT ni hesap üstünlüğünün yanında sonuçlarındaki doğruluk payının azalması şeklinde dezavantaj getirmektedir. Kinetik enerji ilk yaklaşım $n=n_o$ düzgün dağılmış elektron yüküne sahip sistem için yapılan Thomas-Fermi (TF) modelidir:

$$T_S[n] = T_{TF} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} n^{5/3}(\vec{r}). \quad (3.15)$$

Bu ifade yüksek yoğunluk limitinde doğru ve tam ifadedir. Elektron yoğunluğunun Fermi dalga vektörünün tersi ile orantılı değiştiği durumlarda makul sonuçlar vermesi beklenen yaklaşım atomların, moleküllerin ya da katıların elektron yoğunlukları için gerçekçi değildir. Atom çekirdeğinde yoğunluğun sonsuz olması ve atomlar arasında kimyasal bağlanmayı içermemesi gibi eksiklikleri bulunmaktadır.

Yavaş değişen yoğunluk pertürbasyonuna sahip sistemler için $T_S[n]$ nin tam ifadesi

$$T_{GA} = T_{GA}^0 + T_{GA}^2 + T_{GA}^4 + \dots \quad (3.16)$$

şeklindeki gradyant açılımı (GA) ile yapılır. Bu ifadede

$$\begin{aligned}
T_{GA}^0 &= T_{TF} \\
T_{GA}^2 &= \frac{1}{72} \int \frac{|\nabla n|^2}{n} d\vec{r} \\
T_{GA}^4 &= \frac{(3\pi^2)^{-2/3}}{570} \int n^{1/3} \left(\left(\frac{\nabla^2 n}{n} \right)^2 - \frac{9}{8} \left(\frac{\nabla^2 n}{n} \right) \left| \frac{\nabla n}{n} \right|^2 + \frac{1}{3} \left| \frac{\nabla n}{n} \right|^4 \right) d\vec{r}
\end{aligned} \tag{3.17}$$

şeklindedir. GA’nda yüksek dereceli terimler hesaplanabilir fakat düşük yoğunluk bölgelerinde terimler ıraksamaktadır. Ayrıca, T_{GE}^4 ’nin fonksiyonel türevi de sınır bölgelerde ıraksar. Bu sebeple öz-uyum ile birlikte kullanımı problemlidir. Yine de, T_{GE}^2 çekirdek ve atomik sınır bölge problemlerini düzeltir ve atomların bağlanmasını durağan hale getirir. Böylece, homojen olmayan yoğunlukların TF yaklaşımı ile tanımlanması sağlanmış olur.

Hartree – Fock yaklaşımında tek ve iki elektronlu sistemler ve hızlı değişen yoğunluk pertürbasyonuna sahip genel sistemler için tam kinetik enerji fonksiyoneli von Weizsacker (vW) (1935) tarafından

$$\begin{aligned}
T_{vW} &= \frac{1}{8} \int d\vec{r} \frac{|\nabla n|^2}{n} \\
&= \frac{1}{4} \int d\vec{r} \nabla^2 n - \frac{1}{2} \int d\vec{r} n^{1/2} \nabla^2 n^{1/2}
\end{aligned} \tag{3.18}$$

olarak verilen formdur.

Herhangi dalgaboyunda ortalama elektron yoğunluğu n_0 civarında küçük genlikli pertürbasyonlar için lineer tepke teorisi (LRT) kinetik enerji için

$$\frac{\delta^2 T}{\delta n^2} \Big|_{n_0} = -\frac{1}{\chi_0} \tag{3.19}$$

formunu verir. Burada χ_0 Lindhard ifadesi (Hohenberg ve Kohn 1964) ile verilen etkileşmeyen homojen elektron gazı tepke fonksiyonudur. Bu model de metallerdeki

ekranlamanın tanımındaki temel etkenlerden olan ve Friedel salınımlarına yol açan $k = 2k_F$ dalga vektöründe süreksizlik göstermektedir. TF yaklaşımı $k = 0$ değerinde χ_o yaklaşımına denk olmaktadır. Ayrıca, yoğunluğun gradyan açılımı da $k = 0$ civarında χ_o 'ın kuvvet-serisi açılımına denk olmaktadır. Kuvvet serisi türevdeki süreksizlik sebebiyle extrapole edilemez ve sonuç olarak Friedel salınımları gözlenemez olur. Orbital – free yaklaşımda kinetik enerji fonksiyoneli için

$$T_s = T_{vW} + T_P \quad (3.20a)$$

$$T_P = \iint d\vec{r} d\vec{r}' (n(\vec{r}) - n_o) K(|\vec{r} - \vec{r}'|) (n(\vec{r}') - n_o) \quad (3.20b)$$

formundaki tanım kullanılmaktadır. Burada kernelin Fourier dönüşümü

$$K(q) = \frac{1}{2n_o^2} \left(-\frac{\pi^2}{k_F} \left(1 + 3 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^2 \right) - \frac{1}{\chi_o(q)} \right) \quad (3.21)$$

şeklinde ve k_F ortalama elektron yoğunluğu n_o 'a karşılık gelen Fermi dalga sayısıdır.

Atomik kümeler gibi sonlu sistemler için düzgün dağılmış referans sistemi tanımlamanın pek çok yolu bulunmaktadır. Bu tür durumlarda pratik çözüm yarı-yerel fonksiyoneller yardımıyla yoğunluk ve onun gradyanı cinsinden

$$T_s^{GGA}[n] = c_o \int n^{5/3}(\vec{r}) \Phi(s) d\vec{r} \quad (3.22)$$

tanımlamaktır. Burada Φ boyutsuz s değişkeninin bilinmeyen bir fonksiyonudur ve s ise yoğunluk gradyanına

$$s = \frac{c_2}{c_o} \left| \frac{\nabla n}{n^{4/3}} \right|^2 \quad (3.23)$$

şeklinde bağlıdır. İfadelerdeki katsayılar $c_o = (3/10)(3\pi^2)^{2/3}$ ve $c_2 = 1/72$ dir. Bu form değişik tokuş-korelasyon fonksiyoneli için geliştirilen genelleştirilmiş gradyan yaklaşımına oldukça benzerdir ve TF ve vW yaklaşımlarının limit değerlerini de sağlar.

Eğer kinetik enerji için elektron yoğunluk fonksiyonu cinsinden iyi bir yaklaşım yapılabilirse, verilen iyon konumları için varyasyonel yöntemle taban durum elektron yoğunluğu bulunabilir. Toplam elektron sayısının sabit olduğunu söyleyen normalizasyon şartı için $G[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) = N_e$ tanımı kullanılarak

$$\frac{\delta}{\delta n}(E - \mu G) = 0. \quad (3.24)$$

şeklinde yazılan, enerji fonksiyonelinin Euler denklemi elde edilir. Bu ifadede Lagrange çarpanı olan μ , N_e elektron sayısını verecek şekilde seçilen kimyasal potansiyeldir.

Enerjinin fonksiyonel türevi

$$V(\vec{r}) = \frac{\delta E}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta I_s}{\delta n(\vec{r})} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (3.25)$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) + n(\vec{r})\varepsilon'_{xc}(n(\vec{r})) \quad (3.26)$$

yazılabilir ve öz-uyum yöntemiyle çözümü yapılarak elektron taban durumu bulunur. Çözüm aşamasında n yerine sistem değişkeni olarak

$$n(\vec{r}) = \psi(\vec{r})^2 \quad (3.27)$$

şeklinde tanımlanan $\psi(\vec{r})$ etkin orbitaller ile çalışmak daha makuldür. Bu seçimin $\psi(\vec{r})$ 'nin gerçek olduğu durumlarda negatif değer almayan yoğunluk vermesi avantajı bulunmaktadır. Periyodik sınır koşulları altında yapılan simülasyonlarda $\psi(\vec{r})$ örgüdeki periyodik düzlem dalgaların seti şeklinde

$$\begin{aligned}
\psi(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} \exp(-i\vec{G}\vec{r}) \\
c_{\vec{G}} &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} \psi(\vec{r}) \exp(i\vec{G}\vec{r}) \\
\vec{G} &= \frac{2\pi}{L} (n_1, n_2, n_3)
\end{aligned} \tag{3.28}$$

olarak yazılabilir. Burada \vec{G} ters örgü vektörüdür ve L ise küpün bir ayrıtıdır. Bu ifade verilen E_C kesme enerjisine karşılık gelen dalga vektöründe kesilmelidir. Gerçek ψ orbitalleri $c_{-\vec{G}} = c_{\vec{G}}^*$ anlamına geldiğinden sonuç olarak ihtiyaç duyulan değişken sayısı yarıya inmiş olacaktır.

\vec{R}_i 'deki iyon üzerine etkiyen kuvvet $\vec{F}_i = -\delta E / \delta \vec{R}_i$ ile verilir, fakat $\{\vec{R}\}$ 'de bulunan iyonların özel bir konfigürasyonu için elektronlar taban durumunda ve bu nedenle $n(\vec{r})$ taban durum elektron yoğunluğunu gösteriyor ise

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial E[n, \vec{R}]}{\partial \vec{R}_i} - \int \frac{\delta E[n, \vec{R}]}{\delta n(\vec{r})} \frac{\delta n(\vec{r})}{\delta \vec{R}_i} = -\frac{\partial E[n, \vec{R}]}{\partial \vec{R}_i} \tag{3.29}$$

yazılır. Çünkü, E taban durumundaki n yoğunluğuna göre değişmemektedir (Bu Hellman-Feynman teorisidir). Bu hesaplamada $\delta n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun mevcut taban durumdan sapma miktarıdır ve "Hellman-Feynman" kuvvetindeki hata miktarı Δn kadardır. Böylece iyonlar özel konfigürasyonlarındaki elektronik taban durumlarına yerleştirilmiş olur ve sonra son ifadeye göre hareket etmeleri sağlanır.

Metalik sistemlerde, elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$ ortalama elektron yoğunluğu n_o civarında salınım yapar ve uzun mesafelerde $n(\vec{r}) \rightarrow n_o$ şeklinde değişir. Aynı limitte yoğunluğun sıfıra yaklaştığı sonlu sistemlere göre zıt olan bu davranış enerji fonksiyonelindeki terimlerin ıraksamasına yol açar. Bunlardan bazıları *jellium* için

hesaplanan terimin fonksiyonelde karşılık gelen terimden çıkarılması ile elimine edilirken zıt işaretli olan diğer ıraksamalar da birbirlerini götürürler. Bu noktada

$$\rho_\alpha(\vec{r}) = n^\alpha(\vec{r}) - n_o^\alpha \quad (3.30)$$

tanımlanır. Fonksiyoneldeki tüm ıraksayan terimler yok edildiğinde sonuçlar

$$E_H = \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho_1(\vec{r}) \rho_1(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.31)$$

$$E_{ext} = \int d\vec{r} \rho_1(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \quad (3.32)$$

$$E_{XC} = \int d\vec{r} (n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(n(\vec{r})) - n_o \varepsilon_{XC}(n_o)) \quad (3.33)$$

$$T_{TF} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} \rho_\alpha^{5/3}(\vec{r}) \quad (3.34)$$

$$T_p = \iint d\vec{r} d\vec{r}' \rho_1(\vec{r}) K(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho_1(\vec{r}') \quad (3.35)$$

olarak yazılabilir. Son olarak von Weizsecker terimi de

$$\begin{aligned} T_{vw} &= \frac{1}{4} \int d\vec{r} \nabla^2 n - \frac{1}{2} \int d\vec{r} n^{1/2} \nabla^2 n^{1/2} \\ &= \frac{1}{4} \int d\vec{r} \nabla^2 n - \frac{1}{2} \int d\vec{r} n^{1/2} \nabla^2 (n^{1/2} - n_o^{1/2}) \\ &= \frac{1}{4} \int d\vec{r} \nabla^2 n - \frac{1}{2} \int d\vec{r} (n^{1/2} - n_o^{1/2}) \nabla^2 (n^{1/2} - n_o^{1/2}) - \frac{1}{2} \int d\vec{r} n_o^{1/2} \nabla^2 (n^{1/2} - n_o^{1/2}) \end{aligned} \quad (3.36)$$

yazılır. f 'nin uzun mesafeler için $\int d\vec{r} \nabla^2 f = 0$ olduğu düşünülerek son ifadenin ilk ve üçüncü terimleri elenir. Sonuç kinetik enerji fonksiyoneli

$$\begin{aligned}
T_{vw} &= -\frac{1}{2} \int d\vec{r} n^{1/2} \nabla^2 n^{1/2} \\
&= \frac{1}{8} \int d\vec{r} \frac{|\vec{\nabla}(n_o + n_1(\vec{r}))|^2}{n_o + n_1(\vec{r})} = \frac{1}{8} \int d\vec{r} \frac{|\vec{\nabla}n_1(\vec{r})|^2}{n_o + n_1(\vec{r})}
\end{aligned} \tag{3.37}$$

şeklinde elde edilir. Sistemdeki toplam elektron sayısı sonsuzdur böylece normalizasyon şartı toplam elektron sayısı için değil sonsuz sayıya eklenen(veya çıkarılan) N_l elektron için yazılmalıdır:

$$G = \int d\vec{r} \rho_1(\vec{r}) \tag{3.38}$$

Enerji fonksiyonelinin minimizasyonuna karşılık gelen Euler denklemi ($\rho(\vec{r}) \equiv \rho_1(\vec{r})$)

$$\begin{aligned}
V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(n_o + \rho(\vec{r})) + \frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} (n_o + \rho(\vec{r}))^{2/3} + \\
\frac{1}{8} \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|^2}{n_o + \rho(\vec{r})} - \frac{1}{4} \frac{\vec{\nabla}^2 \rho(\vec{r})}{n_o + \rho(\vec{r})} + 2 \int K(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}') d\vec{r}' - \mu_1 = 0
\end{aligned} \tag{3.39}$$

halini alır. Değiş tokuş-korelasyon ve TF terimlerini uzun mesafelerde sıfıra götürmek üzere bazı sabitler ekleyerek kimyasal potansiyel yeniden tanımlanabilir ve yeni ifade

$$\begin{aligned}
V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \Delta V_{xc}(\rho(\vec{r})) + \frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} (n_o + \rho(\vec{r}))^{2/3} + \\
\frac{1}{8} \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|^2}{n_o + \rho(\vec{r})} - \frac{1}{4} \frac{\vec{\nabla}^2 \rho(\vec{r})}{n_o + \rho(\vec{r})} + 2 \int K(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}') d\vec{r}' - \mu = 0
\end{aligned} \tag{3.40}$$

şeklinde yazılır. Burada $\Delta V_{xc}(\rho(\vec{r})) = V_{xc}(n_o + \rho(\vec{r})) - V_{xc}(n_o)$ dir.

Enerji fonksiyonelerinde ve Euler denklemlerinde görülen terimlerin bazıları Fourier dönüşümleri cinsinden yazıldığında daha basit hale dönüşebilirler. Bu durumda, gerçek uzay için verilmiş olan ifadeler yerine ters uzay için ifadeler kullanmak hesaplama kolaylığı getirmektedir. Bunun için gerekli olanlar Fourier dönüşümlerinin tanımı:

$$\tilde{f}(\vec{q}) = \int d\vec{r} f(\vec{r}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) \quad (3.41)$$

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} \tilde{f}(\vec{q}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) \quad (3.42)$$

ve

$$\int d\vec{r} f(\vec{r}) g(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} \tilde{f}(-\vec{q}) \tilde{g}(\vec{q}) \quad (3.43)$$

şeklindeki Parseval teoremidir. r - uzayındaki ifadeleri daha basit olan terimler TF kinetik enerji ve değiş tokuş-korelasyon enerji fonksiyonelleridir. Fakat, Hartree enerjisi ve diğer kinetik enerji fonksiyonelleri

$$E_H = \frac{1}{16\pi^3} \int d\vec{q} \tilde{\rho}(-\vec{q}) \tilde{\rho}(\vec{q}) \frac{4\pi}{q^2} \quad (3.44)$$

$$T_{vw} = \frac{1}{16\pi^3} \int d\vec{q} \tilde{\rho}^{1/2}(-\vec{q}) q^2 \tilde{\rho}^{1/2}(\vec{q}) \quad (3.45)$$

$$T_p = \frac{1}{8\pi^3} \int d\vec{q} \tilde{\rho}(-\vec{q}) K(q) \tilde{\rho}(\vec{q}) \quad (3.46)$$

olarak yazıldığında daha basit hesaplanabilir hale dönüşürler. Dış potansiyel enerjisi

$$E_{ext} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} \tilde{\rho}(-\vec{q}) \tilde{V}_{ext}(\vec{q}) \quad (3.47)$$

şeklinde her iki uzayda da hesap kolaylığı sağlayan forma sahiptir. Benzer dönüşümler Euler denklemlerinde de yapılabilir fakat sadece iki terim daha basit hale getirilebilir. Bunlardan biri q - uzayında doğrudan $(4\pi/q^2)\tilde{\rho}(\vec{q})$ olarak yazılan Hartree potansiyeli ve diğeri ise $2K(q)\tilde{\rho}(\vec{q})$ olan Perrot potansiyelidir.

Yerel Pseudopotansiyeller

Kohn-Sham yaklaşımına (Kohn ve Sham 1965) dayalı *ab initio* simülasyonlarda (KSAIMD) genellikle serbest atomun bazı özellikleri fit yapılarak elde edilen yerel-olmayan pseudopotansiyeller kullanılır. Elektron yoğunluğunun değişken olduğu orbital-free yaklaşımında orbitallerin farklı açısal momentum bileşenlerine farklı etkileyen bu tip pseudopotansiyeller kullanılamaz. Bunun yerine çalışılan fiziksel koşullardaki elektronik yapının tam tanımını veren yerel pseudopotansiyel kullanılmalıdır. Pseudopotansiyel yaratmak için kullanılan iki temel yol bulunmaktadır. İlk yol, parametreleri *ab initio* hesaplamalar yada deney ile bazı özellikleri yeniden üretmek üzere fit edilerek belirlenen modelleme yapmaktır. Pseudopotansiyel oluşturmada ikinci yol ise *ab initio* yöntemidir. Bu yöntem üç aşamadan oluşur. Öncelikle, çalışılan atomun elektronik özelliklerini KS-DFT hesaplamalarıyla doğru hesaplayabilecek kadar basit *referans durumu* belirlenir. İkinci aşamada, sadece valans elektronları ile çalışılacağı için kor elektronlarının varlığına bağlı olarak gelen tüm etkiler göz ardı edilmesi anlamına gelen valans özelliklerinin pseudizasyonudur. Üçüncü ve son aşamada ise pseudopotansiyelin nasıl ve ne için kullanılacağı belirlenmesidir. Genellikle pseudopotansiyel çok-atomlu kompleks sistemlerin taban durum özelliklerinin hesaplanması amacıyla kullanılmaktadır. Bu hesaplama KS-DFT, OF-DFT gibi çeşitli teorik yaklaşımlar altında yürütülebileceğinden son adım çalışmada kullanılacak uygun teorik yaklaşımı da belirlemektedir. Son olarak, referans sistemindeki atom etkin potansiyel ile yerdeğıştirir ve seçilen teorik yaklaşım ikinci aşamada ele alınan valans özelliklerini hesaplamakta kullanılır. Pseudopotansiyel valans özelliklerini elde etmekte kullanılacak olan etkin potansiyeldir.

Özetle pseudopotansiyelin *ab initio* yöntemle oluşturulması üç başlıkla sınıflandırılır: (i) reference durumu, (ii) hesaplanmak istenen valans özellikleri, (iii)

kullanılacak teorik yaklaşım. Bu çalışmada sıvı sistemlerin OF-DFT moleküler dinamik simülasyonu için yerel pseudopotansiyel üretilmesi prosedürü uygulanmıştır.

Atomun ve bulunduğu çevre serbest uzaydan oldukça farklıdır. Bu nedenle KS-DFT ile onun valans özelliklerinin hesaplanabileceği kadar basit ve doğal çevresine uyan bir referans sistemi seçmek gerekmektedir. Düzgün dağılmış ve sistemin ortalama elektron yoğunluğuna eş yoğunluklu artalan (jellium) gömülü bir atom oldukça uygun bir seçimdir. Artalan, atom etrafında oluşan küresel boşluklar içermektedir. Küresel simetriye sahip problemin doğasına bağlı olarak $|\nabla\rho| = |d\rho/dr| = |\rho'|$ ve $\nabla^2\rho = \rho'' + 2\rho'/r$ yazılabilir. Bu sistem serbest atom gibi küresel simetriye sahiptir ve ana zorluk valans durumlarının bağlı olmayışı yani Fermi enerjisine kadar dolu durumlar arasında saçılmaların olmasıdır. Ele alınan valans özelliği, atom ve boşluğun varlığıyla jelliumda indüklenen elektron yoğunluğundaki değişim olan $\Delta\rho(r)$ yerdeğiştirmiş valans elektron yoğunluğudur. Bu yoğunluk kor ortonormalliğinin elimine edilmesiyle $\Delta\rho_{ps}(r)$ pseudize elektron yoğunluğunu verir. Böylece, *pseudoiyon+boşluk+jellium* sisteminin boşluk ile birlikte jelliuma yerleştirildiğinde OF-DFT teorisi içinde daha önce hesaplananla aynı pseudize yerdeğiştirmiş elektron yoğunluğunu verecek etkin potansiyel bulunması gerekmektedir. Bu işlem aşağıdaki gibi formülize edilebilir. Enerji fonksiyonelinin fonksiyonel türevleri hesaplandığında jellium-boşluk sistemindeki pseudopotansiyelin Euler denklemi

$$\mu_T(r) + \mu_{vw}(r) + \mu_p(r) + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) - \mu = 0 \quad (3.48)$$

halini alır. İfadedeki terimler enerji fonksiyonelindeki terimlerin karşılık gelen türevleri şeklindedir ve

$$\mu_{TF}(r) = \frac{\delta T_{TF}}{\delta\rho(\vec{r})} = \frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} \rho(\vec{r})^{2/3} \quad (3.49)$$

$$\mu_{vW}(r) = \frac{\delta T_{vW}}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{1}{8} \frac{\rho'(\vec{r})^2}{(n_o + \rho(\vec{r}))^2} - \frac{1}{4} \frac{\rho''(\vec{r}) + 2 \frac{\rho'(\vec{r})}{r}}{n_o + \rho(\vec{r})} \quad (3.50)$$

$$\mu_P(r) = \frac{\delta T_P}{\delta \rho(\vec{r})} = 2 \int K(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (3.51)$$

$$V_{ext}(r) = v_{ps}(r) + v_{cav}(r) \quad (3.52)$$

$$V_H = \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') / |\vec{r} - \vec{r}'| \quad (3.53)$$

olarak yazılırlar. Burada $n(r) = n_o + \Delta n(r)$ ve $V_{xc}(r)$ ise değiştokuş-korelasyon potansiyelidir. Tüm büyüklükler sadece r cinsindedir ve μ sabiti enerji terimidir. Denk. 3.49-53'ü, denk.3.48 içinde yerine yazarsak bilinen $n(r)$ cinsinden bilinmeyen $v_{ps}(r)$ için bir ifade elde ederiz. Bu yöntemle oluşturulan pseudopotansiyel yoğunluğa bağlıdır ve elektron – iyon etkileşmelerini yüksek doğrulukla verebilmektedir.

R uzaklığındaki çiftler potansiyeli $\phi(R)$ aynı *jelliuma* gömülü iki iyonun enerjisidir. İyonlar ve valans elektronları arasındaki etkileşmeyi tanımlamak için pseudopotansiyeller kullanılır. Burada asıl hesaplanan *jelliuma* gömülü iki pseudoiyonlu sistemin enerjisidir. Bu iki pseudoiyon aynı tür (tek bileşenli sistem için) veya farklı (iki bileşenli alaşımlar için) olabilir. Her iki durumda da problem silindirik simetriye sahiptir. Pseudoiyonların z - eksenini boyunca yerleştiğini, iyon konumlarının $\vec{R}_1 = z_1 \vec{k}$, $\vec{R}_2 = z_2 \vec{k}$ olduğunu kabul ederek birinci ve ikini iyonla bağlı pseudopotansiyelleri sırasıyla $v_{ps}^{(1)}(r)$ ve $v_{ps}^{(2)}(r)$ ile gösterelim. Bu fonksiyonlar iyon ve valans elektronu arasındaki uzaklığın fonksiyonudurlar. Pseudopotansiyeller bir paragraf önce açıklanan şekilde elde edilirler. Böylece enerji fonksiyonelinde kullanılan dış potansiyel

$$V_{ext}(\vec{r}) = v_{ps}^{(1)}(|\vec{r} - \vec{R}_1|) + v_{ps}^{(2)}(|\vec{r} - \vec{R}_2|) \quad (3.54)$$

şeklindedir. Ters uzayda ise

$$\tilde{V}_{ext}(\vec{q}) = \exp(i\vec{q}\vec{R}_1)\tilde{v}_{ps}^{(1)}(\vec{q}) + \exp(i\vec{q}\vec{R}_2)\tilde{v}_{ps}^{(2)}(\vec{q}) \quad (3.55)$$

yazılır. Problemin silindirik simetrisinden dolayı, silindirik koordinatların gerçek ve ters uzaydaki

$$\begin{aligned} \vec{r} &\equiv (\rho, \theta, z) \\ \vec{q} &\equiv (q_\rho, q_\theta, q_z) \end{aligned} \quad (3.56)$$

tanımları kullanılabilir. Tüm fonksiyonlar açısal koordinattan bağımsız olduğundan $f(\vec{r}) = f(\rho, z)$ ve $\tilde{f}(\vec{q}) = \tilde{f}(q_\rho, q_z)$ yazılabilir.

Elektron yoğunluğu ve koordinat eksenleri arasında karışıklığa yer vermemek üzere bundan sonra yerdeğiştirmiş elektron yoğunluğu için daha önce yapılan $\rho(r)$ tanımı yerine $n(r)$ tanımı kullanılacaktır.

Silindirik koordinatlar için Fourier dönüşümlerinin yeniden tanılanması gerekebilir:

$$\int d\vec{r} f(\rho, z) = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_0^{\infty} d\rho \rho f(\rho, z) \quad (3.57)$$

$$\int d\vec{q} \tilde{f}(q_\rho, q_z) = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dq_z \int_0^{\infty} dq_\rho q_\rho \tilde{f}(q_\rho, q_z). \quad (3.58)$$

Burada ,

$$\tilde{f}(q_\rho, q_z) = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-iq_z z} \int_0^{\infty} d\rho \rho J_0(q_\rho \rho) f(\rho, z) \quad (3.59)$$

$$f(\rho, z) = \frac{2\pi}{8\pi^3} \int_{-\infty}^{\infty} dq_z e^{-iq_z z} \int_0^{\infty} dq_\rho q_\rho J_0(q_\rho \rho) \tilde{f}(q_\rho, q_z) \quad (3.60)$$

olarak verilmektedir. $J_0(x)$ sıfırıncı derece birinci tür Bessel fonksiyonudur. silindirik ters koordinatlardaki dış potansiyel ise

$$\tilde{V}_{ext}(q_\rho, q_z) = \exp(iq_z z_1) \tilde{v}_{ps}^{(1)}(\sqrt{q_\rho^2 + q_z^2}) + \exp(iq_z z_2) \tilde{v}_{ps}^{(2)}(\sqrt{q_\rho^2 + q_z^2}) \quad (3.61)$$

şeklini alır. Burada $\tilde{v}_{ps}^{(1)}(q)$,

$$\tilde{v}_{ps}^{(i)}(q) = 4\pi \int dr r^2 \frac{\sin qr}{qr} \tilde{v}_{ps}^{(i)}(r) \quad (3.62)$$

olarak verilen $\tilde{v}_{ps}^{(1)}(r)$ 'nin Fourier dönüşümüdür. Son olarak taban durum enerjisi (yani çiftler potansiyeli) ve elektron yoğunluğu bulmak için toplam enerji fonksiyonelinin minimize edilmesi gerekmektedir. Bu işlem aşağıdaki şekilde yapılır:

Yerdeğiştirmiş elektron yoğunluğu $n(\rho, z)$ verildiğinde, onun Fourier dönüşümü olan $\tilde{n}(q_\rho, q_z)$, $e_{XC}(\rho, z) = (n_o + n(\rho, z))\epsilon_{XC}(n_o + n(\rho, z)) - n_o \epsilon_{XC}(n_o)$, $n^{5/3}(\rho, z)$ ve $n^{1/2}(\rho, z)$ terimleri hesaplanır. Sonuncu terimden de onun $\tilde{n}^{1/2}(q_\rho, q_z)$ Fourier dönüşümü elde edilir. Daha sonra,

$$E[n(\rho, z)] = E_{\bar{r}} + E_{\bar{q}} \quad (3.63)$$

olarak ayrılır. Burada

$$\begin{aligned} E_{\bar{r}} &= E_{XC} + T_{TF} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_0^{\infty} d\rho \rho (e_{XC}(\rho, z) + (3/10)(3\pi^2)^{2/3} n^{5/3}(\rho, z)) \end{aligned} \quad (3.64)$$

ve

$$\begin{aligned}
E_{\bar{q}} &= E_{ext} + E_H + T_{vW} + T_P \\
&= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} dq_z \int_0^{\infty} dq_{\rho} q_{\rho} \\
&\left\{ \tilde{n}(q_{\rho}, -q_z) \left(\tilde{v}_{ext}(q_{\rho}, q_z) + \tilde{n}(q_{\rho}, q_z) \left[\frac{1}{2} \frac{4\pi}{q_{\rho}^2 + q_z^2} + K(q_{\rho}, q_z) \right] + \frac{1}{2} |\tilde{n}^{1/2}(q_{\rho}, q_z)|^2 (q_{\rho}^2 + q_z^2) \right) \right\} \quad (3.65)
\end{aligned}$$

şeklinde dir. Şimdi yapılması gereken toplam enerji için minimum elde edilene kadar yerdeğiştirmiş yoğunluğu değiştirmektir. Bu şekilde bulunacak minimum enerji taban durum enerjisidir.

Yoğunluk fonksiyonel teorisi, KS-DFT, OF-DFT, yerel pseudopotansiyeller hakkında daha ayrıntılı bilgi edinmek için Gonzalez vd. (1999), Gomez vd. (1999), Aguado vd. (2005), Capelle (2006), Chen ve Zhou (2008) kaynakları önerilmektedir.

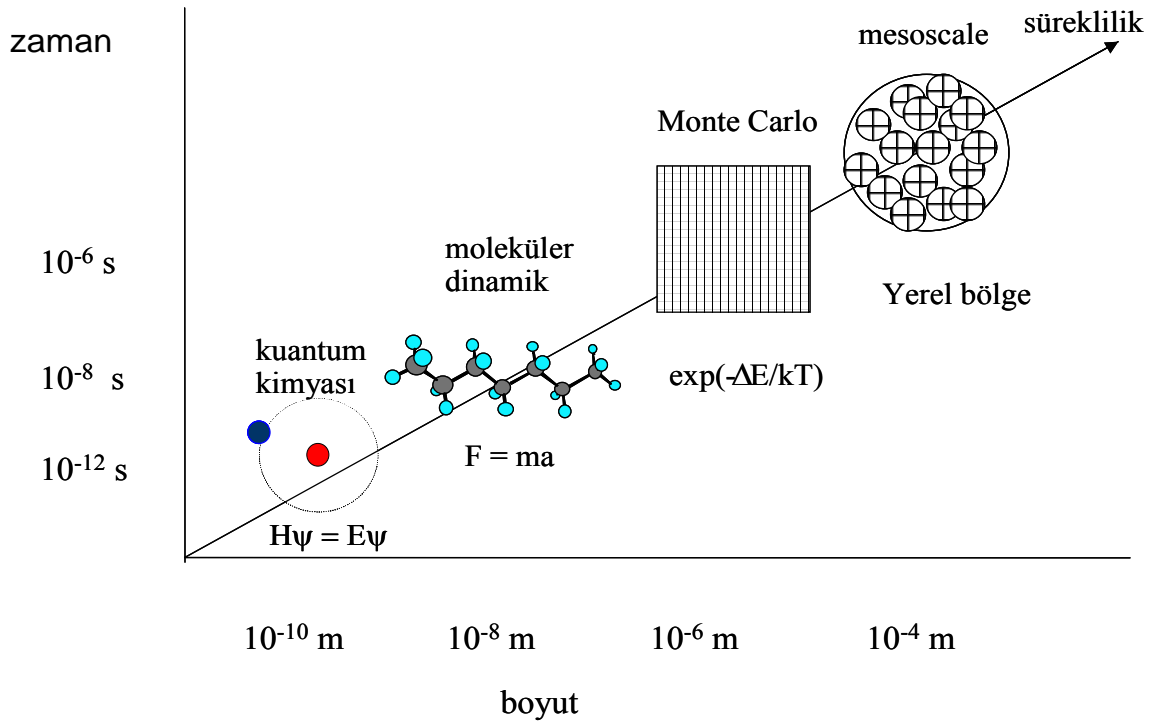
BÖLÜM 4

MOLEKÜLER DİNAMİK SİMULASYONLARI

Bilgisayar benzetim yöntemleri, maddelerin fiziksel özelliklerinin atomik ölçekte teorik olarak çalışılmasında yaygın olarak kullanılır. Maddenin özellikleri yalnızca onların kimyasal oluşumları ile değil büyük ölçüde mikro yapıları ile ilgilidir. Madde bilimini araştırmalarının temel amacı maddenin mikro yapısı ve fiziksel özellikleri arasında tam ve doğru bağlantı kurabilmektir. Bu noktada, Sayısal madde bilimi makroskopik ölçekten atomik hatta elektronik ölçeğe kadar genişleyen büyük bir fiziksel alanda, birtakım basitleştirmeler ile sınırlı teori ile uygulama aşamasında parametrik sınırlar içeren gerçek deneyler arasında köprü görevi üstlenmesi açısından madde biliminin gelişmesinde öncü olmuştur. Hesaplamalar, maddenin atomik ölçeğinden daha aşağıdaki elektronik ölçeğine doğru ilerleyen bir mekanizmaya sahip olduğundan sayısal madde bilimi, metal ve alaşımlarının özellikleri ile mikro yapıları arasındaki ilişkiyi kavranması için daha nicel ve etkin bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Genel olarak, maddenin mikro yapısı ve temel özellikleri arasındaki ilişki dört fiziksel ölçekte çalışılır: elektronik, atomik, makroskopik ve mezoskopik. Monte Carlo (MC) simülasyonları atomik ölçekte mikro yapının devinimi üzerinde yoğunlaşmışken, hem atomik ölçekte hem de maddenin elektronik ve manyetik özelliklerinin eldesinde Moleküler Dinamik (MD) simülasyonları oldukça güçlü araç olarak öne çıkmıştır.

MC tekniği; ekonomi, nükleer fizik gibi pek çok alanda var olan problemleri çözmek üzere olasılık istatistiğini ve rasgele sayıları kullanımına dayanan stokastik (olasılıkçı) yöntemlerin genel adıdır. Sistemin fiziksel ve kimyasal özellikleri rasgele hareket eden parçacıklar üzerinden istatistiki ortalama ile elde edilir. Halen, madde

biliminde, olasılık dağılımından yola çıkarak (genellikle klasik Boltzmann dağılımı) termodinamik özellikler ve minimum enerjili yapılar konularında kullanılan klasik ya da Metropolis MC (Metropolis 1987) , az sayıda elementer etkileşim tanımlayarak daha hızlı simülasyonu mümkün kılan Kinetik MC (Binder 1987), elektronik yapı problemlerini çözmek için kuantum mekanik enerji ve dalga fonksiyonlarının çözümünde başlangıç noktası olarak Schrödinger denklemini ve rasgele yürüyüşü kullanan Kuantum MC (Binder 1987) teknikleri kullanılmaktadır.



Şekil 4.1: Simülasyonlar ve kullandıkları fiziksel ölçekler

Çeşitli MC metodlarına ilaveten, MD simülasyonu atomik ölçekte çözümler üretmek için farklı bir simülasyon yöntemi takip eder. MD simülasyonu madde bilimi ve yoğun madde fiziğinin problemlerine uygulanabilen en uygun sayısal yöntem olarak ortaya çıkmıştır. Atom sisteminin tüm dinamik özellikleri parçacıkların konum ve hızlarının zaman ile nasıl değiştiğinin bilinmesi ile bulunabilir. MD simülasyonları bu bilgiyi ve hatta deneysel olarak ölçülemeyen dinamik değerleri de tam olarak verirler. Her parçacığın hareketini izlemeye dayalı olduğundan deterministik (belirleyici) bir

yöntemdir. Bu tip çok-cisim problemlerinin tam olarak incelenmesi, çekirdek ve elektronlar arasındaki etkileşmeler ve onların kinetik enerjilerini hesaplamaya katarak tüm atomlar için Schrödinger denkleminin oluşturulması ve çözülmesini gerektirir. MD simülasyonu gerçek bir deneyle pek çok noktada benzerlik gösterir. Deneyde; ilk önce çalışılmak istenilen malzeme hazırlanır ve ölçüm aletine yerleştirilir. Belirli zaman aralıklarında malzeme ile ilgili bir takım ölçüm değerleri alınır ve son aşamada elde edilen ölçüm değerlerinin ortalamaları alınır. MD simülasyonunda ise N parçacıklı sistem için başlangıç konfigürasyonu (hız ve konumlar) oluşturulur ve sistemin toplam potansiyel enerjisi hesaplanarak her atoma etkiyen kuvvet elde edilir. Newton denklemleri parçacıkların küçük bir zaman aralığı sonrasında konum ve hızlarını bulmak üzere nümerik olarak çözülür. Yeni konfigürasyon için toplam potansiyel enerji ve kuvvetler hesaplanır ve ikinci zaman aralığı sonundaki konfigürasyonun belirlenmesi için tekrar Newton denklemleri çözülür. Bu prosedür istenen sayıda konfigürasyona ulaşıncaya kadar sürdürülür. Bu süreçler arasında belirli zaman aralıklarında istatistik ortalamalar hesaplanır. MD simülasyonunda, her atom üzerine etkiyen kuvvetin hesaplanabilmesi için ele alınan sistemdeki atomların etkileşmelerini tanımlayacak kuralların tanımlanması gereklidir. Bu aşamada MD simülasyonları için gerekli temel giriş büyüklüğü konumun fonksiyonu olarak sistemin potansiyel enerjisidir ve bu enerji elektronların daima taban durumunda olduğu, iyon konumlarının elektron Hamiltonyeninin parametreleri olduğu Born-Oppenheimer yaklaşımı altında hesaplanır. Elektron taban durum enerjisi ve dolayısıyla toplam potansiyel enerjinin nasıl hesaplandığına bağlı olarak, MD simülasyonları *klasik* ve *ab initio* (AIMD) simülasyonlar olarak sınıflandırılırlar. MD simülasyonunun deneysel gözlemleri doğru olarak verebilmesi, atomlar arası potansiyelin doğruluğuna direkt olarak bağlıdır. Bu nedenle de MD simülasyonlarında atomlar arası potansiyel oldukça önemli rol oynamaktadır. İlk MD simülasyonu Alder ve Wainwright (1957) tarafından yapılmıştır. Rahman (1964), Verlet (1967) Andersen (1980), Nose (1984) ve Carr - Parrinello (1985) gibi isimlerin katkıları ile MD simülasyonu atomik ölçekte ayrıntılı mikroskopik modelleme yapabilmek için oldukça güçlü bir yöntem haline gelmiş ve madde bilimi ile yoğun madde fiziği alanlarında pek çok temel probleme uygulanmıştır.

Klasik hareket denklemi bazı sınırlamalar içinde zamana bağlı Schrödinger denkleminin Born-Oppenheimer yaklaşımı içinde çözümü ile uyumludur. Böyle bir

yaklaşım, temel seviyelerinde anlık dengede bulunan elektronlar içeren sistemin atomik konfigürasyonların simülasyonu sadece atomlar arasındaki kuvvetin uygun şekilde yazılmasını gerektirir. Kuvveti verecek olan potansiyel enerji genellikle iki-cisim, üç-cisim veya çok cisim potansiyelleri cinsinden yazılır. Böyle bir topluluğun zaman devinimi $10^{-14} \sim 10^{-15}$ s 'lik zaman adımları kullanılarak farklı tarzdaki hareket denklemlerinin integrasyonu ile hesaplanır. Sistemin fiziksel özellikleri gibi her atomun konum ve hızları da hesaplamanın sonuçlarından bulunabilir. Burada klasik (MD) metodunun kısa bir tanımı yapılmıştır, detaylı bilgi Haile (1992) , Allen ve Tildesly (1987), Frenkel ve Smith (2002) referanslarında bulunabilir.

ab initio (birinci prensip) tekniği, geleneksel MD ve elektronik yapı simülasyonu olarak bilinen ve literatürde Born-Oppenheimer, Kohn-Sham, Car-Parrinello, Hellmann-Feynman, kuantum MD gibi türleri olan geniş bir simülasyon takımının ortak adıdır. AIMD simülasyonları kullanılan Hamiltonyen ve etkileşme kuvvetlerinin hesaplanma şekli ile birbirinden ayrılır. AIMD simülasyonlarının temel amacı çekirdeğe etkiyen kuvveti elektronik yapı hesaplamalarından elde etmektir. Bu nedenle de maddenin mikro yapısı ve temel özellikleri arasındaki ilişkinin tam olarak belirlenmesi için Schrödinger dalga denkleminin 10^{23} tane çekirdek ve elektron için çözülmesi gereklidir. Bu diferansiyel denklem, probleme tüm parçacık etkileşmelerinin dahil olabilmesi için Hamiltonyen ile tamamlanmalıdır. Gerçek bir madde için bu diferansiyel denklemi direkt olarak çözmek çok zordur ve böyle bir işlem çok fazla sayısal efor ve zaman gerektirir. AIMD simülasyonlarında iyonların konumlarına parametrik olarak bağlı olan potansiyel enerji, valans elektronları ve onların iyonlarla etkileşmelerini tanımlayan pseudopotansiyelleri hesaba katan Born-Oppenheimer yaklaşımı ve yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak taban durum elektron yoğunluğuyla hesaplanır. Born-Oppenheimer yaklaşımına uyan simülasyon, bir zaman adımı içinde sabit olan çekirdek konumları için her MD adımında statik elektronik yapı problemini çözmeyi amaçlar. Böylece elektronik yapı kısmı zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne ve aynı anda çekirdeğin klasik MD ile hareket ettirilmesine indirgenir. Bu sayede elektronik yapının zamana bağlılığı çekirdek hareketinin sonucu olur. Etkin tek-parçacık Hamiltonyeni için Born-Oppenheimer hareket denklemlerinin düzenlenmesi gerekir. Bu düzenleme tek parçacık orbitallerinin dikliği şartı ile enerjinin beklenen değerinin varyasyonel minimumunu hesaplamaya çalışan Hartree-Fock

yaklaşımıdır (HF-DFT). Kohn-Sham yaklaşımına dayalı simülasyonlarda (KS-DFT) temel düşünce etkileşen elektron sisteminin taban durumunu etkileşmeyen elektron sisteminin tek parçacık Hamiltonyenini yazılarak belirlemek ve bu Hamiltonyeni Hartree-Fock yaklaşımındaki yerine koyarak hareket denklemlerini belirlemektir.

4.1. MD Simülasyonlarında Hesaplanan Temel Büyüklükler

Başarı ile tamamlanmış her simülasyon sistemin mikroskopik özelliklerini hesaplamada kullanılacak olan tüm bilgiyi içerir. Hesaplanması istenilen tüm bilgilerin (toplam enerji, basınç vs ..) anlık değerlerini ve parçacık konumlarının, hızlarının ve parçacığa etkileyen kuvvetlerin zamana bağlılığını da içermekte olan bu bilgi zaman korelasyon fonksiyonlarının bulunmasında kullanılabilir. Ayrıca her bir parçacığın simülasyon boyunca aldığı yol kendiliğinden-difüzyon katsayısının bulunmasını sağlar.

Aşağıda MD ve OFAIMD simülasyonları ile elde edilen atomik konfigürasyon bilgisinden yola çıkılarak sistemlerin bazı özelliklerinin elde edilişi hakkında bilgiler verilmektedir.

i)Çiftler Dağılım Fonksiyonu ve Yapı Faktörü

Sıvı yapısını karakterize eden bu büyüklüklerin incelenmesine ilişkin hesaplama simülasyonun ilerleyişi esnasında ya da bitiminde yapılabilir. Yapısal büyüklükler arasındaki çiftler dağılım fonksiyonu, $g(r)$, aynı yoğunluk içine rasgele dağılmış olan atomik sistem içinde verilen bir atomdan r kadar uzakta bir başka atomun bulunma olasılığı olarak tanımlanır ve nötron ya da X-ışını saçılması deneyleri ile hakkında bilgi edinilebilmesi sıvı yapı teorileri üzerindeki merkezi önemi nedeniyle ilgi konusudur. $g(r)$ simülasyon bulgularının kullanılmasına uygun olarak

$$g(r) = \frac{1}{\rho^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r + r_i - r_j) \right\rangle \quad (4.1)$$

$$\approx V \langle \delta(r + r_1 - r_2) \rangle$$

şeklinde verilen ifadenin simülasyon sonucunda elde edilen atomik konumlar ve simülasyon kutusunun bir ayırıtının yarısını ($L/2$) geçmeyen uzaklıklar içinden her atoma en yakın atomların listesi çıkartılması ve normalize edilmesi ile hesaplanır. Yukarıdaki ifadede bra ve ket tüm konfigürasyonlar üzerinden ortalamayı temsil etmektedir. Şekil 4.2’de sıvı sistemler için $g(r)$ ’nin şematik gösterimi bulunmaktadır. Bu gösterimde, $g(r)$ hakkında bazı temel bilgiler edinilebilir: kor çapından daha küçük mesafelerde atomik etkileşme olamayacağı düşünüldüğünde $\lim_{r \rightarrow 0} g(r) = 0$ alt değerine

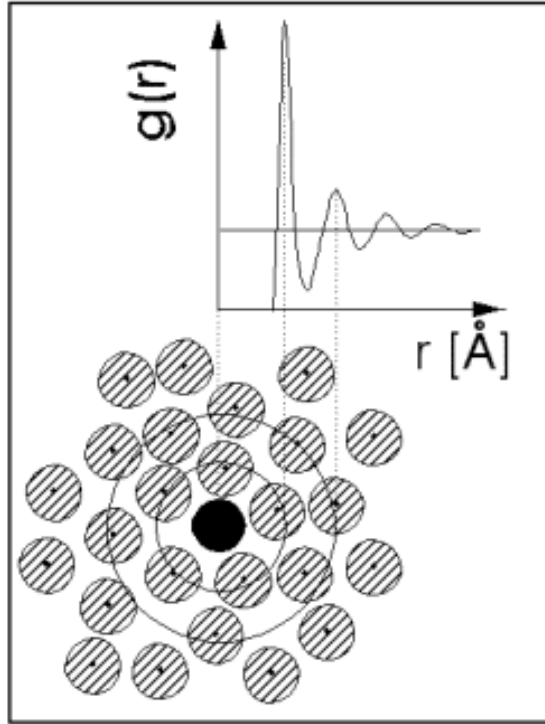
ulaşılır. Üst sınır ise referans atomdan sonsuz uzaklıkta en az bir atomun olacağı kabulüne, yani, atomların kabuklara yerleşmesi yerine sürekli dağılımına karşılık gelen $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$ dir. İki bileşenli bir sistemde, i ve j atomları için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu

$$g_{ij}(r) = \frac{1}{\rho^2 V} \langle N(N-1) \delta(r + r_{1i} - r_{2j}) \rangle \quad (4.2)$$

şekilde tanımlanır. Bu ifadeyi moleküler yoğunluk ve sayısını elime ederek çok bileşenli bir karışım için daha kullanışlı bir biçimde

$$g_{ij}(r) = V \langle \delta(r + r_{1i} - r_{2j}) \rangle \quad (4.3)$$

yazılabilir. MD simülasyonları kısmi dağılım fonksiyonlarını $g_{ij}(r)$, doğrudan üretmektedir.



Şekil 4.2: Sıvıların çiftler dağılım fonksiyonunun şematik gösterimi ve koordinasyon sayısı

Sonuçların nötron kırınımı deneyleri ile karşılaştırılması için toplam (ortalama) çiftler dağılım fonksiyonu ikili alaşımdaki kısmi dağılım fonksiyonları, alaşımanın mol kesri ve saf elementlerin nötron saçılma uzunlukları, b_i , cinsinden

$$g(r) = \frac{1}{\langle b \rangle^2} (c_i^2 b_i g_{ii}(r) + c_j^2 b_j g_{jj}(r) + 2c_i c_j b_i b_j g_{ij}(r)) \quad (4.4)$$

bağıntısı ile hesaplanmaktadır. Bu ifadede $\langle b \rangle = c_i b_i + c_j b_j$ olarak verilmektedir ve c_i, c_j alaşımı oluşturan bileşenlerin konsantrasyon oranlarıdır.

MD simülasyonu doğrudan statik yapı faktörlerini üretmemektedir. Bu nedenle Faber – Ziman kısmi statik yapı faktörleri (Faber 1972), simülasyon sonucu bulunan kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının

$$S_{ij}(q) = \delta_{ij} + 4\pi\rho\sqrt{c_i c_j} \int_0^\infty (g_{ij}(r) - 1) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (4.5)$$

şeklindeki Fourier dönüşümü yapılarak elde edilebilir. OFAIMD simülasyonlarında ise yapı faktörü bilgisi çiftler dağılımından daha yüksek önceliğe sahiptir ve doğrudan

$$S(q) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)) \right\rangle \quad (4.6)$$

ortalama ifadesi ile hesaplanır. Bu ifadede \vec{q} simülasyon periyodik sınır koşulları ve kutu boyutları ile belirlenen dalga vektörleridir ve ortalama tüm atomik konfigürasyon üzerinden alınmaktadır. Toplam statik yapı faktörü $S(q)$ ise Faber – Ziman formülasyonuna (Waseda 1980) bağlı kalınarak kısmi yapı faktörlerinin lineer kombinasyonu olarak

$$S(q) = \frac{\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sqrt{c_i c_j} b_i b_j S_{ij}(q)}{\langle b^2 \rangle} \quad (4.7)$$

şeklinde hesaplanmıştır. Bu ifadede $\langle b^2 \rangle = c_i b_i^2 + c_j b_j^2$ şeklindedir.

ii) Koordinasyon Sayısı

Pratikte $g(r)$ den hesaplanan iki nicelik bulunmaktadır: radyal dağılım fonksiyonu ve RDF(r) ve r_0 ile r_1 arasındaki ortalama atom sayısı olan koordinasyon sayısı N_c

$$RDF(r) = 4\pi r^2 g(r) \quad (4.8)$$

$$N_c = \frac{N}{V} \int_{r_0}^{r_1} RDF(r) dr . \quad (4.9)$$

ile verilir. Koordinasyon sayısı genelde kristal olmayan materyallerin yapısal özelliklerini açıklamak için kullanılır. Atomik titreşimlerin doğasından dolayı bu konu katı kristaller ile karşılaştırıldıklarında sıvılarda bazı belirsizlikler göstermektedir. Sıvı yapılarda koordinasyon sayısı en yakın komşu atomların sayısını göstermektedir. Metallerdeki ergimiş hacim değişikliği küçük olduğundan sıvı durumda en yakın komşu atomların koordinasyon sayısı kristal durumdakine yakındır. Bununla birlikte sıvılarda koordinasyon sayısının rastlantısal olarak kristaldeki koordinasyon sayıları ile uyduğu görülmektedir. Sıvı ve camsı gibi kristal olmayan sistemlerin yapısında önemli karakteristik rol oynayan koordinasyon sayısının uzun menzilde etkisini yitirir ve yapısal bilgi hakkında verdiği bilgi çok daha azalır. Koordinasyon sayısını tespit etmede günümüzde henüz kesin bir metot bulunmamaktadır. Literatürde sıvı sistemlerin koordinasyon sayısını bulmak için yapılmış pek çok çalışma mevcuttur. Şekil 4.2’de koordinasyon sayısı ve çiftler dağılım fonksiyonu arasındaki fiziksel ilişki şematik olarak gösterilmiştir. Buna göre $g(r)$ ‘nin ilk piki referans atoma en yakın komşu atom konumunu, ikinci ve sonraki pikler de karşılık gelen ikinci ve ardıl komşu atomların konumlarını göstermektedir.

Yukarıdaki ifadeler iki bileşenli sistemin koordinasyon sayılarının hesaplanabilmesi için

$$RDF_{ij}(r) = 4\pi r^2 g_{ij}(r) \quad (4.10)$$

$$N_{C,ij} = \frac{N_j}{V} \int_{r_o}^r RDF_{ij}(r) dr \quad (4.11)$$

şeklinde kolayca genelleştirilebilir. Ayrıca bu çalışmada oluşum bozuklukları hakkında bilgi edinebilmek için oluşum düzensizlik sayısı (Compositional Disorder Number) (CDN) (Godlevsky ve Chelikowsky 1998) hesaplanmaktadır. CDN homojen ve heterojen bağların oranı olarak

$$CDN = \frac{N_{ii} + N_{jj}}{2N_{ij}} \quad (4.12)$$

tanımlanır. Burada yine i ve j atom türlerini, N ise koordinasyon sayısını göstermektedir. Aynı zaman da CDN değeri sistemin düzen parametresi olarak da alınabilir. CDN 1' e eşit ise sistemdeki homojen ve heterojen bağlar aynı bulunma olasılığına sahiptirler. Eğer CDN değeri 1' den küçük ise sistem de heterojen bağlar hala baskın rol oynamaktadır.

iii) Hız otokorelasyon Fonksiyonu ve Kare Ortalama Yerdeğiştirme

Termodinamik ve yapısal özellikler sistemin zaman devinimine bağlı olmayan statik denge özellikleridir ve hem MD hem de MC simülasyonları ile elde edilebilirler. Fakat MD simülasyonları, statik denge özellikleri kullanılarak sistemin dinamik denge özelliklerini de belirlemekte elverişlidir. Dengedeki akışkanda kendiliğinden meydana gelen termal değişimleri tanımlayan zaman korelasyon fonksiyonları, dinamik denge yakınındaki sistemin kendiliğinden difüzyon, kare ortalama yerdeğiştirme, hız otokorelasyon fonksiyonu gibi zamana bağlı özelliklerinin belirlenmesinde esas rolü üstlenir. Dahası, bu fonksiyonların bilgisayar simülasyonları yanında deneyle ölçülebilmesidir.

Gerçek uzaydaki diğer korelasyon fonksiyonları, deneysel olarak ölçülemediği halde simülasyon sonucunda bulunan atomik konumlara bağlı olarak doğrudan hesaplanabilen ve ,

$$Z(t) = \frac{\langle v_i(t+t_o)v_i(t_o) \rangle_{i,t_o}}{\langle v_i^2(t_o) \rangle_{i,t_o}} = \frac{1}{N} \frac{1}{t_{\max}} \sum_{i=1}^N \sum_{t_o=1}^{t_{\max}} v_i(t+t_o)v_i(t_o) \quad (4.13)$$

olarak verilen hız otokorelasyon fonksiyonu ve

$$\begin{aligned} \langle r^2(t) \rangle &= \langle |\vec{r}_i(t+t_o) - \vec{r}_i(t_o)|^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{r}_i(t+t_o) - \vec{r}_i(t_o)|^2 \\ &= 2 \int_0^t d\tau (t-\tau) Z(\tau) \end{aligned} \quad (4.14)$$

şeklindeki ortalama kare yerdeğiştirme fonksiyonudur. Burada $\langle v_i(t_o)^2 \rangle = 3/\beta m$ olduğu hatırlanmalıdır. Homojen sistem için ortalama, zaman orijini ve aynı tür parçacıklar üzerinden alınır. Hız otokorelasyon fonksiyonu sistemin denge durum özelliğidir ve t_o zaman orijinin değişmesi durumunda invaryant kalır. Zaman, mikroskobik gevşeme zamanları ile karşılaştırılabilecek kadar uzun ise, başlangıç ve son hızların tamamen bağımsız olması beklenir ve böylece $Z(t \rightarrow \infty) = 0$ 'dır. Tipik bilgisayar simülasyonları hızların $t \geq 10^{-12}$ sn' de bağımsız olduğunu göstermektedir. $Z(t)$, yoğunluk ve sıcaklık gibi termodinamik durumlara bağlı azalan fonksiyondur. Yoğunluk büyük olduğunda $Z(t)$ nin davranışı *kafes etkisi* olarak açıklanır. Buna göre, yüksek yoğunluklarda referans parçacığı en yakın komşuları tarafından oluşturulan kafes içine hapsedilmiş varsayılabilir. Bu şekilde parçacık kısa mesafeler boyunca hareket edebilecek ve komşu parçacığa çarpıp geri dönecektir. Bu durumda $Z(t)$ değerlerinin negatif olması anlamına gelir. Sonunda, $Z(t)$ 'nin hızlı bir şekilde sifira gitmesi ile başlangıç hızına ait hafıza kaybolur. Yoğunluk azaldığında ise kafes neredeyse görünmez oluncaya kadar büyüyecek ve parçacık çarpışma yapmaksızın büyük uzaklıklar kat edebilecektir. Bu durum, $Z(t)$ 'deki yavaş sönüm ile görülür. Kare ortalama yerdeğiştirme fonksiyonu, katı sistemlerde uzun zaman limitinde sonlu bir değere yakınsarken sıvı sistemlerde zamanla lineer artan eğilim gösterirler. Her iki fonksiyon da deneysel olarak ölçülebilir bir özellik olan parçacıkların kendiliğinden difüzyon katsayısı ile doğrudan ilgilidir.

iv) Öz-Difüzyon

Serbest parçacık bölgesi $ql \gg 1$ ve $\omega\tau \gg 1$ şartı ile karakterize edilir ve sırasıyla $\tau \rightarrow 0$ ve $t \rightarrow 0$ durumlarına karşılık gelir. Bu bölgede akışkanın parçacıkları serbestmiş gibi hareket ederler. Sabit \vec{v} hızlı bu harekette, parçacıklar arasındaki etkileşmelerin etkisi ihmal edilebilir. Bu durumda ideal gazdaki gibi parçacıkların konumlarının birbirinden bağımsız olması nedeni ile $S(q,w)$ dinamik yapı faktörünü uygun bir ifade ile hesaplamak kolaydır. Çok küçük q değerlerinde, hidrodinamik rejime yaklaşılr. Bu rejimde termodinamik denge çok sık çarpışmalar ile oluşur. Bu durum yukarıda ele alınan serbest parçacık limitinin zıttıdır. Difüzyon, sistemdeki parçacıkların hareketi ile oluşur ve dışarıdan müdahale olmaksızın düzgün dağılmamış yoğunluğun akı ile düzgün dağılması sürecidir (sudaki mürekkep damlası gibi). Difüze olan parçacık türünün sistemdeki diğer parçacıklara özdeş olduğu durumda hedef parçacıkların diğerleri arasındaki difüzyonu *öz-difüzyon* olarak bilinir. MD simülasyonlarında difüzyon, yukarıda anlatıldığı üzere, simülasyon çalışması süresince oluşturulan ve içerisinde atomik iz bilgisini barındıran konum ve hızlardan elde edilebilir. Hidrodinamik rejim bölgesinde, difüzyon katsayısının parçacığın t zamanı boyunca aldığı yol ile bağlantılı olması beklenir. Bu, büyük t değerleri için $\langle r^2(t) \rangle$ 'nin t ile doğrusal bağlı olduğunu göstermektedir. Tek bileşenli ve üç boyutlu sıvının difüzyon katsayısı da sıvıdaki referans parçacığının kare ortalama yer değiştirmesine bağlı olarak

$$D = \frac{1}{6t} \lim_{t \rightarrow \infty} \langle r^2(t) \rangle \quad (4.15)$$

bağıntısı yazılabilir. Ayrıca yine atomik konumlara dolaylı bağlı olarak difüzyon katsayısı

$$D = \frac{k_B T}{M} \int Z(t) dt \quad (4.16)$$

şeklindeki Gren-Kubo integrali ile de hesaplanabilir. Son ifadede M atomik kütle, k_B Boltzmann sabitidir.

4.2. AMEAM Tabanlı MD Simülasyonu

Maddenin temel özelliklerinin anlaşılması mikroskopik seviyede etkileşme mekanizmasının anlaşılmasını gerektirir. Çoğu simülasyonda bu bilgi deneysel araçlarla erişilebilir düzeyde değildir. Bu tip durumlarda bilgisayar tabanlı tekniklerin kullanımı önemli bir pay sahibidir. Bilgisayar tabanlı simülasyonların bir başka faydası da, soğutma oranları veya atomlar arası potansiyeller gibi gözlemci tarafından kontrol edilebilen şartlar altında sistemin makroskopik davranışının da betimlenebilmesidir. Bu, MD simülasyonu ile çok cisimli klasik katı, sıvı veya gaz parçacıklarının oluşturduğu bir sistemin termodinamik, yapısal, mekanik, dinamik ve atomik taşıma şeklindeki denge ve taşıma özelliklerinin hesaplanabileceği anlamına gelmektedir. Bu bölümde kullanılan klasik kelimesinden kasıt parçacıkların hareketlerinin klasik mekanik yasalarıyla açıklanmasıdır. Bu yaklaşım, geniş bir malzeme aralığı için kusursuz bir yaklaşımdır.

MD hesaplamalarında doğru sonuçlar elde edilebilmesi için atomlar arasındaki fiziksel etkileşmelerin gerçeğe uygun olarak modellenmesine bağlıdır. Atomik etkileşmelerin modellenmesinde çeşitli matematik fonksiyonlardan yararlanılır. Genel olarak potansiyel enerji fonksiyonu adı verilen bu fonksiyonlar ve fonksiyon parametreleri, deneysel, yarı deneysel ve teorik olarak belirlenmekte olup, modellenecek sistemin özelliklerine göre çeşitlilik göstermektedir. Bununla birlikte, metalik sistemlerin modellenmesi amacıyla kurulan ve çok cisim etkileşmelerini içeren birkaç potansiyel enerji fonksiyonu bulunmaktadır. İlk olarak Daw ve Baskes (Daw ve Baskes 1984) tarafından ortaya atılan EAM özellikle geçiş metallерinin modellenmesinde oldukça başarılı olmuş ve günümüze kadar farklı bakış açılarıyla geliştirilmiştir. Bu bakış açısı doğrultusunda bu çalışmada, moleküler simülasyon da atomlar-arası etkileşmeleri tanımlamak için Düzenlenmiş Analitik Gömülü Atom Metodu (HZ-AMEAM) kullanılmıştır. Bu amaçla, HZ-AMEAM etkin çiftler potansiyeli formalizmi DL_POLY moleküler simülasyon paket programına entegre edilmiştir. Etkin potansiyelden türeyen ve atomların birbirleri üzerine etkittikleri kuvvet,

$$F(r) = -\frac{1}{r} \frac{\partial \phi_{etik}(r)}{\partial r} \quad (4.17)$$

olarak bilinen formda yazılarak HZ-AMEAM potansiyel modelinde atomların birbirlerine uyguladıkları kuvvet,

$$F^{HZ-AMEAM}(r) = -\frac{1}{r} [\phi'(r) - 2F''(\rho)f(r)M(P) - 2F'(\rho)f'(r)M(P) - 2F'(\rho)f(r)M'(P)] \quad (4.18)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Bu nicelik simülasyonda merkezi farklara dayalı nümerik türev yöntemi ile hesaplanmıştır.

Sistemin karakterini taşıyan potansiyel kullanıldığında, simülasyon sonuçlarının doğruluğu büyük ölçüde toplama algoritmasına bağlı olacaktır. Bu algoritma ne kadar hatasız çalışırsa, simülasyon da o ölçüde gerçek model sonuçlarını verebilir. N parçacıklı atom sisteminin MD simülasyonu

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = -\nabla_i \Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (4.19)$$

şeklindeki klasik Newton hareket denkleminin, verilen termodinamik değişken seti (hacim, sıcaklık, yoğunluk gibi) kullanılarak her Δt zaman aralığında (bu çalışmada $\Delta t = 2$ fs kullanılmıştır) çözülmesi ile incelenir. İfadede m_i i. parçacığın kütesini, r_i parçacığın konum vektörünü ve $\Phi(r_i)$ ise, sıklıkla atomlar arası çiftler potansiyellerinin toplamı olarak yazılan, sistemin potansiyel enerjisini göstermektedir. Sistemin zaman devinimi, her parçacığın aldığı yolun kesin olarak hesaplanması ile elde edilir. Bu durum verilen bir dağılım fonksiyonu ile örnek bir konfigürasyona rasgele yürüyüş uygulayarak stokastik dinamik yapan MC metodu ile zıt bir durumdur.

Denk. 4.19'u çözebilmek için çeşitli integrasyon algoritmaları mevcuttur ve bu algoritmaların ilk aşaması konum ve hızların Taylor serisine açılması ilkesine dayanmaktadır:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}b(t)\Delta t^3 + \dots \quad (4.20)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + a(t)\Delta t + \frac{1}{2}b(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}c(t)\Delta t^3 + \dots \quad (4.21)$$

Yukarıdaki ifadede a,b,c konumun ikinci,üçüncü ve dördüncü türevleridir. Taylor serisi, $\Delta t \rightarrow -\Delta t$ olarak bir önceki konum ve hızları tahmin edebilmek üzere de kullanılabilir.

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}b(t)\Delta t^3 + \dots \quad (4.22)$$

$$v(t - \Delta t) = v(t) - a(t)\Delta t + \frac{1}{2}b(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}c(t)\Delta t^3 + \dots \quad (4.23)$$

konum ve hızlar için verilen ifadeler taraf tarafa toplanırsa yeni konum ve hızlar

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 + o(\Delta t^4) \dots \quad (4.24)$$

$$v(t + \Delta t) = 2v(t) - v(t - \Delta t) + b(t)\Delta t^2 + o(\Delta t^4) \dots \quad (4.25)$$

şeklinde elde edilir. Bu ifadenin dezavantajı konumun üçüncü türevinin hesaplanmasını gerektirmesidir ve bu işlem fazladan hesaplama ve depolama gerektirir. İntegrasyon algoritmaları, bu zorluğun üstesinden gelme şekilleri ile çeşitlenirler. Örneğin, Denk 4.22 den Denk. 4.20 çıkartılıp merkezi farklar yöntemi kullanıldığında hız için

$$v(t) = \frac{1}{2\Delta t} (r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)) + o(\Delta t^3) \quad (4.26)$$

elde edilir. Bu ifadenin doğruluğunun Denk. 4.25 ye göre bir derece az olmasına rağmen t anındaki hızları vermesi açısından kullanışlıdır. Bu nedenle de, Denk 4.24 ile yeni konumları hesaplamak için daha az bilgi kullanılmış olur. Fakat bu ifade yalnızca t değil $t - \Delta t$ anındaki bilgiyi de gerektirdiğinden depolama kapasitesi açısından uygun değildir ve MD simülasyonları ile toplam enerji gibi herhangi bir özelliğin hesaplanması, aynı t adımındaki hız ve konumların bilinmesini gerektirir. Özdeş fakat sadece tek adımdaki bilgiyi gerektiren algoritma,

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 \quad (4.27)$$

şeklindeki *Verlet hız* algoritmasıdır. Bu yöntem $t + \Delta t$ anında ivmenin, \mathbf{a} , bilinmesini gerektirir. Bu sebeple, ifade ikiye ayrılarak, önce

$$v(t + \Delta t / 2) = v(t) + \frac{1}{2} a(t) \Delta t \quad (4.28)$$

sonra $t + \Delta t$ anında parçacık üzerine etkiyen kuvvet ve son olarak

$$v(t + \Delta t) = v(t + \Delta t / 2) + \frac{1}{2} a(t + \Delta t) \Delta t \quad (4.29)$$

ifadesiyle hız hesaplanır ve bu iki aşamanın sonunda aynı t anında konum hız ve ivme bulunmuş olur.

Simülasyon için gereken aynı t anındaki hız ve konumların bulunmasında kullanılan bir diğer algoritma *Verlet leapfrog* algoritmasıdır. Bu algoritma ise aynı adımdaki konum ve ivme ile yarım zaman adımı gerideki hızın bilinmesini gerektirir. İlk adım, $t + \Delta t / 2$ anındaki hızı

$$v(t + \Delta t / 2) = v(t - \Delta t / 2) + a(t) \Delta t \quad (4.30)$$

ifadesi ile belirlemektir. Bulunan yeni hızlar

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t + \Delta t / 2) \Delta t \quad (4.31)$$

ifadesinde kullanılarak yeni konumların elde edilmesini sağlar. Bu algorithmada t anındaki hız yarım adım ileride ve gerideki hızların aritmetik ortalaması ile

$$v(t) = \frac{1}{2} [v(t + \Delta t / 2) + v(t - \Delta t / 2)] \quad (4.32)$$

şeklinde bulunur. Bu çalışmada simülasyonlar *leapfrog Verlet* algoritması kullanılarak yapılmıştır.

Mikrokanonik topluluklar (N,V,E) MD simülasyonları için en doğal topluluk olarak ele alınabilir. Dış kuvvet zamana bağlı değilse, sistemin Hamiltonyen'i sabit olacaktır. Mikrokanonik MD simülasyonunda sabit sayıdaki parçacıklar boyutu ve şekli simülasyon boyunca sabit kalan kutu içerisinde hareket ederler. Sistem toplam enerjisi korunacak şekilde dış kuvvetlerin etkisinden arındırılır. Bu tip toplulukların kullanımı simülasyonu kolaylaştırmaktadır. Büyük zaman adımları yada potansiyel kesim mesafesinin kısa olması gibi durumlarda toplam enerjinin simülasyon süresince salınım yaptığı gözlenirse kullanılan mikrokanonik topluluk bir üst topluluğa genişletilebilir. Basit bir genişletme mikrokanonik topluluğu, parçacık sayısı, hacim ve sıcaklığın sabit olduğu, kanonik topluluğa (N,V,T) yükseltir. Bu toplulukta sıcaklık, T, hacim ve parçacık sayısına, V ve N, oranla daha duyarlı bir parametredir. MD simülasyonunda gözlenebilir bir niceliğin hesaplanabilmesi için, sistemdeki parçacıkların konum ve momentumlarının bir fonksiyonu olarak ifade edilmesi gereklidir. Örneğin, çok cisimli klasik bir sistemde sıcaklığın uygun tanımı, sistemin hamiltonyeninde kuadratik yazılan birbirinden bağımsız tüm serbestlik derecelerine enerjinin eş bölüşümünü kullanarak yapılır. Kanonik toplulukta, sistemin ortalama sıcaklığı, istenilen sıcaklığa ulaştırılmak üzere ısı haznesi ile değme durumuna getirilir. Serbestlik derecesi başına ortalama kinetik enerji klasik ifade ile yazılır ve her Δt adımda parçacıkların hızlarının ölçeklenmesi için Woodcock (1971) tarafından verilen,

$$v_i \rightarrow v_i \sqrt{3Nk_B T / \sum_{i=1}^N m_i v_i} \quad (4.33)$$

ölçekleme bağıntısı kullanılmıştır.

MD simülasyonuna başlamak için, sistemdeki atomların başlangıçtaki konum ve hızların belirlenmesi gereklidir. Bazı durumlarda, uygun başlangıç şartlarının kullanılması, simülasyon sonuçlarını önemli derecede etkileyeceğinden büyük önem taşır. Bu çalışmada yapılan simülasyonlarda, sistemlerin sıvı halleri inceleneceğinden simülasyon sonuçları başlangıç şartlarının seçiminden etkilenmemektedir. Sistemlerin başlangıç hızları Gaussyen dağılım ile rasgele üretilmiş ve konumları ideal hcp örgü

yapısına uygun alınmıştır. Bu sebeple de, sistem, simülasyonun birkaç zaman adımı boyunca erime sıcaklığında dengeye getirilmek üzere ısıtılmıştır. Simülasyonda 1024 atom (ikili alaşımdaki her bir atom türü için 512 atomdan oluşur.) kübik simülasyon kutusuna periyodik sınır şartları kullanılarak rasgele yerleştirilmektedir. Çalışmadaki simülasyonlarda, atomik konumlar, kübik hücrenin yüzey merkezlerinden geçtiği öngörülen eksenler cinsindedir. Bu tanıma göre, L ayrıtlı kübik hücre için eksenler (L,0,0); (0,L,0); (0,0,L) şeklinde olacaktır. Simülasyon yapılacak olan hücrenin sınırlarına, “sınır” atomları koymak birkaç zaman adımı sonunda simülasyonun istenmeyen sonuçlar üretmesine sebep olacaktır. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için *periyodik sınır koşulları* kullanılarak simülasyon hücresinin bir yüzeyinden çıkan parçacığın, tam aksi yöndeki yüzeyden aynı hücreye aynı hız vektörü ile girmesi sağlanır. Böylece her bir hücredeki parçacık yoğunluğu da korunmuş olur. Parçacığın kendi imajı yada aynı parçacığın diğer imajları arasında etkileşmesini önlemek için yalnızca en yakın imajlar ile olan etkileşmeler hesaplamaya katılmıştır. Bu sebeple, etkileşme mesafesi $L/2$ den küçük olmak durumundadır.

Simülasyon kutusunun hacmi atomik sistemin sayı yoğunluğu ile belirlenmektedir. Bu nedenle herhangi sıcaklıkta simülasyon yapılabilmesi, sıvı sistemin istenilen sıcaklıktaki sayı yoğunluğunun bilinmesini gerektirmektedir. Sıvı metal ve ikili alaşımlar yoğunluk ile sıcaklık arasında lineer ilişki olduğu deneysel olarak gösterilmiştir (Iida ve Guthrie 1993). Bu sonuç yarı deneysel bir ifade ile

$$\rho = \rho_m + \Lambda(T - T_m) \quad (4.34)$$

şeklinde verilmiştir. Bu ifadede T_m erime sıcaklığını, ρ_m erime sıcaklığındaki deneysel yoğunluğunu ve $\Lambda \equiv \partial\rho / \partial T|_p$ göstermektedir. Periyodik tabloda bulunan tüm sistemler için bu değerler Iida ve Guthrie (1993)' ten bulunabilir. Son denklem ile istenilen sıvı sistemin sıcaklıktaki yoğunluğu elde edilebilir. Sıvı alaşımlarda ise yoğunluğun alaşımı oluşturan bileşenlerin yoğunluğunun

$$\rho_{alaşım} = c_i \rho_i + (1 - c_i) \rho_i \quad (4.35)$$

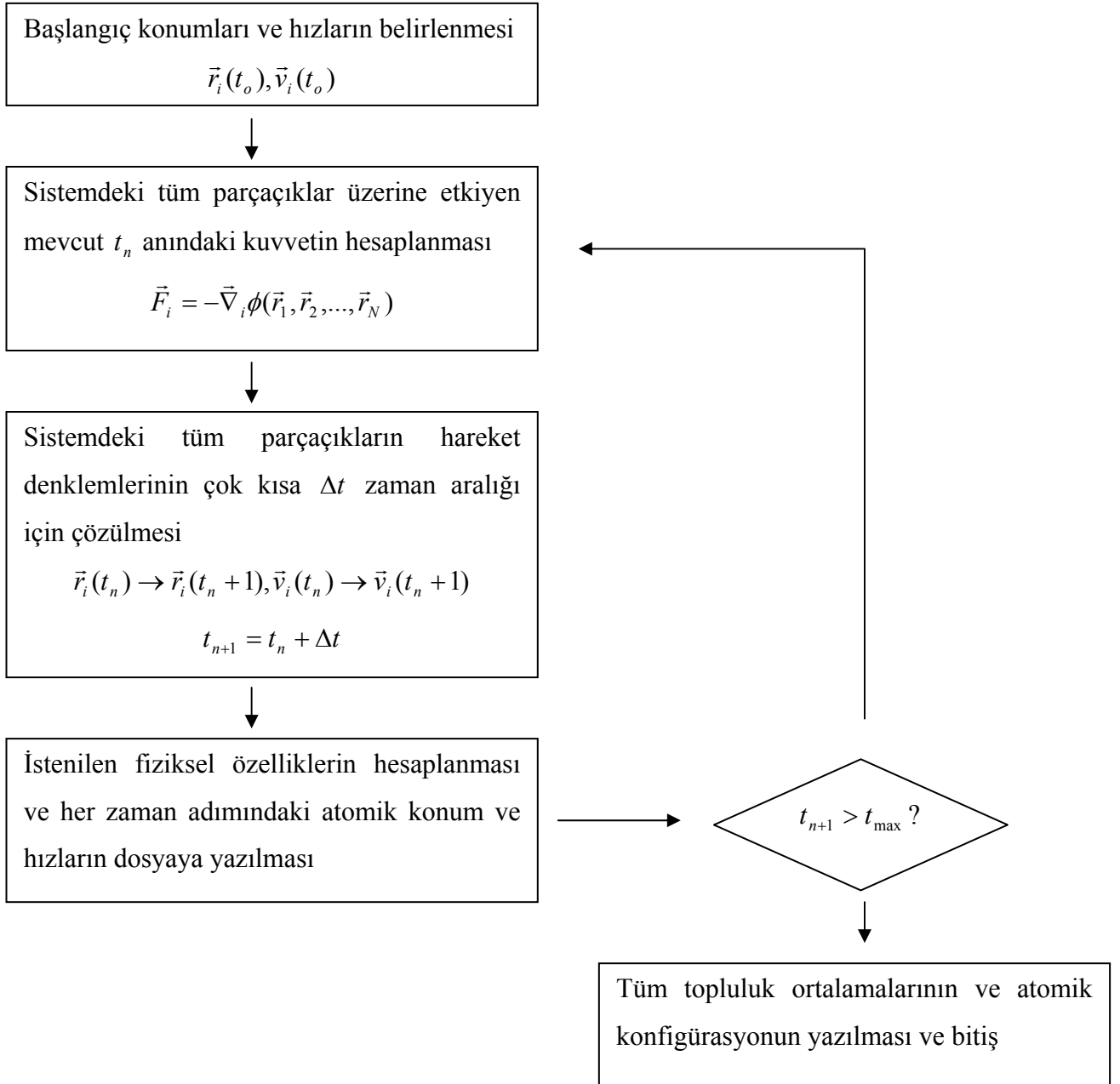
şeklinde lineer kompozisyonu olduğundan yola çıkmıştır.

Periyodik sınır şartları üç boyutta uygulanmaktadır. Kübik hücrenin boyutu sıvının yoğunluğunun deneysel değerine yakın olmasını sağlayacak şekilde seçilmektedir. Kübik hücre üzerinde simülasyon kanonik topluluk (NVT) (sabit atom sayısı N , sabit hacim V ve sabit sıcaklık T) şartlarında yapılmaktadır. Klasik hareket denklemleri Verlet leapfrog kullanılarak 0.002 ps zaman adımında çözülmektedir. Sistem 10000 simülasyon zaman adımı boyunca etkileşmeye maruz bırakılmış ve dengeye getirilmektedir. Bu aşamadan sonra 20000 zaman adımı boyunca her 1000 adımda sistemin kanonik ortalaması hesaplanmaktadır. Atomik çarpışmalar esnasında sıcaklık Nosé termostatı (Nosé 1984) ile kontrol edilmektedir.

Dengeye getirme sürecinin sonunda başlangıca ait tüm şartlar kaybolmalıdır. Sürecin başarılı olup olmadığı potansiyel enerjisinin negatif ve büyük değerlerden başlayıp azaldığının, parçacıkların kare ortalama yer değiştirmelerinin lineer davrandığının gözlenmesi ile anlaşılabilir.

Kısa menzilli potansiyel enerji simülasyon kutusundaki tüm çiftler üzerinden toplam ile hesaplanır. Etkileşmeler uzaklıkla hızlı bir şekilde zayıflar. Kesme mesafesi içindeki atom çiftlerini saymak ve seçmek üzere geliştirilen birkaç metot vardır. Çoğu MD simülasyonunda MD kutusundaki tüm çiftler üzerinden döngü döner ve herhangi biri için r uzaklığını hesaplar. $r < r_c$ olduğu durumlarda etkileşmeler hesaplanır. Bu metot bazı dezavantajlar getirir. Atom sayısı $\sim 10^{24}$ civarında olan makroskopik bir sistemin hareket denklemleri mevcut bilgisayar teknolojisi ve MD simülasyon teknikleri ile mümkün olmadığından simülasyon kutusu, kesim mesafesindeki atomik etkileşmelerin daha verimli ve hızlı hesaplanabilmesi için birbirinin aynısı alt hücrelere (periyodik imaj) bölünür. Verilen bir bölgenin başka bir bölge ile etkileşmesi yalnız bir kez sayıldığından o bölgenin en yakın periyodik imajı sayıma dahil edilir. N tane imaj varsa hesaplamada N^2 tane mesafe ve N^2 adet ölçekleme gerektirmektedir. Verlet komşu listesi prosedürü komşu bölgelerin tümünün her bir hücre için listesini yaparak etkileşme potansiyelini kullanır. Bu fazla sayıdaki hücre için gözle görülür bir kazanç sağlar. Fakat listeyi oluşturmak için N^2 mertebesinde zaman ve N mertebede bellek gerektirir.

Şekil 4.3'te içinde etkileşme potansiyelini barındıran kuvvet denkleminin, hız algoritması ile çözülmesi ve bir MD çevriminin işlerliği hakkında özet bilgi vermek amacıyla temel bir MD kodunun çalışma prensibi gösterilmiştir.



Şekil 4.3:MD kodu için şematik gösterim

4.3.Orbital – Free *ab initio* Moleküler Dinamik Simülasyonu (OFAIMD)

DFT formalizmine dayalı OF simülasyonlarının temelinde atomik doğaya uygun olarak seçilen referans sisteminde yerel pseudopotansiyeli tanımlamak, bu pseudopotansiyelden yola çıkılarak valans elektronlarının yoğunluk fonksiyonunu ve bu fonksiyon cinsinden kinetik enerji ifadesini yazabilmek yatmaktadır. Bu amaçla çalışmada kullanılan OFAIMD simülasyonlarında daha önce bahsedilen ve gerçek metale oldukça benzer tanımla *jellium-atom* sistemi baz alınarak ayrıntıları Kesim 2.1.1’de anlatılan NPA yöntemi kullanılmıştır. Ede edilen pseudopotansiyel, Coulombik olmayan kısmın sistemin valansına bölünmesiyle $v_{ps}(q) = 4\pi Z_v / q^2 + v_{ps,nc}(q)$ şeklinde simülasyonun giriş datasını oluşturur.

Klasik simülasyonda olduğu gibi, iyonlar kübik simülasyon kutusuna rasgele dağılacak şekilde yerleştirilir. OFAIMD simülasyonlarının izin verdiği ölçüde fazla sayıda parçacık içeren sistemlerin simülasyonunda işlemin verimliliğini artırmak üzere bağlı-hücreler (*linked-cells*)metodu kullanılır. Bu metotta simülasyon kutusu alt hücrelere bölünür ve verilen hücredeki atomun potansiyelinin etkileşme menzili o hücrenin alt hücrelerini etkiler. Böylece kalan hücrelerdeki atomların enerji/kuvvet hesaplamaları ihmal edilirken parçacıkların (iyonların) Hellman-Feynman kuvvetini sağlayacak şekilde (denk.3.10) hareket etmelerine izin verilir.

Enerji fonksiyonelinin minimizasyonu için FIRE algoritması (Bitzek vd. 2006) kullanılmaktadır. Bu algoritmada enerji yüzeyini minimumu

$$\vec{a}(t) = \frac{\vec{F}(t)}{m} - \gamma(t)|\vec{v}(t)|(\hat{v}(t) - \hat{F}(t)) \quad (4.36)$$

olarak verilen hareket denklemi aracılığı ile bulunur. Burada m kütle, $\vec{F} = -\vec{\nabla}E(x)$, \vec{v} ile \vec{a} konum vektörünün birinci ve ikinci türevleridir. Şapka işareti birim vektörü temsil etmektedir. Verilen hareket denklemi minimizasyonun en hızlı şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır. Herhangi bir genel MD integral algoritmasıyla birleştirilerek kuvvet hesaplamalarında kullanılabilen algoritmanın işleyişi oldukça basittir:

i) Δt zaman adımı, $\alpha = \alpha_{başl}$, konum ve hız vektörleri verilir.

ii) Herhangi MD integral algoritması ile konum, hız ve $\vec{F} = -\vec{\nabla}E(x)$ kuvveti hesaplanır.

iii) Hız ile kuvvetin skaler çarpımı $P = \vec{F} \cdot \vec{v}$ hesaplanır.

iv) hızlar $\vec{v} \rightarrow (1 - \alpha)\vec{v} + \alpha\hat{F}|\vec{v}|$ olacak şekilde α değeri elde edilir.

v) $P > 0$ ve adım sayısı istenen minimum sayıdan büyük ise, zaman adımı $\Delta t \rightarrow \min(\Delta t_{arttır}, \Delta t_{max})$ ile artırılırken $\alpha \rightarrow \alpha f_{\alpha}$ ile azaltılır.

vi) $P < 0$ ise zaman adımı $\Delta t \rightarrow \Delta t_{azalt}$ ile azaltılırken sistemin hızı $\vec{v} \rightarrow 0$ ile durdurulur ve α değeri başlangıçtaki $\alpha_{başl}$ ilk değerine eşitlenir.

vii) tekrar (ii) adımında verilen MD integral algoritmasına dönlür.

Yukarıda verilen parametrelerin çoğu sistemden bağımsızdır. Standart olarak $f_{azalt} = 0.5$, $f_{arttır} = 1.1$, $\alpha_{başl} = 0.1$, $f_{\alpha} = 0.99$ kullanılmıştır.

Temelde algoritmada kullanılan fonksiyon değişkenleri atom konumlarıdır fakat OFAIMD simülasyonunda bu değişkenler minimize edilecek enerji fonksiyoneline ait Fourier katsayıları olmaktadır. Buradaki düşünce oldukça basittir: parçacıkların hızları bir minimum değere yada aksi yöne doğru yönelebilir. Hızlar minimum değere doğru yönelmiş ise hız ve kuvvetlerin skaler çarpımı pozitif olacaktır. Aksi durumda ise bu çarpım negatif olacak ve atomların istenenin dışında yanlış yöne doğru ilerledikleri anlaşılacaktır. Bu durumda simülasyon iyonların kuvvet yönünde uygun hızlara sahip olabilmesi için yeniden düzenlenmesi gerekmektedir.

OFAIMD simülasyonlarında atomlar arası kuvvetler Hellmann-Feynman teorisiyle elektronik taban durumdan elde edilir ve iyonların hareketleri için Newton denklemleri her bir zaman adımında Verlet leap-forg algoritması kullanılarak çözülmektedir. Simülasyonlarda istatistik ortalamalar kanonik topluluğun sabit hacim sıcaklık ve parçacık sayısı şartları altında (NVE topluluğu) yürütülmüştür. Simülasyon hızların ölçeklendiği dengeye getirme süreci ile başlar. Bu süreç boyunca enerji sabit değildir ve hızlı bir şekilde değişir. Daha sonra sistemin gerçek enerji değerine erişmesi amacıyla birkaç simülasyon adımı kadar süre için kısa dengeye getirme süreci daha uygulanır ve son olarak da bir önceki aşamada bulunan sabit enerjide hesaplama yapılır. Hesaplanmak istenen dinamik özelliklerin parçacık hız ve konuları ile yakından ilgili

olması nedeniyle dinamik özelliklerin termostatlı etkileşmelerden kolaylıkla etkilendiği düşünülerek simülasyonda termostat yerine bahsedilen süreçler kullanılmaktadır.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde hcp metal sistemlerinin statik ve dinamik özellikleri ile ilgili sonuçlar sunulmaktadır. hcp sistemler üzerinde geniş çaplı ve farklı orijinlere dayalı inceleme yapabilmek üzere sözü edilen özelliklerin hesaplanması amacıyla iki farklı çiftler potansiyel yöntemi kullanılmıştır: pseudopotansiyel teori ve analitik gömülü atom metodu.

5.1. Saf hcp Metaller

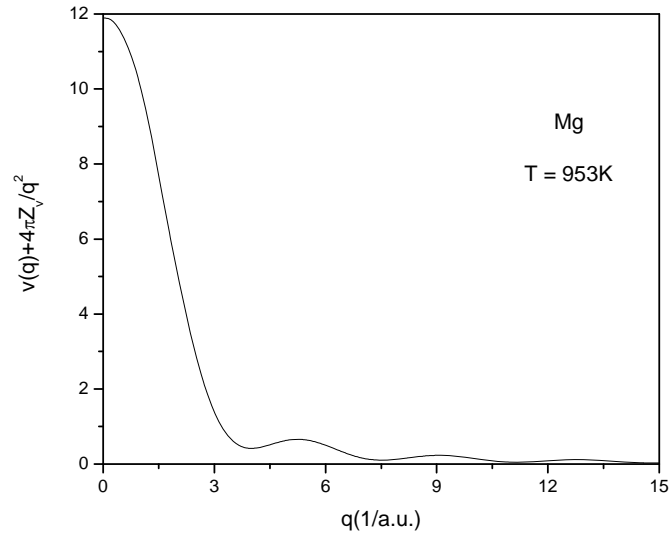
5.1.1. Pseudopotansiyel Teori

5.1.1.a. Birinci prensipten pseudopotansiyel teorisi ile sıvı Mg'nin statik ve dinamik özellikleri

Birincil prensipten pseudopotansiyel teoriye dayalı Orbital-Free *ab initio* moleküler dinamik (OFAIMD) simülasyonu ile sıvı Mg'nin statik özellikleri (çiftler dağılım fonksiyonu, statik yapı faktörü) ile tek parçacık (hız otokorelasyon fonksiyonu, kare ortalama yerdeğiştirme) ve kolektif (orta menzilli saçılma fonksiyonu, dinamik yapı faktörü) dinamik özellikleri hesaplanmıştır. Kolektif dinamik özelliklerin hesaplanması makul miktarda istatistik ortalama yapılabilmesi için uzun simülasyon süresi gerektirmektedir. Simülasyon Mg'nin erime sıcaklığının hemen üzerindeki 953K

sıcaklık ve $0.03829 \text{ at}/\text{Å}^3$ sayı yoğunluğu ile betimlenen termodinamik durumda (Waseda 1980) yapılmıştır. 2000 parçacıklı kübik simülasyon kutusu içindeki sistem, zaman adımı 2.5fs olan 5000 simülasyon adımı süresince dengeye getirilmiş ve özelliklerin hesaplanması için 15000 zamana adımı boyunca istatistik ortalamalar ve atomik pozisyonlar kaydedilmiştir. Mg için simülasyonda kullanılan 13Ryd değerindeki kesme enerjisi her zaman adımında 140000 kadar düzlemdalganın çözümünü gerektirmektedir.

Şekil 5.1 OFAIMD simülasyonunda kullanılan ve OF-DFT yaklaşımından elde edilen pseudopotansiyelin Coulombik olmayan kısmının Fourier dönüşümünü göstermektedir. Bu yaklaşımda *jellium-boşluk* modeline göre atomun pseudize yerdeğiştirmiş valans elektron yoğunluk fonksiyonu kullanılmıştır. Pseudopotansiyeller termodinamik duruma bağlı olarak değiştiğinden transfer edilebilir değildir ve sınımları valans elektron yoğunluğunun gerçek orbital ile pseudo olanın eşleşme mesafesinde var olan ikinci türevindeki süreksizlikten doğmaktadır (Gonzalez vd 2002).

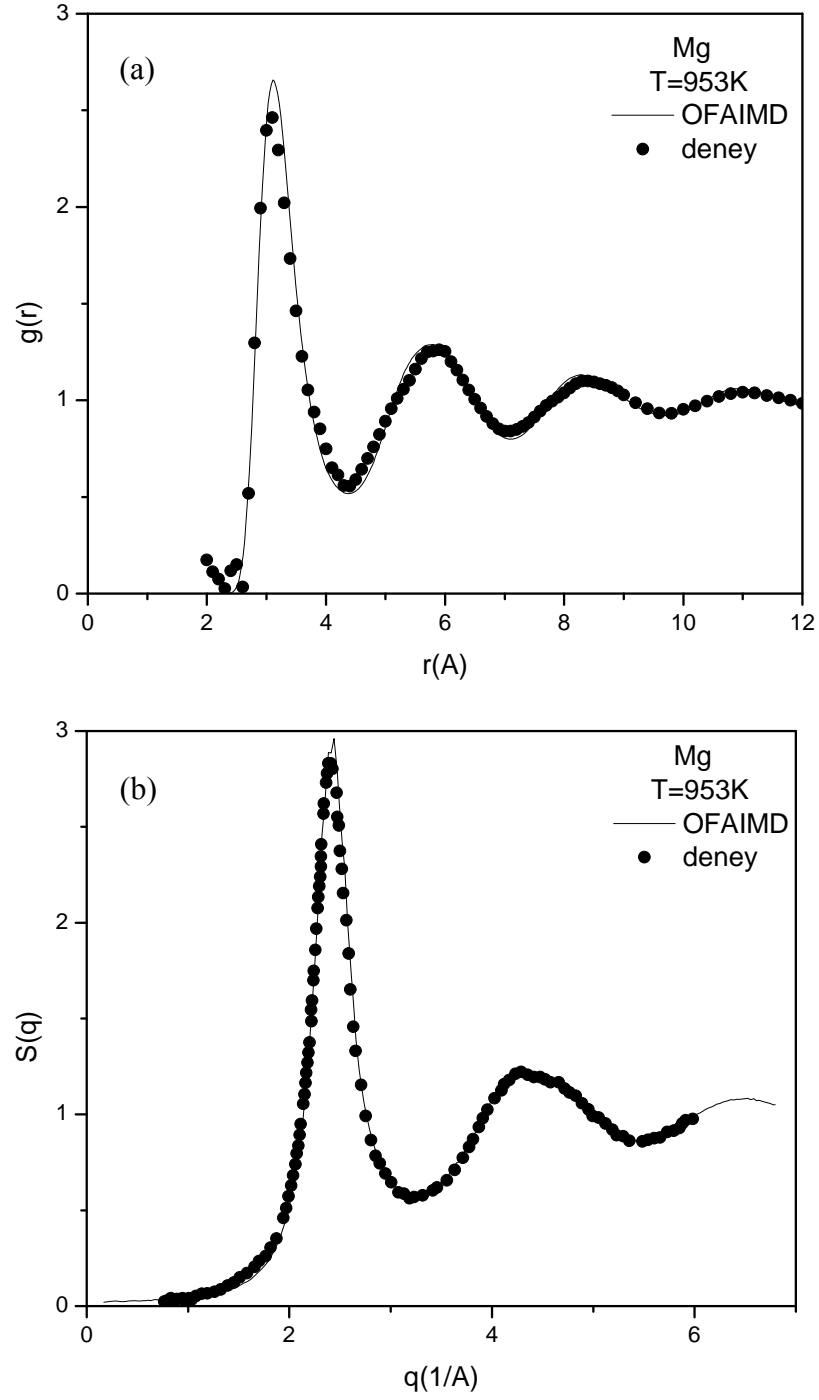


Şekil 5.1: Mg'un OFAIMD simülasyonlarında kullanılan pseudopotansiyelin Coulombic olmayan kısmı

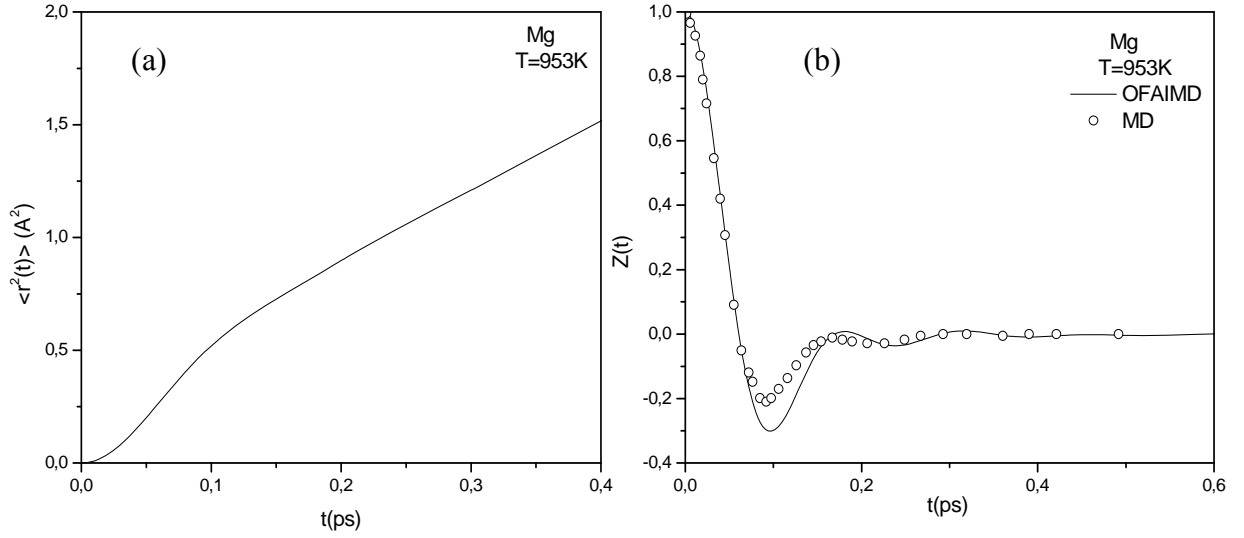
Hesaplanan çiftler dağılım fonksiyonu, $g(r)$, Şekil 5.2a ve statik yapı faktörü, $S(q)$, Şekil 5.2b'de deneysel datalar ile birlikte gösterilmektedir. Çiftler dağılım fonksiyonunun karşılaştırmasında Waseda (1980)'den alınan deneysel data kullanılmıştır. Yapı faktörü için daha yeni olması sebebiyle Tahara vd. (2006)'nin 973K için verdiği nöston kırınım datası kullanılmıştır. Simülasyon sonucu hesaplanan $g(r)$ deneyselden daha yüksek pike ve salınım genliğine sahip iken en yakın komşu atom uzaklığına karşılık gelen ana pik ile ardıl komşu atom kabuk pozisyonlarını gösteren ardıl piklerin konumları deneysel ile aynıdır. $S(q)$ ile deneysel data arasında tam uyum gözlenmiştir.

Kare ortalama yerdeğiştirme, $\langle r^2(t) \rangle$, ve normalize hız otokorelasyon fonksiyonları, $Z(t)$, difüzyon katsayısı ile doğrudan ilgili olması sebebiyle ayrı önem taşırlar. Bu nedenle MD simülasyonları sonucu atomların konumlarından yola çıkılarak $Z(t)$, $\langle r^2(t) \rangle$, difüzyon D katsayıları gibi dinamik yapısal özellikler hesaplanmıştır. Şekil 5.3a 'da hesaplanan $\langle r^2(t) \rangle$ fonksiyonu gösterilmektedir. Fonksiyon genel sıvı durum davranışına uygundur. Buna göre, difüzyon sürecinin başladığı küçük t değerlerinde parabolik artarak sistemin dengeye geldiği daha büyük t değerlerinde zamanla lineer artmaktadır.

Şekil 5.3b, sıvı Mg için hesaplanan $Z(t)$ eğrisini göstermektedir. Sadece eğrinin sahip olduğu formun tutarlılığını görebilmek amacıyla farklı tür simülasyon sonucu Alemany vd (1997)'nden alınan sonuç da şekle eklenmiştir. Hızlı sönüm yaparak negatif değerler alan $Z(t)$, Mg atomlarının seçili parçacığa en yakın komşu atomlar tarafından difüzyon sürecinde geçici olarak oluşturulan tuzak olarak bilinen *kafes etkisine* maruz kaldıklarını göstermektedir. Minimumdan sonra görülen salınım hareketi sıvı alkali ve toprak alkalilerde görülen tipik davranış olarak ortaya çıkmaktadır (Alemany vd 1997).



Şekil 5.2: Sıvı Mg için OFAIMD ile bulunan a) çiftler dağılım fonksiyonu, b) statik yapı faktörü. (Çiftler dağılımı deneysel datası Waseda (1980)'den alınmıştır. Yapı faktörü deneysel data Tahara vd (2006)'den alınmıştır ve 973K içindir.)



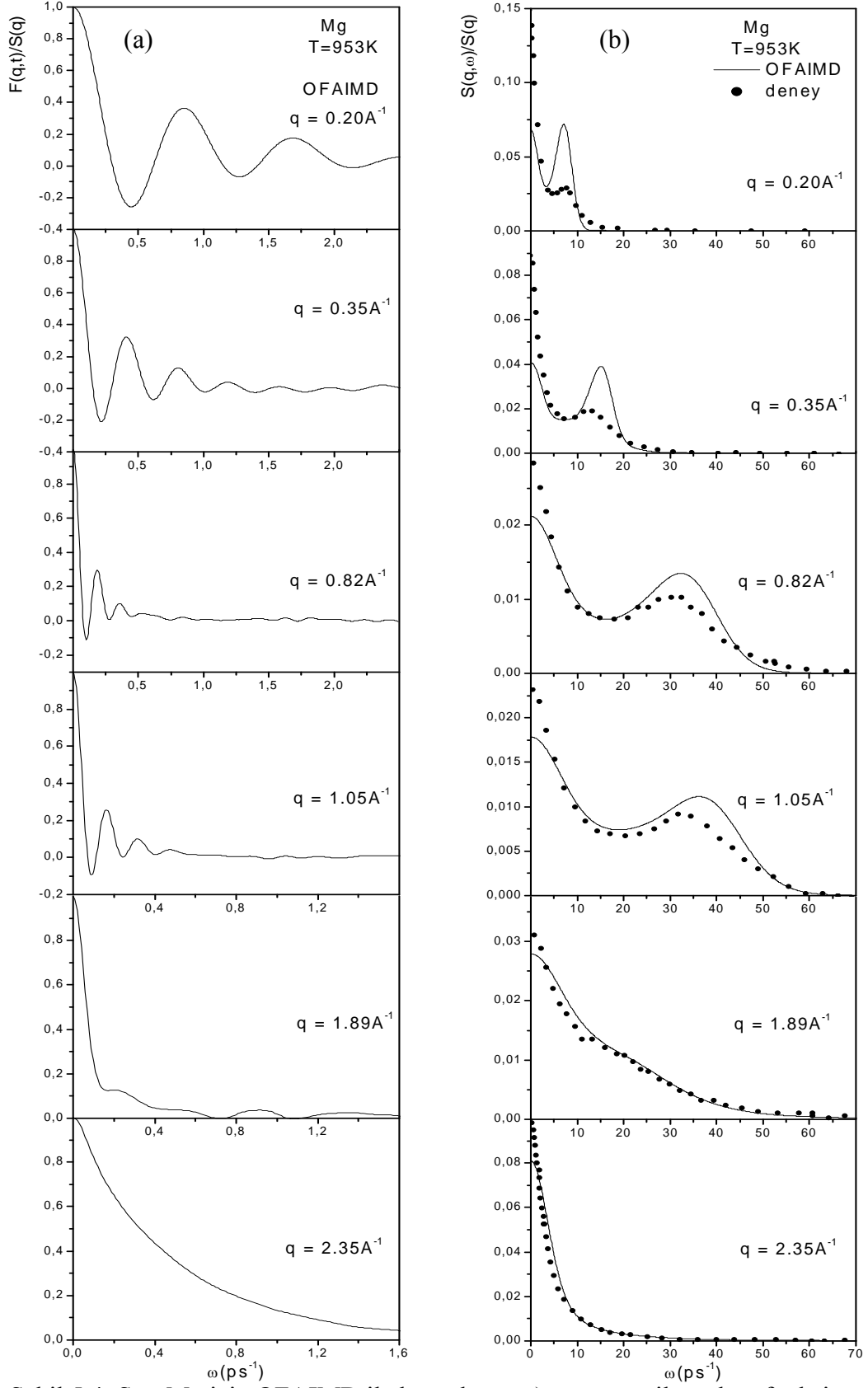
Şekil 5.3: Sıvı Mg için OFAIMD ile hesaplanan a) kare ortalama yerdeğiştirme b) hız otokorelasyon fonksiyonu. (MD sonuçları Alemany vd (1997) den alınmıştır)

Difüzyon katsayısı D , $\langle r^2(t) \rangle$ fonksiyonunun Einstein bağıntısında yerine koyulup zamana göre türevi ile uzun zaman limitindeki değerinin hesaplanması (E) ve $Z(t)$ fonksiyonunun Green-Kubo türü denklemde kullanılarak tüm simülasyon süresi üzerinden integralinin alınması (GK) yöntemleri ile hesaplanabilmektedir. Sıvı Mg için hesaplanan D , difüzyon katsayıları sırasıyla $0.475 \text{Å}^2/\text{ps}$ (E) ve $0.488 \text{Å}^2/\text{ps}$ (GK) 'dir. Bu değerler Yokoyama ve Arai (2002)'den alınan $0.563 \text{Å}^2/\text{ps}$ değeri ile uyumludurlar

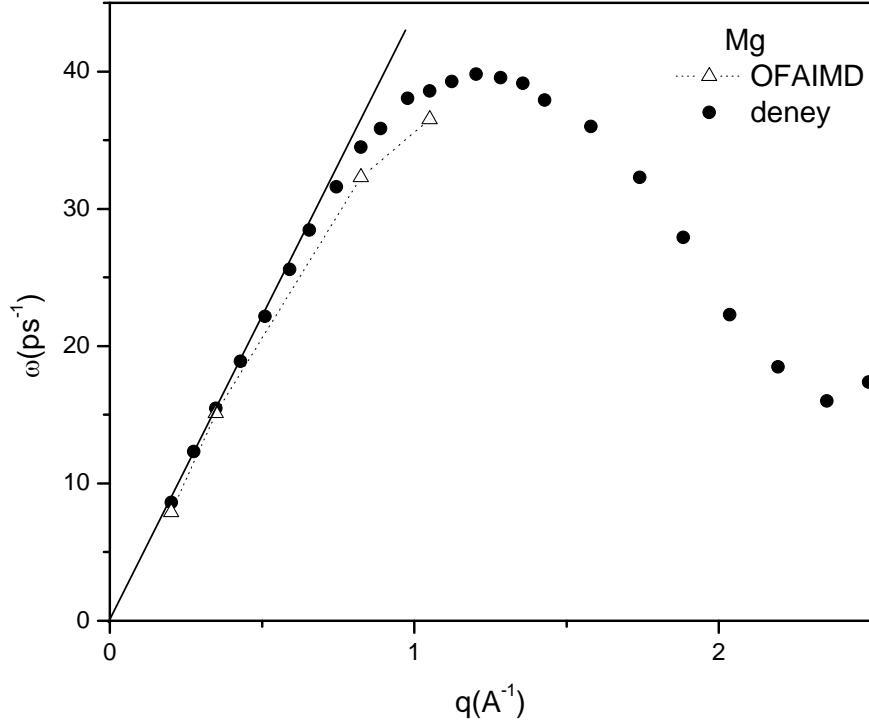
Şekil 5.4a-b sıvı Mg için OFAIMD simülasyonları ile $0.2 \text{Å}^{-1} < q < 2.3 \text{Å}^{-1}$ dalga vektörlerinde hesaplanan $F(q,t)$ ve deneysel çözünürlük fonksiyonu ile konvolüsyon edilen $S(q,\omega)$ fonksiyonlarını göstermektedir. Mg için elde edilen bulgular, halen, Kawakita vd. (2003) 'nin inelastik X ışını deneyleri ile elde ettiği sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. $S(q,\omega)$ 'nın sıvı metallerdeki karakteristik özellikleri: $S(q)$ 'nun ana pikine ait q değeri (q_m) civarında daralan (de Gennes daralması) bir pike ve dalgaboyunun parçacıklar arası mesafeden çok büyük olduğu küçük q bölgesinde (hidrodinamik rejim) görülen ancak $q_m/2$ civarında görünmez hale gelen kenar piklere sahip olmasıdır. Şekilde gösterilen OFAIMD sonuçları, deneysel $S(q,\omega)$ 'nın iki tipik özelliğini taşımaktadır. Küçük q bölgesinde gözlenen kenar pikler $q = q_m/2 = 1.2 \text{Å}^{-1}$

civarında kaybolmakta ve artan q değeri ile $S(q,\omega)$ 'daki başlangıç pikinin genişliği $q_m=2.4A^{-1}$ değerine yaklaştıkça daralmaktadır. Hidrodinamik rejimin göstergesi kenar pikler boyuna yayılan titreşim modu ile hesaplanabilir (Boon ve Yip 1980, Balucani ve Zoppi 1994). Bahsedilen de Gennes daralması $S(q)$ 'nun ana pike sahip olduğu q_m değerine karşılık uzun sönüm zamanına bağlı yoğunluk dalgalanmalarının sebebidir. Dalgaboyunun parçacıklar arası ortalama mesafeden küçük olduğu ve kenar piklerin kaybolduğu bu bölgede (serbest parçacık rejimi), uzun sönüm zamanına sebep olarak $S(q,\omega)$ 'daki ana pikin genişliği için verilen teorik ifadelerin paydasında (Hansen ve McDonald 1986, Balucani ve Zoppi 1994) $S(q)$ 'nun bulunması gösterilebilir. Fiziksel açıdan bakıldığında, yoğunluk-yoğunluk korelasyonlarının, $S(q)$ ile betimlenen, q bileşeni $q = q_m$ değerinde en büyüktür. Bu nedenle, yoğunluk otokorelasyon fonksiyonu olan $F(q,t)$, q_m civarında oldukça yavaş sönüme sahip olur ve bunun sonucu olarak $S(q,\omega)$ 'nın piklerinde daralma gerçekleşmektedir.

Şekil 5.5 mevcut OFAIMD simülasyonu ile sıvı Mg için bulunan dağınım ilişkisini, $\omega_C - q$, Kawakita vd. (2003)'nin inelastik X ışını deney sonuçları ile karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Hidrodinamik rejimde dinamik yapı faktörü biri $\omega = 0$ da merkezli diğer ikisi $\omega = \pm c_s q$ da yerleşik üç Lorentziyen fonksiyonun toplamı olarak düşünülebilir. Burada c_s adyabatik ses hızıdır. Dağınım ilişkisi $S(q,\omega)$ 'da gözlenen inelastik kenar piklerinin frekansının q konumların fonksiyonu olarak yazılmasıdır ve katı sistemdeki fonon dağınımı karakterine benzerlik gösterirler. Sıvı sistemde ise boyuna kolektif uyarılmaları (titreşimleri) gösteren kenar pikler (frekanslar) sesin yayılımı hakkında bilgi içerirler. Dağınım bağıntısının küçük q bölgesindeki eğimi ile bulunan adyabatik ses hızı $c_s = 4087\text{m/s}$ dir . Şekilde gösterildiği üzere, $q < 1.0A^{-1}$ bölgesindeki simülasyon bulgusu ω_C 'nin lineer artmakta olduğu yönündedir. $q = 0$ yakınındaki dağınım ilişkisinin değişimi Mg için $c_s = 4038\text{m/s}$ olarak verilen (Kawakita vd. 2003) deneysel ses hızı ile oldukça uyumludur. ω_C , $1A^{-1}$ civarında değer kaybetmeye başlamaktadır. Bu azalma eğilimi serbest parçacık rejiminde $S(q)$ ile ω_C değişiminin ters-fazda olması anlamına gelen “*yapısal etki*” den kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.4: Sıvı Mg için OFAIMD ile hesaplanan a) orta menzil saçılma fonksiyonu b) dinamik yapı faktörü. (Deneysel data Kawakita vd.(2003) den alınmıştır)



Şekil 5. 5: Sıvı Mg için OFAIMD simülasyonu ile hesaplanan dağılım bağıntısı. (Deneysel sonuç Kawakita vd. (2003)'den alınmıştır.)

5.1.1.b. İkinci mertebeden pseudopotansiyel teorisi ile sıvı Mg, Cd ve In'un statik ve dinamik özellikleri

Sıvı Mg, Cd ve In sistemleri için Fiolhais' elektron-iyon model potansiyeli kullanılarak etkin çiftler potansiyelleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar, sıvı fazdaki metallerin ergime noktaları civarındaki sıcaklıklarında yapılmıştır. Ele alınan metallerin termodinamik durumlarını gösteren ve Tablo 5.1'de listelenen sıcaklık ve sayı yoğunluğu değerleri Waseda (1980) den alınmıştır. Çalışmada, Fiolhais' elektron-iyon potansiyelinden Mg çiftler potansiyellerinin hesaplanmasında *individual* (I), *universal-1* (U1) ve *universal-2* (U2) olarak adlandırılan üç farklı parametre seti kullanılırken Cd ve In için sadece (U2) seti kullanılmıştır. Diğer alkali toprak alkali ve geçiş elementleri için Fiolhais pseudopotansiyeline ait (I) ve (U1) parametre setleri Fiolhais vd (1995)'te

bulunabilir. Dalgıç vd. (2002) tarafından önerilen yöntem olan (U2) parametre setinin elde edilmesinde, ele alınan sistemin hacimsel özelliklerinden olan elektron yoğunluğuna bağlı iyonik yarıçap ve etkin valans değerleri fit ölçüsü olarak alınmıştır. Pseudopotansiyelin tüm seçimlerinde, potansiyel parametreleri R ve α , metalin valansına doğrudan bağlıdır. Sıvı Mg, Cd ve In metallerinin etkin çiftler potansiyeli hesaplamalarında kullanılan Fiolhais elektron-iyon pseudopotansiyeli parametreleri R ve α değerleri Tablo 5.1’ de literatürde verilen değerler ile birlikte listelenmiştir.

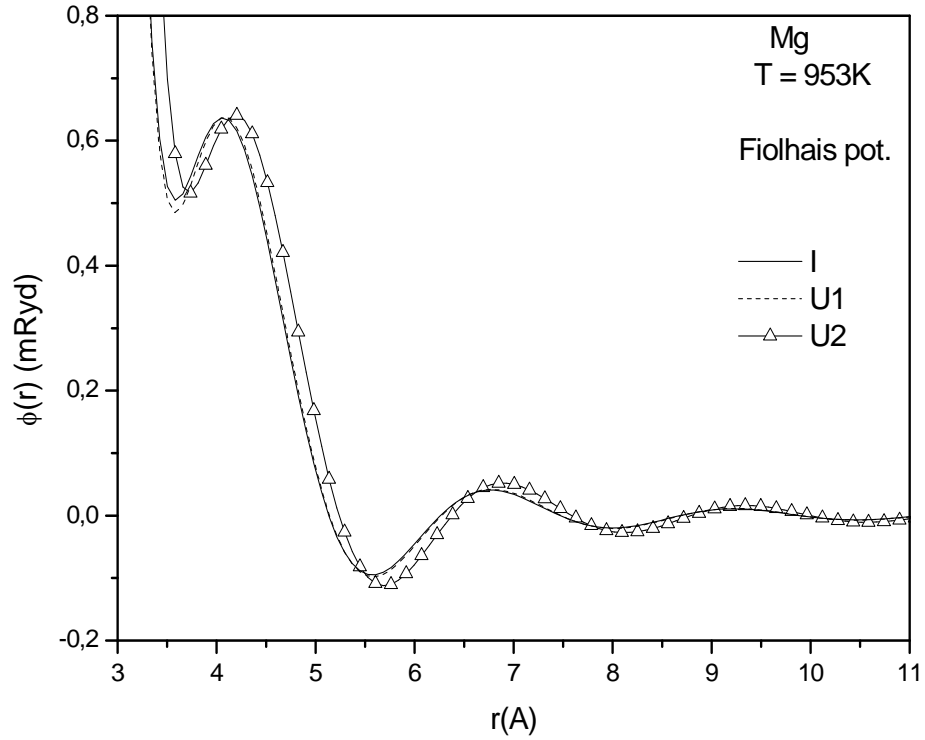
Tablo 5.1: Mg, Cd ve In için Fiolhais pseudopotansiyel parametreleri

Metal	Z_{eff}	T(K)	$\rho(\text{at./}\text{\AA}^3)$	I^*		$U1^*$		$U2$	
				α	R(a.u.)	α	R(a.u.)	α	R(a.u.)
Mg	2.0	953	0.0383	3.505	0.383	3.493	0.383	3.449	0.410
Cd	1.3	623	0.0428	-	-	-	-	3.873	0.376
In	1.1	433	0.0369	-	-	-	-	3.984	0.402

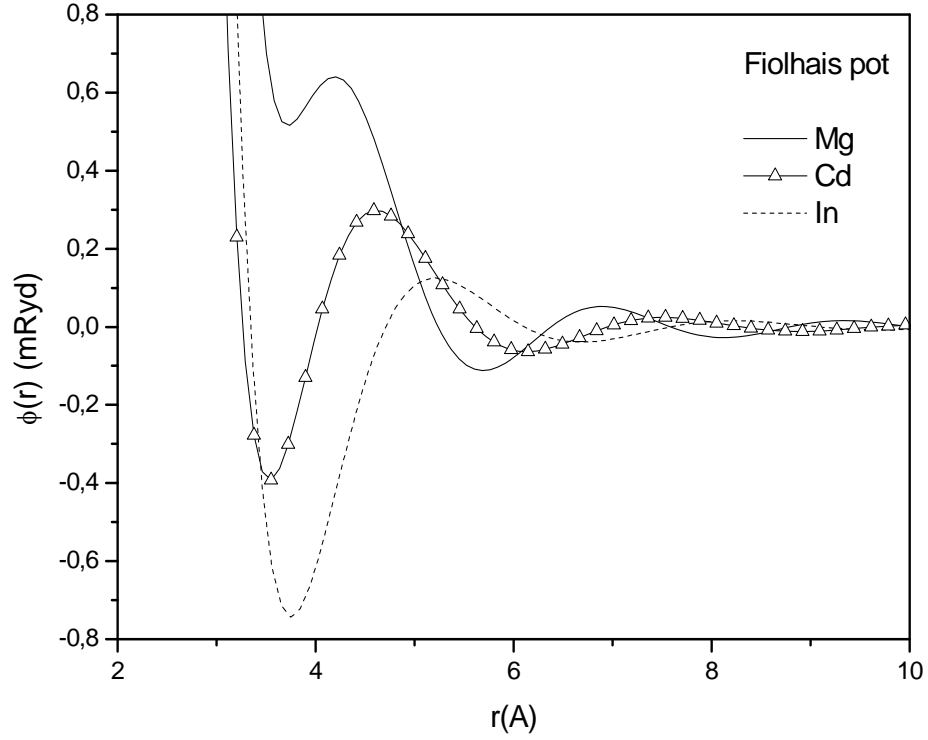
*Fiolhais vd 1995.

Şekil 5.6’da periyodik tablonun IIA grubu ilk elementi olan Mg için Ichimaru–Utsumi (IU) ekranlamaları ile Fiolhais model potansiyelinin her üç seti kullanılarak hesaplanan etkin çiftler potansiyelleri karşılaştırılmıştır. (I) ve (U1) parametre setleri ile hesaplanan etkin potansiyellerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Fakat bu farkın alkali ve toprak alkali metallerde bir sütun boyunca ilerlendiğinde arttığı bilinmektedir (Fiolhais vd. 2005). Aynı şekilden (U2) setinin daha kuvvetli potansiyel ürettiği görülmektedir. Potansiyelin minimumunun konumunun daha büyük r değerlerine kayması pseudopotansiyel parametresi R ‘nin potansiyelin minimumu üzerindeki etkisini açıkça göstermektedir: R değeri arttığında potansiyelin minimumun konumu daha büyük r değerlerine kaymaktadır. Mg ‘de için hesaplanan Fiolhais’ çiftler potansiyellerinde küçük r değerinde ilave bir minimum gözlenmiştir. Bu, incelenen metallerin hala katı faz özelliği taşıdığını gösterir bir sonuçtur. Mg, Cd ve In için aynı ekranlama ile hesaplanan Fiolhais etkin çiftler potansiyelleri Şekil 5.7’de verilmiştir. Mg periyodik tabloda üçüncü periyotta iken Cd ve In beşinci periyotta yer

almaktadırlar. Metallerin katı durum bağlanma enerjilerine bakılarak en derin potansiyelin In'da ve en sığ potansiyelin Mg'de olması beklenti yönünde bir sonuçtur. Potansiyelin daha önce de belirtilmiş olan zayıf kor itmesi özelliği ve sp bağlı metallerde gözlenen sönümlü Friedel salınımları her iki şekilde de açık olarak görülmektedir. Genel olarak hesaplanan potansiyellerin, elementlerin periyodik tablodaki sıralamalarına uygun davranış gösterdiği gözlenmiştir.



Şekil 5.6: Sıvı Mg için farklı parameter setleri ile hesaplanan Fiolhais etkin çiftler potansiyelleri



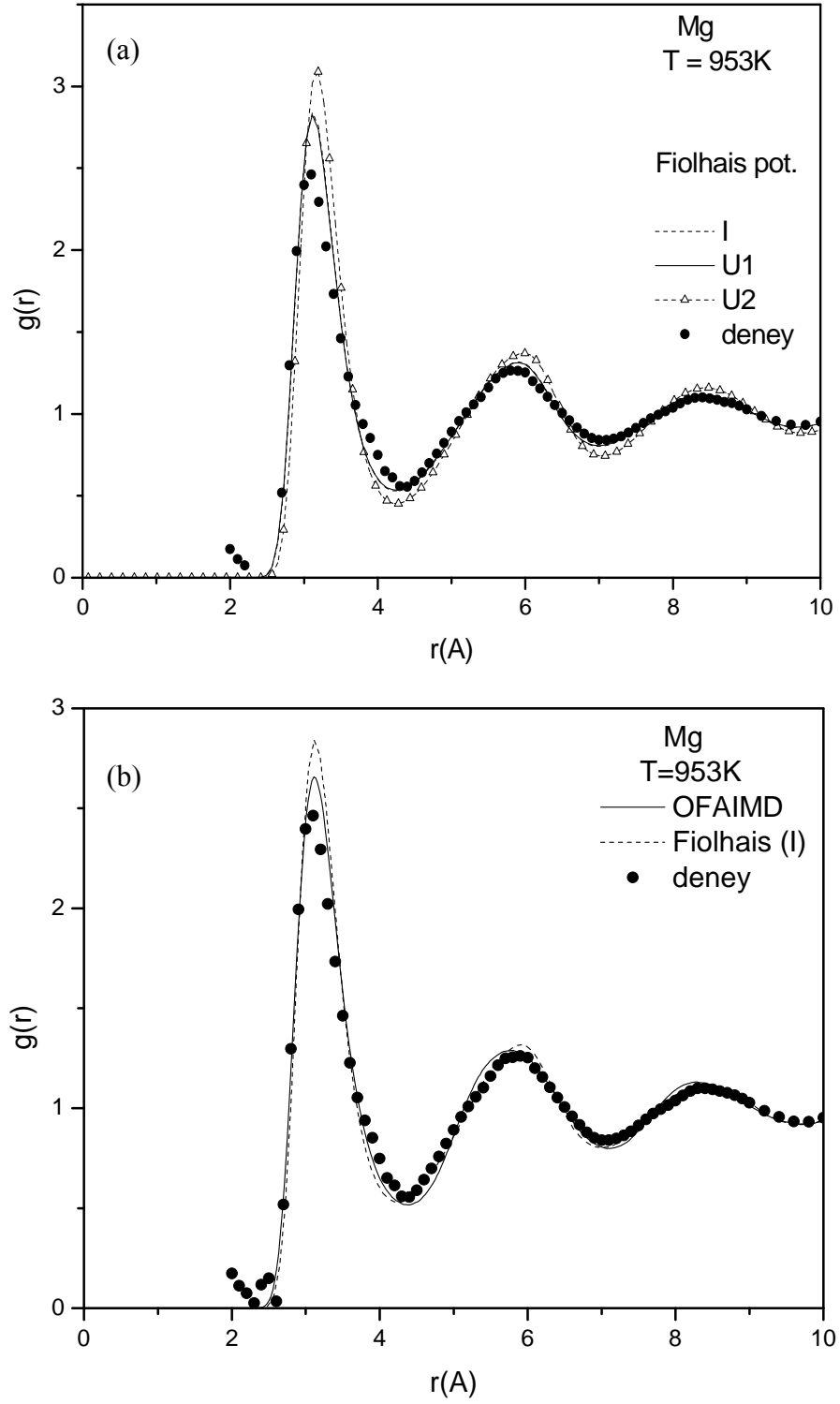
Şekil 5.7: Sıvı Mg, Cd ve In için hesaplanan Fiolhais etkin çiftler potansiyelleri

Sıvı Mg, Cd ve In'un erime noktaları civarındaki çiftler dağılım fonksiyonları, $g(r)$, statik yapı faktörleri, $S(q)$, VMHNC yaklaşımı (Dalgıç vd. 1996, Gonzalez vd. 1996) ile hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar Ornstein-Zernike denkleminin ve kapalılık şartının nümerik çözümü Zerah algoritması (Zerah 1985) kullanılarak yapılmış, ayrıca; tüm durumlarda $\Delta r=0.0523A$ adım aralıklı 2048 data noktası alınmıştır.

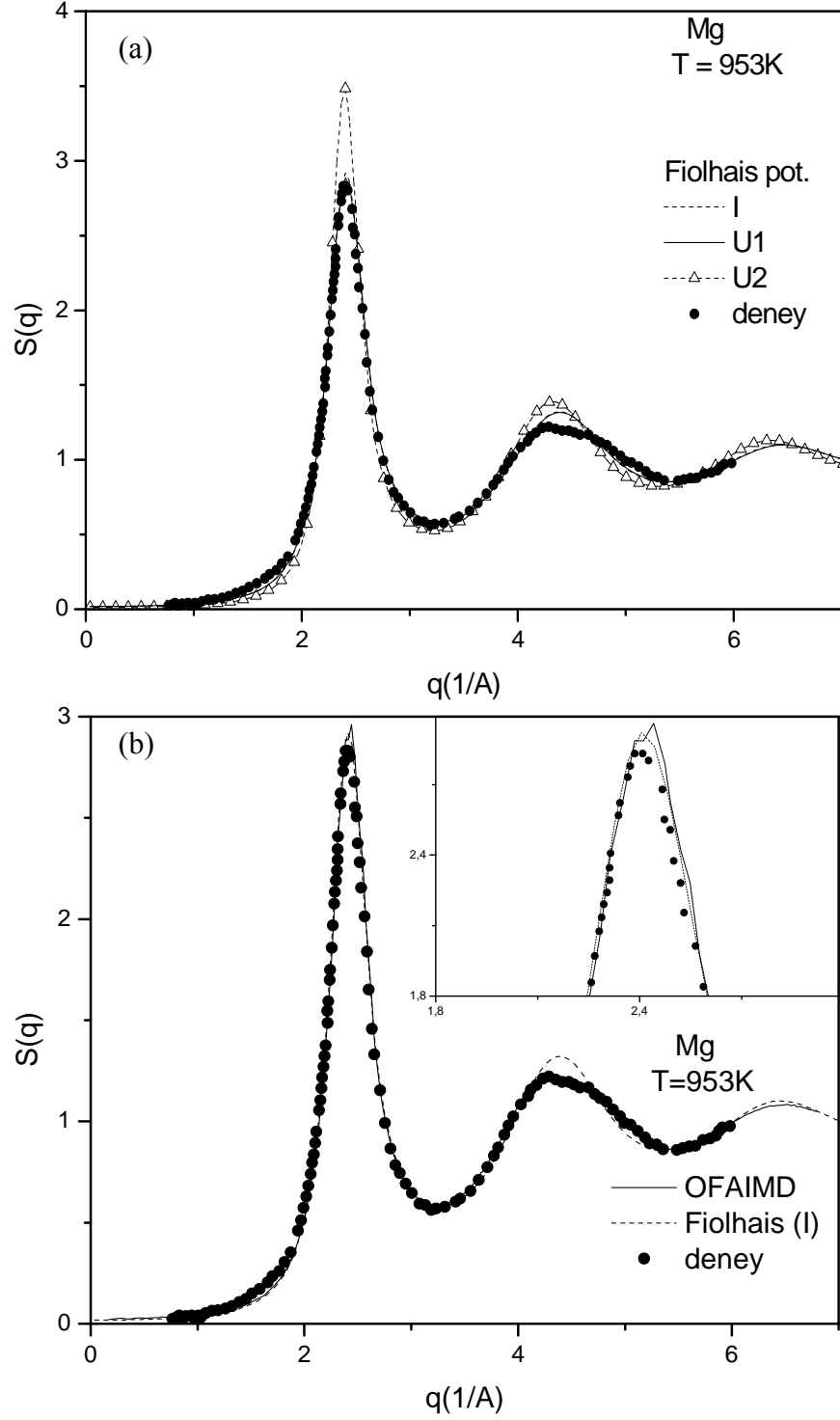
Sıvı Mg için Fiolhais potansiyelinin her üç seçimi ve VMHNC ile hesaplanan çiftler dağılım fonksiyonları Şekil 5.8a 'da gösterilmiştir. Şekil 5.8b 'de OFAIMD sonucu ve Fiolhais potansiyelinin (I) parametre seçimi ile hesaplanan $g(r)$ fonksiyonları gösterilmektedir. Şekil 5.9a ve b ise Şekil 5.8a ve b 'de gösterilen sonuçlara karşılık gelen $S(q)$ fonksiyonlarını göstermektedir. için yapılan hesaplama sonuçlarını verilmektedir. Sıvı Mg'nin (I) ve (U1) parametre setleri ile hesaplanan potansiyelleri arasında çok az fark olması yapısal fonksiyonlarda da hemen hemen aynı sonuçları vermesini sağlamıştır. Bu sonuçlar salınım genliklerinin yüksekliği dışında deneysel ile oldukça uyumludur. Daha derin olan (U2) seti ile hesaplanan derin potansiyel diğer

sonuçlara oranla en yüksek piklere ve salınım genliklerine sahiptir. OFAIMD simülasyonunun deneysel ile ideal uyum içinde olduğu görülmektedir.

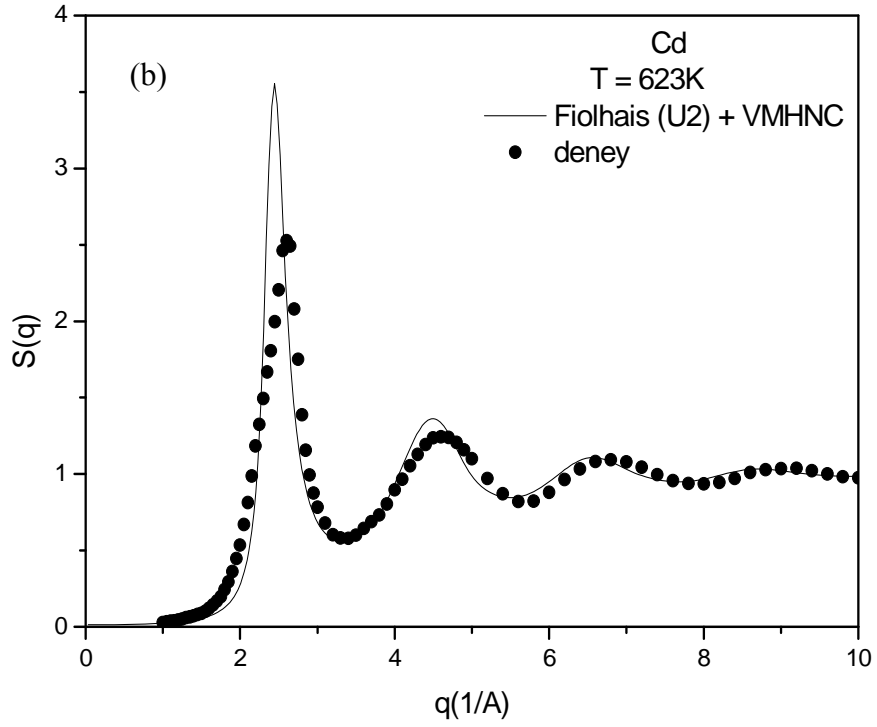
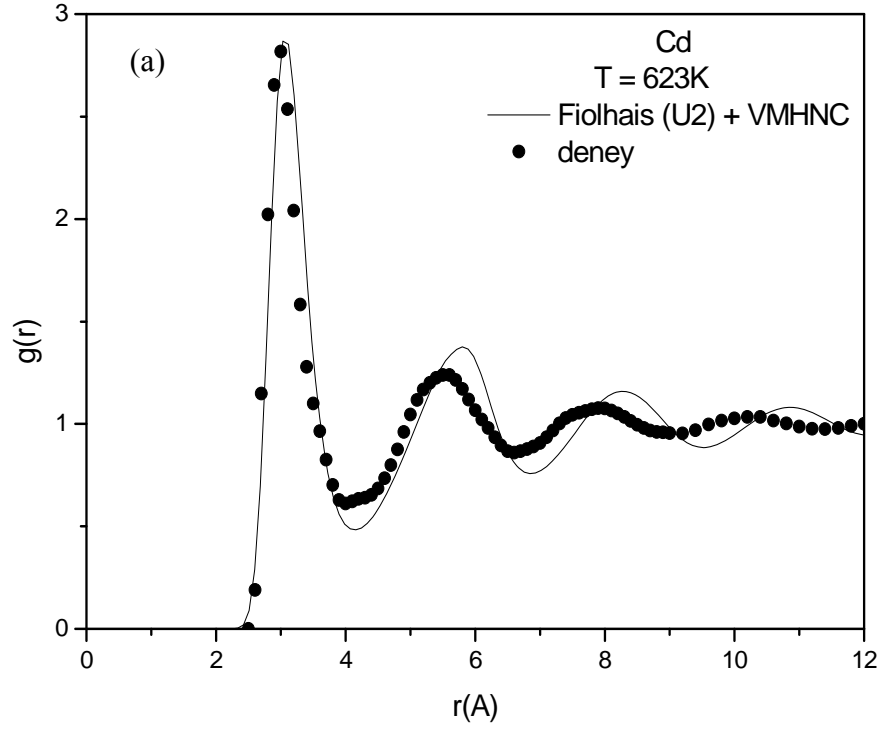
Sıvı Cd için hesaplanan $g(r)$ ve $S(q)$ fonksiyonları sırasıyla Şekil 5.10a ve b'de sıvı In için ise Şekil 5.11a ve b'de gösterilmektedir. Şekil 5.8-11 için ortak görünüm, hesaplanan fonksiyonların deneysel oranla daha yüksek piklere sahip olduğu fakat pik konumlarını, özellikle ana pikleri, deneysel ile uyumlu ölçüde verdikleri şeklindedir (sıvı Cd için hesaplanan $g(r)$ hariç). Yine de, hesaplanan sonuçlar ve deneysel data arasında salınım olarak bir miktar kayma görülmektedir. $g(r)$ 'lerin ikinci pikinin konumunun deneyselden sağa ve onun Fourier dönüşümü ile hesaplanan $S(q)$ 'ların ise bağıl olarak deneysel datadan bir miktar sola kaymış olduğu gözlenmiştir. Bu kayma, potansiyelin minimumunun derinliği, konumu ve genişliği gibi özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, bahsedilen istisnaların dışında s-p bağılı metaller için öne sürülen Fiolhais' model potansiyelinin sıvı metalik sistemlerin yapısal özelliklerini açıklamak için uygun bir potansiyel olduğu görülmüştür.



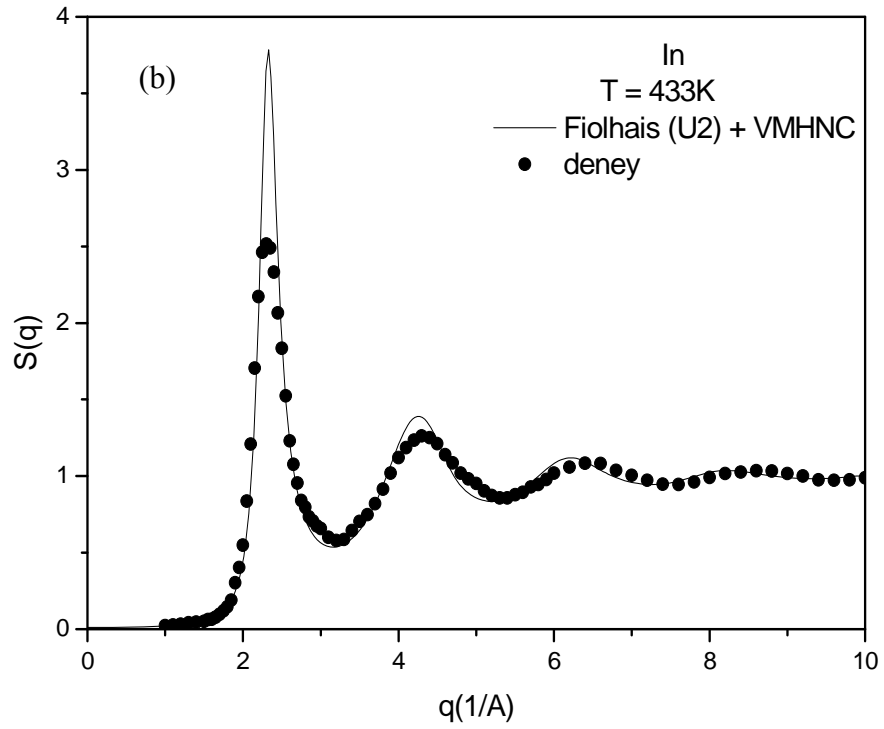
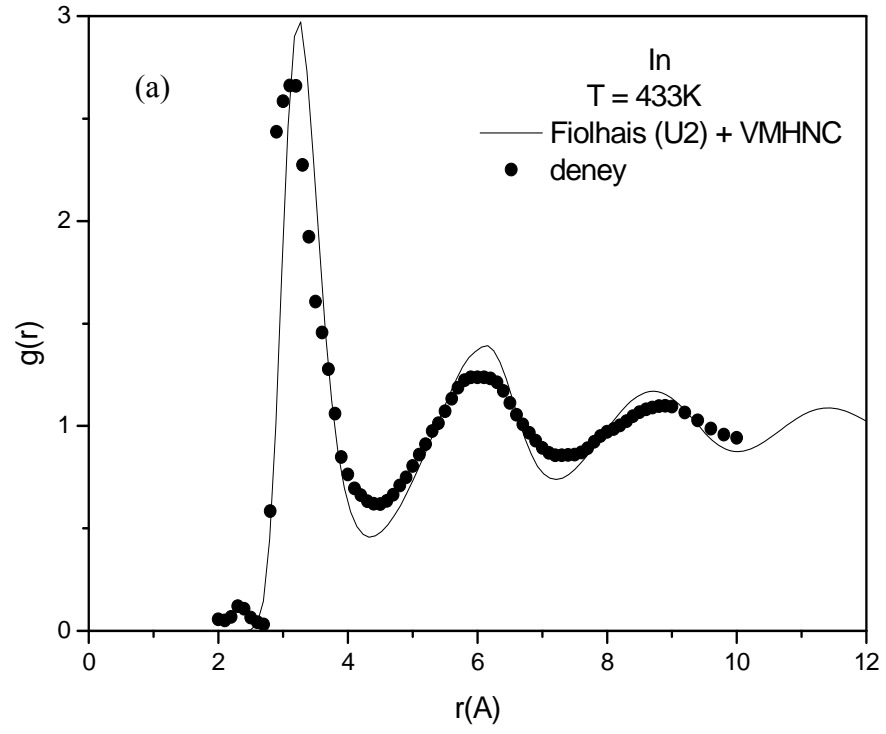
Şekil 5.8: Sıvı Mg'nin a) çiftler dağılım fonksiyonları b) teorik ve simülasyon sonuçlarının karşılaştırması. (Deneysel data Waseda (1980)'den alınmıştır.)



Şekil 5.9: Sıvı Mg'nin a) statik yapı faktörleri b) teorik ve simülasyon sonuçlarının karşılaştırması (Deneysel data Tahara vd (2006)'den alınmıştır ve 973K içindir. Küçük grafikte ana pik civarı büyütülerek gösterilmiştir.)



Şekil 5.10: Sıvı Cd için hesaplanan a) çiftler dağılım fonksiyonları b) statik yapı faktörü. (Deneysel data Waseda (1980) den alınmıştır.)



Şekil 5.11: Sıvı In için hesaplanan a) çiftler dağılım fonksiyonu b) statik yapı faktörü. (Deneysel data Waseda (1980) den alınmıştır)

Bu kısımda, sıvı hep metaller için Fiolhais' model potansiyeli, statik yapı fonksiyonları ve bu fonksiyonlara ait türevler kullanılarak hesaplanan hız oto korelasyon fonksiyonu, hız oto korelasyon fonksiyonunun hafıza fonksiyonu ve difüzyon katsayısı gibi dinamik özellikler sunulmaktadır. Zamana bağlı ve taşınma özelliklerinin hesaplanmasında metin içinde açıklanan iteratif yöntem kullanılmıştır.

Sıvı Mg için hız oto-korelasyon fonksiyonunun hafıza fonksiyonunun ikili kısmınının, $K_B(t)$, hesabında kullanılan başlangıç sönüm zamanı, τ_D , ve Einstein frekansının, Ω_0^2 Fiolhais potansiyelinin üç farklı seçimi kullanılarak elde edilen değerleri Alemany vd. 1997 'den alınan değerler ile birlikte Tablo 5.2' de listelenmiştir. Tabloda verilen MD+NPA gösterimi MD simülasyonunda etkileşmelerin yüksüz pseudo-atom metodu (NPA) ile tanımlandığı anlamına gelmektedir. Aynı tabloda sıvı Cd ve In için elde edilen sönüm zamanları ve frekanslarda listelenmiştir. Tablodan da görüleceği gibi, Fiolhais potansiyelinin (U1) seçimi ile bulunan değerler literatürde verilenlere oldukça yakındır ve atomik kütle artışına bağlı olarak başlangıç sönüm zamanları artarken ve Einstein frekansı azalmaktadır.

Tablo 5.2: Sönüm zamanları ve Einstein çarpışma frekansları

Metal	τ_D (ps)				Ω_0^2 (ps ⁻²)			
	I	U1	U2	MD+NPA	I	U1	U2	MD+NPA
Mg	0.0379	0.0381	0.0359	0.03865 ^a	1303.21	1287.63	1555.49	1006.17 ^a
Cd			0.1006				211.17	
In			0.1242				145.52	

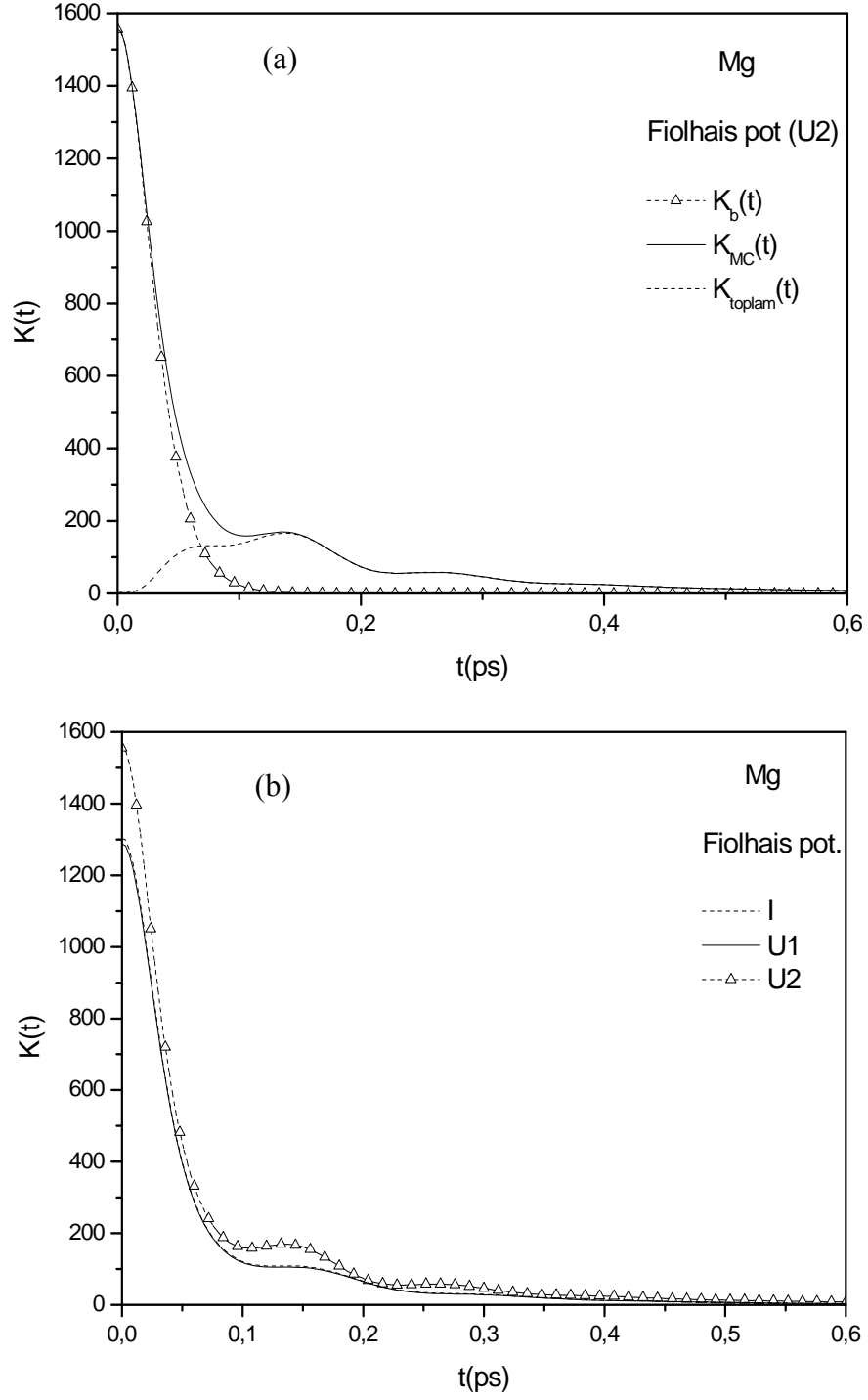
^aAlemany vd 1997

Sıvı Mg için Fiolhais potansiyelinin (U2) seçimi ile hesaplanan hız otokorelasyon fonksiyonunun hafıza fonksiyonu, $K(t)$, ikili, $K_B(t)$, ve mode-coupling, $K_{MC}(t)$, katkıları ile birlikte Şekil 5.12a'da gösterilmiştir. Şekilde, hafıza fonksiyonunun küçük t değerlerindeki ($t < 3\tau_D$) davranışını, ona ikili çarpışmalardan gelen ve hızlı sönümü oluşturan $K_B(t)$ katkısının belirlediği gözlenmiştir. Büyük t değerlerinde ise $K_B(t)$ 'nin etkisini kaybedip yerine yoğunluk dalgalanmaları gibi bağıl modların bileşimi olan $K_{MC}(t)$ 'nin baskın olduğu ve $K(t)$ 'nin uzun zaman davranışını tek başına belirlediği görülmüştür. Bu beklenen bir sonuçtur.

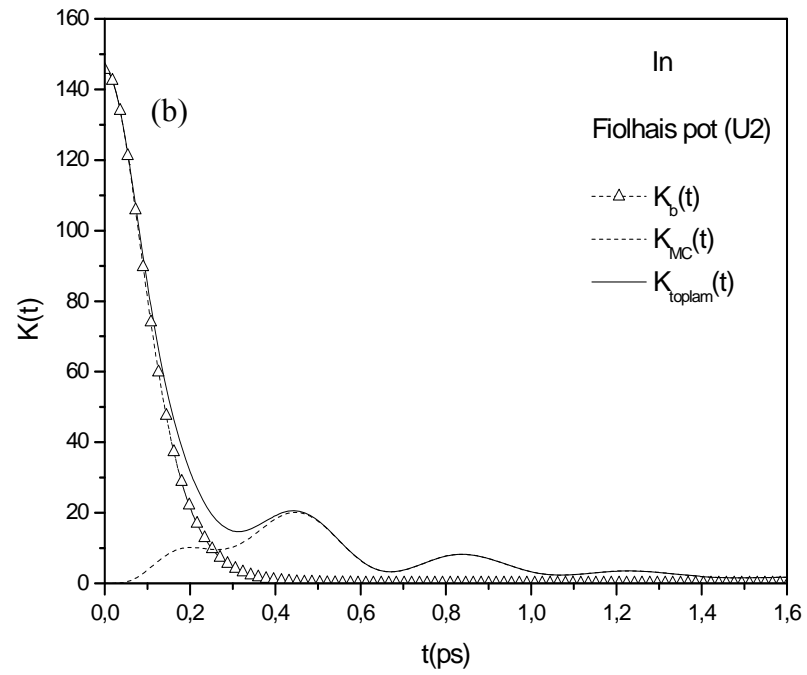
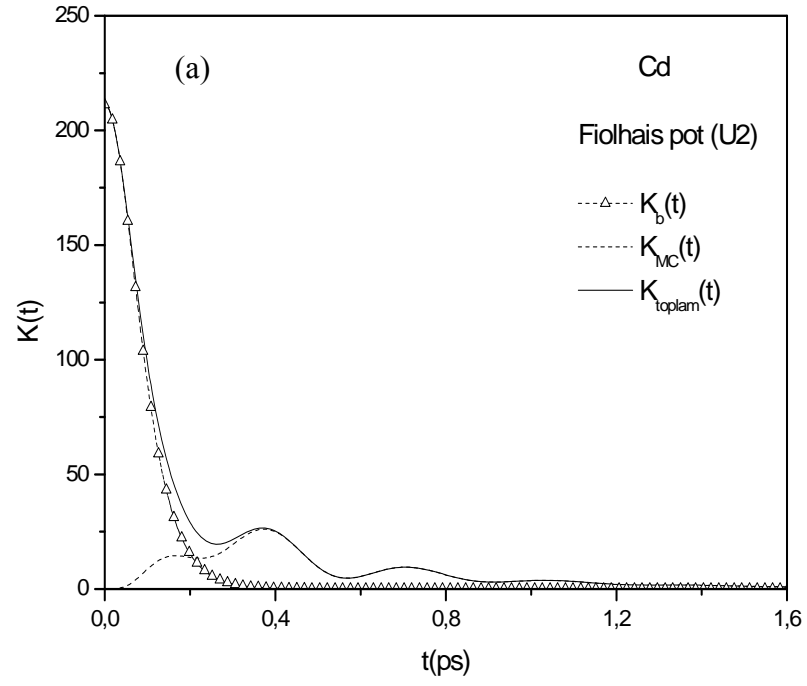
Şekil 5.12b sıvı Mg'nin $K(t)$ fonksiyonu için potansiyelin (I), (U1) ve (U2) seçimleri ile elde edilen sonuçları göstermektedir. (U2) seçimi ile elde edilen $K(t)$ 'nin salınımları küçük sönüm süresi sebebiyle diğerlerine oranla daha kısa periyotlu olmaktadır. Potansiyel ve yapısal sonuçlarda olduğu gibi (U1) ve (I) seçimleri ile bulunan $K(t)$ eğrileri birbirlerine çok yakın bulunmuştur.

Sıvı Cd ve In için hesaplanan hız oto-korelasyon fonksiyonunun hafıza fonksiyonları, ikili ve mod-coupling katkıları ile birlikte Şekil 5.13 a ve b'de verilmiştir. Tüm grafiklerde ortak olarak, $K_{MC}(t)$ 'nin ilk piki hala ikili kısmın büyük ve baskın olduğu $t \cong 3.5\tau_D$ civarında oluşmaktadır. Bu piki bir minimum ve $t \cong 7\tau_D$ civarındaki ikinci pik takip etmektedir. t 'nin bu değerlerinde $K_B(t)$ katkısı sifra yaklaşmakta ve $K_{MC}(t) = K(t)$ olduğu görülmektedir. Daha uzun sürelerdeki davranış ise sönümlü salınım hareketi şeklinde devam etmektedir.

Periyodik tablonun, IIA grubundaki Mg'den IIB ve IIIB gruplarındaki Cd ve In'a gidildiğinde $K_{MC}(t)$ 'nin ilk pikinin konumunun büyük t değerlerine doğru kaydığı ayrıca ikinci pikin yüksekliğinin azaldığı görülmektedir. Bu sonuç artan kütle nedeniyle artan gevşeme süresinin sonucudur.

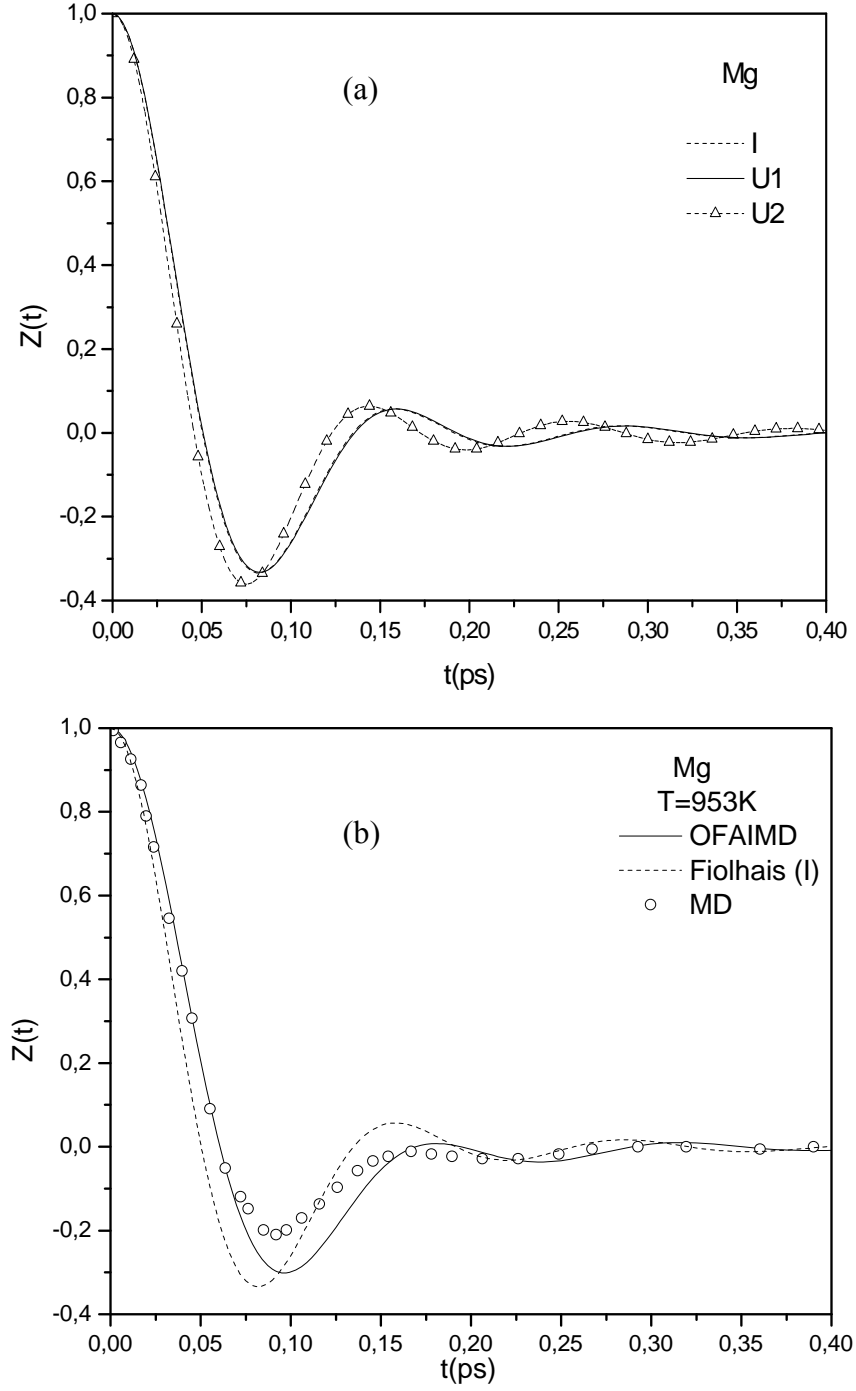


Şekil 5.12: Sıvı Mg'nin a) hafıza fonksiyonuna ait katkı terimleri b) hesaplanan hafıza fonksiyonları

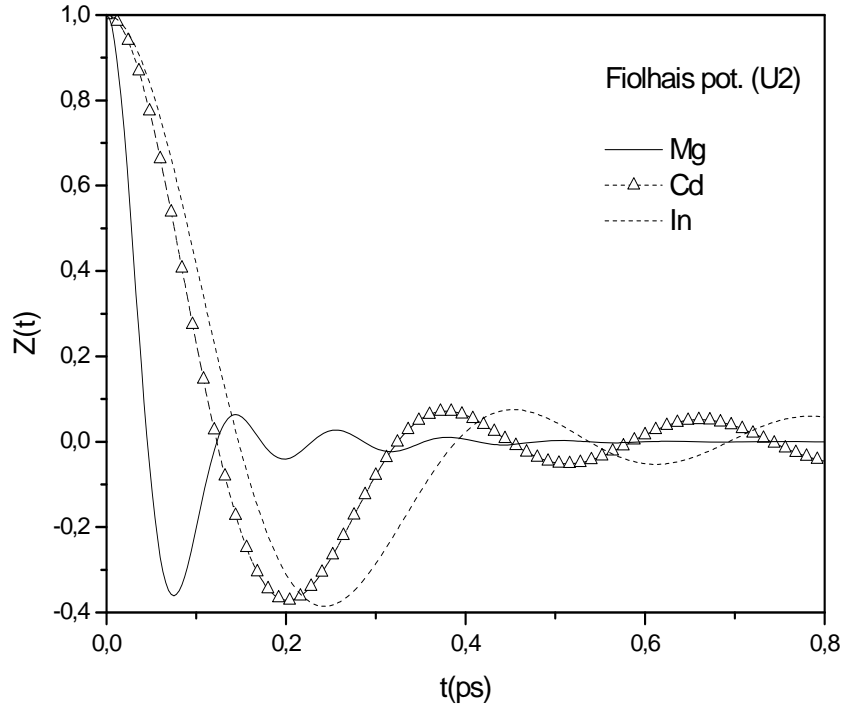


Şekil 5.13: a) Sıvı Cd ve b) sıvı In için hesaplanan hafıza fonksiyonları ve katkı terimleri

Şekil 5.14a'da sıvı Mg için potansiyelin her üç seçimi ve hafıza fonksiyonu formalizmi kullanılarak hesaplanan hız oto korelasyon fonksiyonları, $Z(t)$ gösterilmektedir. (I) ve (U1) seçimi ile bulunana sonuçlar birbirleri ile oldukça yakın çıkmıştır. Şekil 5.14b'de ise OFAIMD simülasyonu ve potansiyelin (I) seçimi ile elde edilen $Z(t)$ fonksiyonları bir arada gösterilmiştir. Şekil 5.15 ise sıvı Mg, Cd ve In için hesaplanan $Z(t)$ eğrileri bulunmaktadır. Bu eğriler, yoğun akışkandaki iyonların $t = 0$ anında hareket ettikleri yöne zıt yönde yol aldıkları anlamını veren negatif bölgedeki davranışlarını göstermektedir. Parçacık hızları arasındaki korelasyon, hız-oto-korelasyon fonksiyonu büyük zaman limitinde sıfıra yaklaştığında kaybolmaktadır. Sıvı sistemlerde salınımlar hızlı sönümlü davranışa sahiptirler. Tüm metaller için $Z(t)$ 'lerin ilk minimum derinliği -0.30 civarındadır. Bu ilk minimum korelasyonun sonlanma ya da sistemin gevşeme işleminin hızını göstermektedir (buna göre sığ minimum gevşeme işleminin daha çabuk olacağı anlamına gelir). Bu sonuca göre, ağır atomlarda korelasyonun sona ermesi daha yavaş olmakta ve gevşeme etkisi parçacıkların hafif atomlarda daha yüksek olan hızlarına yüksek derecede bağlı olduğu gözlenmektedir.

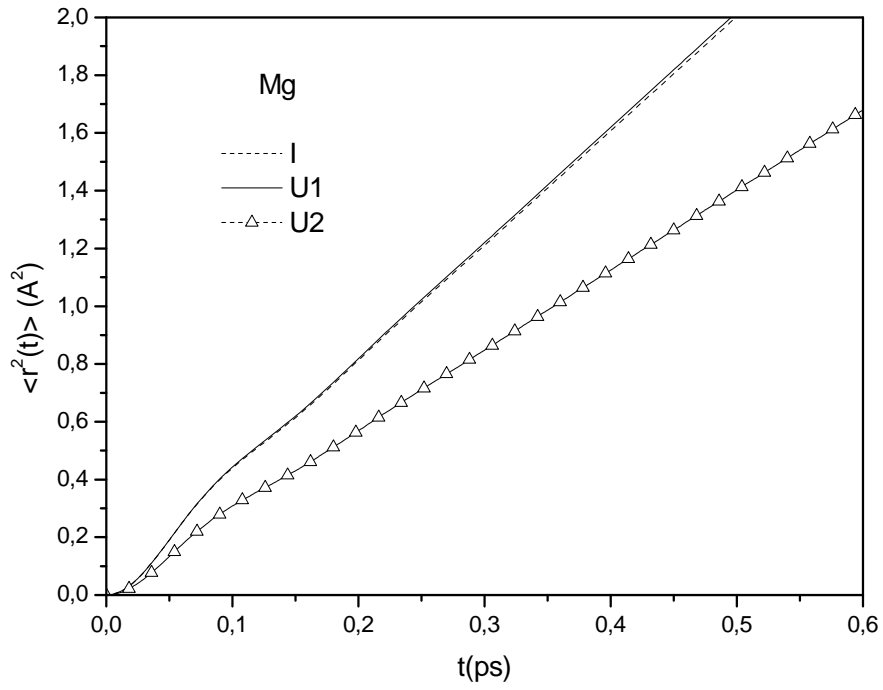


Şekil 5.14: Sıvı Mg için a) Fiolhais potansiyeli ile hesaplanan hız oto korelasyon fonksiyonları b) teorik ve simülasyon sonuçlarının karşılaştırması. (MD datası Alemany vd.1997'den alınmıştır.)

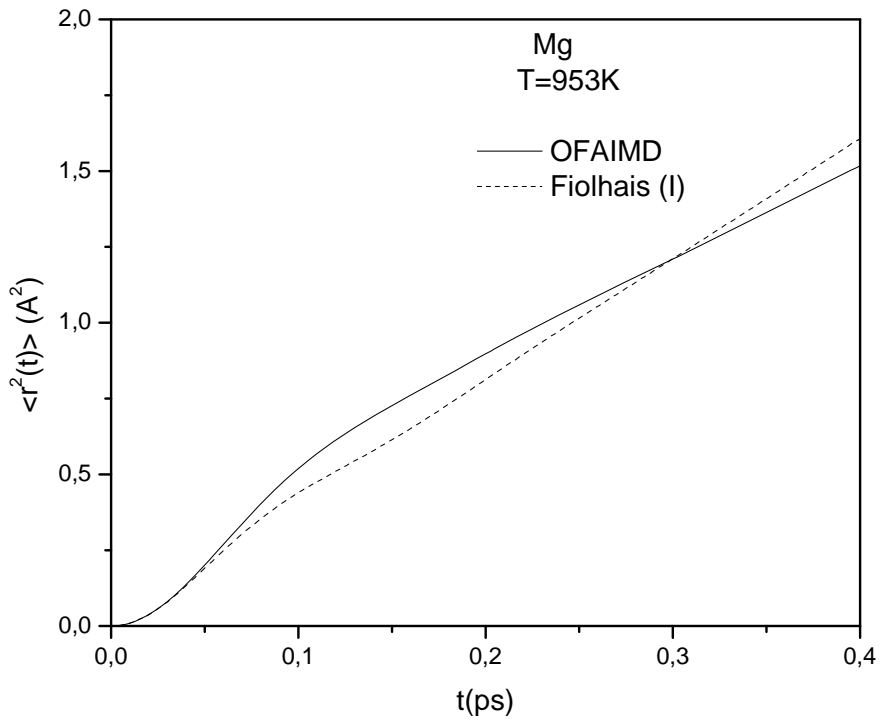


Şekil 5.15: Sıvı Mg, Cd ve In için hesaplanan hız oto korelasyon fonksiyonları

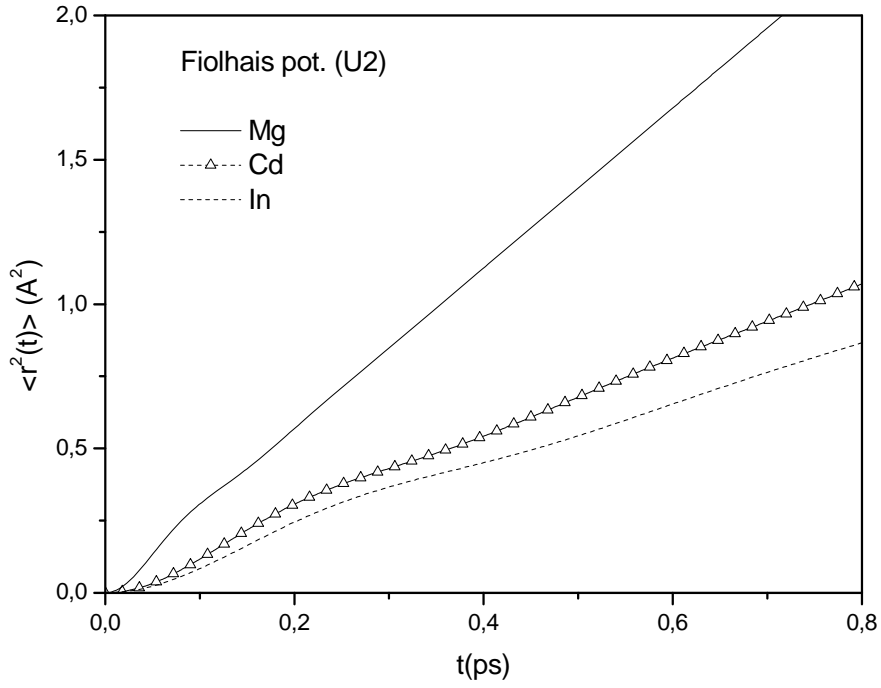
Hafıza fonksiyonu ve dinamik özelliklerin hesaplanmasında kullanılan *self-consistent* yöntem aynı zamanda parçacıkların difüzyon süreci boyunca kare ortalama yerdeğiştirmeleri,, $\langle r^2(t) \rangle$, hakkında da bilgi verebilmektedir. Sıvı Mg için potansiyelin seçimleri ile hesaplanan $\langle r^2(t) \rangle$ fonksiyonları Şekil 5.16' da verilmiştir. Şekil 5.17'de ise simülasyon ve teorik sonuçlar birlikte gösterilmektedir. Küçük t değerlerinde simülasyon ve teorik sonuç zamanla aynı parabolik eğri ile değişmekte iken büyük t değerlerinde zamanla lineer bağlı fakat farklı eğimlere sahip fonksiyonlar şeklinde değişmektedirler. Şekil 5.18 ise sıvı Mg, Cd ve In için (U2) seçimi ile hesaplanan $\langle r^2(t) \rangle$ 'ni göstermektedir. $\langle r^2(t) \rangle$ 'nin sıvılar için gösterdiği tipik davranış burada açık olarak görülmektedir. Küçük t değerlerinde zamanın karesiyle orantılı parabolik artışın sonunda yerdeğiştirmeler zamanla lineer değişmektedir.



Şekil 5.16: Sıvı Mg için hesaplanan kare ortalama yerdeğişmeler



Şekil 5.17: Sıvı Mg için teorik ve simülasyon sonuçlarının karşılaştırması.



Şekil 5.18: Sıvı Mg, Cd ve In için hesaplanan kare ortalama yerdeğişmeler

Erime noktaları civarındaki sıvı metaller için Fiolhais' model potansiyeli ve hız oto korelasyon fonksiyonunun hafıza fonksiyonu kullanılarak hesaplanan difüzyon katsayıları (D) Tablo 5.3'de listelenmiştir. Tabloya karşılaştırma amacıyla, konu üzerine yapılmış birkaç teorik ve Moleküler dinamik çalışmasının sonuçları ve deneysel değerlerde eklenmiştir. Alkali metallerin statik yapısal özelliklerini oldukça iyi tanımlayabilen Fiolhais potansiyelinin (I) ve (U1) seçimleri kullanılarak hesaplanan difüzyon katsayıları birbirlerine oldukça yakın ve deneysel değerler ile de uyumludur. (U2) seçimi ile yapılan hesaplama sonuçlarının da kabul edilebilir olduğu görülmektedir.

Tablo 5.3: Mg, Cd ve In için hesaplanan difüzyon katsayıları

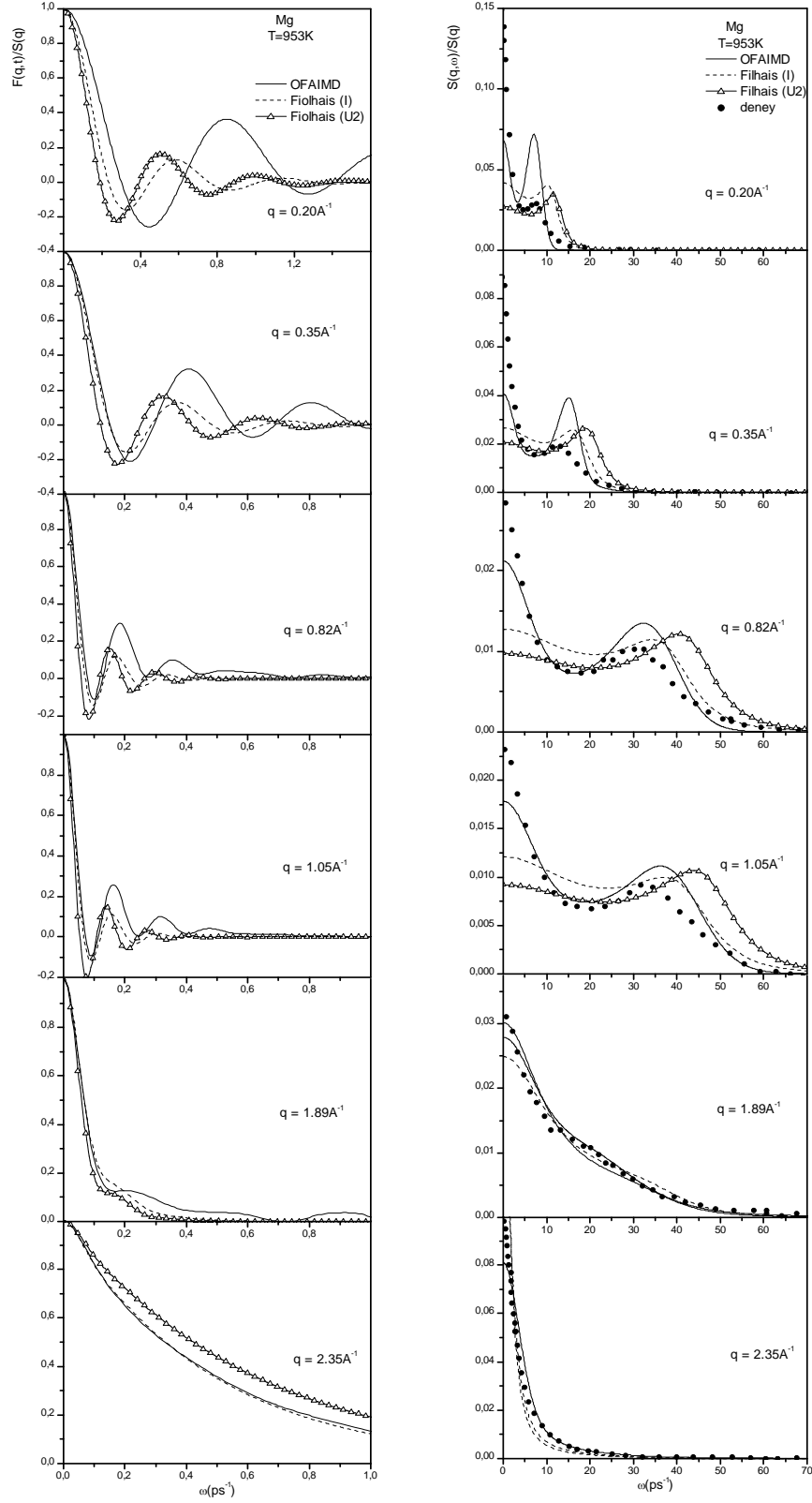
Metal	D (A ² /ps)							
	Fiolhais + VMHNC							Diğer
	(I)	(U1)	(U2)	MD+NPA	NPA ^a	I+MD ^b	U1+MD ^b	
Mg	0.661 (0.448)	0.665 (0.454)	0.462 (0.357)	0.488 0.665 ^a	0.582	0.537	0.440	0.563 ^c
Cd	-	-	0.217 (0.139)	-	-	-	-	0.178 ^d
In	-	-	0.173 (0.107)	-	-	-	-	0.168 ^d

^aAleman vd. (1997), ^bWax vd. (2000), ^cYokoyama ve Arai (2002), ^dYokoyama (1999)

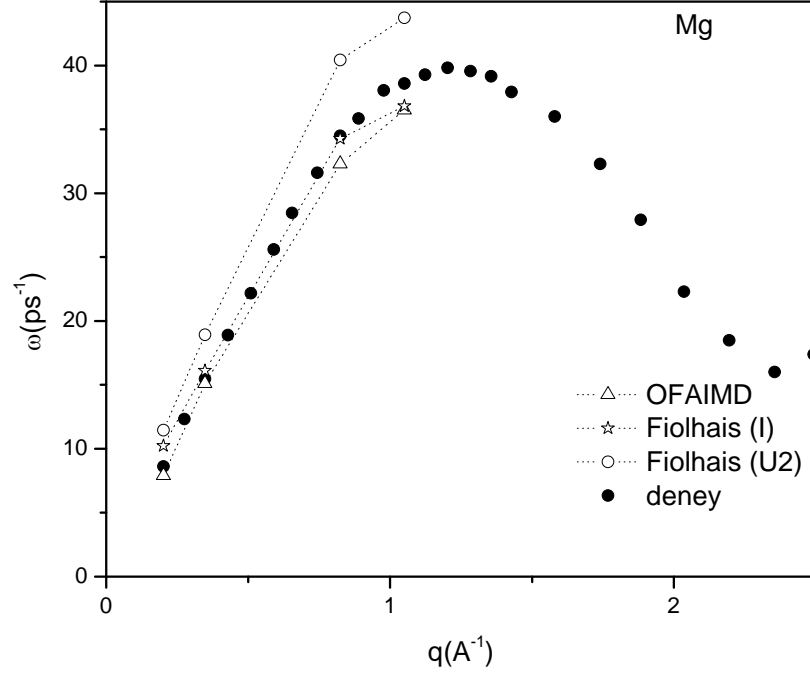
Parantez içindeki değerler GK yöntemi ile hesaplanmıştır.

Şekil 5.19a-b sıvı Mg için Fiolhais potansiyelinin (I) ve (U2) parametre seçimleri ve mod-bağlaşımı tekniği ile $0.2A^{-1} < q < 2.3A^{-1}$ dalga vektörlerinde hesaplanan $F(q,t)$ saçılma fonksiyonları ile $S(q,\omega)$ fonksiyonlarını daha önce OFAIMD simülasyonları ile hesaplananlar ve mevcut deneysel data (Kawakita vd. 2003) ile birlikte göstermektedir. Potansiyelin (U1) seçimi sonuçları (I) seçimi ile oldukça benzer olması sebebiyle şekle dahil edilmemiştir. Mg için (I) seçimi ile elde edilen bulgular deneysel ve OFAIMD sonucuna (U2) seçimi ile elde edilenden daha yakındır. Yinede her iki (I) ve (U2) seçimi $S(q,\omega)$ 'nın sıvı metallerdeki karakteristik özelliklerini taşımaktadır: de Gennes daralması ve hidrodinamik rejim sınırlarında gözlenen kenar pikler.

Şekil 5.20 teorik hesaplama sonucu elde edilen $S(q,\omega)$ 'nın kenar piklerinden belirlenen dağılım bağıntısını OFAIMD sonucu ile birlikte göstermektedir. (I) seçimi sonucunda bulunan adyabatik ses hızı $c_s = 4740\text{m/s}$ ve (U2) ile bulunan $c_s = 5010\text{m/s}$ dir. OFAIMD ile elde edilen sonuç $c_s = 4087\text{m/s}$ idi. Şekilde gösterildiği üzere, $q < 1.0A^{-1}$ bölgesindeki simülasyon bulgusu ω_C 'nin lineer artmakta olduğu yönündedir. $q = 0$ yakınındaki dağılım ilişkisinin değişimi Mg için $c_s = 4038\text{m/s}$ olarak verilen (Kawakita vd. 2003) deneysel ses hızı ile oldukça uyumludur. ω_C , $1A^{-1}$ değerinden büyük dalga vektöründe yapısal etki göze çarpmaktadır.



Şekil 5.19: Sıvı Mg için hesaplanan a) orta menzil saçılma fonksiyonu b) dinamik yapı faktörü. (Deneysel data Kawakita vd.(2003) den alınmıştır)



Şekil 5.20: Sıvı Mg için Fiolhais potansiyeli ve OFAIMD simülasyonu ile hesaplanan dağılım bağıntıları. (Deneysel sonuç Kawakita vd. (2003)'den alınmıştır.)

5.1.2. AEAM Metodlarının Saf Sıvı hcp Sistemlere Uygulaması

5.1.2.a İntegral denklem yaklaşımı ile Sc, Dy, Cd, As, Te ‘nin statik ve dinamik özellikleri

Bu bölümde; MD simülasyonlarında kullanılmak üzere en uygun AEAM metodunu belirlemek için hcp Sc ve Dy metallerinin etkin çiftler potansiyelleri ve yapısal fonksiyonları hesaplanmıştır. Statik yapısal fonksiyonların deneysel sonuçlar ile uyumluluğu simülasyonda kullanılacak olan uygun AEAM metodunun belirlenmesinde anahtar rol oynamaktadır. Bu amaçla, katı hcp metalleri için literatürde verilen model ve potansiyel parametreleri kullanılarak hesaplanan etkin çiftler potansiyeli, bu tezin ikinci bölümünde ayrıntılarıyla anlatılan parametrizasyon yöntemi ile elde edilen parametreler kullanılarak hesaplanan sıvı etkin çiftler potansiyeli ile karşılaştırılmıştır. Hesaplanan etkin çiftler potansiyelleri sistemlerin çiftler dağılım fonksiyonu ve statik yapı faktörlerinin elde edilmesi için sıvıların VMHNC integral denklem teorisi ile birlikte kullanılmıştır. Yapısal fonksiyonlar hakkında deneysel data ile en uyumlu sonuçları üreten model olan Hu-Zhang modeli (HZ-AMEAM), MD simülasyonlarında kullanılmak üzere değerlendirilmiştir.

Tablo 5.4 hcp Sc ve Dy için parametrizasyonda kullanılan fiziksel giriş parametrelerini göstermektedir. Hesaplamaların yapıldığı termodinamik durumda deneysel sayı yoğunlukları, ρ , ve sıcaklıklar sıvı Sc için $\rho = 0.0391 \text{ at./Å}^3$, $T = 1833\text{K}$ ve sıvı Dy için $\rho = 0.0301 \text{ at./Å}^3$, $T = 1703\text{K}$ olarak Waseda (1980)' dan alınmıştır. hcp geçiş metali Sc için Zhang-Yifang (ZY-AEAM), Hu-Xu (HX-AMEAM) ve Hu-Zhang (HZ-AMEAM) modelleri için kullanılan ve sıvı parametrizasyonu ile elde edilen parametreler Tablo 5.5'de listelenmiştir.

Tablo 5.4: Sc ve Dy için fiziksel giriş parametreleri

		kati ^a	HX-AMEAM ^c	HZ-AMEAM ^c	ZY-AMEAM ^c	HD-MAEAM ^c
Sc	a (Å)	3.31	3.36	3.35	3.36	-
	E _c (eV)	3.90	3.78	3.71	3.84	-
Dy	a (Å)	3.592 ^b	-	3.67	-	3.65
	E _c (eV)	3.04	-	2.97	-	3.02

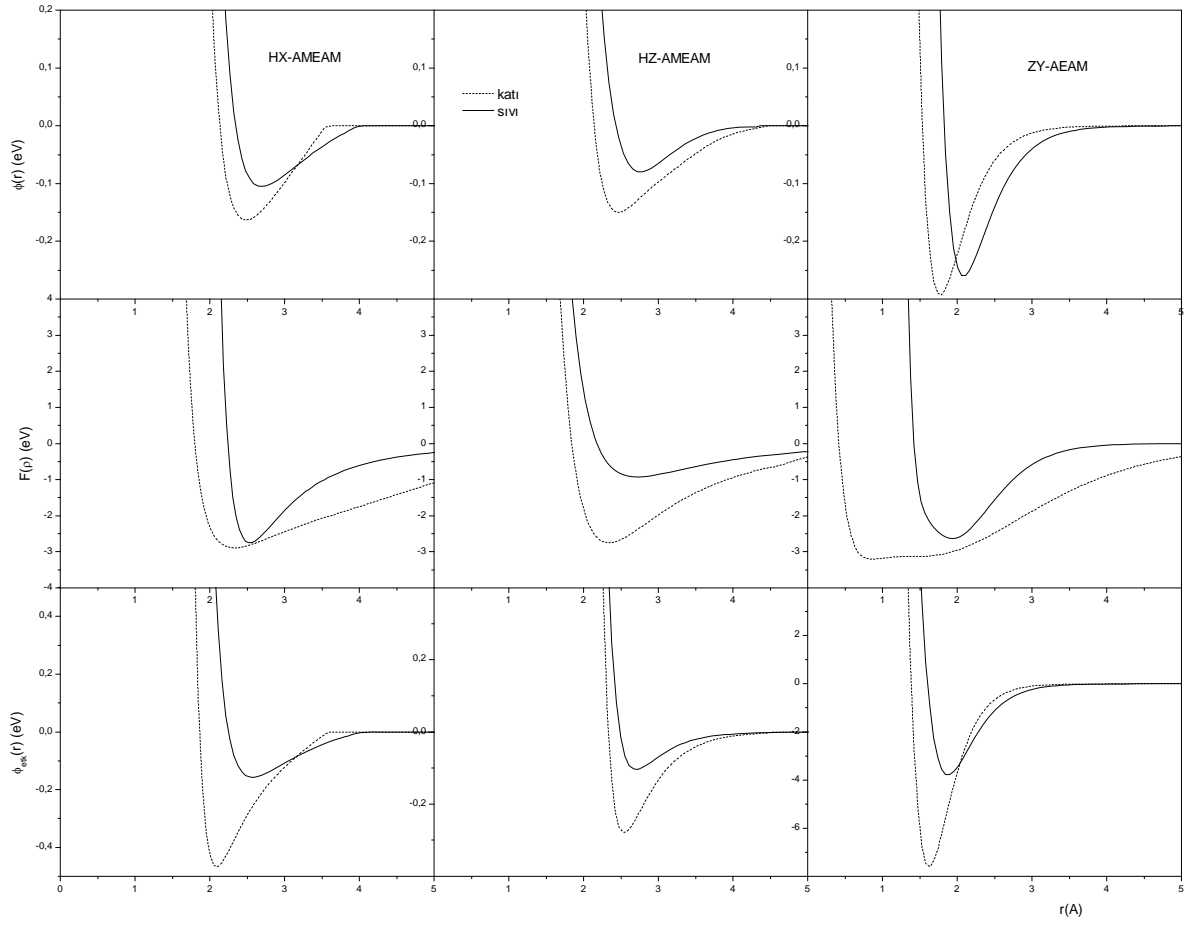
^aKittel 1988^bBarret ve Massalski 1980^cSıvı parametrizasyonu ile bulunmuşturTablo 5.5: Sc için model parametreleri. (f_e ve n boyutsuz değerleri eV birimindedir.)

	ZY-AEAM		HX-AMEAM		HZ-AMEAM	
	kati	sıvı	kati	sıvı	kati	sıvı
m	2.3	2.1				
γ	10.675	7.914				
β	6	5				
φ _e	0.250	0.383				
f _e	0.474	0.435	0.0579	0.0558	0.0579	0.0544
n			0.61	0.23	0.70	0.75
F ₀			2.75	2.89	2.75	2.93
α			-0.1096	0.0150	-0.1473	-0.0384
k ₋₁					278.060	480.434
k ₀			-0.6193	-0.4888	-1327.2	-945.667
k ₁			0.8170	0.7952	3011.7	1026.40
k ₂			-0.5502	-0.5668	-2005.28	-664.1559
k ₃			0.1246	0.1135	794.62	256.288
k ₄			-0.0194	-0.0341	-173.4949	-54.6062
k ₅			0.1002	0.0702	16.1013	4.95575
k ₆					-4.5231	-1.0564

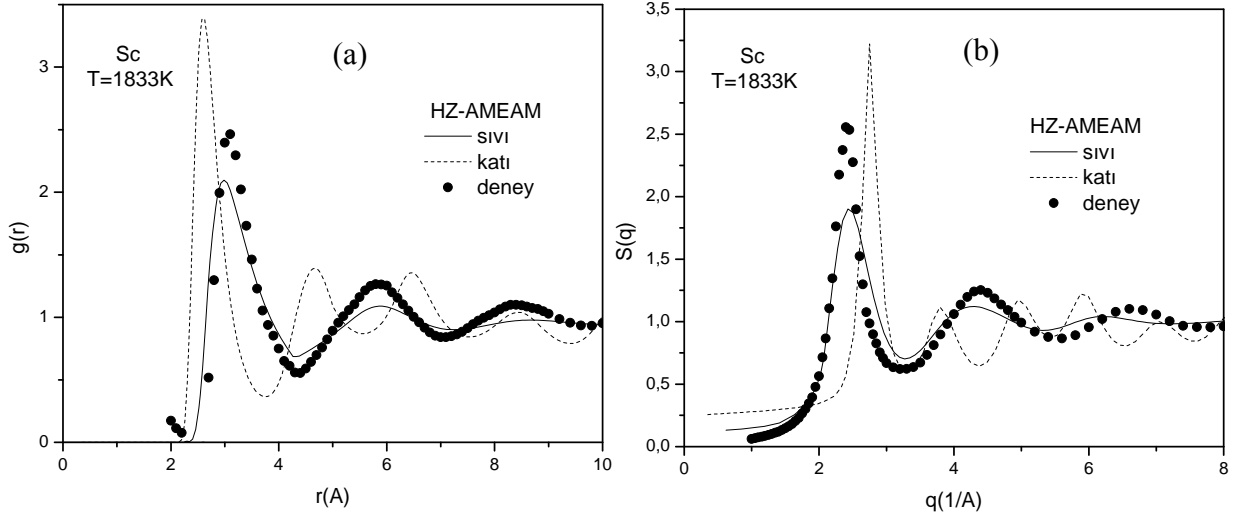
Şekil 5.21 sıvı Sc için hem katı hal parametreleri hem de sıvı parametrizasyonu ile farklı AEAM modelleri için hesaplanan çiftler potansiyelleri, gömme fonksiyonları ve etkin çiftler potansiyellerini göstermektedir. Genel olarak, sıvı parametrizasyonu ile hesaplanan fonksiyonlar katı parametreleri ile elde edilenlere oranla daha sığ ve kesme mesafesi daha uzun olmaktadır. HX-AMEAM modeli kesme mesafesi civarında hızlı ve sert şekilde sıfıra inmektedir. En sığ enerji derinliği HZ-AMEAM modelinde elde edilmiştir. ZY-AEAM modeli oldukça kuvvetli çekici potansiyele ve normalin dışında gömme fonksiyonuna sahiptir. HX-AMEAM ve HZ-AMEAM modelleri potansiyel fonksiyonlarının minimumlarını hemen hemen aynı r değerlerinde verirken ZY-AEAM modeli geniş gömme aralıkta etkin gömme enerjisi nedeniyle daha küçük mesafelerde oluşturmaktadır. Öne sürülen bu ilk analitik gömme fonksiyonunun geliştirilme ihtiyacı açıktır. Bu olağan dışı yapı ZY-AEAM modeli kullanılarak hesaplanan etkin çiftler potansiyelinin de normalden kat kat derin olmasını sağlamıştır.

Sıvı Sc için katı ve sıvı parametreleri kullanılarak HZ-AMEAM modeli ve VMHNC integral denklem teorisi ile hesaplanan çiftler dağılım fonksiyonları, $g(r)$, ve yapı faktörleri $S(q)$, sırasıyla, Şekil 5.22a ve b 'de Waseda 1980'den alınan deneysel data ile birlikte gösterilmektedir. Beklentiyeye uygun olarak katı durum parametreleri ile elde edilen $g(r)$ ve $S(q)$ 'lar keskin ve deneyselle oranla daha yüksek pike sahiptir. Sıvı durumdaki metalin örgü sabiti daha büyük olacağı için katı parametreler ile hesaplanan $g(r)$ 'nin ana pik konumu deneyselden daha küçük r değerindedir. Bu sonuca bağlı olarak, Fourier dönüşümü ile hesaplanan $S(q)$ 'da deneyselden daha büyük q değerinde ana pike sahip olmaktadır. Sıvı parametrizasyonu ile hesaplanan çiftler potansiyelinden elde edilen yapı fonksiyonları ise pik konumları açısından deneysel ile tam uyum içindedir. Fakat daha küçük ve hızlı sönümlü pik yüksekliğine sahiptirler

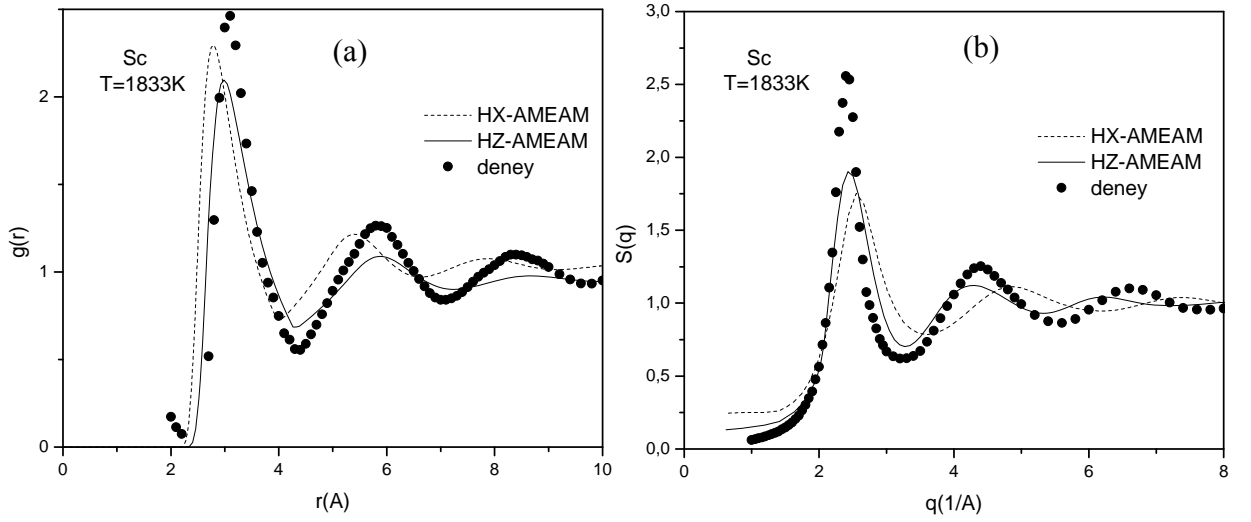
Şekil 5.23'te sıvı Sc'nin HX-AMEAM ve HZ-AMEAM modellerinin sıvı parametrizasyonu ile hesaplanan $g(r)$ ve $S(q)$ fonksiyonları gösterilmektedir. Pik konumları açısından deneysel ile en uyumlu sonuçların HZ-AMEAM modeli ile üretildiği görülmektedir.



Şekil 5.21: Sc için hesaplanan çiftler potansiyelleri, gömme fonksiyonları ve etkin çiftler potansiyelleri



Şekil 5.22: Sıvı Sc için hesaplanan a) çiftler dağılım fonksiyonları b) statik yapı faktörleri. (Deneysel sonuç Waseda 1980 den alınmıştır.)

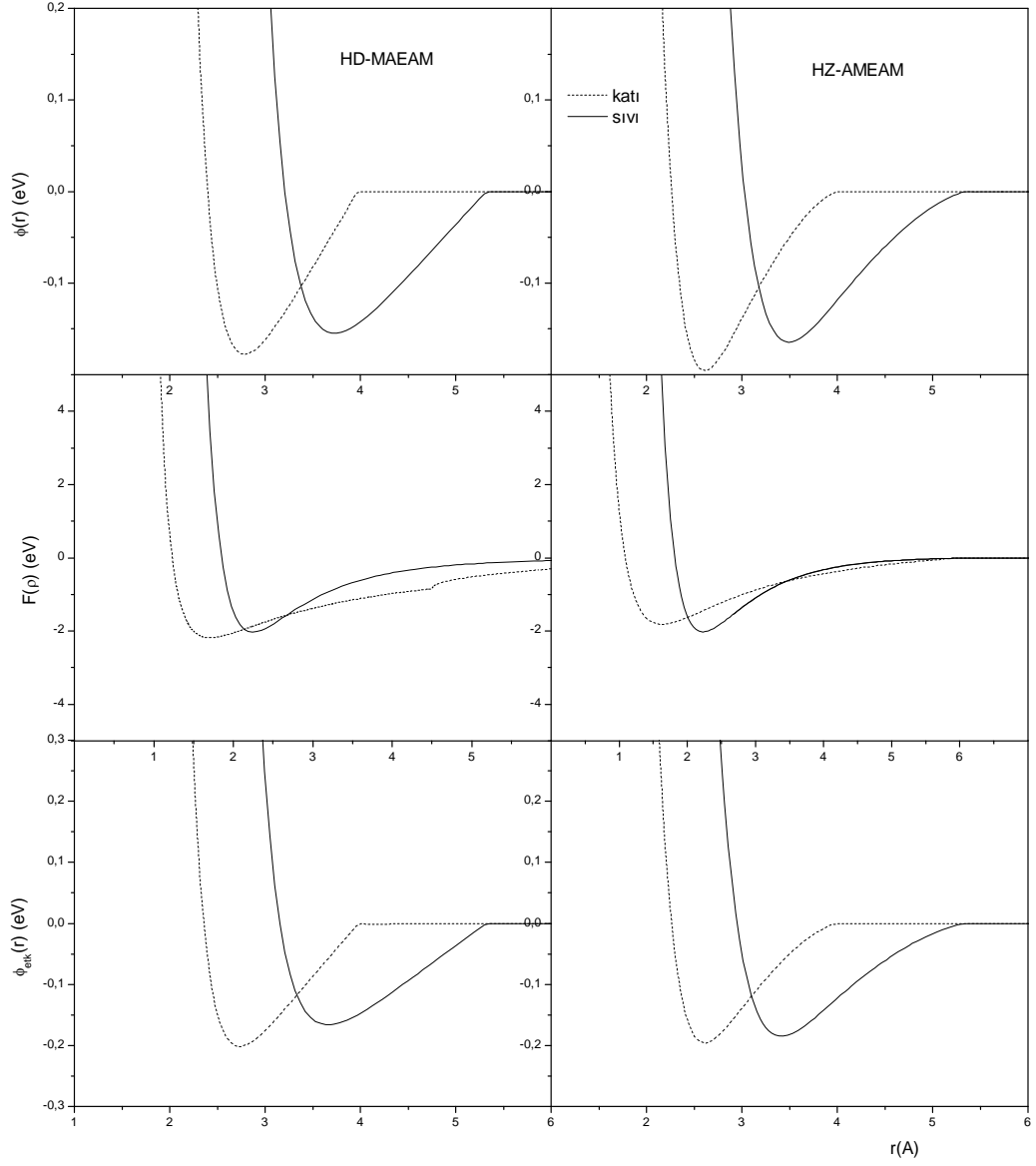


Şekil 5.23: Sıvı Sc için hesaplanan a) çiftler dağılım fonksiyonları b) statik yapı faktörleri. (Deneysel sonuç Waseda 1980 den alınmıştır.)

Tablo 5.6 sıvı Dy için HZ-AMEAM ve HD-MAEAM modelleri ile katı durum ve sıvı parametrizasyonu ile elde edilen model parametrelerini göstermektedir. Katı hal parametreleri ve sıvı parametrizasyonu ile farklı AEAM modelleri için hesaplanan potansiyel enerji fonksiyonları Şekil 5.24 'te gösterilmiştir. Karşılaştırılan iki model form olarak birbirlerine oldukça benzemektedir fakat HD-MAEAM modelinde enerjiye fazladan bir terim daha ilave edilmiştir. Bu terim, etkisinin oldukça az olmasına rağmen potansiyelin genel görünüşünü değiştirmektedir. Her iki tür model aynı r konumlarında minimum üretmiş olmanın yanı sıra HD-MAEAM modeli katkı terimi nedeniyle küçük bir miktar daha derin enerji fonksiyonları üretmektedir.

Tablo 5.6: Dy için model parametreleri. (f_e ve n boyutsuz değerleri eV birimindedir.)

	HD-MAEAM		HZ-AMEAM	
	katı	sıvı	katı	sıvı
f_e	0.0505	0.05235	0.0505	0.0519
n	0.49	0.91	0.54	0.86
F_0	1.82	2.01	1.80	2.01
α	8.37331	0.2818	0.4377	1.1762
β	-6.7179	-0.0044	-	-
k_{-1}	280.324	235.472	152.143	-187.171
k_0	-1361.76	-1143.878	-705.758	348.644
k_1	2819.08	2368.027	1389.185	-358.698
k_2	-3226.2	-2710.008	-1507.782	220.871
k_3	2203.04	1850.554	975.645	-81.517
k_4	-896.77	-753.287	-376.487	42.552
k_5	201.307	169.098	80.217	16.701
k_6	-19.2125	-16.138	-7.280	-1.464

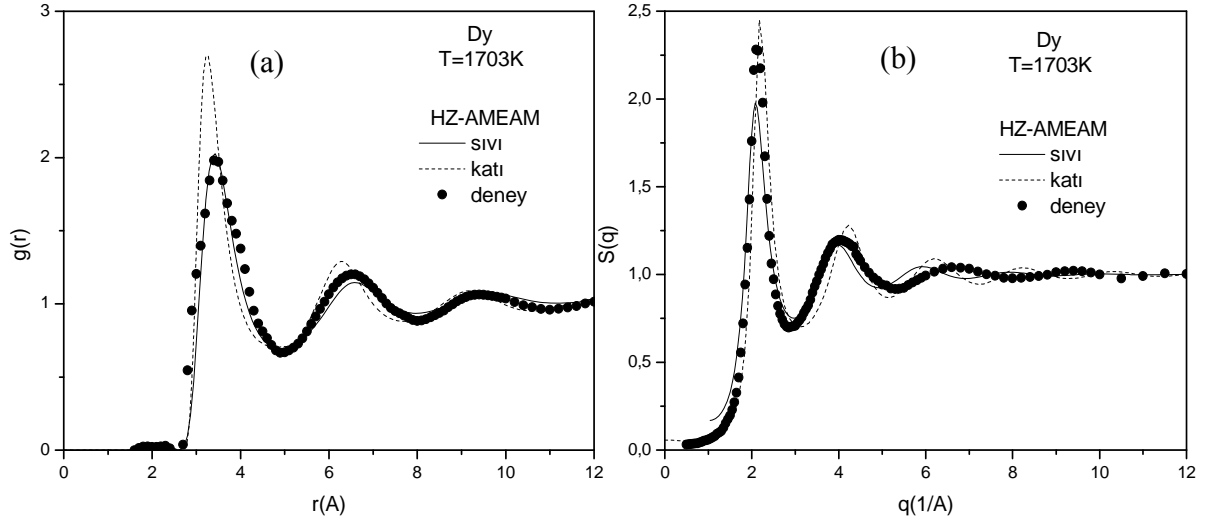


Şekil 5.24: Dy için hesaplanan çiftler potansiyelleri, gömme fonksiyonları ve etkin çiftler potansiyelleri

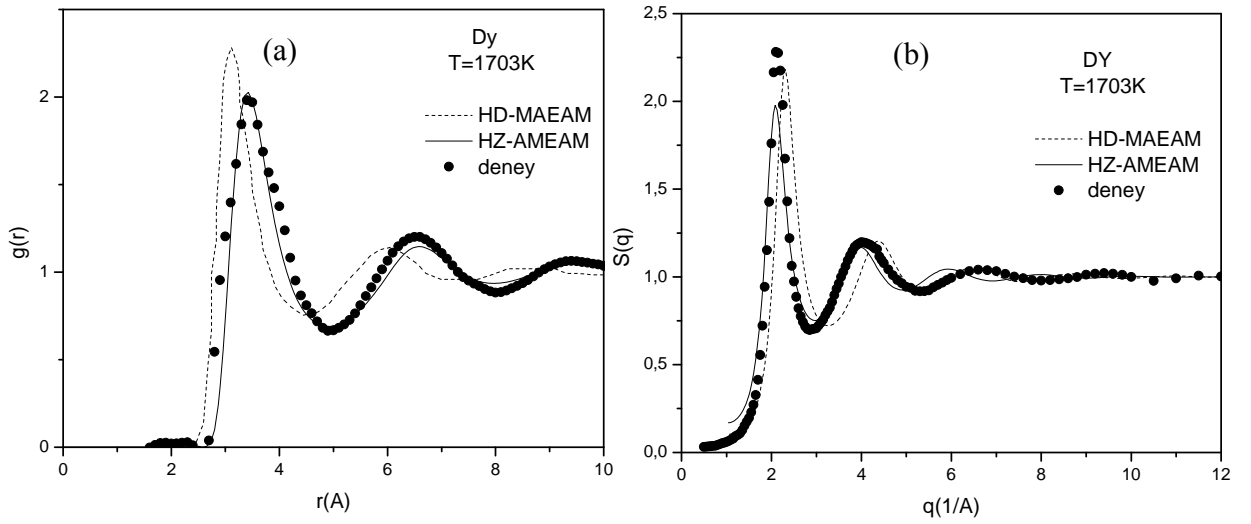
Sıvı Dy için katı ve sıvı parametreleri kullanılarak HZ-AMEAM modeli ile hesaplanan çiftler dağılım fonksiyonları, $g(r)$, ve yapı faktörleri $S(q)$, sırasıyla, Şekil 5.25a ve b 'de Waseda 1980'den alınan deneysel data ile birlikte gösterilmektedir. Sıvı Sc durumunda da olduğu gibi, katı durum parametreleri ile elde edilen $g(r)$ ve $S(q)$ 'lar keskin ve deneyselle oranla daha yüksek pike sahiptir. En yakın komşu uzaklığının sıvı hale geçişi ile artması katı parametreler ile hesaplanan $g(r)$ 'nin ana pik konumu deneyselden daha küçük r değerinde olmasını gerektirmiştir. Sıvı parametrizasyonu ile hesaplanan çiftler potansiyelinden elde edilen yapı fonksiyonları ise pik konumları açısından deneysel ile tam uyum içindedir. Sc 'de de görüldüğü gibi, daha küçük ve hızlı sönümlü pik yüksekliğine sahiptirler

Şekil 5.26'da sıvı Dy'nin HD-MAEAM ve HZ-AMEAM modellerinin sıvı parametrizasyonu ile hesaplanan $g(r)$ ve $S(q)$ fonksiyonları gösterilmektedir. Pik konumları açısından deneysel ile en uyumlu sonuçların HZ-AMEAM modeli ile üretildiği görülmektedir.

Sıvı Sc ve Dy üzerinde yapılan hesaplamalar HZ-AMEAM modelinin hcp sistemlerin statik yapısı hakkında daha net bilgi verecek durumda olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, çalışmada, D simülasyonlarında atomik etkileşmeleri ifade edebilmek üzere HZ-AMEAM modeli temel alınarak farklı özelliklerdeki saf hcp metal ve ikili alaşımlarının statik ve dinamik özellikleri incelenmiştir.



Şekil 5.25: Sıvı Dy için hesaplanan a) çiftler dağılım fonksiyonları b) statik yapı faktörleri. (Deneysel sonuç Waseda 1980 den alınmıştır.)



Şekil 5.26: Sıvı Dy için hesaplanan a) çiftler dağılım fonksiyonları b) statik yapı faktörleri. (Deneysel sonuç Waseda 1980 den alınmıştır.)

Sc ve Dy metalleri hcp elementler üzerinde en olumlu sonuçları üretebilecek olan AEAM modelini belirlemede yardımcı olmuştur. Bu aşamada, HZ-AMEAM ve HD-MAEAM modellerinin birbirlerine yakın sonuçlar ürettiği görülmektedir. Öne çıkan bu iki model sıvı Cd, As ve Te 'nin erime noktaları civarındaki yapısal özelliklerinin elde edilmesinde de kullanılmıştır. Hesaplamalar sıvı Cd için $T=923\text{K}$, As için 1103K ve Te için iki farklı sıcaklıkta $T=823\text{K}$ ve $T=1073\text{K}$ 'de yapılmıştır. Bu sıcaklıklardaki sayı yoğunlukları Iida ve Guthrie (1993) 'de verilen deneysel formül kullanılarak elde edilmiştir. Metallerin katı durumlarına ait giriş parametreleri Tablo 5.7'de gösterilmektedir. Tablodaki E_c^S ve a^S değerleri Rose hal denkleminde (Rose vd.1984) fit işlemi yapılarak sıvı parametrizasyonu çerçevesinde elde edilen değerlerdir. Saf sistemin katı ve sıvı durumdaki fiziksel özelliklerine dayalı fit işlemi ile belirlenen model parametreleri Tablo 5.8 de verilmiştir. r_1 değeri deneysel çiftler dağılım fonksiyonunun ilk pik konumu olarak Waseda 1980'den alınmıştır.

Tablo 5.7: Sıvı Cd, As ve Te için fiziksel giriş parametreleri

Metal	T(K)	$\rho(\text{at./Å}^3)^a$	$E_c^K(\text{eV})^b$	$E_c^S(\text{eV})^c$	$a^K(\text{Å})^b$	$a^S(\text{Å})^c$
Cd	923	0.0408	1.16	1.11	2.98	3.10
As	1103	0.0422	2.96	2.82	3.76	3.45
Te	823	0.0270	2.19	2.18	3.83	4.00
	1073	0.0262		2.17		4.05

^aIida ve Guthrie 1993'e göre türetilmiştir.

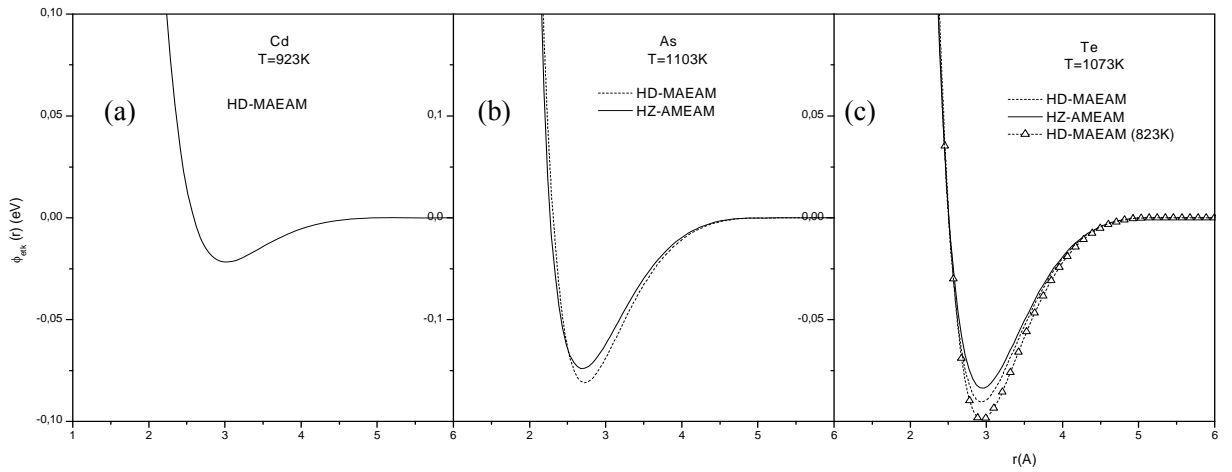
^bKittel 1986 dan alınmıştır.

^cSıvı parametrizasyonu ile bulunmuştur

Tablo 5.8: Sıvı Cd, As ve Te için model parametreleri. (f_c ve n boyutsuz diğerleri eV birimindedir.)

	Cd		As		Te	
	HD-MAEAM	HZ-AMEAM	HD-MAEAM	HD-MAEAM	HZ-AMEAM	HD-MAEAM
T(K)	923		1103		823	1073
Fe						
N	0.520	0.74	0.45	0.480	0.84	0.52
Fo	0.743	1.88	1.88	1.455	1.45	1.45
α	0.2357	0.3256	0.5948	0.5185	0.2085	0.4867
B	-0.0394	-	-0.0064	-0.0866	-	-0.0813
r_c	5.13	5.14		5.12	5.13	
r_1	3.00	2.90		3.00	3.00	
k_{-1}	21.504	50.743		42.491	38.181	
k_0	-94.588	-223.196		-186.900	-167.939	
k_1	176.189	415.749		348.139	312.821	
k_2	-181.270	-427.738		-358.179	-321.842	
k_3	111.618	263.384		220.552	198.177	
k_4	-41.195	-97.207		-81.399	-73.141	
k_5	8.440	19.916		16.677	14.986	
k_6	-0.740	-1.747		-1.462	-1.314	

Şekil 5.27 Sıvı Cd, As ve Te için farklı AEAM modelleri ile hesaplanan etkin çiftler potansiyellerini göstermektedir. Potansiyeller periyodik tablodaki sıralamaya uygun şekilde dizilmiştir. En büyük bağlanma enerjisine sahip As en derin etkin potansiyele sahiptir ve sıralama metallerin sıvı E_c değerleri ile uyumlu olarak gitmektedir. Enerjiye fazladan bir terim daha ilave edilmiş olması sebebiyle HD-MAEAM, HZ-AMEAM modeline göre daha derin etkin potansiyel üretmektedir. Bu sonuç sıvı Sc ve Dy için yapılan hesaplamalarda da ortaya çıkmış olan bu sonuç parametrizasyon işleminin sistematığının tutarlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.27: (a) Sıvı Cd, b) sıvı As ve c) sıvı Te için farklı AEAM modelleri ile hesaplanan etkin çiftler potansiyelleri

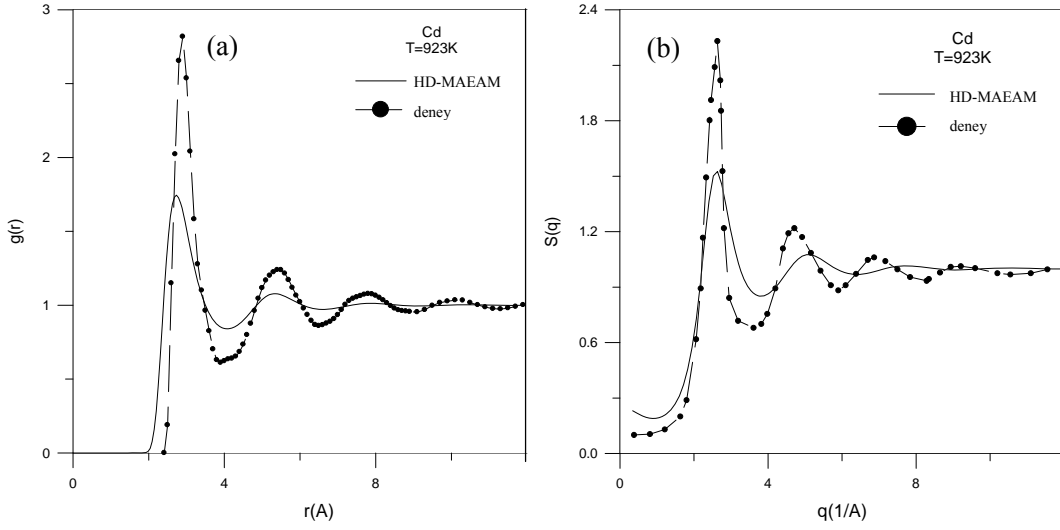
AEAM metotları ile hesaplanan etkin çiftler potansiyelleri sistemlerin statik yapısal özelliklerinin elde edilmesi amacıyla VMHNC integral denklem teorisi ile birlikte kullanılmıştır. Bu şekilde elde edilen çiftler dağılım fonksiyonları ve statik yapı faktörleri sıvı Cd için Şekil 5.28 a ve b'de , sıvı As için Şekil 5.29 a ve b'de, 823K'de sıvı Te için Şekil 5.30 a ve b ve 1073K'de sıvı Te için Şekil 5.31a ve b'de gösterilmektedir.

Sıvı Cd durumunda HD-MAEAM modeli ve VMHNC ile hesaplanan yapısal fonksiyonlar pik ve minimumların yükseklikleri açısından farklı görünmektedir. Buna bağlı olarak salınımlar da deneyselden daha hızlı olmaktadır. Fakat Şekil 5.28a da gösterilen $g(r)$ den en yakın komşu uzaklığının ardıl komşu kabuk pozisyonlarının deneysel ile kısmen uyumlu olduğu söylenebilir.

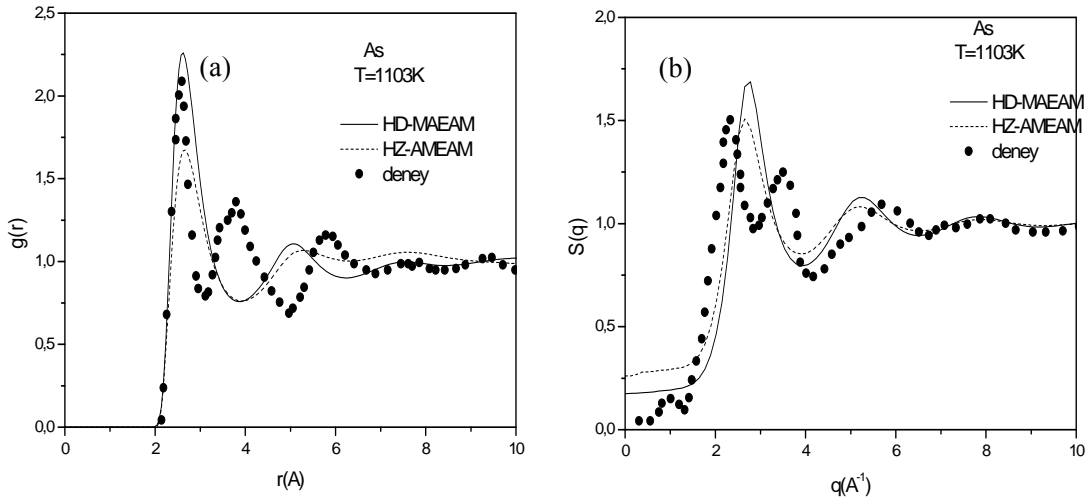
Şekil 5.29 da gösterilen sıvı As'e ait yapısal fonksiyonlar ilk ve ikinci pikleri arasındaki bölgede belirgin bir ara pike sahiptir. $S(q)$ ' da bu ara pik daha çok yan pik olarak çıkmaktadır. Bu tip yapılarda teorik hesaplamalar ve klasik MD simülasyonları çoğu kez yetersiz kalmaktadır. Yine de $g(r)$ 'nin ana pik konumu doğru olarak üretilebilmiştir. Fakat uyum ana pikten sonra belirgin olarak bozulmaktadır.

Sıvı Te için 823K'de yapılan hesaplamada karşılaştırma olarak Waseda 1980'nin 843K sıcaklık için verdiği deneysel data kullanılmıştır (bkz. Şekil 5.30). Sıvı As 'de olduğu gibi sıvı Te'de ana ve ikinci pik arasındaki bölgede ara pike sahiptir. Teorik hesaplama sonucu bulunan $g(r)$, deneysel datanın ilk piki ile uyumlu olup büyük r değerlerinde uyum kaybolmaktadır. Aynı sonuç $S(q)$ için de geçerlidir. Şekil 5.31'de 1073K 'deki sıvı Te için yapılan hesaplama sonuçları gösterilmiştir. Sıcaklığın artışı ile sıvı Te'de azalmaya ve kopmaya başlayan kovalent bağlar nedeniyle ara pik kaybolma eğilimine girmektedir. Yinede hesaplanan $g(r)$ 'nin ilk pik konumu dışında deneysel ile uyumu tam değildir. Fakat $S(q)$ her iki sıcaklık için büyük q değerlerinde salınım genlikleri ve pik konumları açısından deneysel data ile uyumludur.

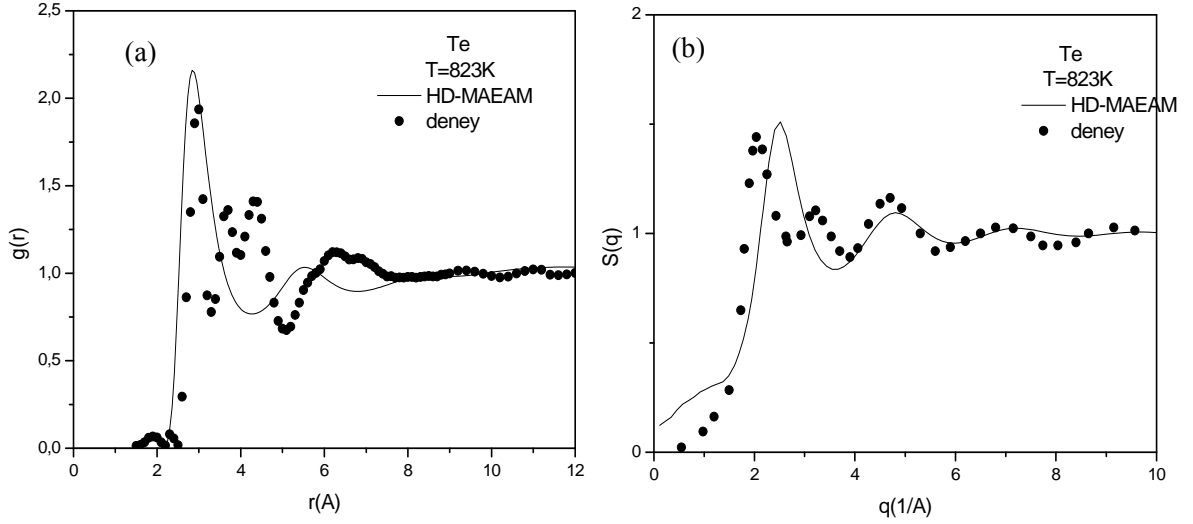
Sıvı Cd, As ve Te için gözlenen sonuçlardan, genel olarak, HD-MAEAM modelinin güçlü potansiyel üretmesi nedeniyle deneysel datadan yüksek pik değerleri ürettiği görülmektedir (Cd hariç). Fakat her iki model pik konumlarını hemen hemen aynı noktalarda vermektedir.



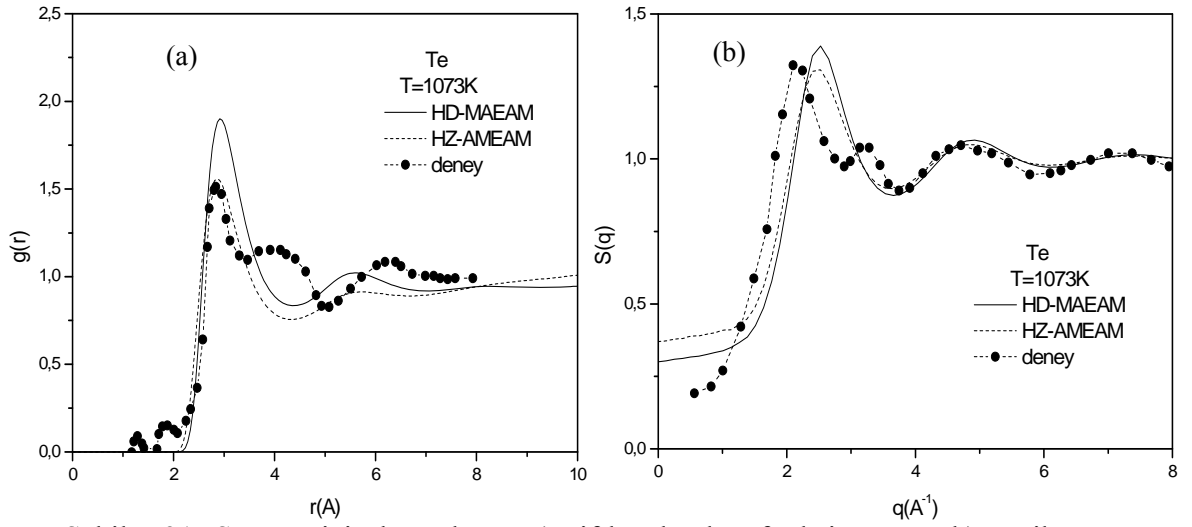
Şekil 5.28: Sıvı Cd için hesaplanan çiftler dağılım fonksiyonu ve statik yapı faktörü. (Deneysel data Glazov ve Pavlova 2002' den alınmıştır.)



Şekil 5.29: Sıvı As için hesaplanan a) çiftler dağılım fonksiyonu ve b) statik yapı faktörü. (Deneysel data Bellisent vd 1987'nin nötron kırınım deneyi sonuçlarıdır.)



Şekil 5.30: Sıvı Te için hesaplanan a) çiftler dağılım fonksiyonu ve b) statik yapı faktörü. (843K 'de verilen deneysel data Waseda 1980'den alınmıştır.)



Şekil 5.31: Sıvı Te için hesaplanan a) çiftler dağılım fonksiyonu ve b) statik yapı faktörü. (Deneysel data Maruyama vd 2004'nin nötron kırınım deneyi sonuçlarıdır.)

5.1.2.b HZ-AMEAM ve MD Simülasyon Metodu ile Zn, Ge, Se ve Te ‘nin Statik ve Dinamik Özellikleri

Bu bölümde saf sıvı Ge, Se, Zn ve Te sistemleri ile GeSe, ZnTe ve SeTe alaşım sistemlerinin, atomlararası potansiyelleri ile MD simülasyonu ile hesaplanan statik ve dinamik yapısal özellikleri incelenmektedir. Hesaplanan statik özellikler; kısmi ve toplam çiftler dağılım fonksiyonları, statik yapı faktörleri, koordinasyon sayıları ve dinamik özellikler; hız oto korelasyon fonksiyonu, kare ortalama yer değiştirme, orta menzilli saçılma fonksiyonu, dinamik yapı faktörleri ve difüzyon katsayılarıdır. Elde edilen sonuçlar literatürde mevcut olan deneysel ve ab initio MD simülasyon sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

Saf sıvı Ge, Se, Zn ve Te sistemlerinin ergime noktaları civarındaki HZ-AMEAM model potansiyelleri parametrelerinin hesaplandığı termodinamik durumlar ve fiziksel özellikler Tablo 5.9 da listelenmiştir. Tablo 5.9, hesaplamaların yapıldığı termodinamik durumu ve HZ-AMEAM model potansiyel parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan a örgü parametresi, E_c bağlanma enerjisi değerlerini göstermektedir. Bu tabloda verilen a ve E_c değerleri hem katı hem de sıvı durumlar için verilmiş olup katı durumdaki a ve E_c değerleri Kittel 1986’den alınmıştır. Sıvı durum değerleri bu çalışmada hesaplanan değerlerdir.

Bu çalışmada kullanılan HZ-AMEAM potansiyel fonksiyonlarının parametre seti potansiyel fonksiyonlarının kesim mesafesi ile ilgili şartlarının, denge durumunda boşluk oluşum enerjisi ve sistemin toplam enerjisinin bağlanma enerjisine eşit olması şartlarının ve son olarak serbestlik enerjisinin minimizasyonuna bağlı varyasyon şartlarının sağlanmasını gerektiren fit etme işlemi sonucunda elde edilmekte ve sıvı Ge, Se, Zn ve Te için potansiyel parametre seti Tablo 5.10’ de verilmektedir. Sunulan parametreler, aynı saf sistemleri içeren alaşımların etkileşme potansiyellerinin hesaplanmasında da kullanılmıştır. Tablo 5.10 ‘deki parametreler kullanılarak hesaplanan gömme fonksiyonu, çiftler potansiyelleri ve etkin çiftler potansiyelleri sırasıyla Şekil 5.32 de gösterilmiştir. Şekil 5.33 de ise saf sistemler için hesaplanan etkin çiftler potansiyelleri karşılaştırılmıştır

Tablo 5.9: Sıvı Zn, Te, Ge ve Se için HZ-AMEAM modeli giriş parametreleri

Metal	T(K)	$\rho(\text{at./\AA}^3)$	E_c^K (eV) ^e	E_c^S (eV)	a^K (Å) ^e	a^S (Å)
Ge	1253	0.0466 ^a	3.85	3.83	5.57	5.66
Se	870	0.0272 ^b	2.46	2.36	4.37	4.04
Zn	833	0.0628 ^c	1.35	1.21	2.66	3.02
Te	1073	0.0262 ^d	2.19	2.17	3.83	4.05

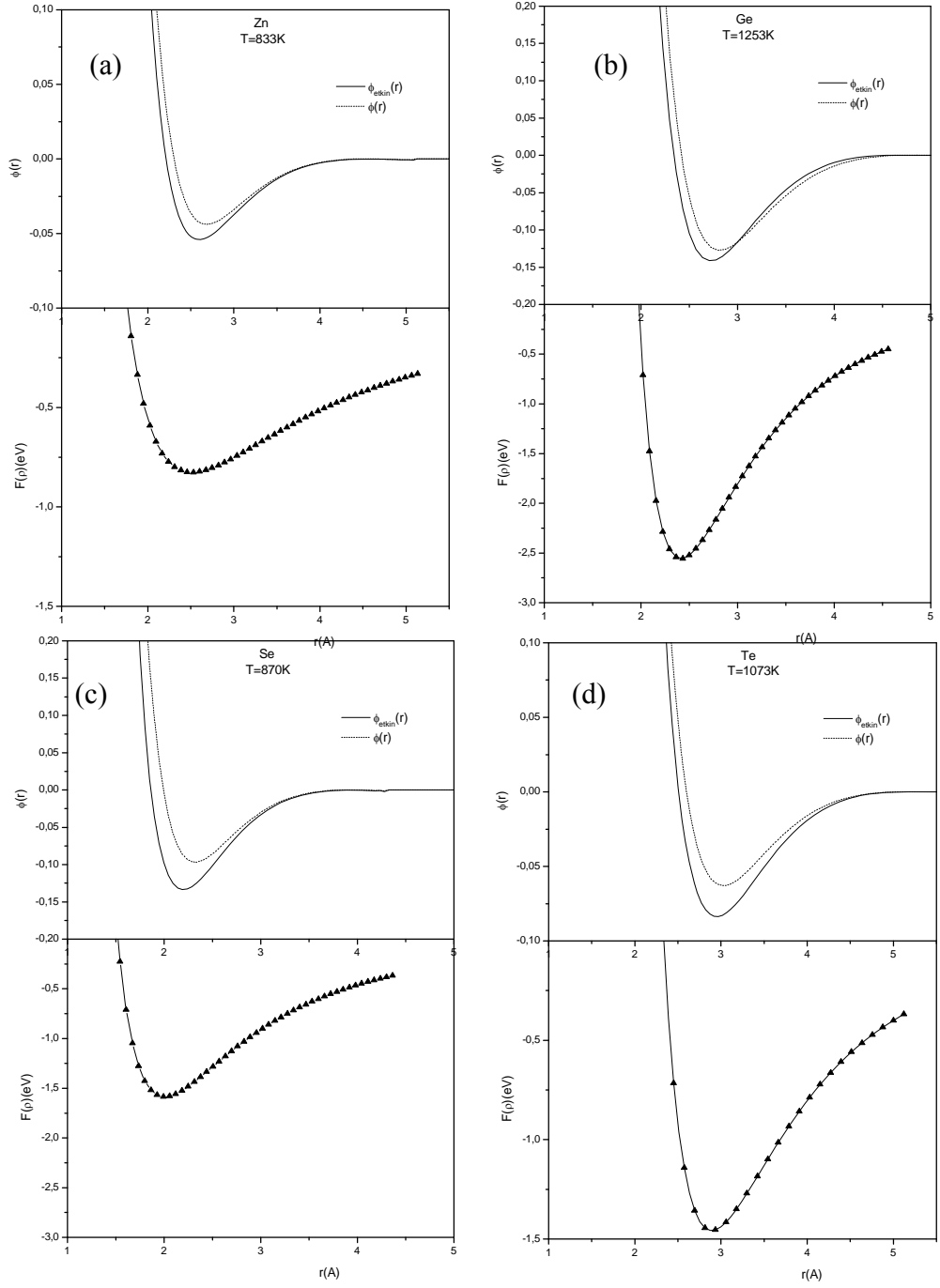
^aNakanishi vd. (1998), ^bHosokawa vd. (1990), ^cWaseda (1980)

^dIida ve Guthrie 1993'e göre türetilmiştir.

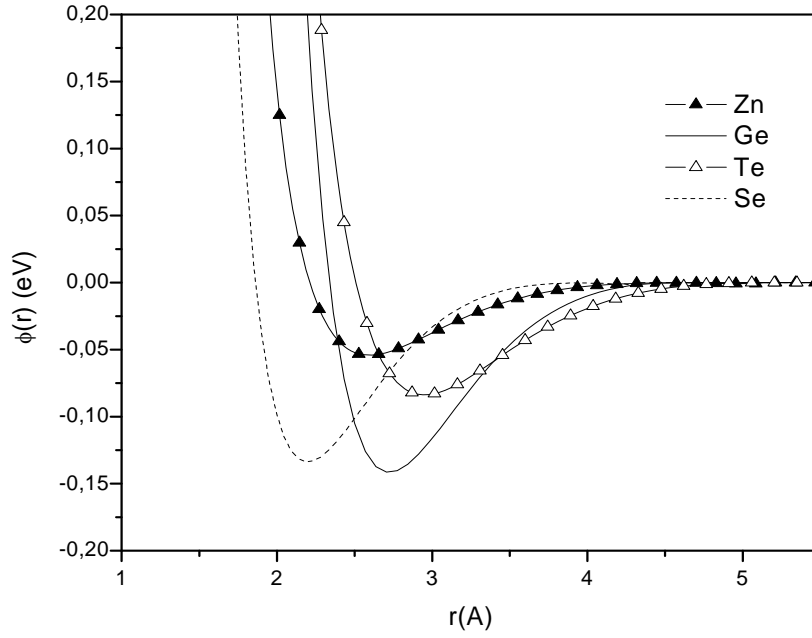
^eKittel (1986)

Tablo 5.10: Sıvı Zn, Te, Ge ve Se için HZ-AMEAM potansiyel parametreleri

Parametre	Ge	Se	Zn	Te
n	0.60	0.60	0.47	0.84
F_0 (eV)	2.15	1.58	0.81	1.45
α (eV)	0.00142	0.0406	0.2392	0.2085
k_1 (eV)	135.479	50.497	25.741	38.181
k_0 (eV)	-595.914	-222.113	-113.224	-167.939
k_1 (eV)	1110.010	413.731	210.902	312.821
k_2 (eV)	-1142.020	-425.662	-216.984	-321.842
k_3 (eV)	703.209	262.105	133.610	198.177
k_4 (eV)	-259.534	-96.735	-49.311	-73.141
k_5 (eV)	53.174	19.819	10.103	14.986
k_6 (eV)	-4.663	-1.738	-0.886	-1.314
r_c (Å)	4.91	4.31	5.10	5.13



Şekil 5.32 Sıvı a) Zn, b) Ge, c) Se, d) Te için hesaplanan çiftler potansiyelleri, etkin çiftler potansiyelleri ve gömme enerjileri



Şekil 5.33:Sıvı Ge,Se, Zn ve Te için hesaplanan etkin çiftler potansiyelleri

HZ-AMEAM modeli kullanılarak hesaplanan etkin çiftler potansiyelleri ile çiftler potansiyellerinin oldukça benzer olduğu, özellikle derin minimumdan sonra etkileşmelerde çiftler potansiyelinin baskın olduğu ve gömme enerjisinin potansiyelin iticiliğini belirlediği görülmektedir. Gömme fonksiyonları ve etkin potansiyelin minimumlarına ait derinlik saf elementin bağlanma enerjilerinin değerleri, E_c , ile uyumludur. Buna göre En büyük bağlanma enerjisine sahip metal (Ge) en derin potansiyele sahip olmaktadır. Artan bağlanma enerjisi ile potansiyel ve gömme enerjileri daha da kuvvetli çekici hale gelmektedir. Bu sıralamaya ve parametrizasyon ile hesaplanan sıvı bağlanma enerjilerine göre küçük hacimli ve yüksek bağlanma enerjili Ge etkin potansiyeli diğer elementlerinkine oranla daha derindir. Bu elementlerin periyodik tablodaki yerleri göz önünde bulundurulduğunda, potansiyellerin minimumlarının konumları atomik yarıçaplara uygun olduğu görülmektedir. Artan atomik yarıçap ile potansiyelin minimumu daha büyük r

değerlerine doğru kaymaktadır. Buna göre Te en büyük atomik yarıçapa ve Se ise en küçük atomik yarıçaplara sahiptirler.

Bu bölümde sıvı Zn, Ge, Te ve Se metallerinin ergime noktası civarında HZ-AMEAM etkin çiftler potansiyellerinin giriş verisi olarak kullanıldığı MD simülasyonu ve VMHNC integral denklem teorisi ile hesaplanan statik yapısal özellikleri sunulmaktadır.

İntegral denklem teorisi ile yapılan hesaplamalar Ornstein-Zernike denkleminin ve kapalılık şartının nümerik çözümü Zerah algoritması (Zerah 1985) kullanılarak yapılmaktadır.

Simülasyon sonucunda, $g(r)$ doğrudan tüm simülasyon boyunca atomik konumlar üzerinden hesaplanırken $S(q)$ ise $g(r)$ nin Fourier dönüşümü ile hesaplandığından, elde edilen $S(q)$ biraz kaba sonuç olarak düşünülmelidir. Bu durum da deneysel $S(q)$ ile karşılaştırma sadece bir araç olarak kullanılmaktadır. Diğer taraftan deneysel $g(r)$ ise deneysel ölçülen $S(q)$ nun bilinen en büyük q değerine kadar Fourier dönüşümü olarak hesaplandığından kısmen nümerik hatalar içerdiği de göz önünde tutulmalıdır. Şekil 5.34-41, sıvı Zn, Ge, Se ve Te için MD simülasyonu ve VMHNC integral denklem teorisi ile hesaplanan çiftler dağılım fonksiyonları, $g(r)$, ile statik yapı faktörlerini, $S(q)$, literatürde var olan deneysel ve diğer simülasyon sonuçları ile karşılaştırmalı olarak göstermektedir.

Bu çalışmada incelenen tüm sıvı sistemler için, MD ve VMHNC ile hesaplanan çiftler dağılım fonksiyonları birbirleri ile benzerdir ve deneysel ile bazı farklılıklar içermektedir.

Deneysel ile MD ve VMHNC ile hesaplanan tüm sonuçlar arasındaki en ideal uyum, sıvı Zn durumunda gözlenmiştir (bkz., $g(r)$ için Şekil 5.34, $S(q)$ için Şekil 5.35). Bu durum, AMEAM model potansiyelinin sistemin katı durum özelliklerinin baz alınarak parametrize edilmesi ve sıvı Zn 'nin de tipik katı küre yapısı sergileyen serbest-elektron metali olması sebebiyle olağandır.

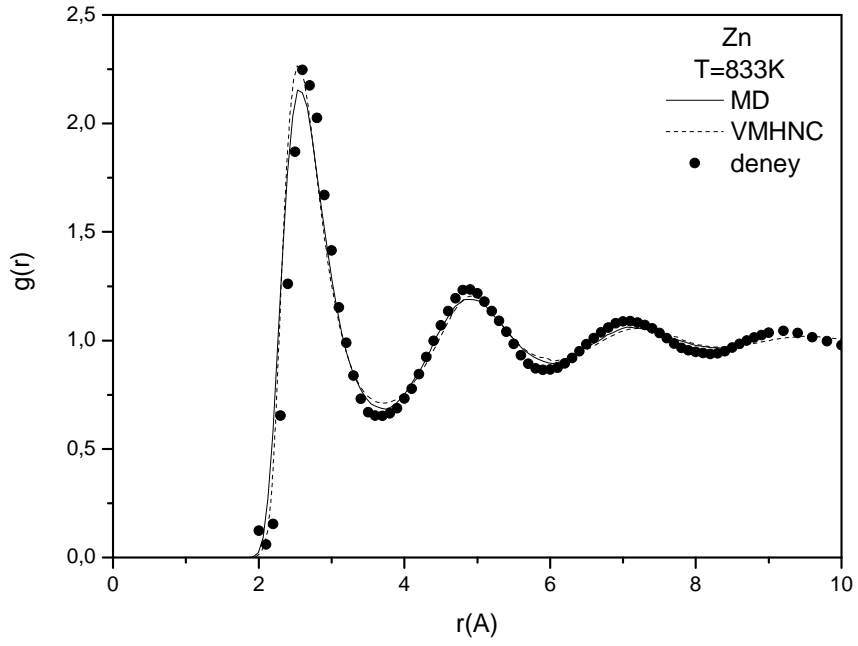
Şekil 5.36 ve Şekil 5.37 sıvı Ge için hesaplanan $g(r)$ ve $S(q)$ fonksiyonlarını göstermektedir. IIIB-VIB grubu hafif elementlerinden sıvı Ge 'un yapısı alkali metaller gibi basit sıvı metallerinkinden daha karmaşıktır. Deneysel olarak elde edilen bulgularda sıvı Ge yapı faktörünün ana pikinden hemen sonra bir yan pik noktasına sahip olduğu rapor edilmiştir. Sıvı Se için de geçerli olan benzer durum (Se 'da ön-pik olarak gözükmemektedir),

sıvı durumdaki IIIB, IVB ve VB grup elementlerinde atomik kütleinin artışı ile orantılı olarak sistematik biçimde ortaya çıkmaktadır (Hafner ve Kahl 1984). Katı durumdaki Ge kovalent bağlarla oluşmuş yarı iletkenidir. Ana piklerinin büyük q tarafında yan pik bulunan sıvı metaller için kovalent bağlı atomik grupların var olup olmadığı hala araştırılan bir sorudur. Sıvı Ge 'da, deneysel ve hesaplanan $g(r)$ 'lerin ilk maksimumu $r = 2.7A$ 'de olmakla birlikte deneysel $g(r)$ nin ilk iki piki arasındaki bölgede yerleşik ara pik simülasyon ve VMHNC sonuçlarında oluşmamıştır. Fakat ilk pikten sonra gelen salınımlar deneyselle oranla daha yüksek genlikli ve deneysel ile hemen hemen aynı konumlardadır. Bu durum etkin potansiyel yaklaşımının yarı-iletken sıvı Ge ' un elektronik yerleşiminin açıklanmasında yeterli sonuç verdiğini doğrulamaktadır. Koordinasyon sayısının hesaplanması için birkaç yöntem bulunmaktadır. Fakat sıvı Ge için verilen deneysel $g(r)$ 'nin genel minimumu belirsiz olduğundan, ilk maksimuma kadar olan bölgenin integrali ile bulunan koordinasyon sayısı 2-4 arasında verilmektedir (Munejiri vd. 2008). Aynı yöntemle hesaplanan koordinasyon sayıları MD simülasyonunda 3.82 ve VMHNC ile 3.92 olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.36 de, yukarıda bahsedilen yan pik gerek simülasyon ve gerekse VMHNC sonuçlarında gözlenemediğinden hesaplamalar da sıvı Ge da kovalent bağların kaybolduğu ve $g(r)$ deki ara pik ve $S(q)$ daki yan pikin çiftler potansiyelindeki Friedel salınımlarından kaynaklanabileceği söylenebilir. Hesaplanan $S(q)$ ilk pik dışında deneysel ile oldukça uyumludur. Ana pik deneyselden yüksek oluşmakla beraber ardıl salınımların genliği deneyselden daha düşüktür. VMHNC sonuçları salınımların genliği açısından bakıldığında ise MD 'ye göre daha uygun sonuç üretmiştir.

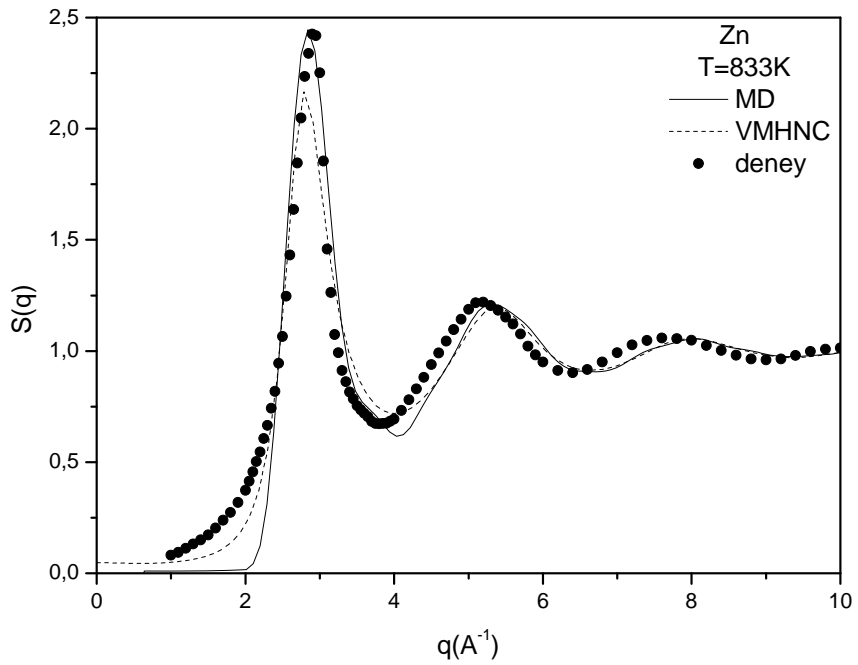
Erime noktası civarında kristal yapıdaki Se 'a benzer şekilde yarı-iletken davranış gösteren sıvı Se ' a ait $g(r)$ için Şekil 5.38 'de görülen keskin pik onun metalik halde zincir yapısını koruduğu anlamına gelmektedir. Hesaplanan $g(r)$ fonksiyonlarının ilk maksimumlarına ait konumlar $r_1 = 2.32A$ 'dür. Bu değer trigonal Se 'un en yakın komşular arası ortalama uzaklığına çok yakındır ($2.37A$). $g(r)$ 'nin r_1 'e kadar integre edilmesi ile bulunan koordinasyon sayıları MD simülasyonunda 2.21 ve VMHNC 'de 1.65 dir. Bu değerler Shimojo vd. 1998 'de verilen 1.9 değerine çok yakındır ve koordinasyon sayıları sıvı Se'un iki katlı zincir yapıda olduğuna işaret etmektedir. Çiftler dağılım fonksiyonunun ana pikinin sıcaklığın yükselmesi ile birlikte yüksekliğini kaybettiği ve ilk minimumunun

daha sığ olduğu belirtilmektedir (Shimojo vd. 1998). Böylece sıvı Se 'un zincir yapısı yüksek sıcaklıklarda bozulmakta ve yarıiletken – metal geçişi gözlenmektedir.

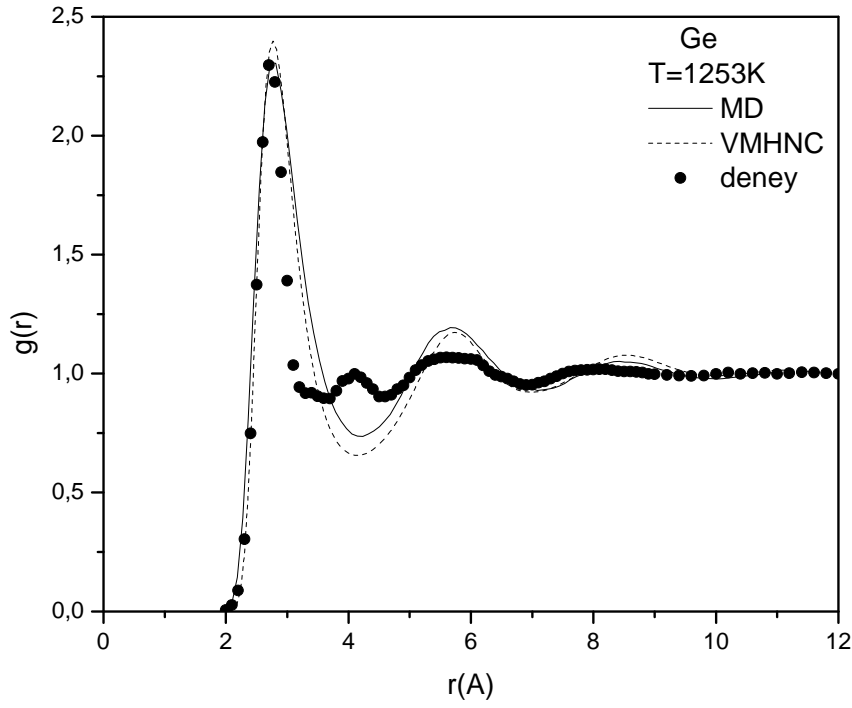
Erime noktası üzerinde, Se gibi, sıvı Te yarıiletken – metal geçişi yapmaktadır. Metalik rejime uyan elektrik iletkenliğine rağmen, sıvı Te 'ün yapısı alkali metaller gibi basit metallerin yapısından farklıdır. Tıpkı Ge durumunda olduğu gibi yapı fonksiyonlarının ilk ve ikinci pikleri arasındaki bölgede, katı küre modelleri ile elde edilemeyen ara pik bulunmaktadır. Ağır elementlerde, Friedel salınımlarının genliği yerel olmayan görelî bağlanma etkileri ve katı-küre benzeri yapıya ait ekranlamanın etkisinin artması ile azalır ve $S(q)$ da gözlenen yan pik ve ön-piklerin kaybolması beklenir. Sıvı Te için MD ile elde edilen ve Şekil 5.40'da gösterilen $g(r)$ 'nin ilk piki deneysel ve VMHNC ile elde edilene oranla daha geniştir. Sıvı Se ve özellikle sıvı Te için, orta-menzilde (3A-4A) gözlenen farklılıklar, daha önce bahsedilen $S(q)$ nun deneysel ölçümündeki zorluklar ve $g(r)$ nin hesaplanma şekli ile doğabilen farklılıklar göz önüne alındığında sonuçların tam uyumu önemli olmamakla birlikte, HZ-AMEAM modelinin altıgen yapıda sarmal atom zincirleri ile oluşan Se ve Te zincirleri arasındaki zayıf bağlanmayı kesin olarak açıklayamamasından kaynaklanmaktadır. Başka bir açıklama, EAM metodunun zincir ve tetrahedral yapılardaki bağların kararlılığını doğru açıklayamaması olabilir. Bu tip yapılarda bağların bozulması ve yeni bağların oluşması olayları çok fazla sıklıkla olur. Se ve Te örneklerinde, ilk minimumun derinliği yapıdaki kusurların belirlenmesini sağlar ve bu sistemlerde Peierls distorsiyonunun şiddetinin çok küçük olması yukarıdaki görüşü desteklemektedir. Menelle vd 1989 'da 600K – 1120K aralığında nötron kırınımı ölçümlerine dayanarak koordinasyon sayısının tüm sıcaklıklar için 2.1 olduğunu söylemişlerdir. Bu sonuç, Tsuzuki vd. 1995 'nin, 523K – 753K 'deki sıvı Te için yaptıkları hesaplamalarda koordinasyon sayılarını 1.98 – 2.16 aralığında sıcaklık artışıyla doğru orantılı olarak vermeleri ile tekrarlanmıştır. Bu çalışmada MD simülasyonu ve VMHNC yaklaşımı ile elde koordinasyon sayıları sırasıyla 2.77 ve 2.71 şeklindedir. Te 'e ait koordinasyon sayıları benzer yapıdaki Se'un koordinasyon sayılarına yakındır edinilen bulgular sıvı Te' ün Se gibi iki katlı zincir yapıda olacağını göstermektedir



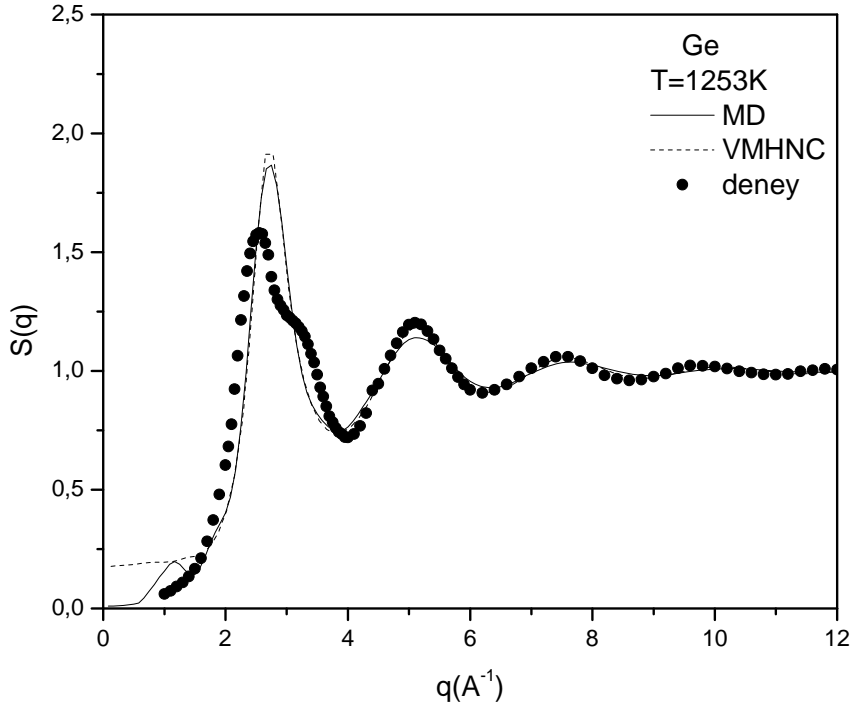
Şekil 5.34: Sıvı Zn için çiftler dağılım fonksiyonu. (Deneysel sonuç Waseda (1980) den alınmıştır.)



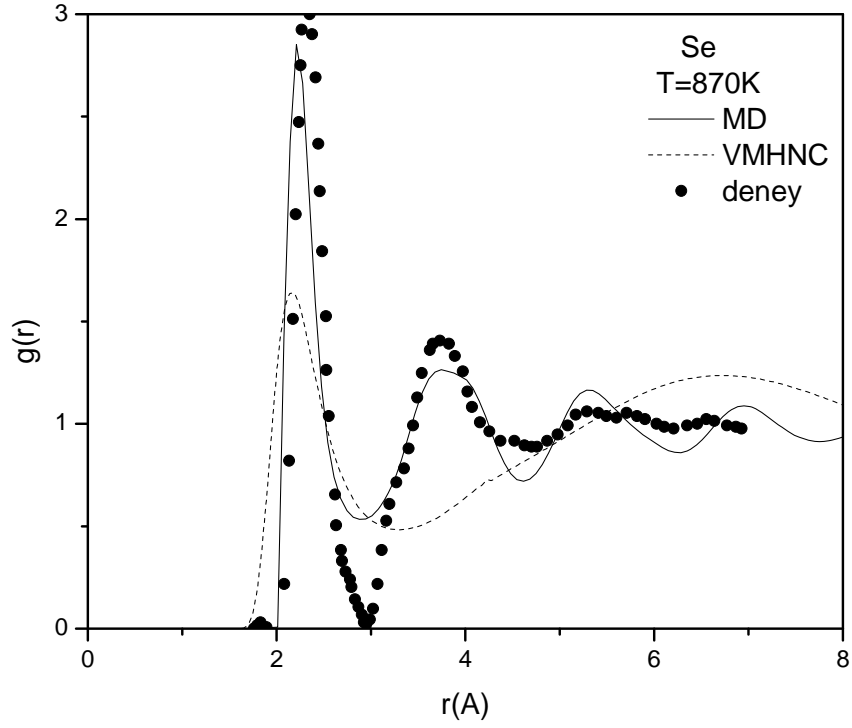
Şekil 5.35: Sıvı Zn için statik yapı faktörleri. (Deneysel sonuç Waseda (1980) den alınmıştır.)



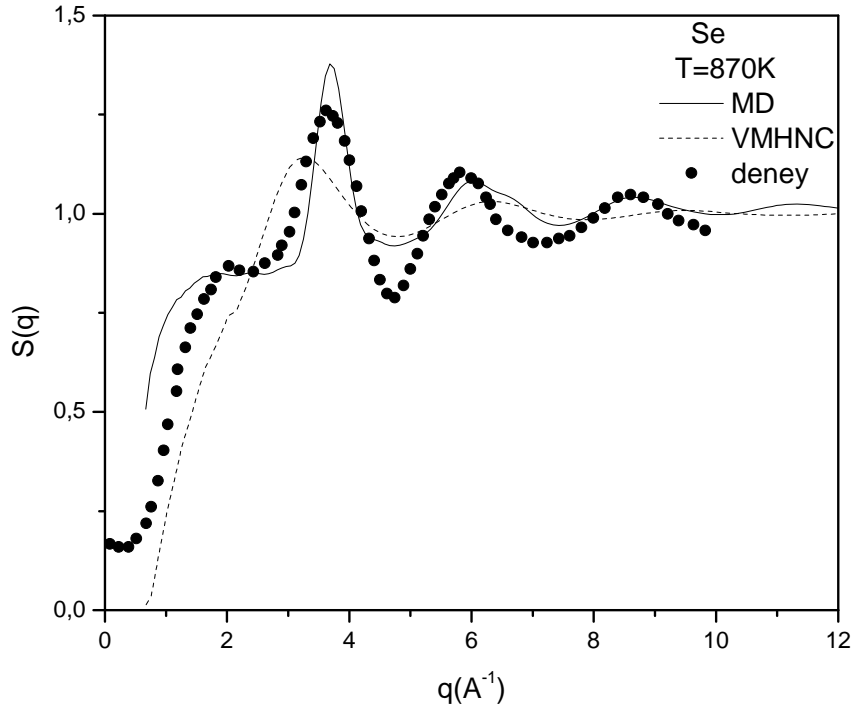
Şekil 5.36: Sıvı Ge için çiftler dağılım fonksiyonu. (Deneysel sonuç Waseda (1980)'den alınmıştır.)



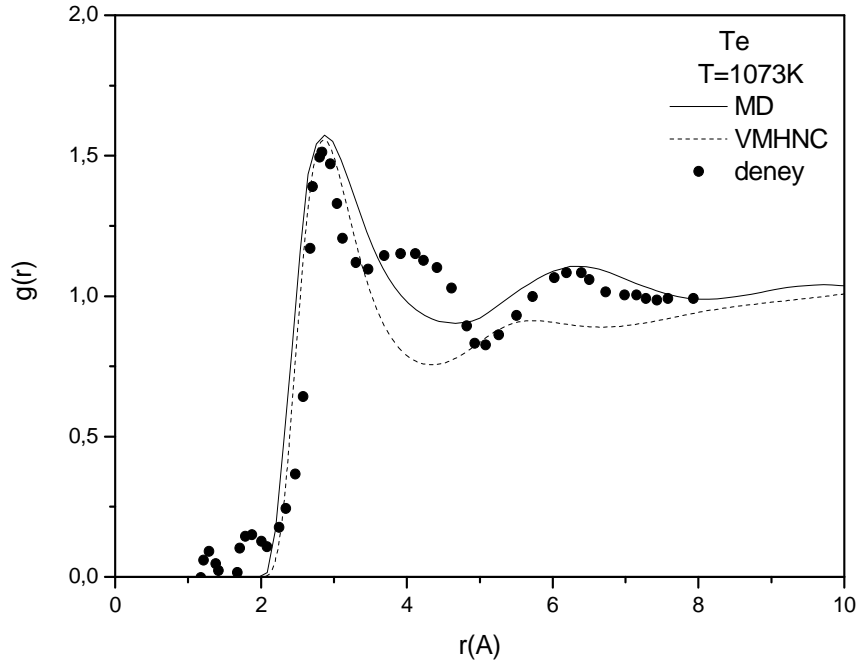
Şekil 5.37: Sıvı Ge için statik yapı faktörleri.(Deneysel sonuç Waseda (1980)'den alınmıştır.)



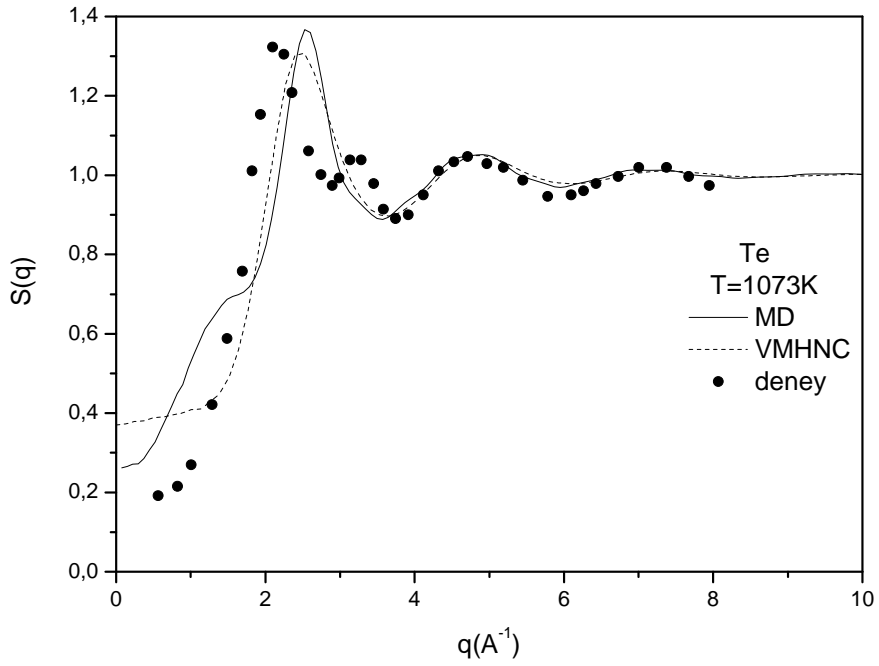
Şekil 5.38: Sıvı Se için çiftler dağılım fonksiyonu. (Deneysel sonuç Tamura vd. (1992)'den alınmıştır.)



Şekil 5.39: Sıvı Se için statik yapı faktörleri. (Deneysel sonuç Tamura vd. (1992)'den alınmıştır.)



Şekil 5.40: Sıvı Te için çiftler dağılım fonksiyonu. (Deneysel sonuç Maruyama vd (2004) den alınmıştır.)

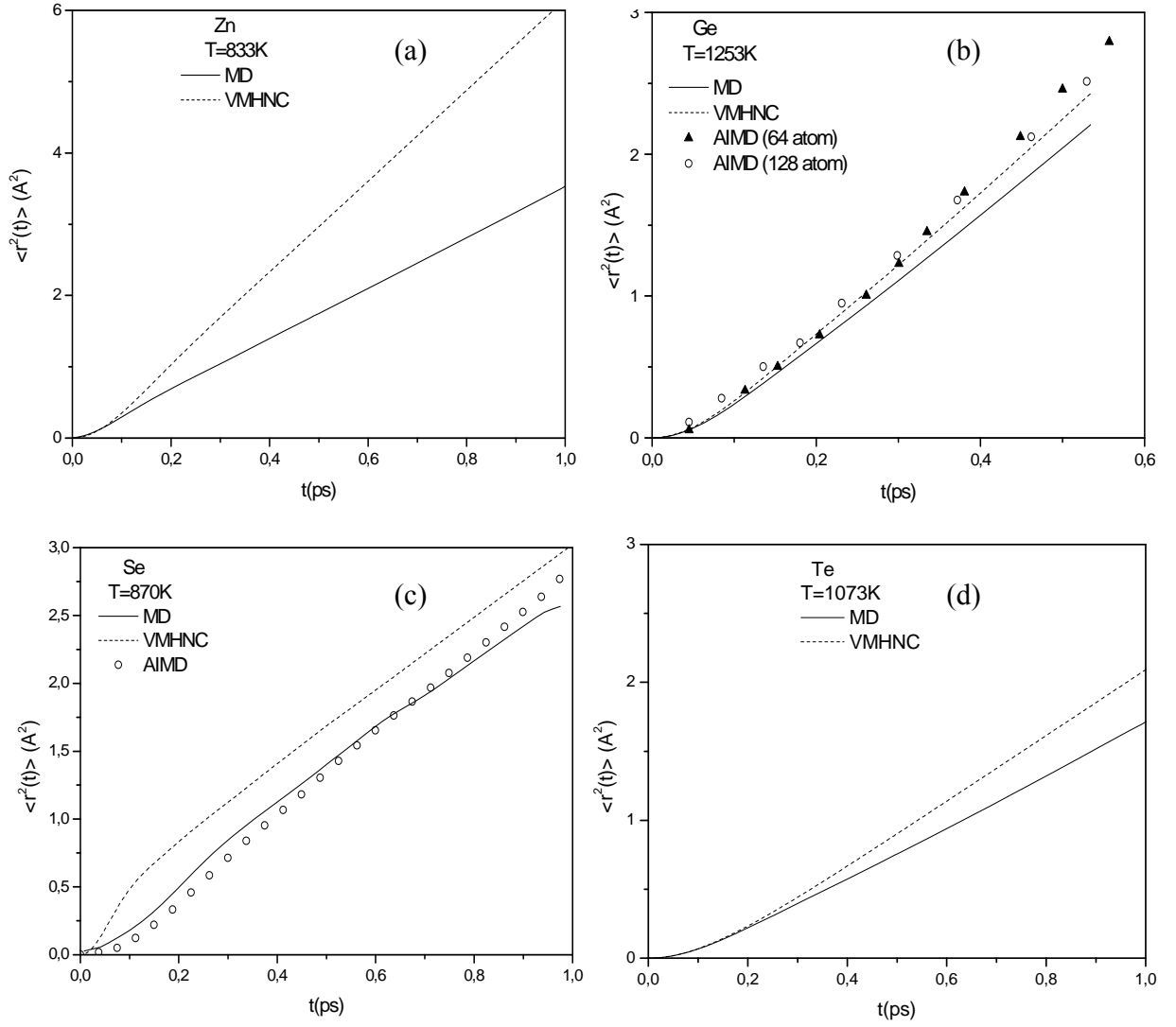


Şekil 5.41: Sıvı Te için statik yapı faktörleri. (Deneysel sonuç Maruyama vd. (2004)'den alınmıştır.)

Tek-parçacık dinamik özellikleri

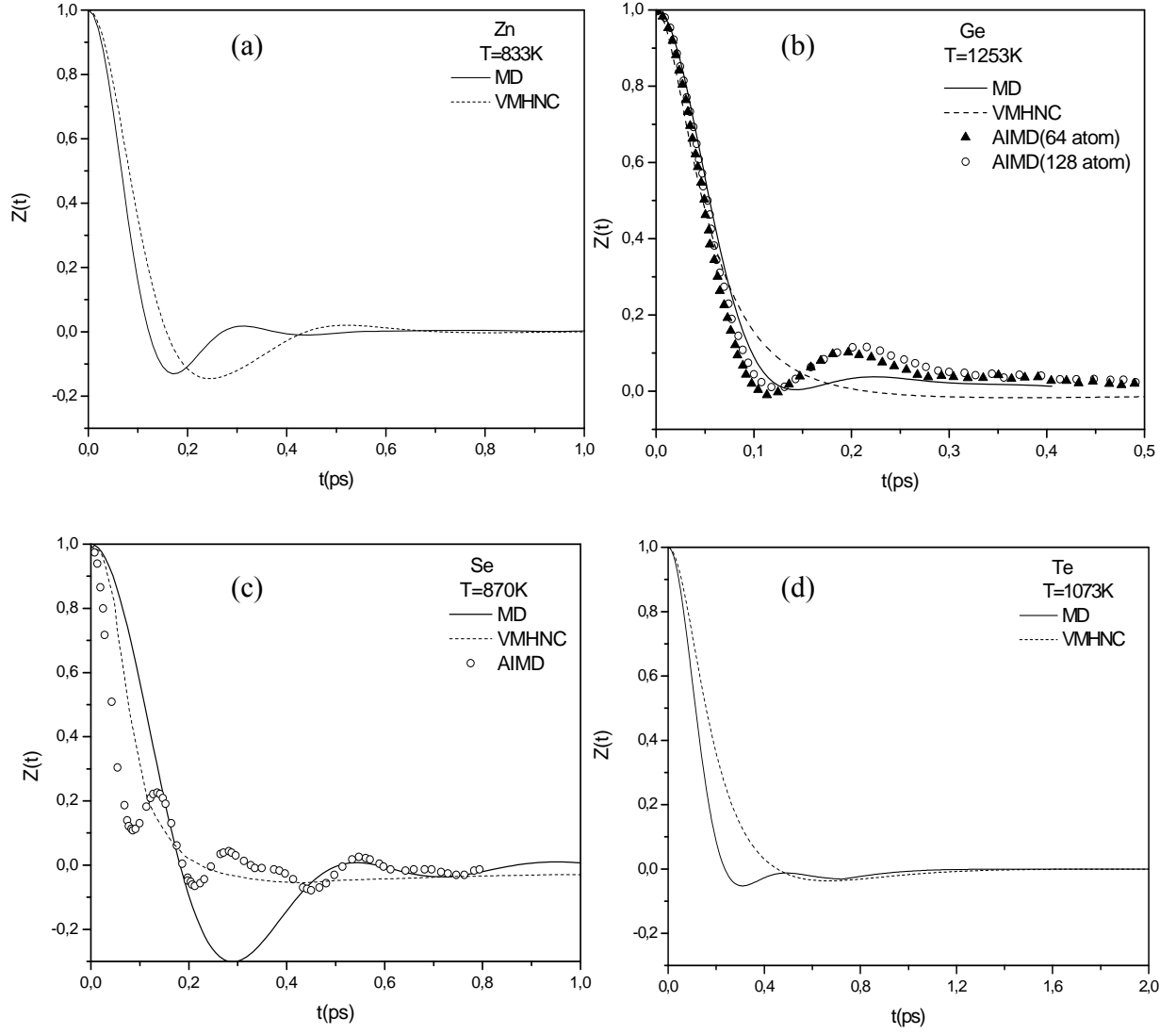
Yapısal özellikler ile bağlantılı olan dinamik özelliklerin incelenmesi çalışmanın en önemli kısmıdır. Bu amaçla, saf sıvı Zn, Ge, Se ve Te için HZ-AMEAM etkin çiftler potansiyeli ile yürütülen MD simülasyonları sonucu atomların konumlarından yola çıkılarak hız oto korelasyon fonksiyonu, $Z(t)$, kare ortalama yer değiştirme $\langle r^2(t) \rangle$, difüzyon D katsayıları gibi dinamik yapısal özellikler hesaplanmış ve varolan teorik, simülasyon ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Şekil 5.42a–d, sıvı Zn, Ge, Se ve Te için hesaplanan kare ortalama yerdeğiştirme fonksiyonlarını, $\langle r^2(t) \rangle$, göstermektedir. Sıvı Ge ve Se'a ait $\langle r^2(t) \rangle$ için bulunan sonuçlar, sırasıyla, Munejiri vd 2008 ile Shimojo vd. 1998 'in *ab initio* MD (AIMD) sonuçlarıyla diğer saf sıvı elementler için VHMNC integral denklem sonuçları ile karşılaştırılmaktadır. Sıvı Zn de MD ve VMHNC sonuçları arasında, statik yapısal fonksiyonların uyumuna rağmen, farklılık görülmektedir. VMHNC kullanılarak hesaplanan $\langle r^2(t) \rangle$ fonksiyonu visko-elastik modelin saçılma fonksiyonu ve $Z(t)$ için yaptığı öngörülere bağlı kalmaktadır. Bu yaklaşımda Gaussyen azalan saçılma fonksiyonu ile elde edilen $\langle r^2(t) \rangle$ nin eğimi, atomik konumlardan yola çıkılarak bulunan MD sonucuna göre daha yüksek olmakta ve dolayısıyla uzun zaman limitinde $\langle r^2(t) \rangle$ 'nin türevi ile elde edilen difüzyon katsayısı da büyük olmaktadır. Genel olarak $\langle r^2(t) \rangle$ nin davranışı tipik sıvı metal tarzındadır. Buna göre, $\langle r^2(t) \rangle$ atomik çarpışmaların başladığı andan ~ 0.1 ps değerine kadar zamanın parabolik fonksiyonu şeklinde serbest parçacık hareketi göstermekte ve uzun zaman bölgesinde lineer (*Brownian hareket*) olarak değişmektedir. İncelenen sistemlerde gözlenen tipik sıvı metal davranışı, yüksek olasılıkla, atomik bağların difüzyon süreci boyunca kendini hızlı bir şekilde yenilediği şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 5. 42: a) Zn, b) Ge, c) Se, d) Te için kare ortalama yerdeğiştirme fonksiyonları. (AIMD sonuçları Ge için Munejiri vd 2008, Se için Shimojo vd. 1998 den alınmıştır.)

Sıvı Zn, Ge, Se ve Te ‘ün zamana bağılı özelliklerini tartışabilmek için hesaplanan normalize edilmiş hız oto korelasyon fonksiyonları, $Z(t)$, Şekil 5.43a–d ‘de gösterilmektedir. Saçılma deneyleri ile direk olarak ölçülemeyen $Z(t)$, sıvı içinde başlangıç hızına sahip herhangi bir hedef parçacığın ilk hareket doğrultusu boyunca her ardıl zaman adımında hızının ne şekilde değişeceğini tahmin edebilmeyi sağlar. Genel olarak $Z(t)$ monoton şekilde hızlı sönüm yaparak negatif bölgeye inmekte ve sonrasında salınım hareketi yaptığı, sıvı Ge dışında, gözlenmektedir. Çok-cisim korelasyon etkilerinin varlığının belirtisi olan hızlı sönüm, moleküler çarpışma süresi ile karşılaştırılabilen $\sim 0.1\text{ps}$ – $\sim 0.2\text{ps}$ zaman aralığında meydana gelmektedir. Bu gevşeme süreleri sıcaklık ve yoğunluk değişimlerine karşı oldukça duyarlı olduğu bilinmekle birlikte atomik kütleler ile gevşeme süreleri arasında genel bir ilişki kurulamamaktadır. Gevşeme süresi sonunda $Z(t)$ ‘nin gözlenen minimum sistemlerdeki hafıza etkilerinin ürünüdür ve $Z(t)$ ‘nin negatif değer alması ve salınım davranışı göstermesi hedef parçacığın en yakın komşuları tarafından oluşturulan bir çeşit kafes etkisinde kalarak başlangıç hızı yöneliminden çok daha büyük bir açı ile sapması ve dolayısıyla difüzyonunun yavaşladığı anlamına da gelir. Bu durum ters-saçılma etkisi olarak bilinmektedir. Ayrıca salınımlar, yapıdaki bağılı atomların titreşimi olarak da açıklanabilir. Parçacık hızları arasındaki korelasyon, hız-oto-korelasyon fonksiyonu büyük zaman limitinde sıfıra yaklaştığında kaybolmaktadır. Çalışmada ele alınan tüm metaller için $Z(t)$ fonksiyonlarının ilk minimum derinliği -0.15 civarındadır. Bu ilk minimum korelasyonun sonlanma ya da sistemin gevşeme işleminin hızını göstermektedir (buna göre sıg minimum ve minimumun konumu gevşeme işleminin daha çabuk olacağı anlamına gelir). Sıvı Ge ‘da $Z(t)$ nin negatif değerler almaması onun kritik noktası civarında olduğunun göstergesidir. Bu şekli ile $Z(t)$ eğrileri tamamen sıvı durum davranışına uygundur.



Şekil 5. 43: a) Zn, b) Ge, c) Se, d) Te için normalize hız-otokorelasyon fonksiyonları. (AIMD sonuçları Ge için Munejiri vd. 2008, Se için Shimojo vd 1998 den alınmıştır.)

$\langle r^2(t) \rangle$ fonksiyonunun Einstein bağıntısında yerine koyulup zamana göre türevi ile uzun zaman limitindeki değerinin hesaplanması (E) ve $Z(t)$ fonksiyonunun Green-Kubo türü denklemde kullanılarak tüm simülasyon süresi üzerinden integralinin alınması (GK) yöntemleri ile hesaplanan difüzyon katsayıları Tablo 5.11 de listelenmiştir. Şekil 5.43 de gösterilen $Z(t)$ fonksiyonlarına bakıldığında Se atomlarının diğerlerine oranla daha fazla kafes etkisine maruz kaldığı ve bunun sonucu olarak difüzyonunun da daha küçük olduğu görülmektedir. En küçük difüzyon katsayılı metal, tahmin edileceği gibi, en büyük atomik kütleyle sahip olan Te 'dür. Kütleli daha hafif olan Ge 'da hedef parçacığın diğer parçacıkla ilk çarpışmayı gerçekleştirdiği gevşeme süresi, diğer sıvı sistemlere oranla daha uzun olduğundan simülasyon sonucu bulunan difüzyon katsayısı en büyüktür. MD simülasyonu ve VMHNC ile hesaplanan değerler birbirleri ile aynı mertebededirler ve genel olarak MD sonuçları diğer çalışma ve deneysel sonuçlarla VMHNC sonuçlarından daha yakın elde edilmiştir.

Tablo 5.11 : Saf sıvı sistemler için hesaplanan difüzyon katsayıları

Metal	T(K)	D(A ² /ps)				
		GK		E		
		MD	VMHNC	MD	VMHNC	
Ge	1253	0.791	0.821	0.770	0.910	0.89 ^{a1} , 0.92 ^{a2} 1.07 ^{a3} , 1.09 ^{a4}
Se	870	0.476	0.496	0.453	0.582	0.51 ^b
Zn	833	0.710	0.839	0.581	1.057	0.25 ^c
Te	1073	0.401	0.381	0.333	0.390	0.26 ^d

^aMunejiri vd. (2008): ¹64 atomlu AIMD simülasyonu ve $\langle r^2(t) \rangle$ ile ²64 atomlu AIMD simülasyonu ve $Z(t)$ ile, ³128 atomlu AIMD simülasyonu ve $\langle r^2(t) \rangle$ ile ⁴128 atomlu AIMD simülasyonu ve $Z(t)$ ile hesaplanmıştır.

^bShimojo vd. (1998)' in AIMD sonucudur.

^cProtopapas vd. (1973) , ^dKurlat vd. (1974)

Kolektif dinamik özellikler

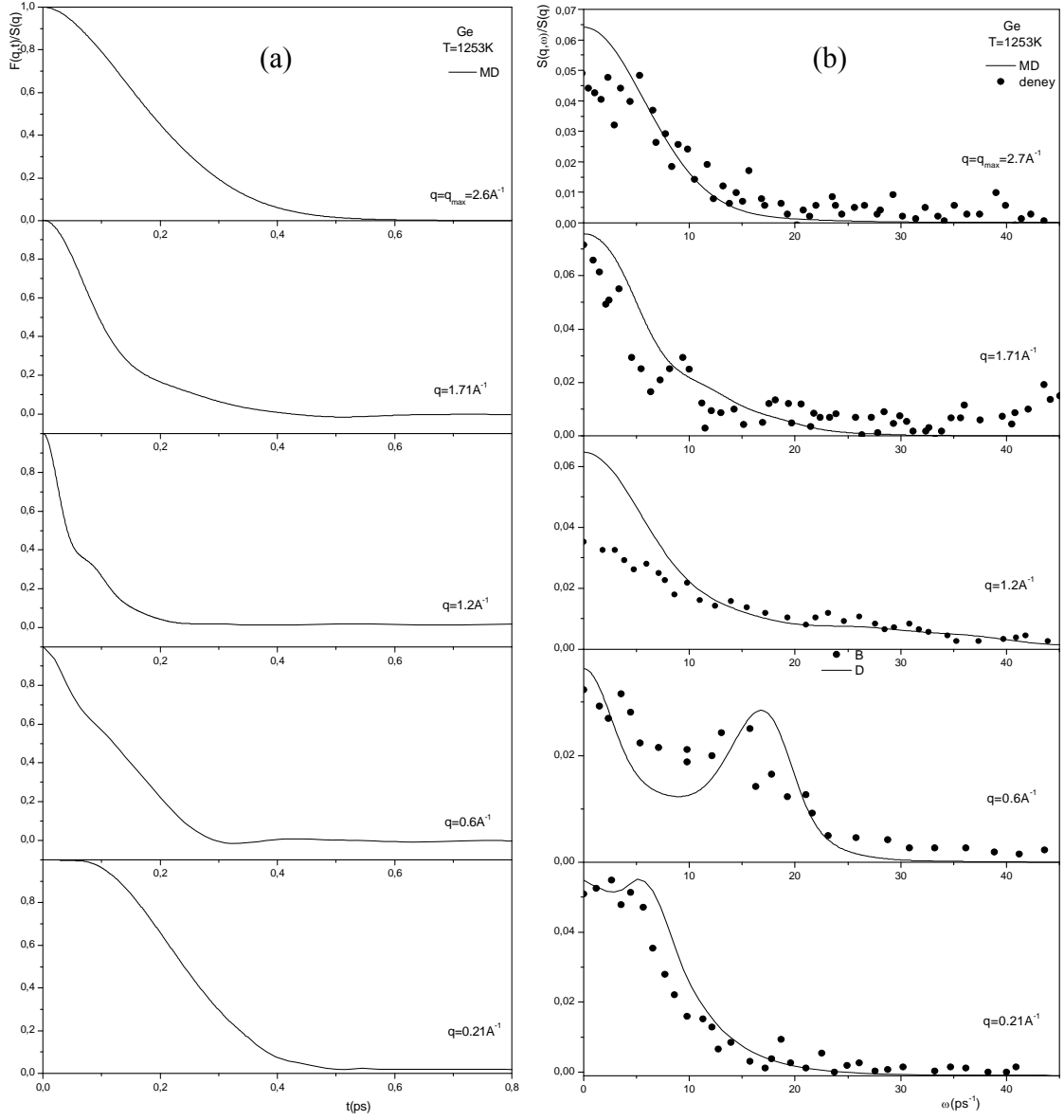
Önceki bölümlerde MD sonuçları yapılan model hesaplamaların uygulanabilirliğini test etmek üzere deneysel sonuçlarla karşılaştırılarak kullanılmıştı. Ele alınan sistemlerin yapısal fonksiyonları üzerine edinilen bulgular, deneysel data ile bazı farklılıklar bulunmasına rağmen üzerine HZ-AMEAM modeli ile türetilen etkin atomlararası potansiyellerinin bu sistemlere uygulanabileceği izlenimini doğurmuştur. Bu sonuçtan yola çıkılarak ele alınan saf sıvı sistemlerden bazıları için dinamik yapının temel büyüklüklerinden olan zaman korelasyon fonksiyonlarından orta menzilli saçılma fonksiyonu, $F(q,t)$, bu fonksiyonun frekans üzerinden Fourier dönüşümü ile verilen dinamik yapı faktörleri, $S(q,\omega)$, ve adyabatik ses hızı, ω_c , hesaplanmıştır.

Yapı faktörlerinde ara pik (ya da yan pik) bulunduran yarıiletkenlerin sıvı durumlarında hala kovalent bağlı atomik gurupların bulunup bulunmadığı açık soru olarak incelenmektedir. Bu nedenle de, bu tip yarıiletkenlerin statik ve dinamik yapılarının incelenmesi oldukça önemli bir çalışma olarak ön plana çıkmaktadır. Şekil 5.44a-b sıvı Ge için MD simülasyonları ile $0.2A^{-1} < q < 2.8A^{-1}$ dalga vektörlerinde hesaplanan $F(q,t)$ ve deneysel çözünürlük fonksiyonu ile konvolüsyon edilen $S(q,\omega)$ fonksiyonlarını göstermektedir. Ge için elde edilen bulgular, halen, Hosokawa vd. 2001 'nin inelastik X ışını deneyleri ile elde ettiği sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

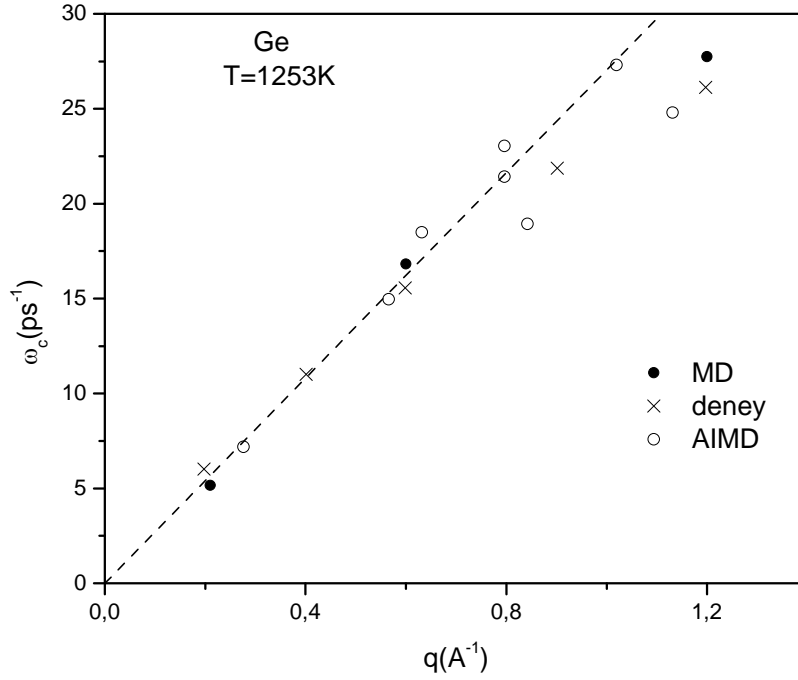
Şekilde gösterilen MD sonuçları, deneysel $S(q,\omega)$ 'nın iki tipik özelliğini taşımaktadır: de Gennes daralması ve hidrodinamik rejim bölgesinde $q_m/2$ civarında görünmez hale gelen kenar pikler. Küçük q bölgesinde gözlenen kenar pikler $q = q_m/2 = 1.2A^{-1}$ civarında kaybolmakta ve artan q değeri ile $S(q,\omega)$ 'daki başlangıç pikinin genişliği $q_m = 2.7A^{-1}$ değerine yaklaştıkça daralmaktadır. Hidrodinamik rejimin göstergesi kenar pikler boyuna yayılan titreşim modu ile hesaplanabilir (Boon ve Yip 1980, Balucani ve Zoppi 1994). Bu çalışma ile sıvı Ge da boyuna titreşim modunun var olduğu onaylanmaktadır.

Şekil 5.45 mevcut MD simülasyonu ile sıvı Ge için bulunan dağınım ilişkisini, $\omega_c - q$, Hosokawa vd. 2001'in inelastik X ışını deney sonuçları ile karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Dağınım eğrisinin küçük q bölgesindeki değişimi deneysel ses hızından

büyük ise “*pozitif dağınım*” , küçük ise “*negatif dağınım*” olarak bilinir. Sıvı Ge için bulunan dağınımın deneysel ses hızı ile uygun olması durumu ise “*pozitif dağınımın gözlenmemesi*” şeklinde isimlenmiştir (Munejiri vd. 2008). olarak bilinir. Bu durum Hosokawa vd. 2001 tarafından da rapor edilmiştir. Şekilde simülasyon ve diğer çalışmaların sonuçları arasında oldukça iyi uyum bulunmuştur. Bu sonuç, X ışını deneyi ile simülasyon sonucu olarak bulunan dağınım ilişkileri arasında karşılaştırmanın gerçekleştirilebilen çiftler potansiyeline dayalı ilk MD simülasyonudur. Dağınım bağıntısının küçük q bölgesindeki eğimi ile bulunan adyabatik ses hızı $c_s = 2710\text{m/s}$ dir . Şekilde gösterildiği üzere, $q < 1.0\text{Å}^{-1}$ bölgesindeki simülasyon bulgusu ω_C ‘nin lineer artmakta olduğu yönündedir. $q = 0$ yakınındaki dağınım ilişkisinin değişimi Ge için $c_s = 2682\text{m/s}$ olarak verilen (Yoshimoto vd. 1996) deneysel ses hızı ile oldukça uyumludur. ω_C , 1Å^{-1} civarında değer kaybetmeye başlamaktadır. Bu durum daha önce de belirtildiği üzere “*yapısal etki*” olarak bilinmektedir.



Şekil 5. 44: Sıvı Ge 'un a) orta menzilli saçılma fonksiyonları $F(q,t)$ ve b) dinamik yapı faktörleri $S(q,\omega)$. (Deneysel sonuçlar Hosokawa ve ark (2001) den alınan inelastik X ışını deneylerine aittir.)

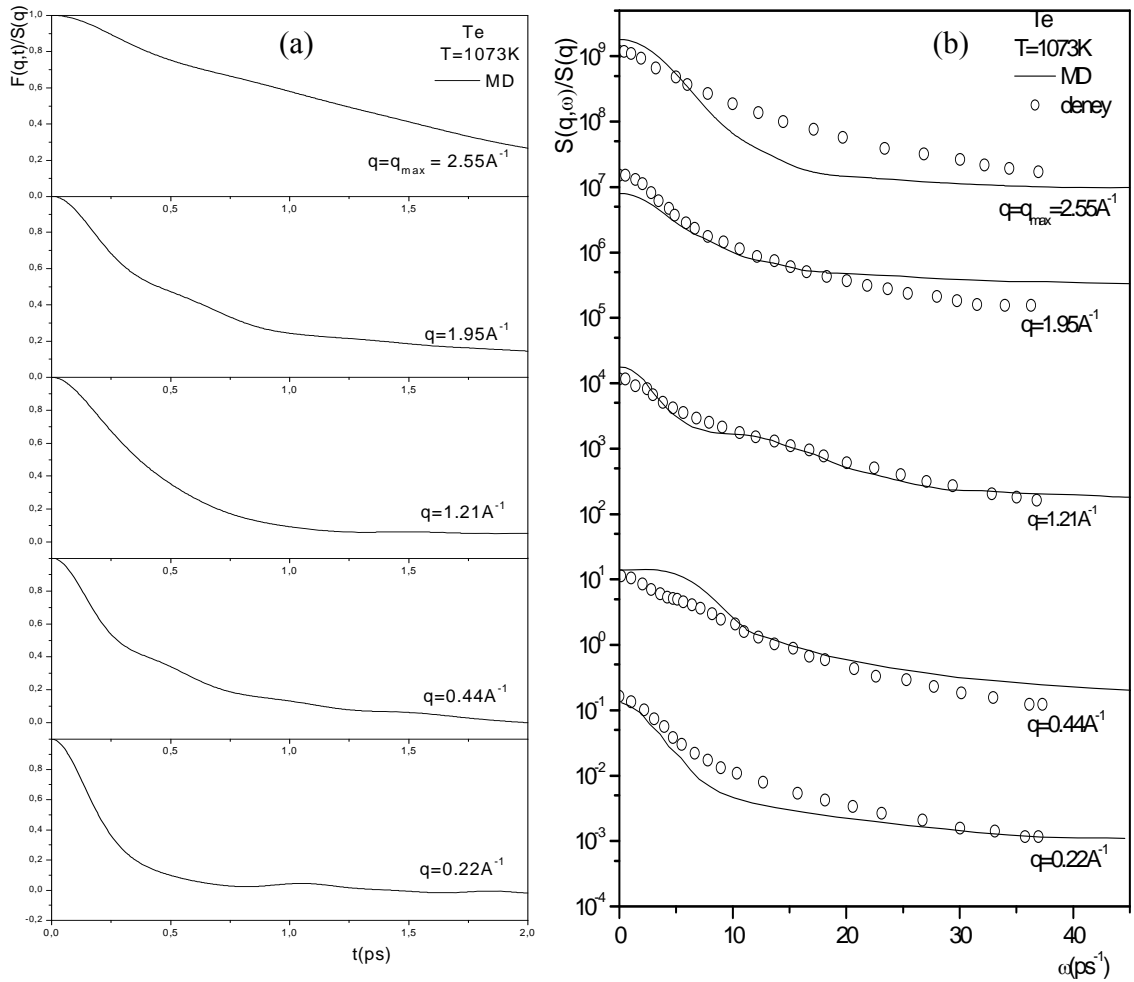


Şekil 5. 45: Sıvı Ge ‘un dağılım bağıntısı. (Deneysel sonuç Hosokawa vd. 2001’ den AIMD sonuçları Munejiri vd. 2008’ den alınmıştır.)

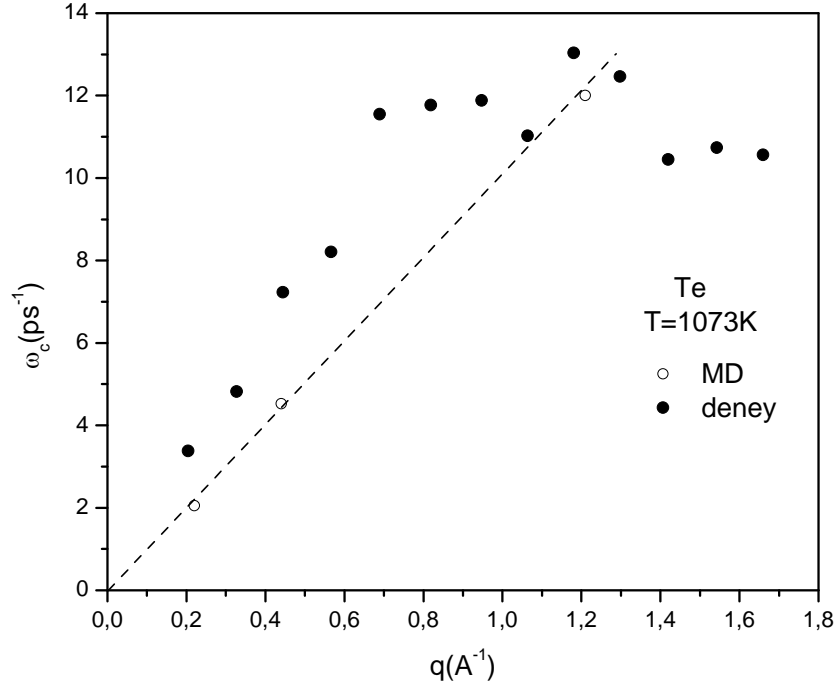
Şekil 5.46a-b sıvı Te için MD simülasyonları ile hesaplanan $F(q,t)$ ve $S(q,\omega)$ gösterilmektedir. Karşılaştırma yapılabilmesi için Hosokawa ve ark. 2006 ‘ın 743K ‘de sıvı Te için verdiği inelastik X ışını deneyi sonuçlarının konvolüsyonu kullanılmıştır. MD sonuçlarında ilk göze çarpan $S(q,\omega)$ ’nın kenar piklerinin oldukça belirsiz şekilde ortaya çıkmış olmasıdır. Bu durum zayıf kovalent bağlı parçacık sisteminin göstergesidir. $q = 0.44\text{Å}^{-1}$ ve $q = 1.21\text{Å}^{-1}$ momentum transferi değerlerinde fonon yayılımını gösteren kenar pikler gözlenmiş fakat bu pikler $q_m/2 \approx 1.21\text{Å}^{-1}$ den sonra kaybolarak merkez pik ile birleşmektedirler. Dinamik yapı faktörünün merkezi piki, serbest parçacık rejimine uygun hareket ederek, artan q değeri ile daralmakta ve daha keskin olmaktadır. Şekil 5.47 da gösterilen dağılım ilişkisinde hidrodinamik rejimden küçük sapma gözlenmektedir. Sıvı Te ‘ün MD simülasyonu ile adyabatik ses hızı için elde edilen $c_s = 1010\text{m/s}$ sayısal değeri Hosokawa vd. 2006’nin $c_s = 931\text{m/s}$ (743K’de) değeri ile uyuşmaktadır. q değerinin artışı

ile inelastik uyarılma frekansları da artmaktadır. Adyabatik ses hızı için bulunan sonuç aradaki sıcaklık farkı da göz önüne alındığında oldukça uyumludur. Ge durumunda olduğu gibi bu sonuç, yayılma modlarının inelastik uyarılmadan daha baskın olduğunu gösterir.

Genel olarak, deneysel ve hesaplanan $S(q, \omega)$ arasında özellikle q_m yakınında küçük farklılıklar bulunmuştur. Bu farklılıklar deneysel çözünürlük fonksiyonunun kuyruk kısmında var olan büyük hatalardan ve kullanılan mevcut simülasyon tekniğinden doğmaktadır. Dinamik yapı faktörüne, onun pik daralmasını verecek Gaussiyen bileşenin eklenmesi de mevcut farklılıkları giderebilir.



Şekil 5.46: Sıvı Te 'ün a) orta menzilli saçılma fonksiyonları $F(q,t)$ ve b) dinamik yapı faktörleri $S(q, \omega)$. (Deneysel sonuçlar 743K için Hosokawa vd.2006 'nın verdiği inelastik X ışını deneylerine aittir.)



Şekil 5.47: Sıvı Te 'ün dağılım bağıntısı.(Deneysel sonuç Hosokawa vd. 2006' den alınmıştır.)

5.2. İkili hcp Alaşımları

5.2.1. AMEAM ve İntegral Denklem Yaklaşımı ile İkili hcp Alaşımın Statik ve Dinamik Özellikleri

Saf sıvı sistemler için yapılan hesaplamalar bazı ikili hcp alaşımlarının yapısal ve dinamik özelliklerinin elde edilmesi amacıyla da yapılmıştır. Burada sıvı CdTe (Dalgıç ve vd. 2005) ve AsTe (Dalgıç ve Şengül 2007) alaşımlarının statik ve dinamik özellikleri verilmektedir.

5.2.1.a.CdTe

Sıvı CdTe alaşımı için hesaplamalar alaşımın erime sıcaklığının hemen üzerindeki $T=1373\text{K}$ sıcaklığında yapılmıştır. Saf metalin erime sıcaklığı ile alaşımınki arasındaki sıcaklık farkı fazla olduğundan alaşım hesaplamaları için tekrar parametrizasyon yapılmıştır. Sıvı parametrizasyonunda kullanılan giriş parametreleri ve parametrizasyon ile belirlenen model potansiyel parametreleri Tablo 5.12’de listelenmiştir. Hesaplamalara karşılaştırma amacıyla Stillinger-Weber potansiyeli (SW) de eklenmiştir. Bu potansiyel özellikle özellikle yarı iletken silikon için önerilmiştir. Sıvı Te ve CdTe ‘de iyi bilinen yarıiletkenlerdendir. Sıvı CdTe için en yakın komşu uzaklığında sıfır-basınç şartını sağlayacak ve tam iyonlaşma enerjisini verecek şekilde seçilmiş olan SW potansiyel parametreleri λ and κ Tablo 5.13’de listelenmiştir. Diğer SW potansiyel parametreleri $\varepsilon = 1.02$ eV and $\delta = 1.80$ olarak alınmıştır. Sıvı CdTe için SW parametreleri Wang vd. 1989’den alınmıştır.

SW ve HD-MAEAM (bu kısaltma metnin kalan kısmında MAEAM olarak kullanılmıştır.) potansiyelleri ile CdTe için hesaplanan etkin çiftler potansiyelleri, sırasıyla, Şekil 5.48a ve b’de gösterilmiştir. SW etkin potansiyellerinin MAEAM modeline göre daha derin potansiyel verdiği Şekil 5.48’den görülmektedir. Fakat potansiyelerin

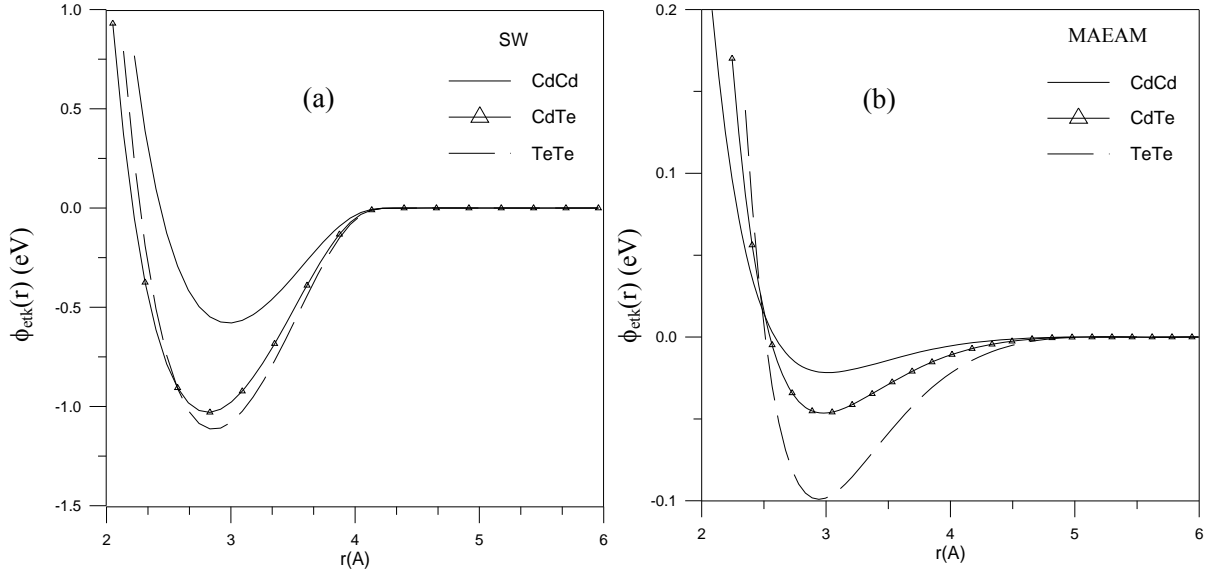
minimumlarının konumları aynı r değerindedir. Yine de, her iki potansiyel de saf metal hesaplamalarında olduğu gibi periyodik tabloya uygun eğilimde sonuç üretmiştir.

Tablo 5.12: Sıvı CdTe alaşımı için MAEAM modeli giriş ve potansiyel parametreleri

Giriş parametreleri			Potansiyel parametreleri		
Parametre	Cd	Te	Parametre	Cd	Te
T(K)	1373		r_c (Å)	5.13	5.12
P(at./Å ³)	0.02715		r_{1e} (Å)	3.00	3.00
E_c^S (eV)	0.572	2.180	k_{-1} (eV)	11.023	42.430
E_c^K (eV)	1.160	2.190	k_0 (eV)	-48.485	-186.635
a^S (Å)	3.560	4.000	k_1 (eV)	90.314	347.645
a^K (Å)	2.980	3.880	k_2 (eV)	-92.919	-357.670
F_0 (eV)	0.381	1.452	k_3 (eV)	57.215	220.239
n	0.41	0.51	k_4 (eV)	-21.116	-81.284
α (eV)	0.1644	0.4711	k_5 (eV)	4.326	16.654
β (eV)	-0.0275	-0.0787	k_6 (eV)	-0.379	-1.460

Tablo 5.13: Sıvı CdTe için Stillinger-Weber (SW) potansiyel parametreleri

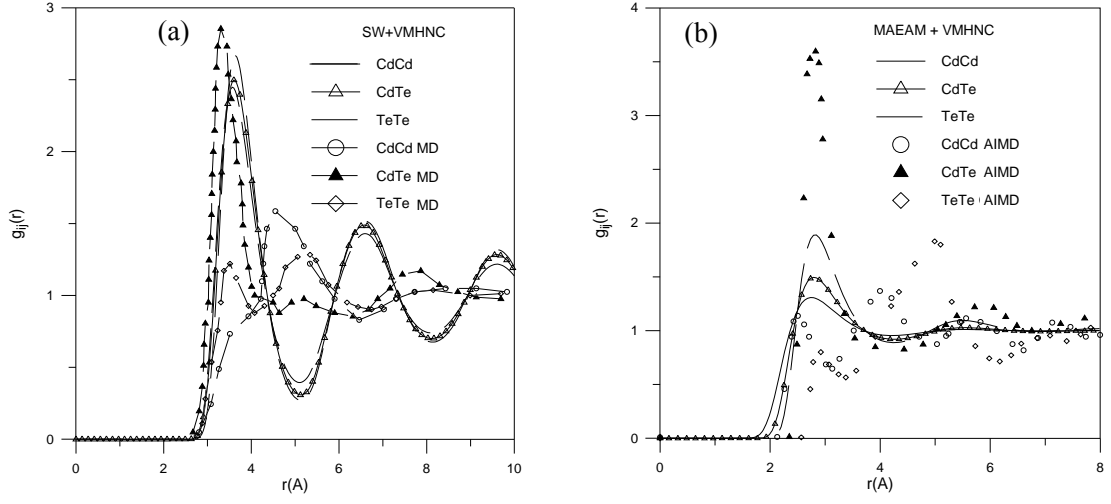
Metal	CdCd	CdTe	TeTe
λ	5.1726	7.0496	8.1415
κ	0.8807	0.6022	0.6671



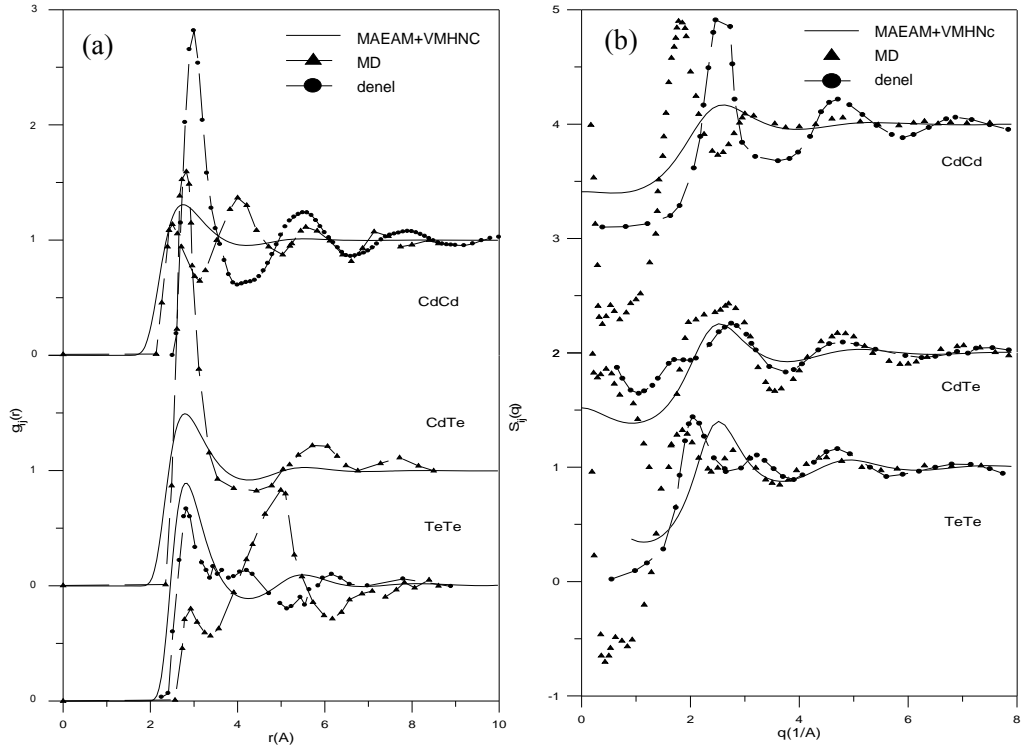
Şekil 5.48: Sıvı CdTe için hesaplanan a) SW b) MAEAM etkin çiftler potansiyelleri

Sıvı CdTe nin MAEAM ve SW modelleri ile VMHNC integral denklem yaklaşımı kullanılarak hesaplanan yapısal özellikleri kısmi çiftler dağılım fonksiyonları, $g_{ij}(r)$, ve kısmi yapı faktörleri, $S_{ij}(q)$ şeklindedir. Şekil 5.49a'da SW potansiyeli ve VMHNC ile hesaplanan $g_{ij}(r)$ fonksiyonları, yine SW potansiyeli ile yapılmış olan MD simülasyonları (Glazov ve Pavlova 2002) ile, Şekil 5.49b'de ise MAEAM ve VMHNC ile hesaplanan $g_{ij}(r)$ 'ler Godlevsky vd. 1999'nin yaptığı AIMD simülasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Buna göre, CdTe alaşımındaki TeTe etkileşmelerine zıt olarak, $g_{\text{CdTe}}(r)$ ve $g_{\text{CdCd}}(r)$ 'nin ilk pik konumları simülasyon sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu sonuç yapılan parametrisasyonla MAEAM hesaplamalarının uzun menzil bölgesinde açısız bağlı SW potansiyeli sonuçlarını üretebildiğini göstermektedir.

Şekil 5.50 sıvı CdTe'nin MAEAM metodu ile hesaplanan $g_{ij}(r)$ ve $S_{ij}(q)$ fonksiyonlarını saf metallere ait sonuçlar ve simülasyonu bulguları ile birlikte göstermektedir. Şekil 5.50 a ve b'de gösterilen MD sonuçları Glazov ve Pavlova 2002'den; saf Te için çiftler korelasyon fonksiyonu Sefier-Lorentz vd 2002'den alınmıştır. Şekilde gösterilen saf Cd ve Te 'ye ait diğer yapısal veriler ise Glazov ve Pavlova 2002'den alınmıştır.



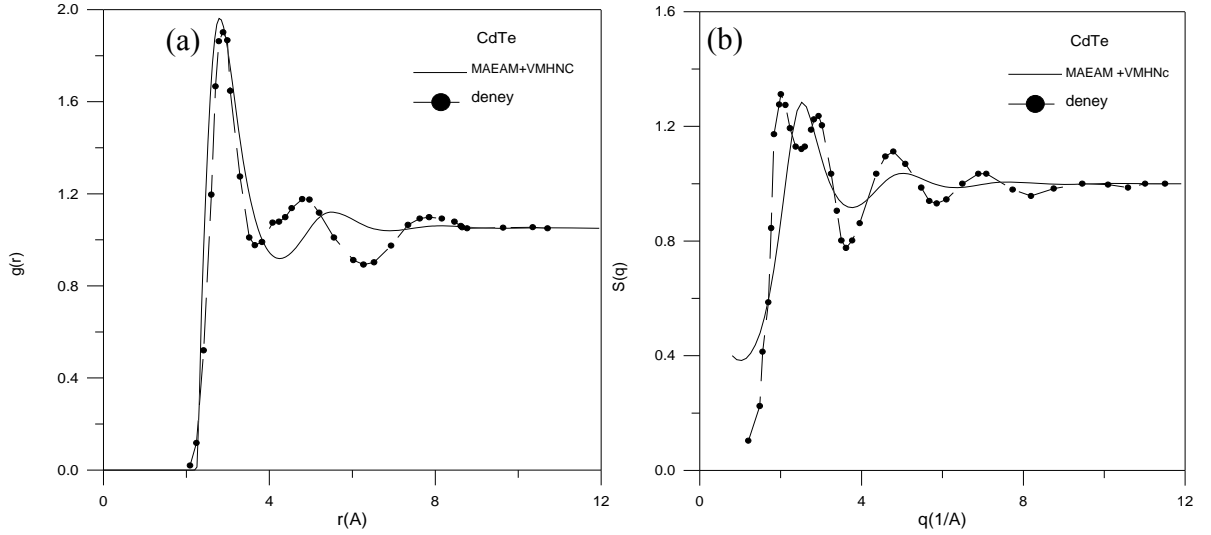
Şekil 5.49: Sıvı CdTe'nin a) SW ve (b) MAEAM kısmi çiftler dağılım fonksiyonları. (MD sonuçları Glazov ve Pavlova 2002'den ve AIMD sonuçları Godlevsky vd 1999'den alınmıştır.)



Şekil 5.50: Sıvı CdTe'nin a) kısmi dağılım fonksiyonları b) kısmi yapı faktörleri. (MD sonuçları ve deneysel data için metin içine bakınız)

MAEAM hesaplamaları saf sistemler üzerinde yapılan parametrizasyona dayalı olduğundan Şekil 5.50’te saf sistemler ile alaşımdaki CdCd ve TeTe kısmi fonksiyonları daha uyumludur. $S_{CdTe}(q)$ yapı faktörleri ve deneysel sonuç arasında salınım genlikleri farklı olmasına rağmen uyumun ideal olduğu görülmektedir. Ayrıca salınımlar deneysel yapı faktörleri ve çiftler dağılım fonksiyonlarına oranla daha hızlı sönmektedir. Bu sonuç kullanılan potansiyelin yumuşak iticiliğinden kaynaklanmıştır.

Şekil 5.51a ve b’de sıvı CdTe için hesaplanan toplam $g(r)$ ve toplam $S(q)$ gösterilmektedir. Karşılaştırma için Glazov ve Pavlova’dan alınan deneysel sonuçları kullanılmıştır. Toplam $g(r)$ and $S(q)$ karşılık gelen kısmi fonksiyonların lineer kombinasyonu ile bulunmuştur. Saf sıvılarda da görüldüğü üzere deneysel ile uyum sadece $g(r)$ ‘nin ilk pik yüksekliği ve konumu için gözlenmiştir. $S(q)$ durumunda ise ilk ve ara pikten sonraki salınımlar deneysel ile uyumlu gözükmekte fakat daha hızlı sönmektedir.



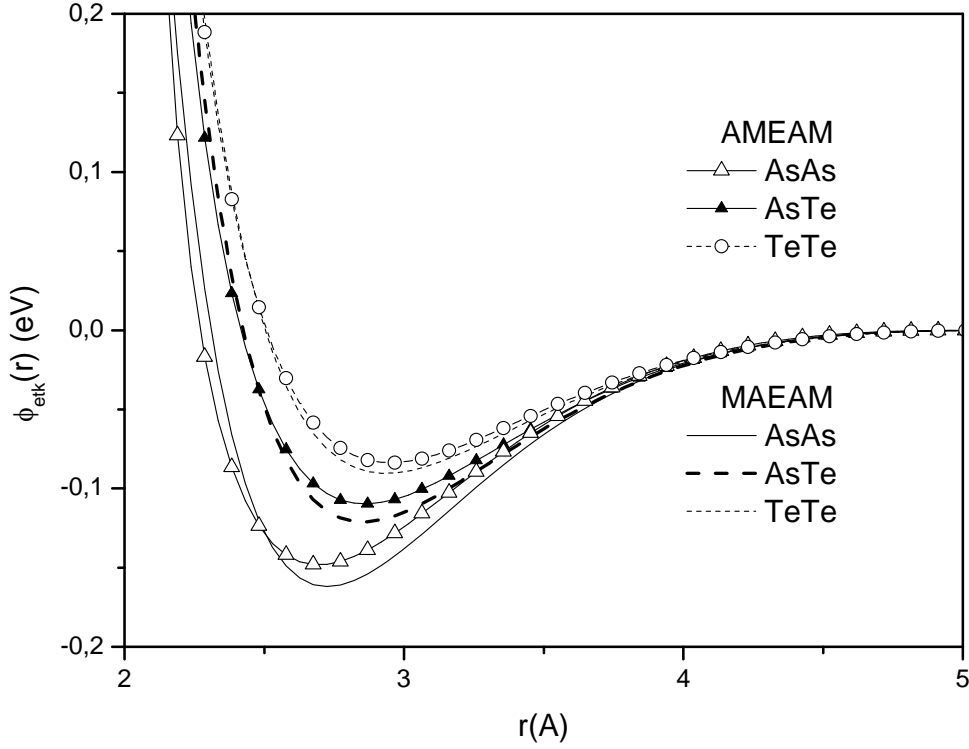
Şekil 5.51: Sıvı CdTe’nin a) toplam çiftler dağılım fonksiyonu ve b) toplam yapı faktörü.

(Deneysel sonuçlar Glazov ve Pavlova 2002’den alınmıştır)

Şekil 5.51a 'da gösterilen toplam $g(r)$ sıvı CdTe'nin koordinasyon sayısı hakkında bilgi taşımaktadır. Bu amaçla, daha önceki bölümlerde verilmiş olan $N = 4\pi\rho \int_0^{r_1} r^2 g(r) dr$ integrali hesaplanmıştır. Burada toplam $g(r)$ 'nin ilk minimumu olarak $r_1 = 4.2\text{Å}$ alındığında koordinasyon sayısı $N=6.01$ olarak bulunmaktadır. Bu değer koordinasyon sayıları ~ 6 olan kapalı paket yapıdaki sıvı IV ve III-V yarıiletkenleri için bilinen değere oldukça yakındır. Farklı deneysel datalardan verilen koordinasyon sayıları 3.3 (Gaspard vd 1996) ve 4.4, (Glazov ve Pavlova 2002) şeklindedir.

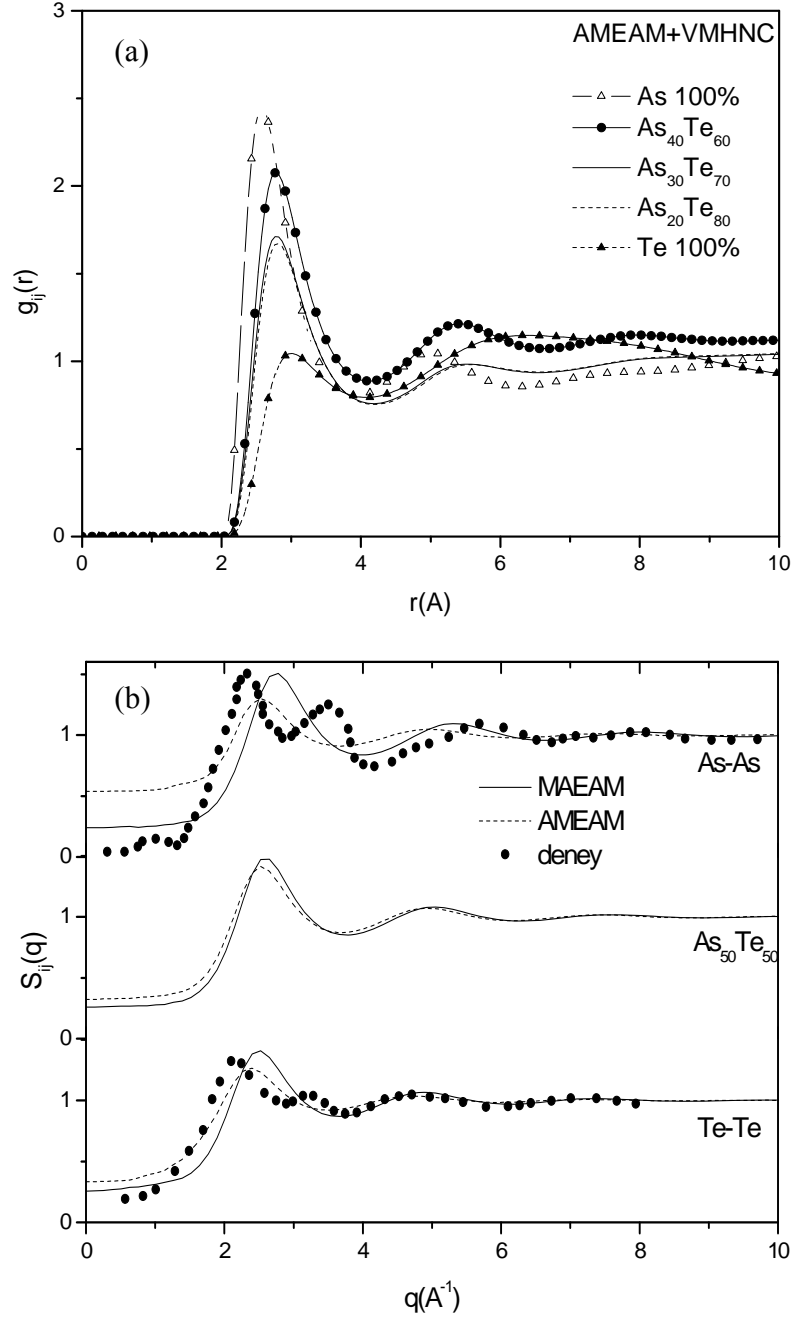
5.2.1.b.AsTe

Sıvı AsTe alaşımının tüm hesaplamaları alaşımın erime sıcaklığının biraz üzerindeki $T=1073\text{K}$ sıcaklığında MAEAM ve HZ-AMEAM (bu kısaltma metnin kalan kısmında AMEAM olarak kullanılmıştır) modelleri ile yapılmıştır. Alaşımın potansiyel parametreleri aynı sıcaklıktaki saf metallere yola çıkılarak parametrize edilmiştir. Tablo 5.8'te listelenmiş olan parametrelerle hesaplanan sıvı AsTe etkin çiftler potansiyelleri Şekil 5.52'da gösterilmektedir. Saf sistemler ile yapılan hesaplamalarda olduğu gibi her iki AEAM modeli potansiyel minimumlarını aynı r değerlerinde üretmekte ve MAEAM sistemin enerjisine getirilen $N(Q)$ terimi varlığı nedeniyle daha derin potansiyel vermektedir.



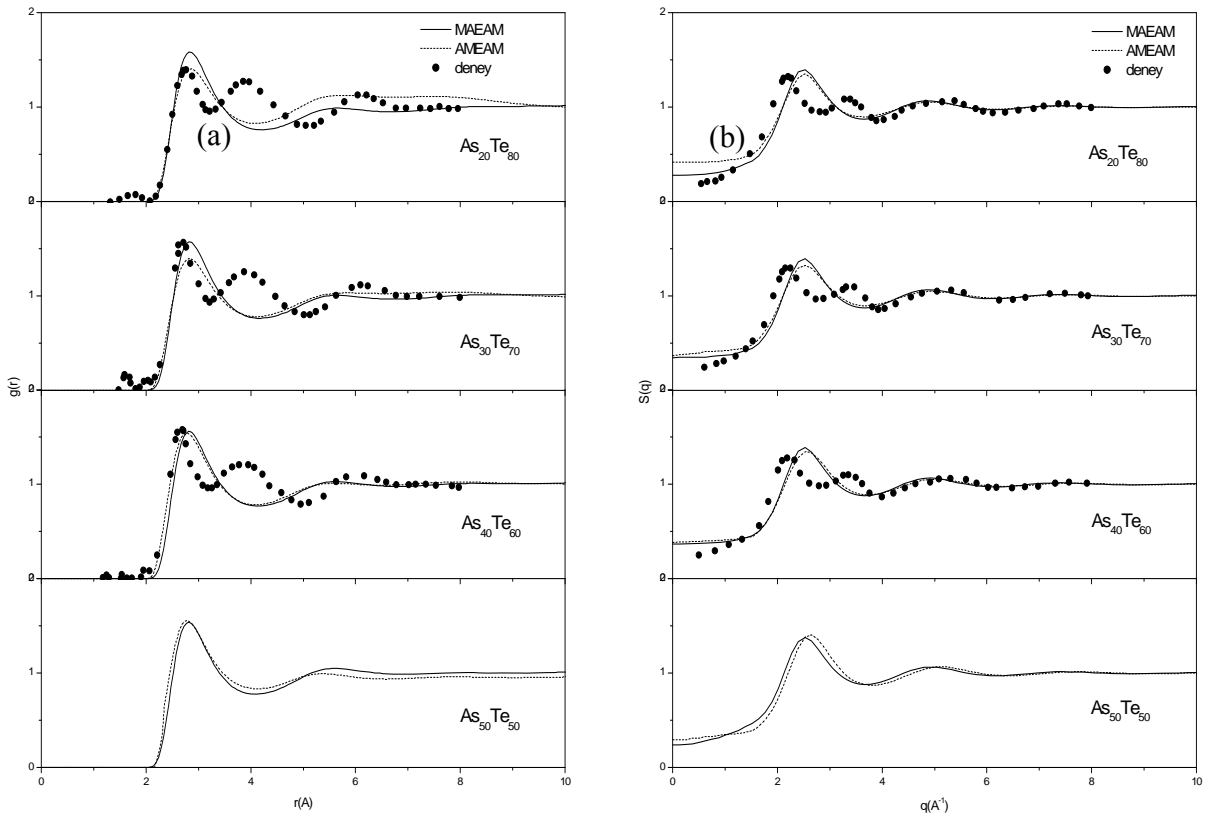
Şekil 5.52: Sıvı $\text{As}_c\text{Te}_{100-c}$ için hesaplanan AEAM etkin çiftler potansiyelleri

Şekil 5.53a da AMEAM modeli ve VMHNC ile sıvı $\text{As}_c\text{Te}_{100-c}$ alaşımının farklı konsantrasyonlarında hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonları, $g_{ij}(r)$, gösterilmektedir. Alaşımdaki Te'ün konsantrasyonu artırıldığında $g_{ij}(r)$ 'nin ilk pik yüksekliğinin sıvı Te'e (Te, %100) doğru yaklaştığı görülmekte ve ana pikin konumu da büyük r değerlerine doğru kaymaktadır. Şekil 5.53b'de eşatomik AsTe alaşımının her iki model ile hesaplanan kısmi AsAs, AsTe ve TeTe statik yapı faktörleri gösterilmiştir. Karşılaştırma olarak teorik ya da deneysel veri bulunamadığından saf metallere ait nötron kırınım deneyleri ile bulunan yapı faktörleri kullanılmıştır. Sonuçlar küçük q bölgesinde ve ana pik civarında deneyselden farklılık göstermektedir. Ana ve ara piklerden sonra gelen orta menzil bölgesinde aynı q değerlerinde ve aynı salınım genliğine sahip sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 5.53: Sıvı $\text{As}_c\text{Te}_{100-c}$ 'nin farklı konsantrasyonlarda hesaplanan a) kısmi çiftler dağılım fonksiyonları b) kısmi yapı faktörleri. (Yapı faktörlerine ait deneysel sonuçlar sıvı Te (1073K) için Maruyama vd 2004'den ve sıvı As için (1103K) Bellisent vd. 1987'den alınmıştır.)

Şekil 5.54a ve b sıvı AsTe alaşımının farklı konsantrasyonlarda AMEAM ve MAEAM ile hesaplanan toplam çiftler dağılım fonksiyonları ve yapı faktörlerini Maruyama vd 2004'ten alınan nötron kırınım deneyleri ile birlikte göstermektedir. Gerekli olan nötron saçılma uzunlukları As için 6.58fm ve Te için 5.8fm dir (Sears 1984). Toplam $g(r)$ 'nin ilk pik konumu ve buna karşılık olarak da toplam $S(q)$ 'nun büyük q bölgesinde eneyysel sonuçlar ile nicel uyum gözlenmektedir.

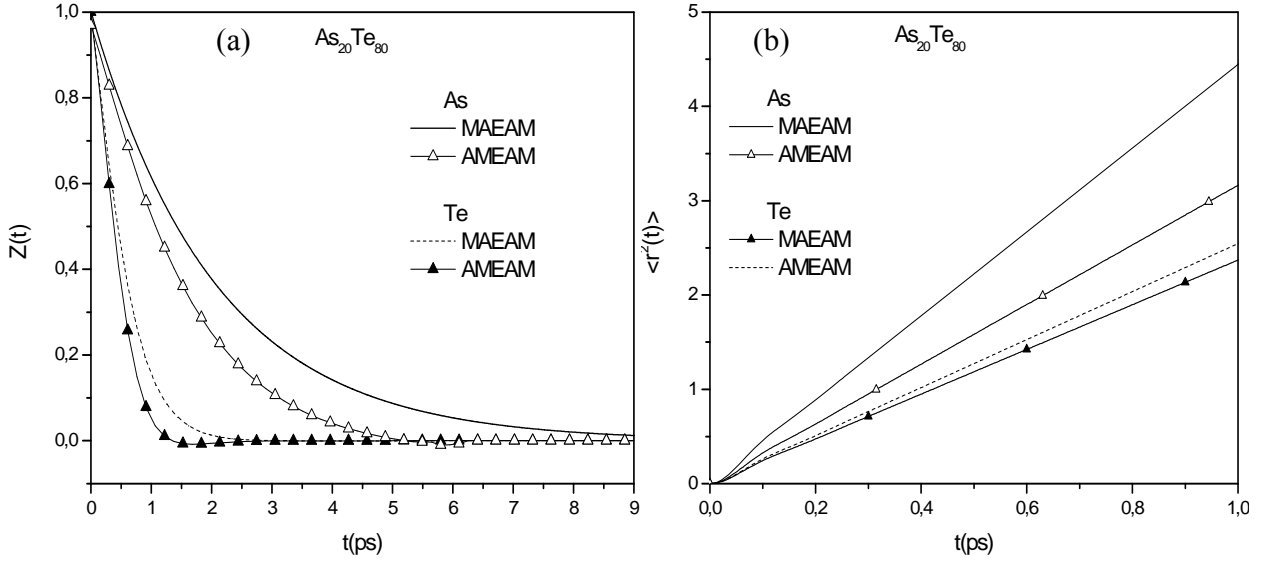


Şekil 5.54: Sıvı As_cTe_{100-c} 'nin farklı konsantrasyonlarda hesaplanan a) toplam çiftler dağılım fonksiyonları, b) toplam yapı faktörleri. ($As_{20}Te_{80}$, $As_{30}Te_{70}$ ve $As_{40}Te_{60}$ için Maruyama vd 2004'den alınan deneysel dataların ait olduğu sıcaklıklar sırasıyla 873K, 973K ve 1073K'dir.)

Sıvı AsTe alaşımının statik yapısı için yürütülen çalışma alaşımın dinamik özelliklerinin hesaplanması şeklinde ilerletilmiştir. Bu amaçla Gonzalez vd 1996'da verilen ve viskoelastik model temel alan kendisiyle-uyumlu (self-consistent) mod-bağlaşım yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde sistemin statik özellikleri; çiftler potansiyeli, dağılım fonksiyonları ve yapı faktörleri, giriş verisi olarak kullanılmaktadır. Bahsedilen teknik ile sistemlerin zamana bağlı özelliklerinden kare ortalama yerdeğiştirme, $\langle r^2(t) \rangle$ ve hız otokorelasyon fonksiyonları, $Z(t)$, ve difüzyon katsayıları, D , elde edilebilmektedir. Şekil 5.55a ve b' de sıvı $As_{20}Te_{80}$ alaşımı için hesaplanan $Z(t)$ ve $\langle r^2(t) \rangle$ gösterilmektedir. $Z(t)$ negatif değerler alması sebebiyle, MAEAM metodu ile bulunan As hariç diğer tüm sonuçlarda, atomların “*kafes etkisine*” maruz kaldığı görülmektedir.

Şekil 5.55b'de gösterilen $\langle r^2(t) \rangle$ tipik sıvı durum davranışı vermektedir. Buna göre, difüzyonun başladığı ilk anlarda hızlı şekilde artıp büyük t değerlerinde lineer artış göstermektedir.

Difüzyon katsayısı D , $Z(t)$ ve $\langle r^2(t) \rangle$ ile doğrudan ilgilidir. $Z(t)$ eğrisinin altında kalan alan (GK) ve $\langle r^2(t) \rangle$ 'nin uzun t zamanlarındaki limit değeri (E) D katsayısı ile orantılıdır. $As_{20}Te_{80}$ alaşımındaki Te ve As için hesaplanan D katsayıları mevcut deneysel sonuçlar ile birlikte Tablo 5.14'de listelenmiştir. GK ve E yöntemleri ile elde edilen D katsayıları birbirleri ile uyum içindedir. Tüm katsayılar sıvılar için bilinen $\sim 10^{-9} m^2/s$ ($\text{\AA}^2/ps$) mertebesinde-dir. Difüzyon katsayılarının GK yöntemi ile hesaplandığı As_cTe_{100-c} alaşımlarındaki Te'nin difüzyonu As'ye oranla ağır atomik kütle nedeniyle daha düşüktür. Özellikle AMEAM ile hesaplanan sonuçlar saf metale ait deneysel sonuçları ile uyumludur. Alaşım durumu için deneysel ya da teorik sonuç bulunamamıştır. Alaşımdaki As konsantrasyonunun artışı ile D 'nin arttığı görülmektedir. Bu sonuç As'nin Te içine olan difüzyonunun, Te'ün As içine difüzyonundan daha hızlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.55: Sıvı $As_{20}Te_{80}$ alaşımındaki As ve Te 'nin a) hız otokorelasyon fonksiyonları b) kare ortalama yerdeğiştirmeler.

Tablo 5.14: Sıvı AsTe alaşımı için hesaplanan difüzyon katsayıları

T(K)		D(A ² /ps)				deneysel
		MAEAM		AMEAM		
		GK	E	GK	E	
Te	1073	0.413	0.433	0.381	0.390	0.26 ^a
As	1103	0.725	0.744	0.552	0.591	0.65 ^b
		MAEAM (GK)		AMEAM (GK)		
		As	Te	As	Te	
$As_{20}Te_{80}$	1073	0.731	0.410	0.521	0.378	
$As_{30}Te_{70}$	1073	0.741	0.402	0.533	0.394	
$As_{40}Te_{60}$	1073	0.748	0.422	0.539	0.401	
$As_{50}Te_{50}$	1073	0.754	0.427	0.547	0.415	

^aKurlat vd. 1974,

^bLi vd. 1990,

5.2.2. AMEAM ve MD Simülasyon Metodu ile hcp Alaşımların (GeSe, ZnTe, SeTe) Statik ve Dinamik Özellikleri

Bu bölümde sıvı GeSe, ZnTe ve SeTe ikili alaşım sistemlerinin, AMEAM ile oluşturulan atomlararası potansiyellerinin MD simülasyonu ile birlikte kullanılmasıyla hesaplanan statik ve dinamik yapısal özellikleri verilmektedir. Hesaplanan statik özellikler kısmi ve toplam çiftler dağılım fonksiyonları, statik yapı faktörleri, koordinasyon sayıları ve dinamik özellikler hız oto korelasyon fonksiyonu, kare ortalama yer değiştirme, orta menzilli saçılma fonksiyonu, dinamik yapı faktörleri, difüzyon ve vizkozite katsayılarıdır. Elde edilen sonuçlar literatürde mevcut olan deneysel ve ab initio MD simülasyon sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

5.2.2.a Etkin Çiftler Potansiyelleri

AMEAM model potansiyel parametrelerinin hesaplanmasında giriş verisi olarak kullanılan termodinamik durumlara karşılık gelen sıcaklık ve iyonik sayı yoğunlukları sıvı GeSe, ZnTe ve SeTe alaşımları için Tablo 5.15’de listelenmiştir. Sıvı GeSe alaşımı için tek bir termodinamik durumda hesaplama yapılırken, ZnTe ve SeTe için beş farklı termodinamik durumda hesaplama yapılmıştır. Termodinamik durumların belirlenmesinde farklı yöntemler kullanılmıştır: *i*) sıvı ZnTe alaşımı için saf Zn ve Te ‘nin yoğunlukları Iida ve Guthrie 1993 ‘nin verdiği sıcaklık – yoğunluk bağıntısına göre türetilmiş ve lineer ortalamaları ile alaşım yoğunluğu elde edilmiştir. *ii*) sıvı SeTe alaşımında Katcho vd. 2007’nin verdiği iki termodinamik durum değerine lineer fitin interpolasyon/ekstrapolasyonu ile diğer sıcaklık ve karşılık gelen yoğunluk değerleri belirlenmiştir. SeTe alaşımı için verilen termodinamik durumların, söz konusu alaşımın sıvı fazda yarı-iletken olduğu bölge sınırından başlamakta ve metalik olduğu bölge içinde yer almaktadır.

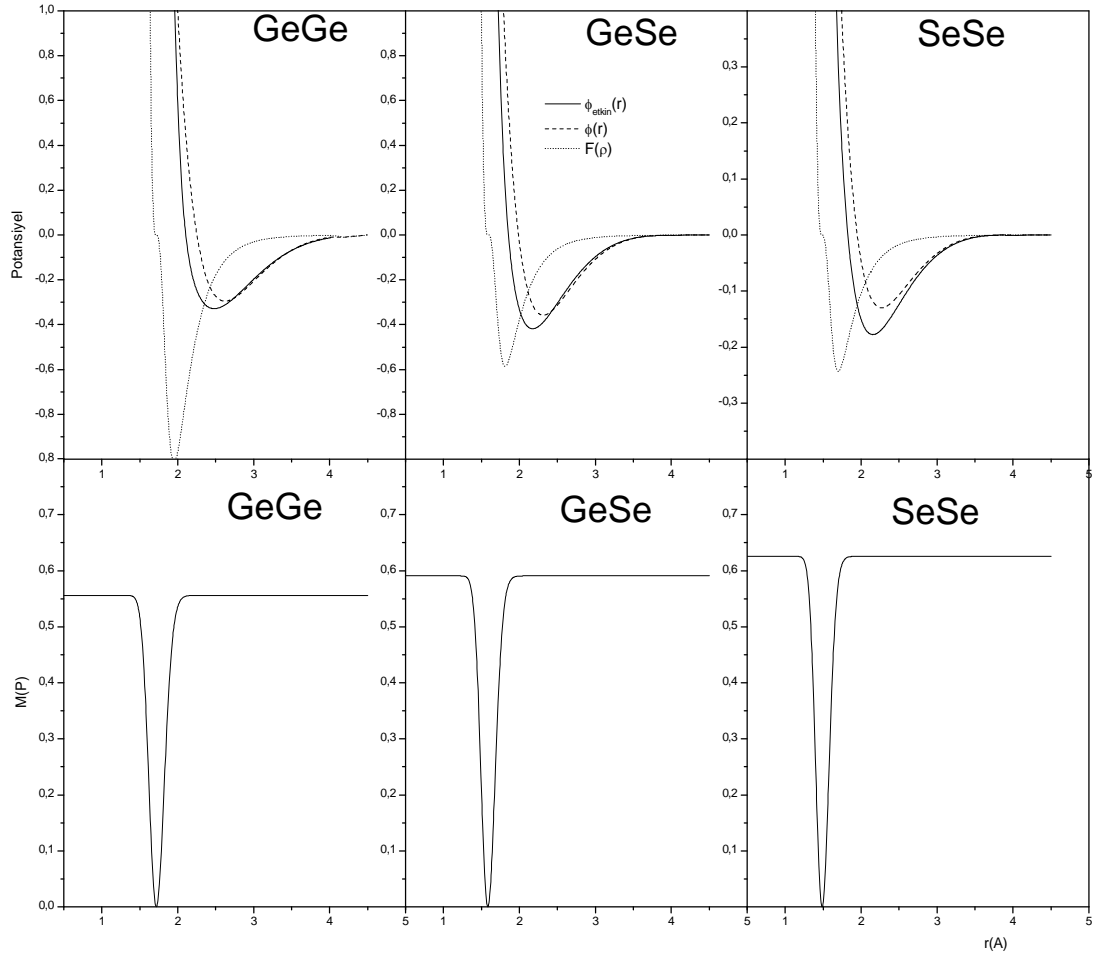
AMEAM etkin çiftler etkileşme potansiyeli ve potansiyele gelen diğer katkılar hakkında bilgi sahibi olabilmek üzere sıvı GeSe alaşımı için yapılan hesaplama sonuçları Şekil 5.56 da gösterilmiştir. Şeklin üst bölümünde Finnis – Sinclair formunda verilen etkin potansiyel ile etkin potansiyele çiftler etkileşmeleri ve gömme enerjisinden

gelen katkılar çizilmiştir. Bu gösterimde, etkin potansiyelin büyük ölçüde çiftler etkileşmelerinin fonksiyonu olduğu ve etkileşme mesafesinin çiftler etkileşmeleri ile belirlendiği ayrıca gömme enerji katkısının kısa mesafeli etkileşmelerde baskın olduğu ve etkin potansiyelin kuvvetini belirlediği açık olarak görülebilmektedir. Şekil 5.56 'nin alt kısmında toplam enerjiye getirilen düzeltme terimi gösterilmektedir. Bu terim etkin potansiyele gelen gömme enerjisi katkısının büyüklüğünü etkili olarak değiştirmektedir. Elektron yoğunluğuna gömülü atomların söz konusu yoğunluk içine uzaklık ile lineer değil küresel biçimde yayılmalarını sağlamak amacıyla toplam enerjiye getirilen katkı teriminin sifıra ulaştığı nokta gömme fonksiyonu minimumuna karşılık gelmektedir. Bu durum elektron yoğunluğu içine gömülü atomun referans atomdan uzaklığını ve gömülü atomun bulunduğu konumda düzeltme teriminin etkisiz olduğunu göstermektedir. Artan atomik hacim için, periyodik tabloda soldan sağa (Ge 'dan Se 'a doğru) gidildikçe gömme enerji fonksiyonunun minimumu artmaktadır. Bu görünüm ele alınan diğer ikili alaşımlar içinde aynı olarak gözlenmiştir.

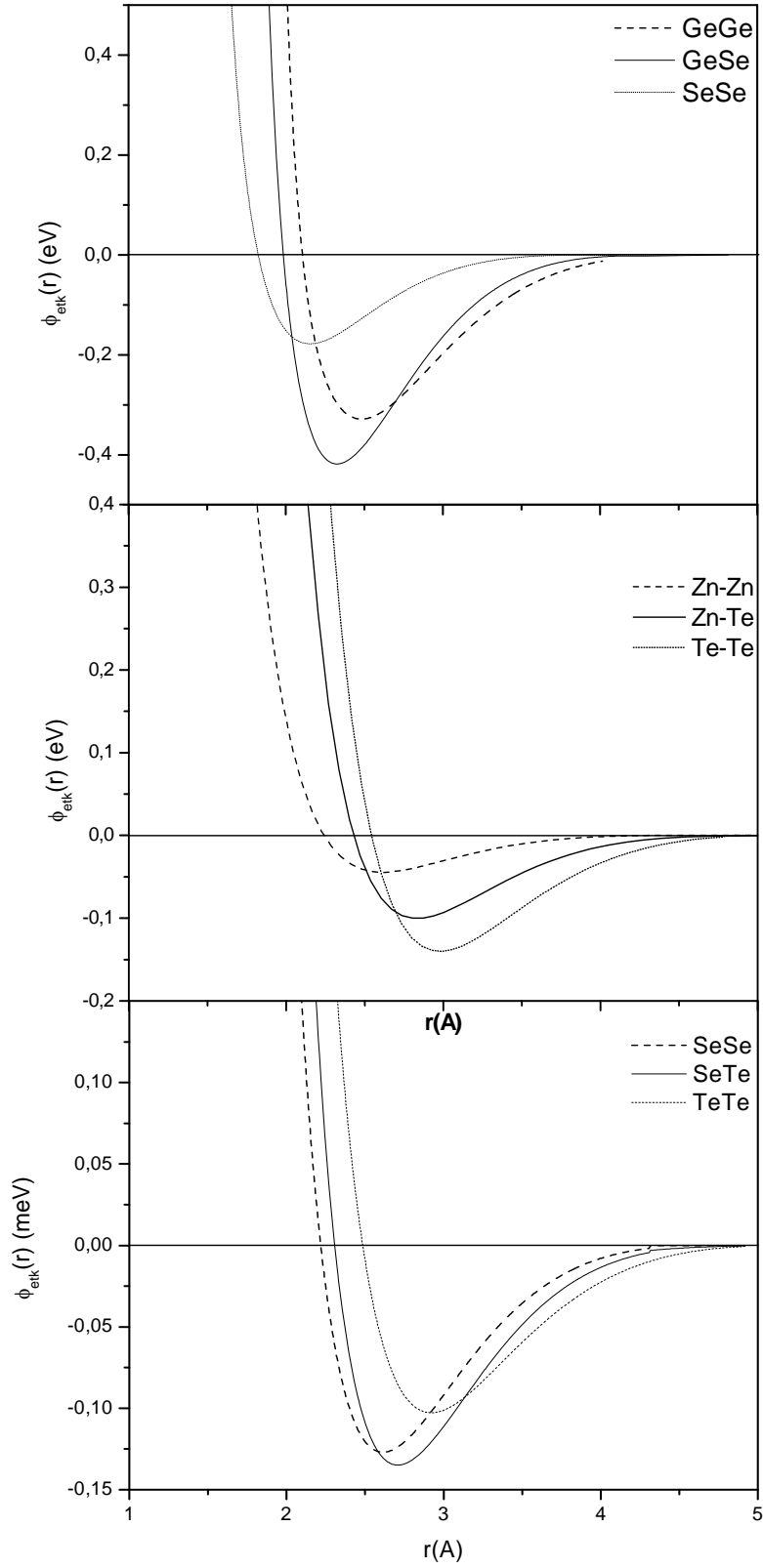
Sıvı GeSe, ZnTe ve SeTe alaşımlarına ait çiftler potansiyelleri Şekil 5. 57' de verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi alaşımlarda aynı türe ait atomik etkileşme potansiyeli saf metallerdeki gibi bağlama enerjisi sıralamasına uymaktadır. Zn, Ge ve Se 'un atomik kütleleri birbirine oldukça yakın ve Te'ün atomik kütlesinin 2/3'ü kadardır. Ge' un potansiyel derinliği diğerlerine göre daha fazladır. Bu elementlerin periyodik tablodaki yerleri göz önünde bulundurulduğunda, Zn, Ge ile Se nin aynı periyotta olduğu ve Se ile Te 'nin aynı grupta olduğu görülür. Bu sıralamaya ve parametrizasyon ile hesaplanan sıvı bağlanma enerjilerine göre küçük hacimli ve yüksek bağlanma enerjili metalin etkin potansiyeli alaşımdaki diğer metalin potansiyelinden daha derindir. Alaşım potansiyelinde ise farklılık gözlenmektedir: Bu durum parametrizasyonda kullanılan en yakın komşu mesafesi değerinden ve alaşım potansiyeli formülasyonundan kaynaklanmaktadır. GeSe ve SeTe alaşımlarında alaşım potansiyeli bileşenlerin potansiyelinden daha kuvvetli iken ZnTe de ise periyodik sıralama vardır. Fakat alaşım potansiyelinin minimumunun konumu ise bağlanma enerjisi yüksek olan metale daha yakın olmaktadır.

Tablo 5.15 İkili alaşım sistemleri için hesaplama yapılan termodinamik durumlar

GeSe ^a		ZnTe		SeTe ^b	
T(K)	$\rho(A^{-3})$	T(K)	$\rho(A^{-3})$	T(K)	$\rho(A^{-3})$
1053	0.0377	1000	0.0421	700 ^b	0.0270 ^b
		1150	0.0412	800	0.0269
		1318	0.0404	900 ^b	0.0267 ^b
		1450	0.0391	1000	0.0266
		1573	0.0382	1100 ^b	0.0274 ^b

^aRaty vd. 2001.^bKatcho vd. 2007.

Şekil 5.56: Sıvı GeSe için etkin potansiyel enerji ifadesine gelen katkı terimleri



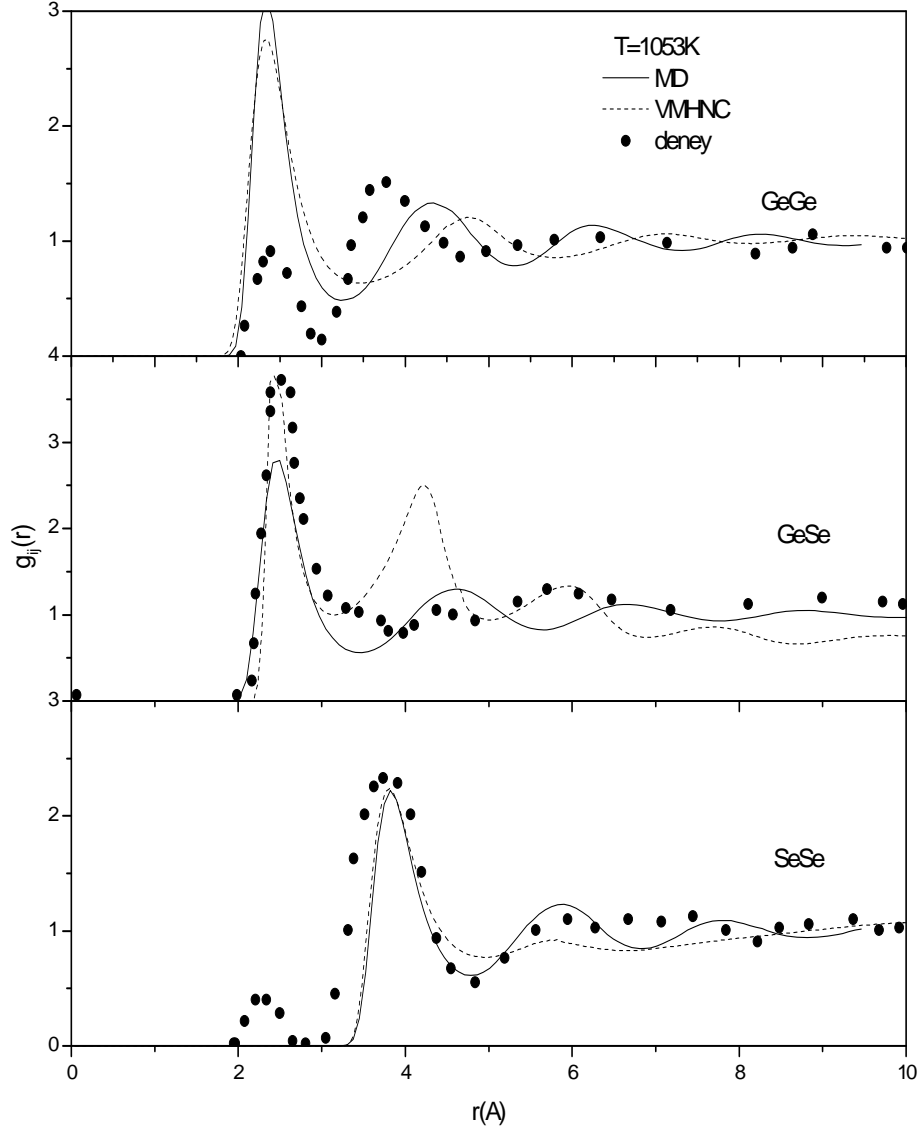
Şekil 5.57: Sıvı GeSe, ZnTe ve SeTe alaşımları için AMEAM etkin çiftler potansiyeli

5.2.2.b Statik Yapısal Özellikler

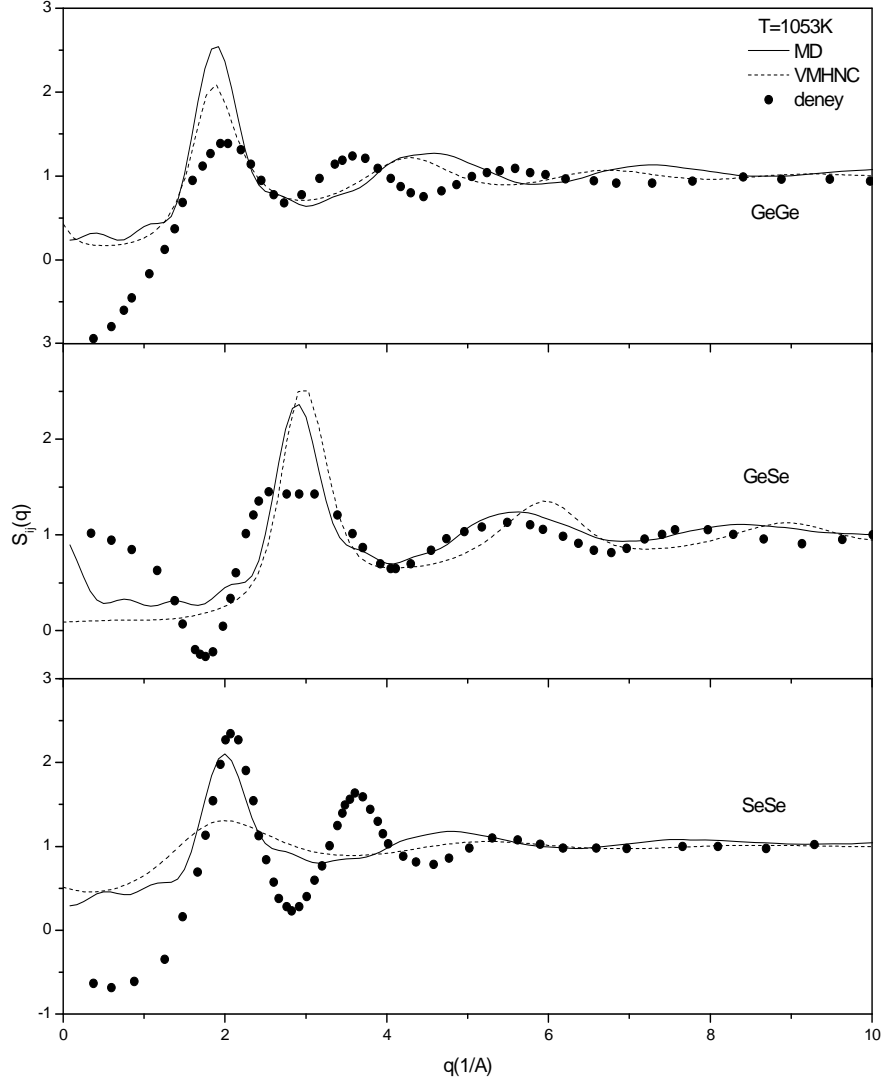
Bu bölümde ikili sıvı GeSe, ZnTe ve SeTe alaşımlarının ergime noktasının üzerindeki termodinamik durumlarda MD simülasyonu ve VMHNC integral denklem teorisinde giriş verisi olarak AMEAM Etkin çiftler potansiyellerinin kullanılmasıyla hesaplanan statik yapısal özellikleri sunulmaktadır. İntegral denklem teorisi ile yapılan hesaplamalar Ornstein-Zernike denkleminin ve kapalılık şartının nümerik çözümü Zerah algoritması (Zerah 1985) kullanılarak yapılmaktadır.

Sıvı GeSe alaşımı için Tablo 5.15’de verilen termodinamik durumda yapılan simülasyon ve teorik hesaplama sonucu bulunan kısmi çiftler dağılım fonksiyonları, $g_{ij}(r)$, Petri vd. 1999’nin nötron kırınım deneyleri sonuçları ile karşılaştırmalı olarak Şekil 5.58 de gösterilmektedir. Bu karşılaştırmaya göre aynı etkin potansiyel fonksiyonunun kullanıldığı MD ve VMHNC sonuçlarının birbirlerine benzer oldukları görülmektedir. Her iki sonuç da 1053K’deki sıvı GeSe alaşımında orta ve uzun menzilli korelasyonun tamamen kaybolduğunu gösteren sıvı yapıyı vermektedir. Sıvı GeSe alaşımındaki $g_{Ge-Ge}(r)$ dağılım fonksiyonunda ana pik konumu MD simülasyonu ile daha doğru elde edilmiş ve VMHNC ile bulunan $g_{Ge-Se}(r)$ dağılım fonksiyonunda ikinci pik MD simülasyonunda gözlenmemiştir. GeSe alaşımındaki Ge un erime sıcaklığının üzerindeki termodinamik durumda halen tamamen sıvı olmadığını belli eden ön pik, sıvı sistemler için kullanılan model potansiyel ve parametrisasyon sebebiyle ana pik olarak ortaya çıkmıştır. Özellikle MD simülasyonu ile elde edilen SeSe kısmi çiftler dağılım fonksiyonu gerek birinci ve ikinci pik konum ve yüksekliği gerek ilk minimum konumu açısından deneysel ile oldukça uyumludur. Pik konumları açısından görülen uyumdan, salınım genliklerinde bahsetmek mümkün değildir. Bu durum kullanılan Finnis-Sinclair etkin potansiyel formunun uzun menzilli olmasına rağmen, EAM potansiyellerinin kısa menzilli etkisinin kendisini göstermesinden doğmaktadır.

Şekil 5.59 ‘de Petri vd. 1999’nin deneysel sonuçları ile birlikte gösterilen sıvı GeSe alaşımının kısmi yapı faktörleri, $S_{ij}(q)$, ana pik bölgesi için olumlu sonuç vermekte fakat deneysel sonuçlardan farklılık göstermektedir. bu uyuşmazlıklar alaşımdaki Ge-Ge ve Se-Se atomlarının ilk koordinasyon kabuğundan doğmaktadır. Özellikle $g_{Se-Se}(r)$ da ilk koordinasyon kabuğu hesaplama sonuçlarında gözlenmemiştir.

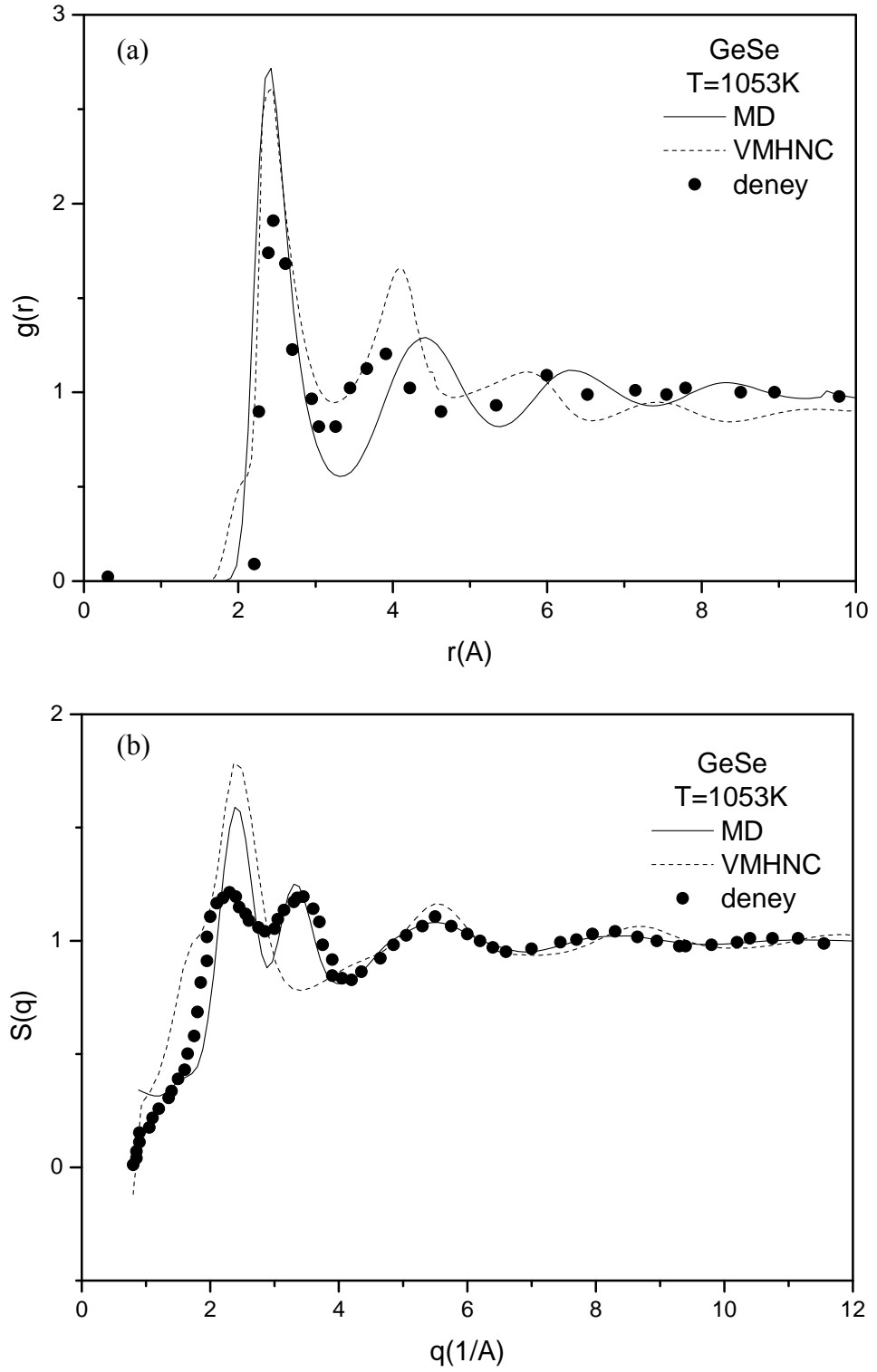


Şekil 5.58: Sıvı GeSe alaşımının kısmi çiftler dağılım fonksiyonu. (Deneysel data 1000K içindir, Petri vd. 1999'den alınmıştır.)



Şekil 5.59: Sıvı GeSe alaşımının kısmi statik yapı faktörleri. (Deneysel data 1000K içindir, Petri vd. 1999 'den alınmıştır.)

Ele alınan sistemlerin statik yapısal özellikleri ile ilgili daha fazla bilgi sahibi olabilmek için toplam çiftler dağılım fonksiyonları, $g(r)$, ile statik yapı faktörleri, $S(q)$, de hesaplanmış, Şekil 5.60a ve b' de sıvı GeSe alaşımı için hesaplanan $g(r)$ ve $S(q)$ VMHNC sonuçları (Dalgıç ve Şengül 2007) ve deneysel data ile karşılaştırılmıştır. $g(r)$ ve $S(q)$ için gereken nötron saçılma uzunluğu Sears 1984 'ten alınmıştır (Ge için 8.185fm ve Se için 7.970fm). MD ile hesaplanan $g(r)$, VMHNC sonucu ve deneysel datadan yüksek ana pike sahiptir fakat salınım ve fonksiyon olarak deneysel dataya daha yakındır. $S(q)$ için, MD ile deneysel datanın aynı konumlarda iki pike sahip olduğu görülmüştür. Fakat MD ile bulunan $S(q)$ 'nun ana pik açık olarak seçilirken deneysel datada bu durum söz konusu değildir. Hesaplanan $S(q)$ değerlerinin deneysel değerlerle iyi bir uyum sergilemediği fakat *ab initio* MD sonuçlarıyla sadece birinci pikteki çok küçük bir faz kayması dışında oldukça iyi bir uyum göstermektedir. Erime noktası üzerinde GeSe, metalik duruma geçiş yapan IV, III-V yarı iletkenlerinden farklı olarak, yarı iletken halde kalmaktadır. Bu geçiş sıvı GeSe'nin Şekil 5.58-60 da gösterilen yapısal durumu ile doğrudan bağlantılıdır. Geçiş esnasında GeSe'nin dörtlü yapısı kapalı paket formuna dönüşür ve kovalent bağlarla bağlı elektronlar kopmaya başlar. Bu durum koordinasyon sayısı ile anlaşılabilir. Tablo 5.16'da Sıvı GeSe' nin MD simülasyonu, VMHNC denklem yaklaşımı ve var olan nötron kırınımı deneyi ile *ab initio* MD sonuçlarına dayanarak $g_{ij}(r)$ ve $g(r)$ fonksiyonlarından hesaplanan koordinasyon sayıları, N_{ij} ve N , listelenmiştir. Karşılaştırma amacıyla dağılım fonksiyonlarının ilk maksimumlarının konumları da aynı tabloya eklenmiştir. Koordinasyon sayıları ilgili $g(r)$ fonksiyonunun ilk maksimumuna kadar integre edilmesi ile bulunmuştur. Ayrıca oluşum bozukluklarını elde edebilmek için homojen ve heterojen bağların oranı olarak tanımlanan düzensizlik sayısı CDN hesaplanmıştır. Aynı zaman da CDN sistemin düzen parametresi olarak da alınabilir. CDN değeri 0 olursa sistem kristal (katı) durumdadır. Eğer CDN 1' e eşit ise sistemdeki homojen bağlar ile heterojen bağlar birbirlerine eşit durumdadır. CDN değeri çok büyük ise sistemde homojen bağların sayısı büyük, heterojen bağların sayısı küçüktür. VMHNC ve MD simülasyonu ile elde edilen $g_{ij}(r)$ 'den hesaplanan CDN değerleri de Tablo 5.16'ya eklenmiştir. Tablodan görüldüğü gibi, sıvı GeSe için CDN değerleri 1' den küçük değerlerdedir. Bu sonuç, sıvı GeSe alaşımında heterojen bağların hala baskın rol oynadığını göstermektedir.



Şekil 5.60: Sıvı GeSe alaşımı için (a) toplam çiftler dağılım fonksiyonları, (b) toplam statik yapı faktörleri. (Deneysel data Raty vd. 2001 den alınmıştır.)

Tablo 5.16: Sıvı GeSe alaşımının 1053K sıcaklıkta hesaplanan toplam ve kısmi koordinasyon sayıları

	GeGe		GeSe		SeSe		N_{top}	CDN
	$r_1(A)$	N_{GeGe}	$r_1(A)$	N_{GeSe}	$r_1(A)$	N_{SeSe}		
MD	2.34	1.44	2.49	2.38	-	-	3.28	0.30
VMHNC	2.35	1.64	2.43	2.24	-	-	3.52	0.37
AIMD ^a	2.60	1.01	2.54	3.10	2.45	0.04	3.70	0.17
deneysel ^b	2.36	0.8	2.54	3.20	2.34	0.22	3.75	0.16

^aPetri vd. 1999.

^bRaty vd. 2001

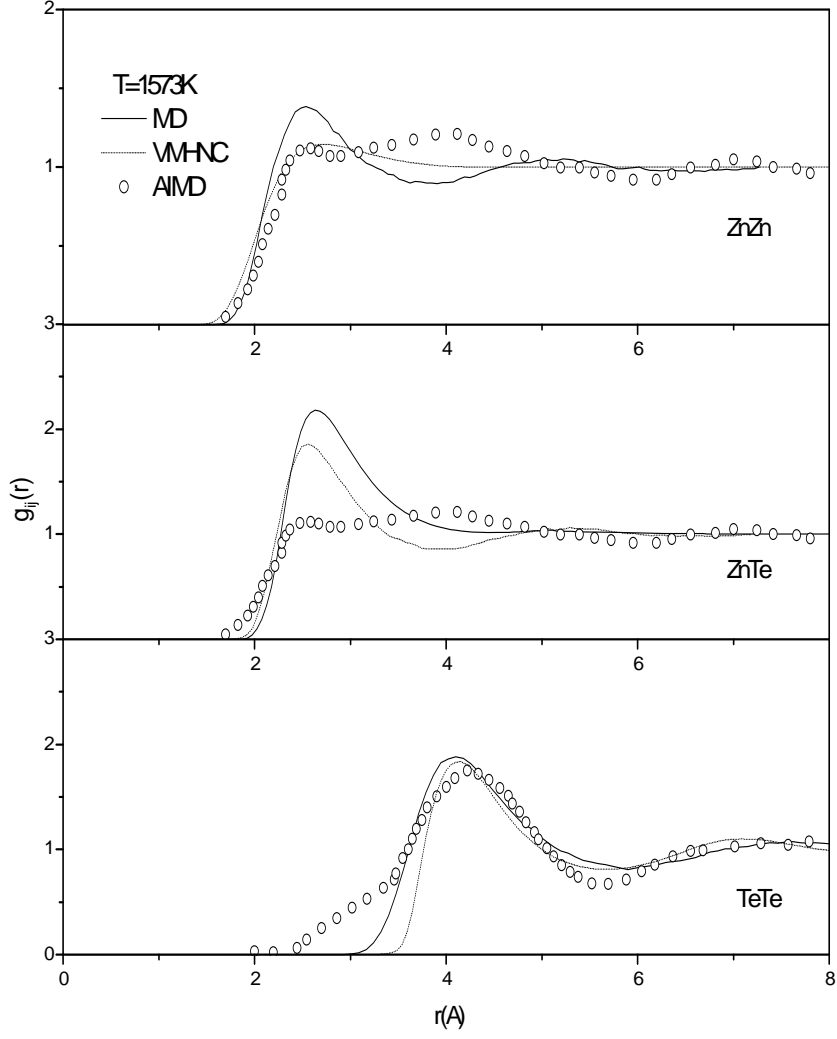
Şekil 5.61 sıvı ZnTe alaşımının MD simülasyonu, VMHNC yaklaşımı (Dalgıç ve Şengül 2006) ile hesaplanan $g_{ij}(r)$ fonksiyonlarını diğer simülasyon sonuçları ile karşılaştırmaktadır. MD ve VMHNC sonuçları birbiri ile tutarlı olmasına rağmen simülasyondan farklılık taşımaktadır. Her bir $g_{ij}(r)$ 'deki ana piklerin konumları birbirlerine oldukça yakındır. AIMD sonuçlarında, g_{Zn-Zn} ve g_{Te-Te} fonksiyonları alaşımdaki Zn ve Te atomlarının tamamen rastgele dağıldığı ve aralarında korelasyon olmadığı gösterecek şekilde belirsiz ana pike sahiptir. ZnZn etkileşimi için MD ve VMHNC sonuçlarında da benzer sonuç görülmektedir. Fakat elde edilen dağılım fonksiyonları deneyelden daha yüksek ana pike ve daha hızlı sönümlü salınımlara sahip olmaktadır. Bu durum atomlar arasında daha güçlü korelasyonun görüldüğünü ve uzun ve orta menzilde bu korelasyonun kaybolduğunu işaret etmektedir. Yine AIMD ile bulunan g_{Te-Te} 'de ana pikten önce gözlenen ve fiziksel anlam ifade etmeyen kırıklık hesaplamalarımızda gözlenmemiştir. Bu duruma daha önce sıvı GeSe alaşımında da karşılaşıldığı ifade edilmiştir. Hesaplamalarımızda ön-pik veya kırık pikler gözlenememesi kullanılan potansiyele ve parametrizasyona bağlı olduğu düşünülmektedir.

Şekil 5.62 MD ve VMHNC ile hesaplanan statik $S_{ij}(q)$ fonksiyonlarını göstermektedir. Halen sıvı ZnTe için kısmi yapı faktörü için deneysel veya simülasyon

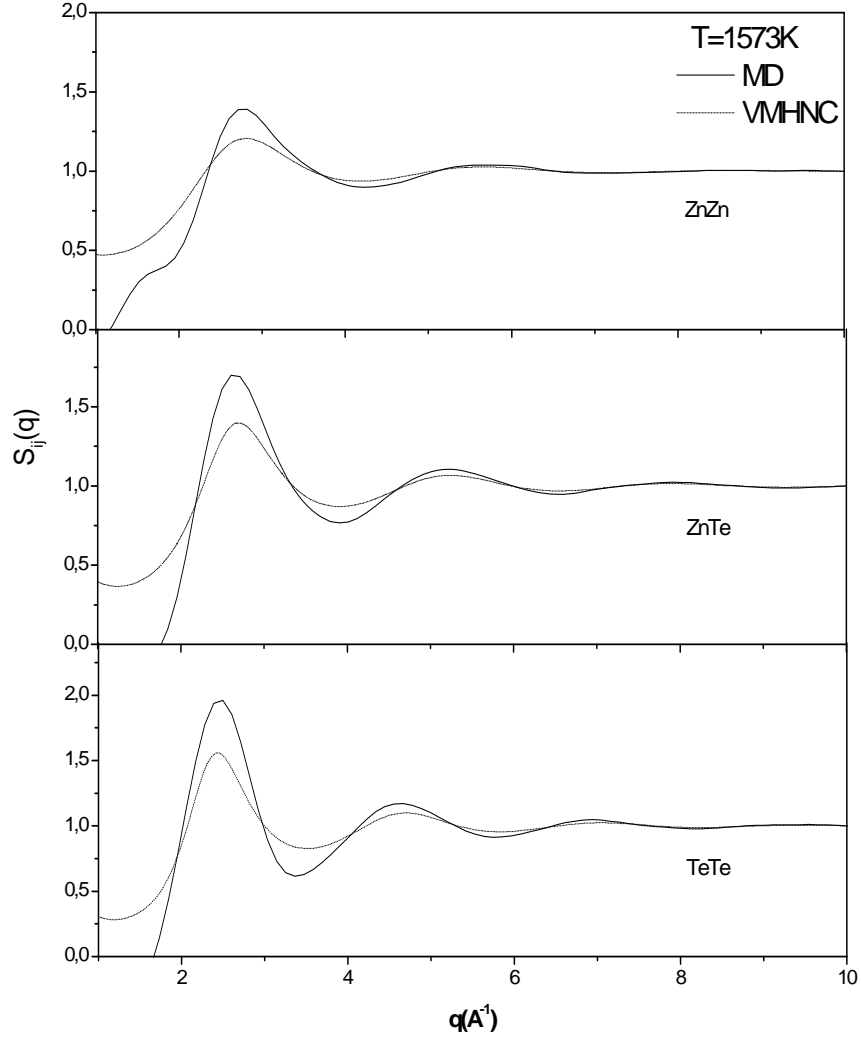
sonucu elde edilmiş basılı sonuç olmadığından karşılaştırma sadece eldeki iki tip sonuç ile yapılabilmektedir. Bu gösterimde de, MD ve VMHNC sonuçları gerek ana pik konumları gerek ana pikten sonra gelen salınımlar ve genlikleri açısından birbiri ile uyumlu gözükmemektedir.

Şekil 5.63a ve b'de, sırasıyla, sıvı ZnTe için hesaplanan $g(r)$ toplam çiftler dağılım fonksiyonu ve $S(q)$ toplam yapı faktörleri simülasyon ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Hesaplamalarda kullanılan nötron saçılma uzunlukları Zn için 6.58fm ve Te için 5.80fm dir (Sears 1984). ZnTe için hesaplanan toplam $g(r)$ 'nin ilk maksimumunun yeri aynı hesaplamaya katkıda bulunan alaşımdaki g_{Zn-Te} 'nin ilk maksimum konumu ile aynıdır ($r_1=2.69A$). Buradan ilk maksimumun g_{Zn-Te} ile belirlendiği ve ikinci maksimumun belirlenmesinde ise g_{Te-Te} 'nin etkin olduğu görülmektedir. ZnTe için sıvı fazında elde edilen $r_1=2.69A$ değerinin aynı sistemin kristal fazındaki en yakın komşu uzaklığı olan 2.64A değerine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Bu beklenen bir sonuçtur. Bu tezde ZnTe için hesaplanan MD ve VMHNC sonuçlarının kabul edilebilir olduğu hakkında fikir vermektedir. Sıvı GeSe alaşımında olduğu gibi, ilk pikten sonra $g(r)$ hızlı bir şekilde sönmekte, yani, atomların periyodik tekrarlanan imaj hücrelerdeki en yakın komşuları ile korelasyonu zayıflamaktadır. Bu sonuç da, simülasyonda kullanılan atom sayısının yeterli olduğunu doğrular. Şekil 5.63b 'de gösterilen deneysel ve AIMD sonucu olan $S(q)$ 'ların ilk pikleri $q = 1.96A^{-1}$ değerinde iken ikinci pikler AIMD için $q = 3.0A^{-1}$ ve deneysel için $q = 3.3A^{-1}$ değerlerindedir. VMHNC 'de ilk pik bulunmayıp ikinci pik $q = 2.80A^{-1}$ de MD simülasyonunda ise ilk pik $q = 0.80A^{-1}$ 'de ve ikinci pik ise $q = 2.93A^{-1}$ civarındadır. Mevcut farklılıklara rağmen salınımlar açısından bakıldığında genel uyum gözükmemektedir.

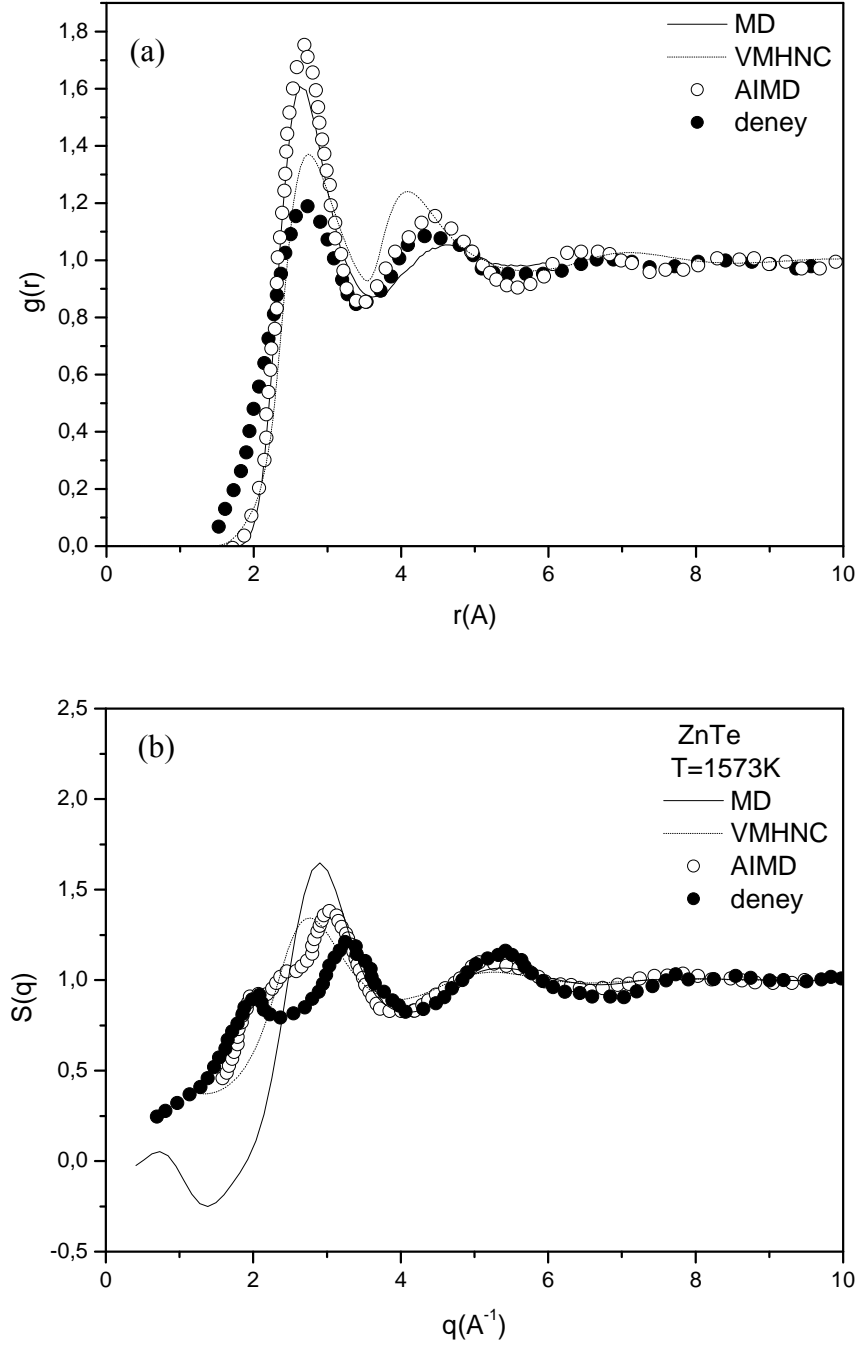
Şekil 5.64a ve b'de, sırasıyla, sıvı ZnTe nin yapısal fonksiyonlarının sıcaklık ile değişimini anlamak amacı ile farklı sıcaklıklarda yapılan MD hesaplamaları sonucu elde edilen toplam çiftler dağılım fonksiyonu ve toplam yapı faktörleri gösterilmektedir. Her sıcaklığa karşılık gelen termodinamik durumlar Tablo 5.15'te listelenmektedir. Sıcaklık artışı ile $g(r)$ hafifçe sağa doğru kaymakta (1000K 'de $r_1=2.82A$, 1573K'de $r_1=2.76A$) ve pik yüksekliği düşmektedir. $S(q)$ ve $g(r)$ 'nin genel görünümü değişmemektedir. Yoğunluk ve sıcaklık değişimi ile gözlenen sonuç, yapı fonksiyonlarının bu değişime aşırı duyarlı olmadığı yönündedir. Bu sonuç III-V grubu yarı iletkenleri üzerine yapılan çalışma sonuçları ile uyumludur: hacimdeki $\pm\%10$ 'luk değişim sıvının yapısını etkilememektedir.



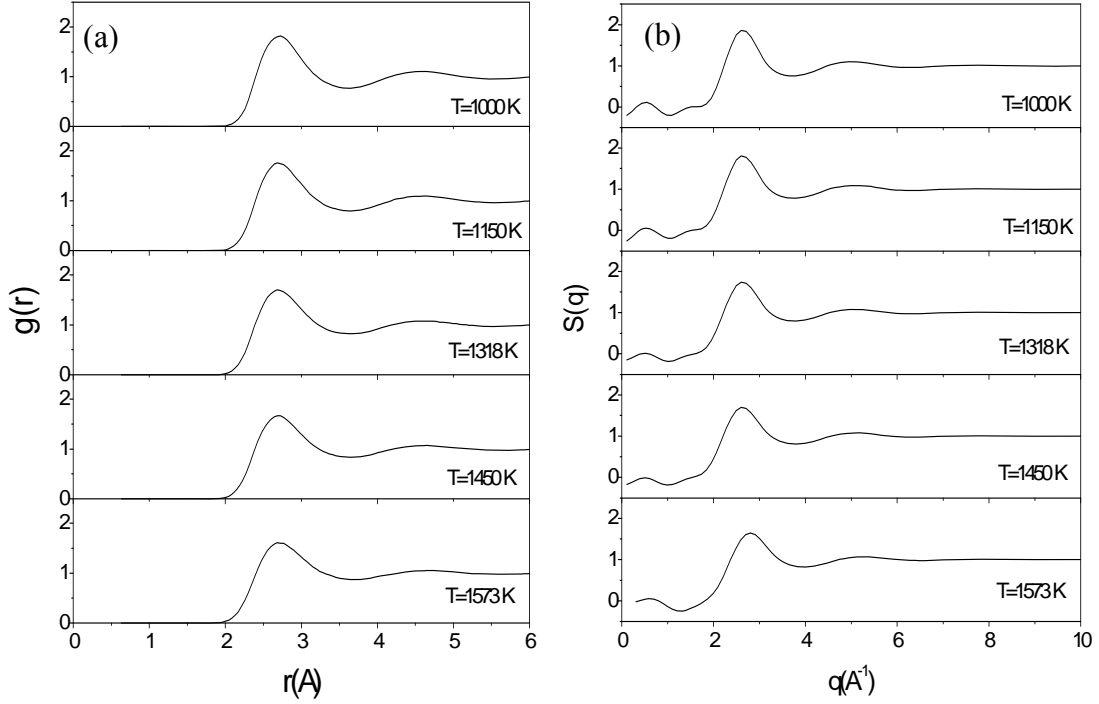
Şekil 5.61: Sıvı ZnTe alaşımının kısmi çiftler dağılım fonksiyonu. (AIMD sonuçları Jain vd. 2001'den alınmıştır.)



Şekil 5.62: Sıvı ZnTe alaşımının kısmi statik yapı faktörleri



Şekil 5.63: Sıvı ZnTe alaşımı için a) toplam çiftler dağılım fonksiyonu, b) toplam yapı faktörü. (AIMD sonuçları Jain vd. 2001'den, deneysel sonuçlar Gaspard vd. 1996 den alınmıştır.)



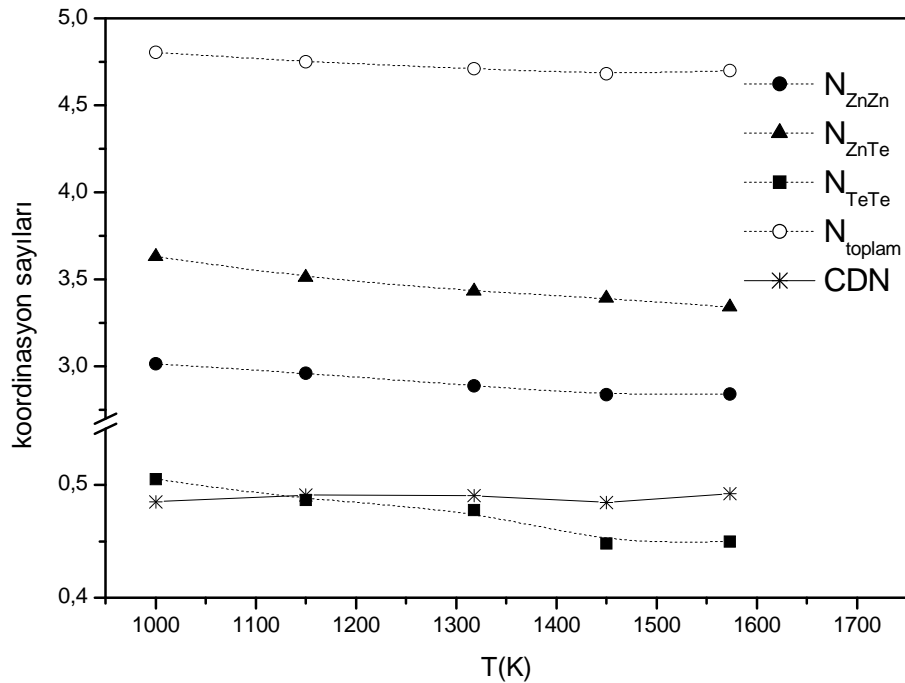
Şekil 5.64: Sıvı ZnTe alaşımının farklı sıcaklıklar için hesaplanan a) toplam çiftler dağılım fonksiyonları ve b) toplam yapı faktörleri

Tablo 5.17’de sıvı ZnTe için 1573K sıcaklıkta hesaplanan toplam ve kısmi koordinasyon sayıları ve CDN değerleri Jain vd. (2001)’de verilen sonuçlar ile birlikte sunulmaktadır. Şekil 5.65 sıvı ZnTe için farklı sıcaklıklarda hesaplanan koordinasyon ve CDN sayılarını göstermektedir. Şekilde, kısmi ve toplam koordinasyon sayıları 1500K civarına kadar azalmakta olduğu ve bu sıcaklıktan sonra sabit bir değere gitmeye başladığı, ayrıca, CDN’ nin sıcaklıkla değişimine bakıldığında, düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa gidildikçe CDN değerleri hafifçe arttığı ve sabit değere doğru gittiği görülmektedir. Eğimdeki bu değişiklik sıvı ZnTe’nin yarı iletkenlik özelliği de gösterdiği 1500K civarındadır. Zn-Te bağlarının Zn-Zn ve Te-Te bağlarına oranının artmaya başladığını gösteren eğimdeki artış sıvı ZnTe de yapısal değişikliklerin bahsedilen sıcaklık değerine yakın bölgede oluştuğunu anlatmaktadır. CDN’ de gözlenen eğim değişikliği bağların kopmaya başladığını söylemektedir.

Tablo 5.17: Sıvı ZnTe alaşımının 1573K sıcaklıkta hesaplanan toplam ve kısmi koordinasyon sayıları

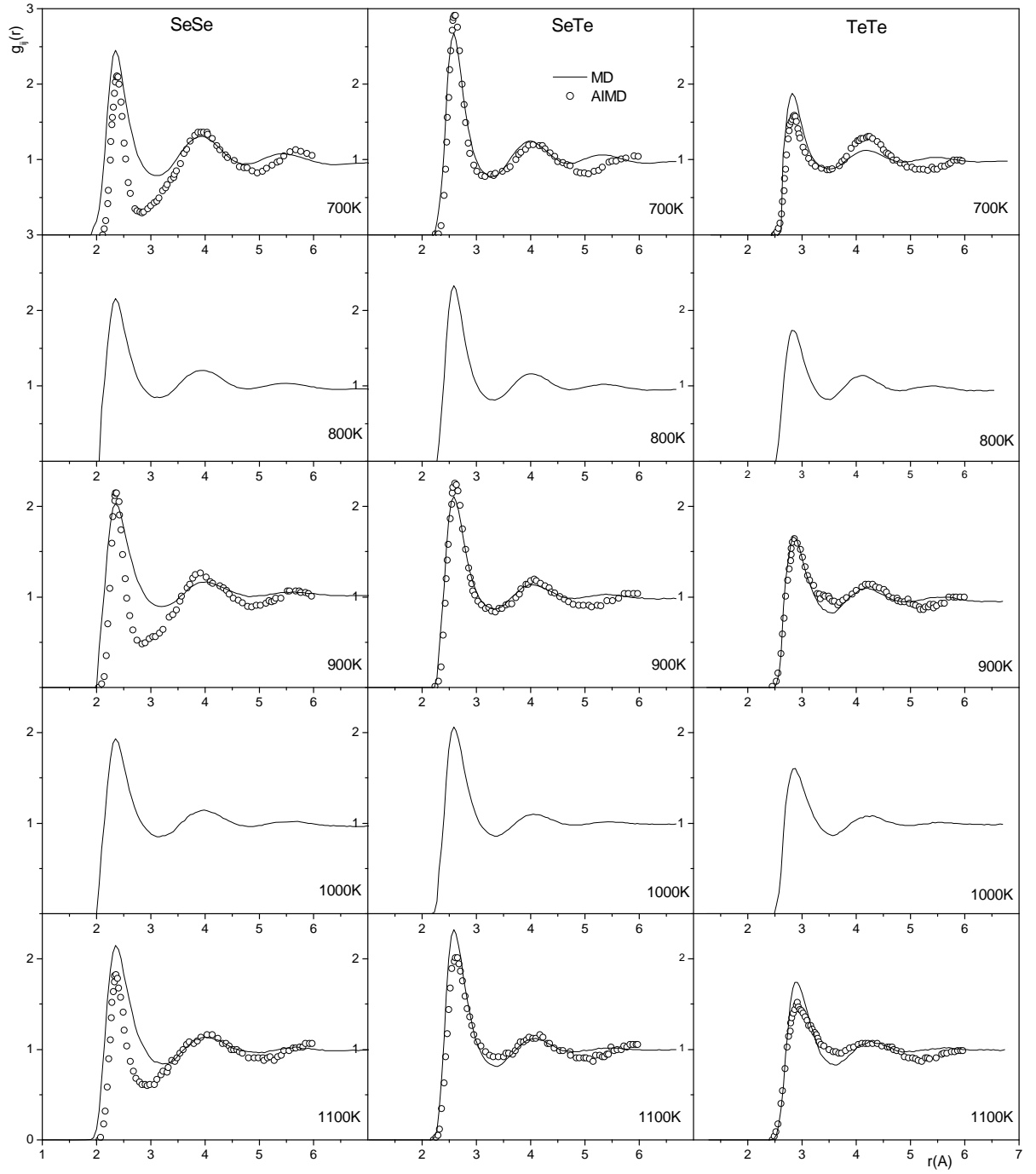
	ZnZn		ZnTe		TeTe		N_{top}	CDN
	$r_1(\text{Å})$	N_{ZnZn}	$r_1(\text{Å})$	N_{ZnTe}	$r_1(\text{Å})$	N_{TeTe}		
MD	2.53	2.84	2.69	3.34	4.10	0.45	4.70	0.49
VMHNC	2.58	2.35	2.60	3.62	4.14	0.40	4.05	0.38
AIMD ^a	2.53	2.00	2.58	3.40	4.20	0.60	4.60	0.40

^aJain vd. 2001.



Şekil 5.65: Sıvı ZnTe için farklı sıcaklıklarda hesaplanan koordinasyon ve CDN sayıları.

Şekil 5.66 sıvı SeTe alaşımının MD simülasyonu ile farklı sıcaklıklarda hesaplanan $g_{ij}(r)$ fonksiyonlarını varolan *ab initio* MD (AIMD) (Katcho vd. 2007) sonuçları ile karşılaştırmaktadır. Şekilden, sonuçlar arasında genel uyum olduğu görülebilmektedir. Karşılaştırmada en iyi uyumun görüldüğü 900K sıcaklıkta, MD ile hesaplanan g_{SeSe} , her nasılsa, deneyselden küçük bir miktar daha alçak pike sahip iken diğer etkileşmelerde MD sonuçları AIMD sonuçlarından yüksek ana pike sahiptir. Yüksek pik SeSe ve TeTe korelasyonlarındaki mevcut kusurlardan doğmaktadır.

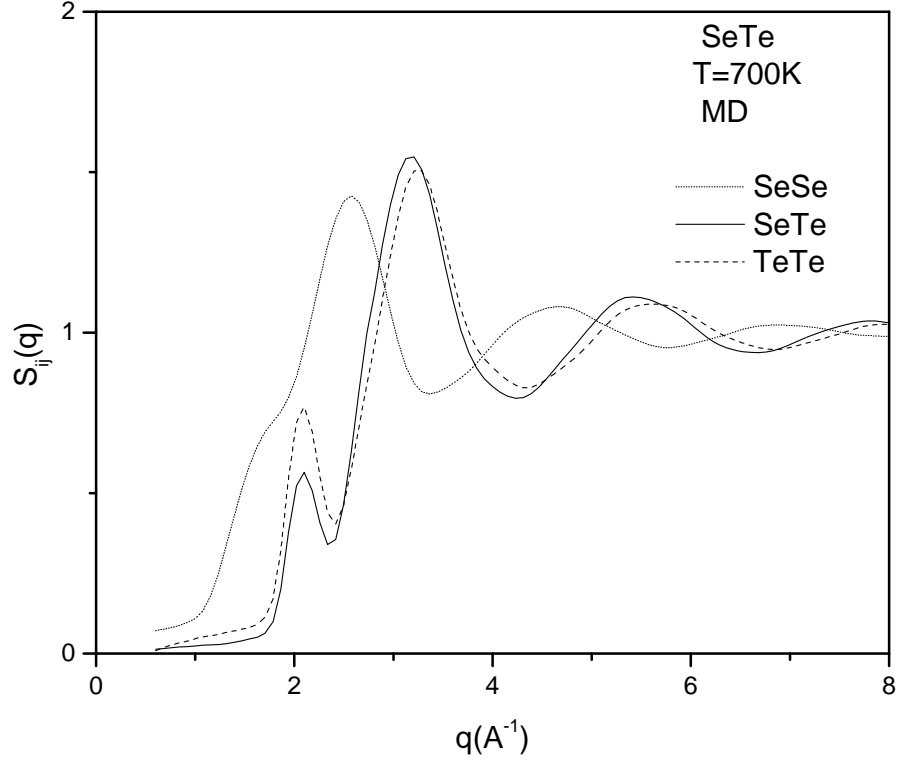


Şekil 5.66: Sıvı SeTe alaşımının farklı sıcaklıklar için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonları. (AIMD sonuçları Katcho vd. 2007'den alınmıştır.)

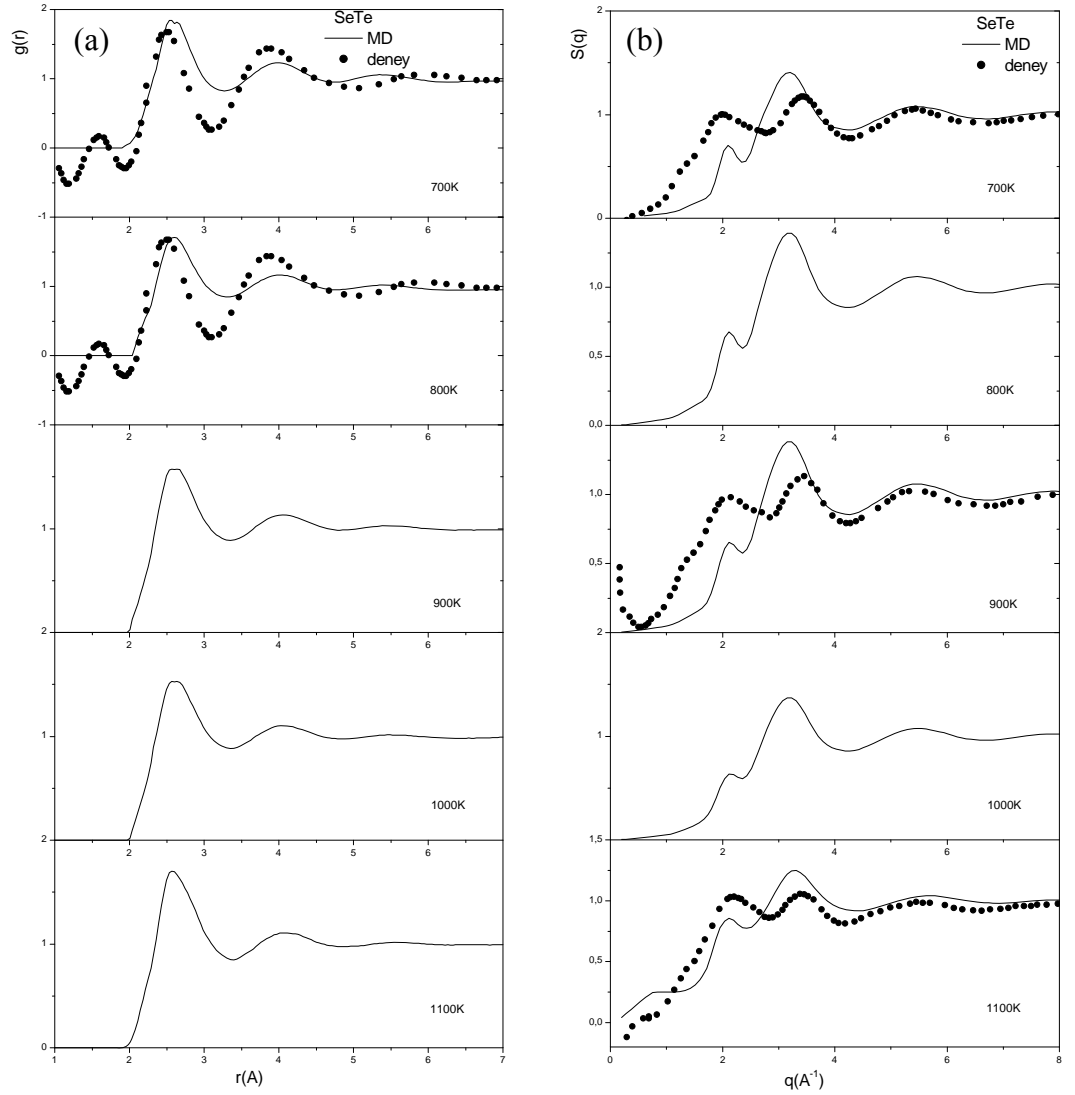
Bu durum AMEAM 'ın sıvı Te ve Se'deki bağlanmayı göz önünde bulunduracak şekilde yapılandırılması ile düzeltilebilir. $g_{ij}(r)$ nin ikinci pikleri AIMD ile hemen hemen aynı yükseklikte ve aynı fazda salınıma sahiptir, fakat sönüm daha çabuk olmaktadır. Bu durum atomlar arasında daha güçlü korelasyonun görüldüğünü ve uzun ve orta menzilde bu korelasyonun kaybolduğunu işaret etmektedir. 700K-1000K aralığındaki sıcaklık artışı ile piklerin yükseklikleri azalmakta iken $g_{SeSe}(r)$ ve $g_{SeTe}(r)$ 'nin pik konumları değişmezken $g_{TeTe}(r)$ 'de pik konumu 2.82Å den 2.95Å 'e doğru kaymaktadır. 1100K de ise yoğunluğa bağlı olarak kısmi dağılım fonksiyonlarının pikleri tekrar yükselmektedir. Buna sebep olarak 1100K'de alaşımın yoğunluğunda ani artış gösterilmektedir. Bu gözlem çiftler dağılım fonksiyonunun yoğunluğa aşırı derecede duyarlı olduğu yönünde bilinen sonucu doğrular niteliktedir.

Şekil 5.67 MD simülasyonu ile hesaplanan statik $S_{ij}(q)$ fonksiyonlarını göstermektedir. Küçük q bölgesinde $S_{TeTe}(q)$ ile hemen hemen aynı pozisyonda $S_{SeSe}(q)$ 'nin ön pike sahip olduğu görülmektedir. $S_{SeTe}(q)$ ve $S_{SeSe}(q)$ fonksiyonları aynı fazda salınıma sahip iken $S_{TeTe}(q)$ salınımları, en yakın komşu uzaklığının alaşımdaki diğer kısmi fonksiyonlara göre daha büyük olması sebebiyle, sola kaymıştır.

Şekil 5.68a ve b'de, sırasıyla, sıvı SeTe için hesaplanan toplam çiftler dağılım fonksiyonu ve toplam yapı faktörleri deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Hesaplamalarda kullanılan nötron saçılma uzunlukları Se için 7.970fm ve Te için 5.80fm dir (Sears 1984). SeTe için hesaplanan toplam $g(r)$, Te atomlarının en yakın komşu uzaklığına bağlı olarak deneyselden sağa sapma göstermektedir. Aynı sebep hesaplama sonucu bulunan $g(r)$ nin yaygın ana pike sahip olmasına yol açmıştır. Sıcaklık artışı ile $g(r)$ 'nin pik yüksekliği düşerken piklerin konumları neredeyse hiç değişmemektedir. (1100K hariç). Deneysel $g(r)$ için ana pikten önce gözlenen piklerin fiziksel anlam taşımadığı (Bellisent ve Tourand 1980) düşünüldüğünde genel uyum kabul edilebilir niteliktedir. Bu uyum Şekil 68b 'de verilen toplam $S(q)$ içinde geçerlidir. İlk pik deneyselle oranla daha düşük genlikte olmasına rağmen hemen hemen aynı konumdadır.



Şekil 5.67: Sıvı SeTe alaşımının kısmi yapı faktörleri.



Şekil 5.68: Sıvı SeTe alaşımının farklı sıcaklıklar için hesaplanan a) toplam çiftler dağılım fonksiyonları, b) toplam yapı faktörleri. (Toplam $g(r)$ için deneysel sonuç 748K içindir, Bellisent ve Tourand 1980'den alınmıştır. $S(q)$ için deneysel sonuçlar Katcho vd. 2007 den alınmıştır.)

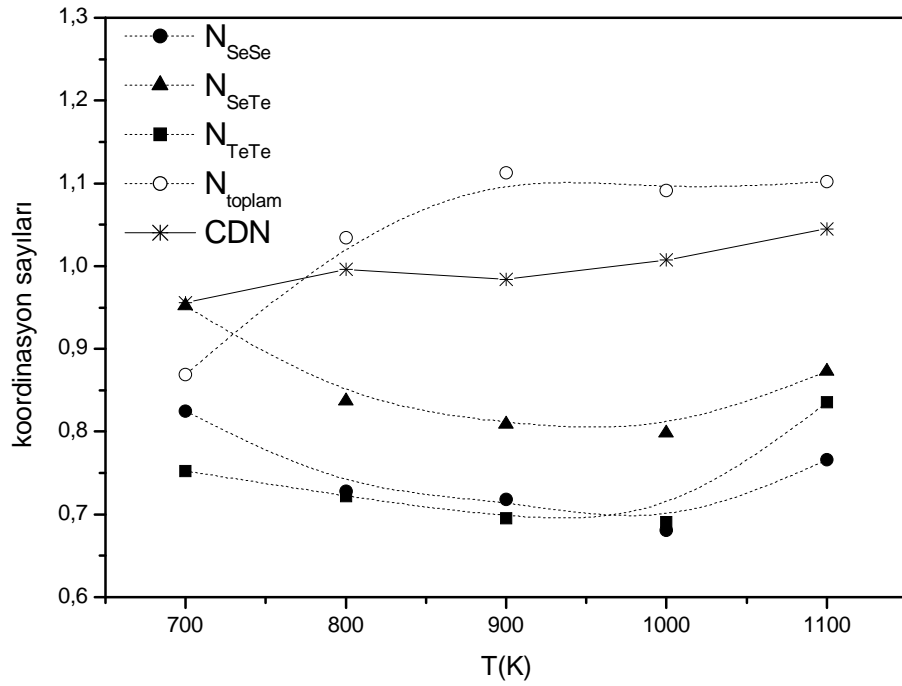
Tablo 5.18’de sıvı SeTe alaşımı için kısmi ve toplam çiftler dağılım fonksiyonlarının ilk piklerine kadar integrali ile hesaplanan koordinasyon sayıları AIMD değerleri ile birlikte verilmektedir. AIMD sonuçlarının hesabında $g_{\text{TeTe}}(r)$ ’e ait ilk minimumuna kadar ortak integral sınırı alındığı dikkate alındığında sonuçlar arasındaki farklılık olağan karşılanabilir. Daha net sonuç elde etmek amacıyla tüm sıcaklıklar için elde edilen kısmi ve toplam koordinasyon sayıları Şekil 5.69’ da gösterilmiştir. Sıcaklık artışı ile kısmi koordinasyon sayıları hafifçe azalmaktadır. 900K’den yüksek sıcaklık bölgesinde ise azalma eğilimi kaybolmaktadır. Gözlem, Se (Te) atomları etrafındaki en yakın komşu Se (Te) atomları sayı yoğunluğunun sıcaklık ile gitgide azaldığı sonucunu göstermektedir. Benzer durum toplam koordinasyon sayısı içinde geçerlidir: 700K-900K sıcaklık bölgesinde toplam koordinasyon sayısı artmakta ve sonra sabit kalma eğilimi göstermektedir. Se ve Te atomları arasındaki atomik kütle farkını göz önünde bulundurursak; N_{toplam} ‘daki değişimlerin temelde N_{TeTe} sayısından kaynaklandığını ve N_{TeTe} sıcaklığa bağlılığının sıvı SeTe’nin yapısal değişimini belirlemede etkili olacağı söylenebilir. Aynı şekilde gösterilen CDN değerleri genel olarak 1 civarındadır. Bu değer 900K sıcaklığından sonra metalik rejime geçen SeTe alaşımında, Se-Te bağlarının Se-Se ve Te-Te bağları kadar etkin olduğunu göstermektedir.

Sıvı GeSe, ZnTe ve SeTe alaşımları için hesaplanan statik yapısal özelliklerden anlaşılacağı üzere MD ve VMHNC sonuçlarının ürettiği karakteristik özellikler sıvı sistemler için gözlenen genel davranışa uygun biçimdedir. Bu sonuç, statik yapısal hesaplamalarda hazır olarak kullanılan etkin potansiyel oluşturma ve hesaplama yönteminin sıvı yarıiletken sistemlerin statik yapısal özelliklerini açıklamada başarılı olabileceğini ve bazı geliştirmeler ile incelenen sistemler hakkında daha kesin bilgi edinilebileceğini göstermektedir.

Tablo 5.18: Sıvı SeTe alaşımının 900K sıcaklıkta hesaplanan toplam ve kısmi koordinasyon sayıları

	SeSe		SeTe		TeTe		N_{top}
	$r_1(\text{Å})$	N_{SeSe}	$r_1(\text{Å})$	N_{SeTe}	$r_1(\text{Å})$	N_{TeTe}	
MD	2.35	0.72	2.58	0.81	2.82	0.70	1.11
AIMD ^a	2.39	0.8	2.60	1.5	2.84	1.4	

^aKatcho vd 2007



Şekil 5.69: Sıvı SeTe için farklı sıcaklıklarda hesaplanan koordinasyon ve CDN sayıları.

5.2.2.c. Dinamik Özellikler

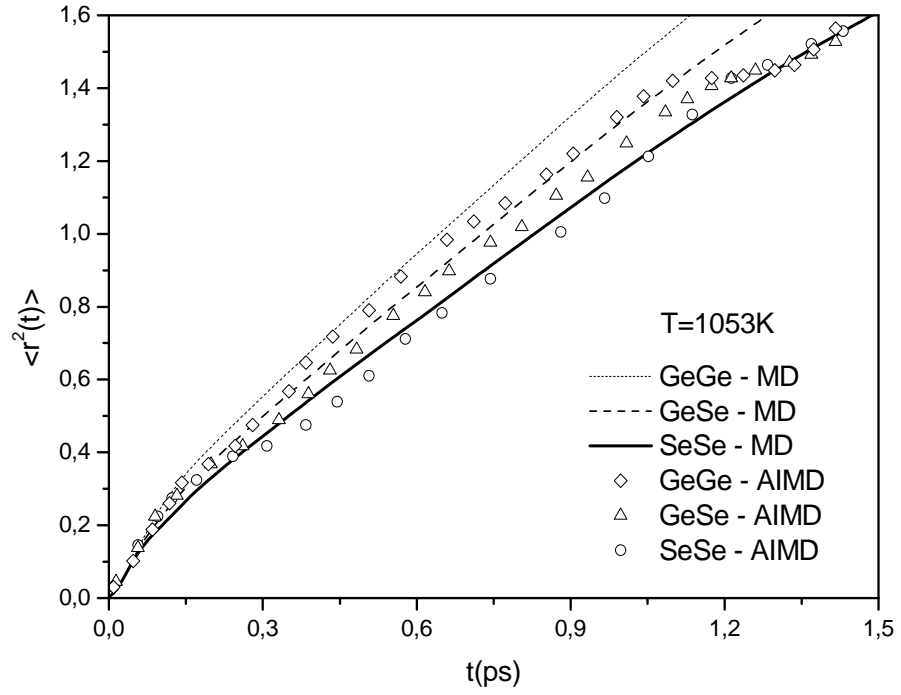
Bu bölümde, sıvı GeSe, ZnTe ve SeTe alaşımları için AMEAM etkin çiftler potansiyeli ile yürütülen MD simülasyonları sonucu atomların konumları ile hesaplanan normalize edilmiş hız oto korelasyon fonksiyonu, $Z(t)$, kare ortalama yer değiştirme $\langle r^2(t) \rangle$, orta menzilli saçılma fonksiyonu, dinamik yapı faktörü, difüzyon ve vizkozite katsayıları gibi dinamik yapısal özellikler sunulmaktadır.

İlk olarak, sıvı GeSe, ZnTe ve SeTe alaşımlarının zamana bağlı özelliklerini tartışabilmek için hesaplanan $\langle r^2(t) \rangle$ fonksiyonları, sırasıyla, Şekil 5.70-74' de ve $Z(t)$ eğrileri Şekil 5.75-78' da verilmektedir.

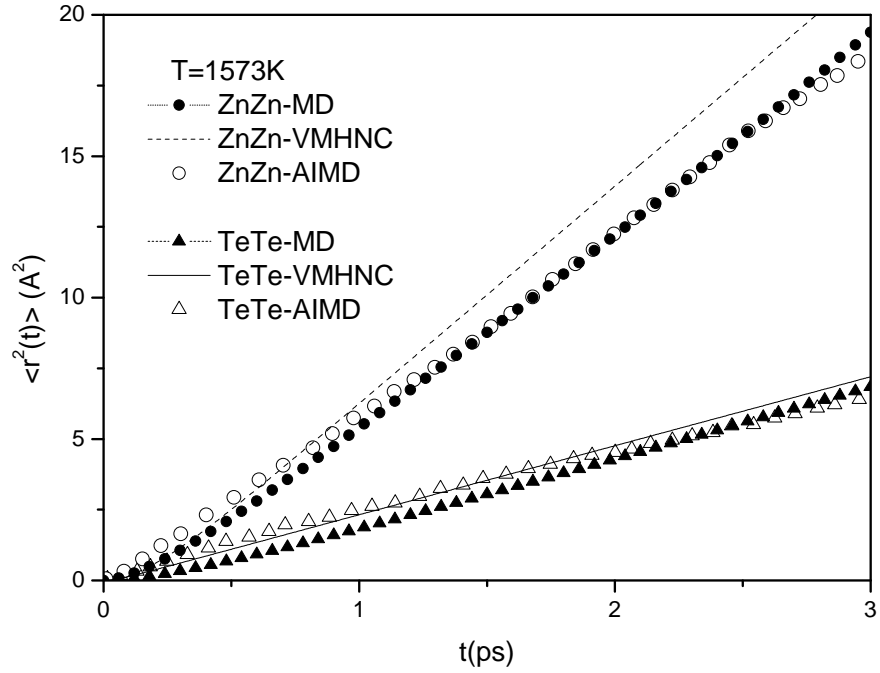
Sıvı GeSe alaşımı için hesaplanan $\langle r^2(t) \rangle$ fonksiyonları Şekil 5.70'da karşılaştırma olarak verilen Raty vd. 2001'nin *ab initio* MD sonuçlarıyla çok iyi bir uyum sergilemektedir. GeSe alaşımını oluşturan Ge atomları Se 'dan hafif olmakla beraber atomik kütleleri birbirlerine oldukça yakındır. Kütleleri daha hafif olan Ge atomlarının diğer bir atomla çarpışma süresinin daha uzun olduğu gözlenmektedir. Şekil 5.70 sıvı GeSe alaşımındaki Ge, Se ve GeSe bileşenlerinin $\langle r^2(t) \rangle$ fonksiyonlarının tipik sıvı durum davranışına uygun olarak; atomik çarpışmaların başladığı andan 0.1ps değerine kadar zamanın parabolik fonksiyonu şeklinde serbest parçacık hareketi göstermekte ve uzun zaman bölgesinde lineer olarak değiştiğini göstermektedir. Küçük t değerlerinde $\langle r^2(t) \rangle$ 'de görülen parabolik hareket Şekil 5.71'de verilen sıvı ZnTe alaşımı için de gözlenmektedir. Özellikle MD sonuçları aynı şekilde karşılaştırma için verilen Jain vd. 2001'nin *ab initio* MD sonuçları ile uyumludur. Şekil 5.72'de sıvı SeTe alaşımı için 700K'de MD ile hesaplanan $\langle r^2(t) \rangle$ fonksiyonu AIMD (Katcho vd.2007) sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Şekilde genel ortak özellik olarak difüzyonun küçük zaman bölgesinden sonra lineer rejime ulaştığı görülmektedir. Sıvı ZnTe ve SeTe alaşımlarında $\langle r^2(t) \rangle$ nin sıcaklık ile değişimi sırasıyla Şekil 5.73 ve Şekil 5.74'de gösterilmiştir. Her iki gösterimde de sıcaklık artışı difüzyonun lineer rejime daha küçük t değerlerinde ulaşmasını ve dolayısıyla difüzyon katsayısının da artmasını sağlamaktadır. Te atomlarını daha büyük atomik kütleyle sahip olduğu, TeTe ve SeTe bağlarının SeSe bağlarından daha kuvvetli olduğu ve Te atomlarının varlığının SeTe alaşımının zincir yapısını dağıttığı göz önüne alındığında, Se atomlarının Te'den daha

hızlı difüze olması doğal sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır (Tablo 5.19'a bakınız). Benzer sonuç ZnTe alaşımında da gözlenmiştir.

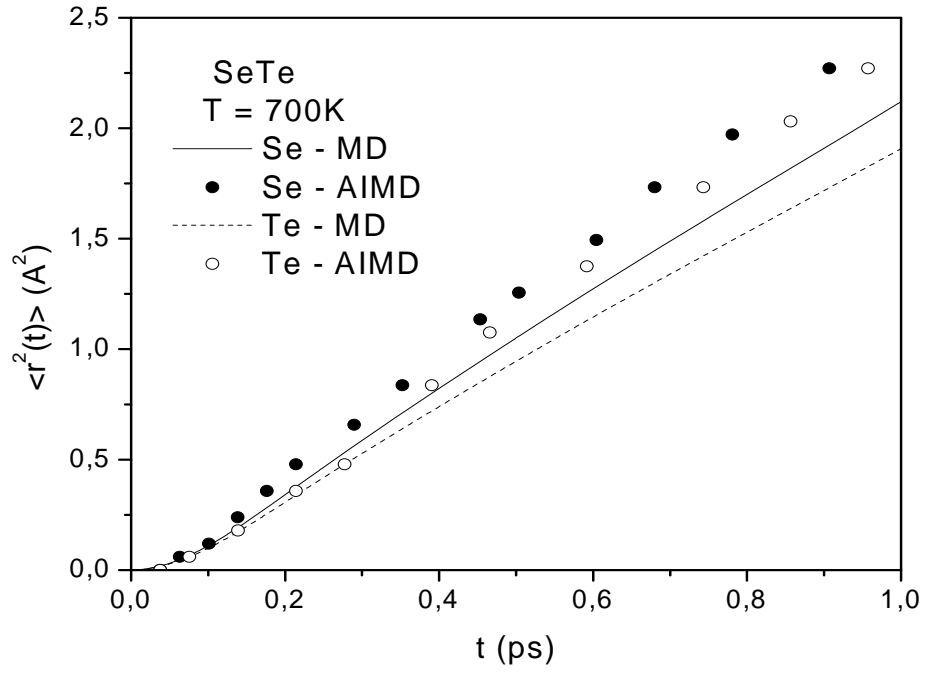
$Z(t)$ eğrileri, yoğun akışkandaki iyonların $t = 0$ anında hareket ettikleri yöne zıt yönde yol aldıkları anlamını veren negatif bölgedeki davranışlarını göstermektedir. Parçacık hızları arasındaki korelasyon, hız-oto-korelasyon fonksiyonu büyük zaman limitinde sifıra yaklaştığında kaybolmaktadır. Sıvı sistemlerde salınımlar hızlı sönümlü davranışa sahiptirler. Şekil 5.75'da gösterilen GeSe alaşımındaki $Z(t)$ eğrilerinin ilk minimum derinliği -0.20 civarındadır. Küçük t değerlerinde gözlenen ilk minimum MD simülasyonunda atomların daha kısa sürede ilk çarpışmayı gerçekleştirmekte olduğunu göstermektedir. GeGe durumunda gözlenen salınım hareketi negatif bölgede yer almaktadır. Fakat, $Z(t)$ fonksiyonlarına bakarak alaşımdaki Se atomlarının Ge 'a oranla daha fazla oranda kafes etkisine maruz kaldıkları ve difüzyon sürecinin Se atomlarında daha yavaş ilerlediği söylenebilir. Şekil 5.76'de sıvı ZnTe alaşımı için MD simülasyonu ve VMHNC ile hesaplanan $Z(t)$ eğrileri gösterilmektedir. VMHNC ile bulunan sonuçlarda ZnTe alaşımındaki Zn ve Te atomlarının kafes etkisine oldukça az maruz kaldığı $Z(t)$ ' lerinin negatif bölgede taradığı küçük bölge ile anlaşılmaktadır. MD sonuçlarında ise aynı sistemler için fonksiyon hızlı sönüme sahip gözükmele birlikte her iki sonuç birbiri ile tutarlı gözükmektedir. Şekil 5.77 ve Şekil 5.78 sırasıyla sıvı ZnTe ve SeTe alaşımları için farklı sıcaklıklarda hesaplanan $Z(t)$ eğrilerini göstermektedir. Her iki şekilde $Z(t)$ salınımlı davranışa sahiptir ve bu davranış sıcaklığın artışıyla hızlı sönüm şekli almaktadır. Salınım davranışı atomik bağların gerilmesi ve titreşimi anlamına gelmektedir. SeTe için verilen Şekil 5.78'dan 900K ve daha yüksek sıcaklıklarda ters saçılma etkilerinin tamamen ortadan kalktığı ve artık $Z(t)$ nin negatif değerler almadığı açıkça görülmektedir. Genel sonuç itibarıyla, $Z(t)$ eğrileri tamamen sıvı durum davranışına uygundur.



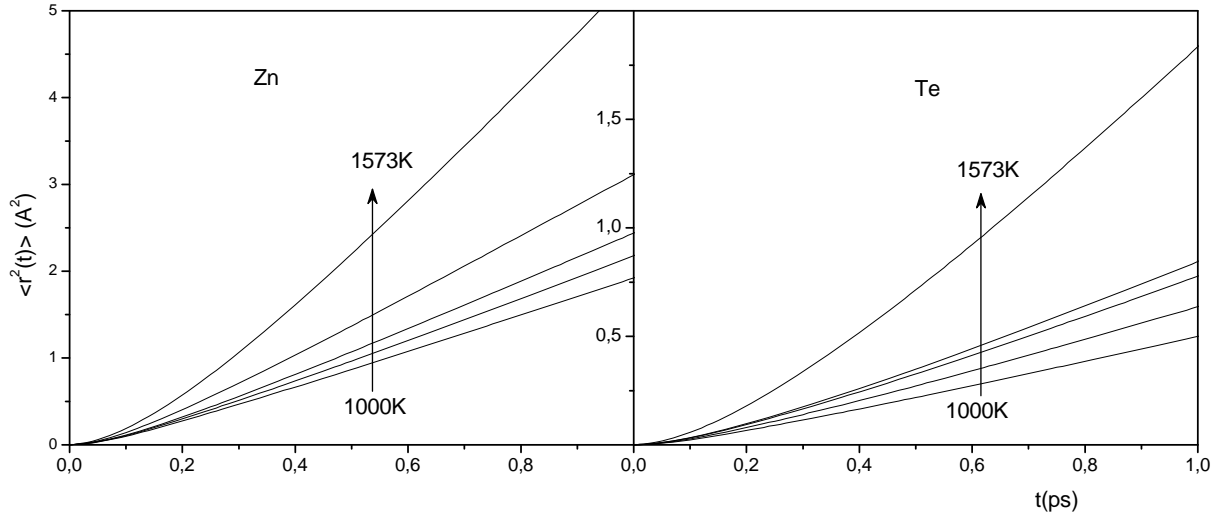
Şekil 5.70: Sıvı GeSe alaşımındaki bileşenler için kare ortalama yerdeğiştirmeler. (AIMD sonuçları Raty vd. 2001'den alınmıştır.)



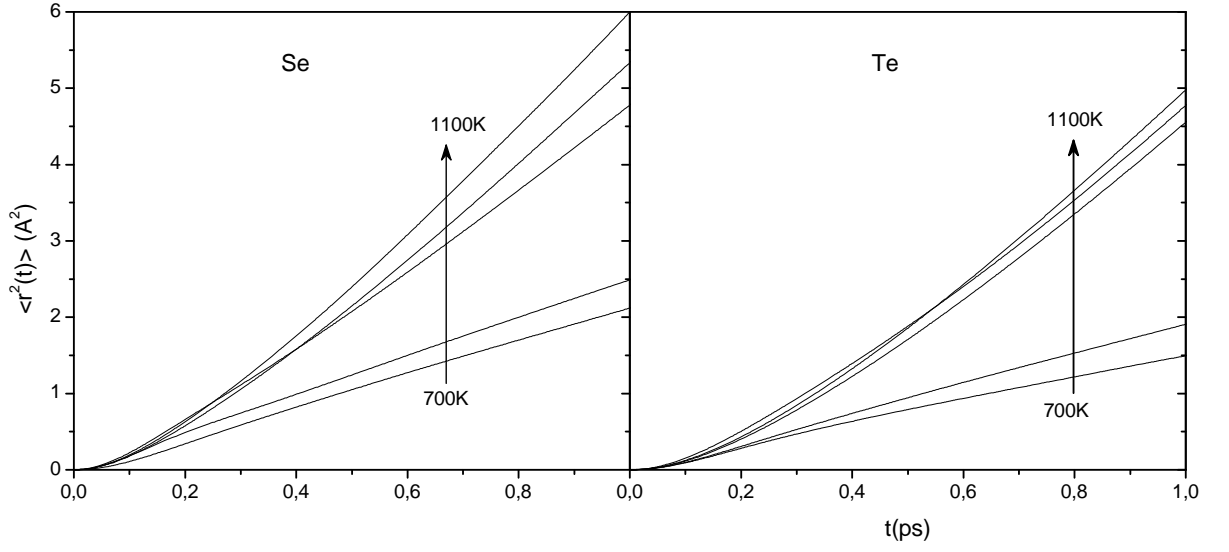
Şekil 5.71: Sıvı ZnTe alaşımındaki bileşenler için kare ortalama yerdeğiştirmeler. (AIMD sonuçları Jain vd. 2001'den alınmıştır.)



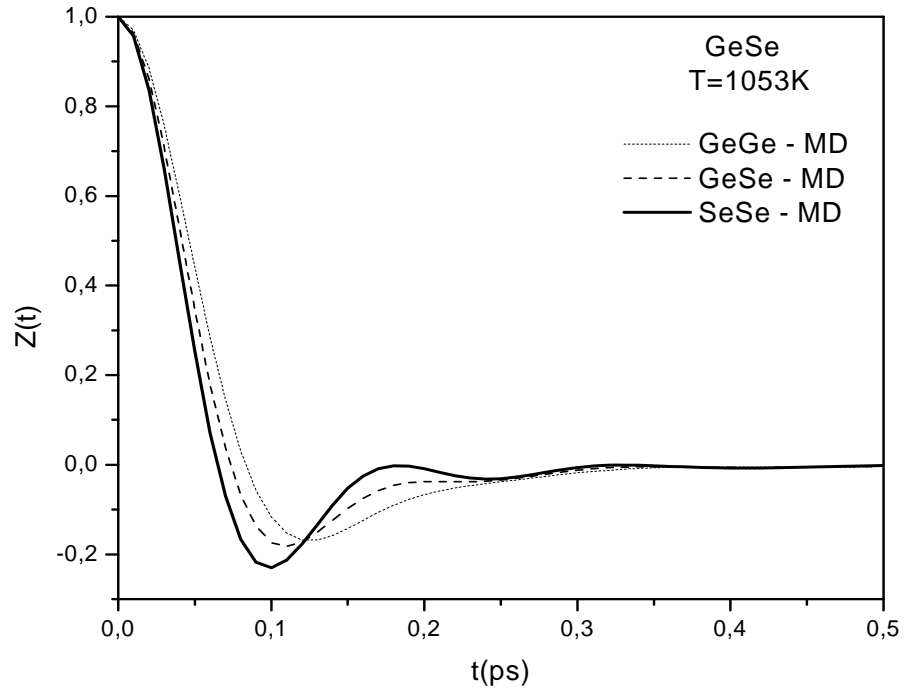
Şekil 5.72: Sıvı SeTe alaşımındaki bileşenler için kare ortalama yerdeğiştirmeler. (AIMD sonuçları Katcho vd 2007'den alınmıştır.)



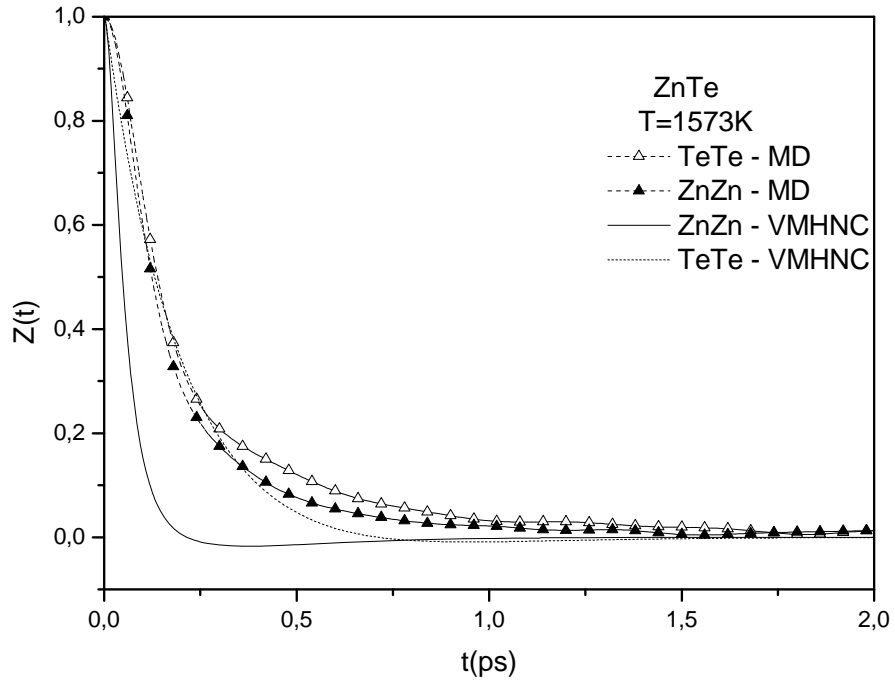
Şekil 5.73: Sıvı ZnTe alaşımındaki bileşenler için farklı sıcaklıklarda hesaplanan kare ortalama yerdeğiştirmeler.



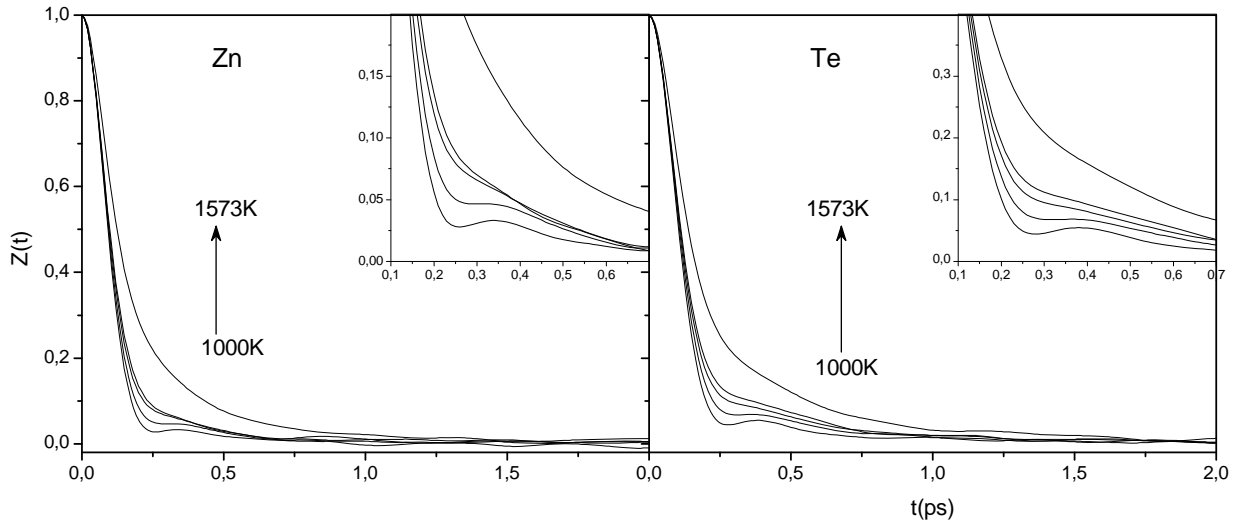
Şekil 5.74 : Sıvı SeTe alaşımındaki bileşenler için farklı sıcaklıklarda hesaplanan kare ortalama yerdeğişmeler.



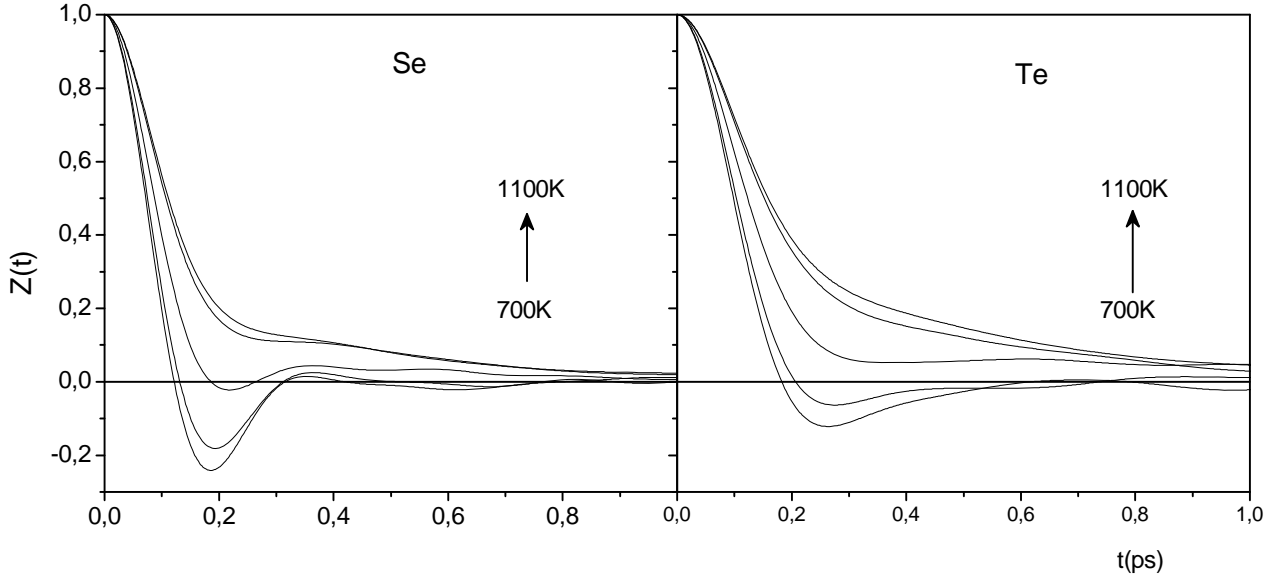
Şekil 5.75: Sıvı GeSe alaşımındaki bileşenler için normalize hız oto-korelasyon fonksiyonları



Şekil 5.76: Sıvı ZnTe alaşımındaki bileşenler için normalize hız oto-korelasyon fonksiyonları



Şekil 5.77: Sıvı ZnTe alaşımındaki bileşenler için farklı sıcaklıklarda hesaplanan hız otokorelasyon fonksiyonu.



Şekil 5.78: Sıvı SeTe alaşımındaki bileşenler için farklı sıcaklıklarda hesaplanan hız otokorelasyon fonksiyonları.

$\langle r^2(t) \rangle$ ve $Z(t)$ fonksiyonları difüzyon katsayısı ile doğrudan ilgilidir. $Z(t)$ fonksiyonunun Green-Kubo türü denklemde kullanılarak tüm simülasyon süresi üzerinden integralinin alınması (GK) ve $\langle r^2(t) \rangle$ fonksiyonunun Einstein bağıntısında yerine koyulup zamana göre türevi ile uzun zaman limitindeki değerinin hesaplanması (E) yöntemleri ile difüzyon katsayısı bulunabilir. Tablo 5.19’da çalışmada konu edilen sıvı GeSe, ZnTe ve SeTe alaşımlarının hesaplanan difüzyon katsayıları varolan farklı çalışmaların sonuçları ile birlikte listelenmektedir. Bulunan sonuçlar sıvı sistemleri için bilinen $10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ($0.1 \text{Å}^2 \text{ps}$) mertebesinde olmaktadır. VMHNC ile karşılaştırıldığında, AMEAM etkin potansiyelinin kullanıldığı MD simülasyonları, deneysel ve diğer simülasyon sonuçlarına daha yakın difüzyon katsayısı üretmiştir. Sıvı ZnTe ve SeTe alaşımlarında difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimlerinin görülebilmesi amacıyla, sırasıyla, Şekil 5.79a ve Şekil 5.79b’de hesaplanan difüzyon katsayıları grafik edilmiştir. Sıvı Zn (Se) ‘ye Te eklenmesi, verilen sıcaklıkta, yapıdaki bağların kısılmasını sağlamaktadır. Ayrıca sıcaklık da aynı etkiyi yapmaktadır. Sıvı ZnTe için 1573K ‘de ve sıvı SeTe için 900K’de hesaplanan difüzyon katsayılarında sıçrama

görülmektedir. Bu sıcaklıklar sistemlerin yarıiletken – metal geçişinin gözlemlendiği sıcaklık bölgesinde bulunmaktadır.

Tablo 5.19: Sıvı GeSe, ZnTe ve SeTe alaşımlarının difüzyon katsayıları. Sonuçlar ($\text{\AA}^2/\text{ps}$) birimindedir.

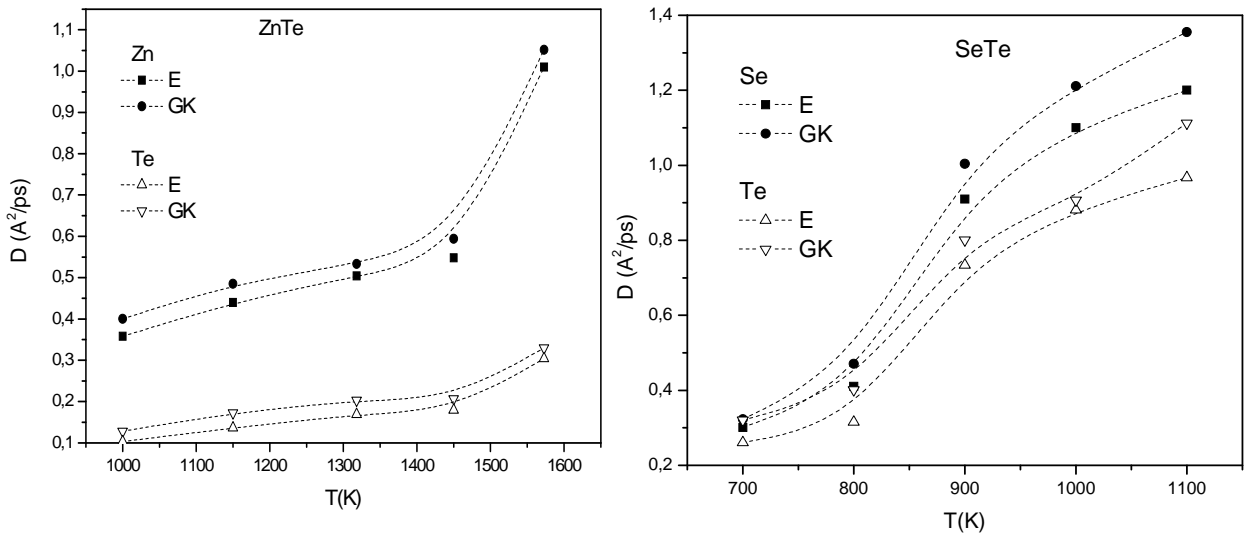
			GK		E		diğer
			MD	VMHNC	MD	VMHNC	
GeSe	1053	Ge	0.274	0.139	0.205	0.221	0.939 ^a , 0.28 ^b
		Se	0.236	0.112	0.192	0.181	0.856 ^a , 0.20 ^b
ZnTe	1573	Zn	1.050	1.152	1.010	1.201	1.00 ^c
		Te	0.330	0.341	0.304	0.395	0.32 ^c
SeTe	700	Se	0.323		0.301		0.316 ^d , 0.30 ^d
		Te	0.321		0.261		0.305 ^d , 0.21 ^d

^avan Roon vd. 2000 den alınan *ab initio* MD değeridir.

^bRaty vd 2001 den alınan *ab initio* MD değeridir.

^cJain vd. 2001 den alınan *ab initio* MD değeridir.

^dKatcho vd 2007 den alınan *ab initio* MD değeridir.



Şekil 5.79: a) Sıvı ZnTe b) sıvı SeTe alaşımlarındaki bileşenler için farklı sıcaklıklarda hesaplanan difüzyon katsayıları

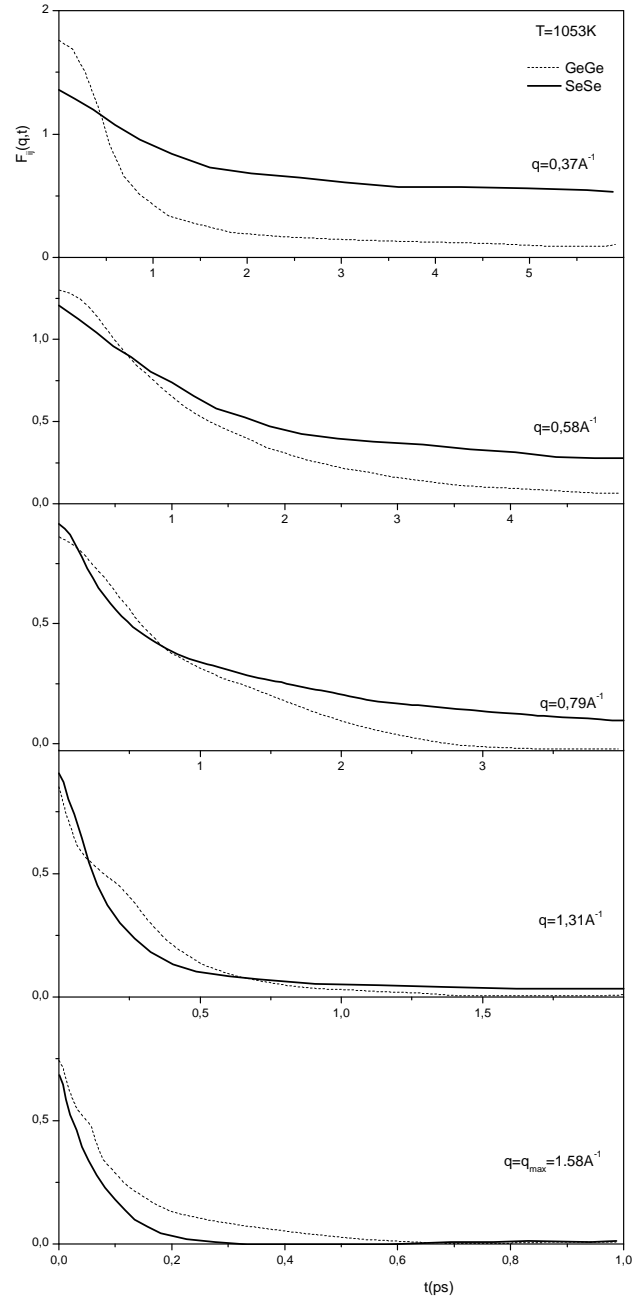
Sıvı GeSe alaşım için AMEAM model potansiyeli ve MD simülasyonu ile farklı q değerleri için elde edilen kısmi orta menzil saçılma fonksiyonları, $F_{ij}(q,t)$ Şekil 5.80 'de ve aynı q değerlerinde orta menzil saçılma fonksiyonunun zaman-frekans bölgesi üzerinde Fourier dönüşümü ile hesaplanan dinamik yapı faktörleri, $S(q,\omega)$, Şekil 5.81 'de verilmektedir. Hesaplama kullanılan q değerleri, $q_{\max} = 1.58\text{\AA}^{-1}$ toplam $S(q)$ 'nin ana maksimum konumunu göstermek üzere, $q \approx 2/9q_{\max}$, $q \approx 2/5q_{\max}$, $q \approx 1/2q_{\max}$, $q \approx 4/5q_{\max}$ ve $q \approx q_{\max}$ olarak seçilmiştir. $F(q,t)$, $t=0$ anında orijinde bulunan seçili bir parçacığın bir t zaman aralığı sonunda bir parçacığın orijinden r kadar mesafede bulunma olasılığını vermekte olan van Hove korelasyon fonksiyonunun ters uzaydaki görünümüdür. Şekil 5.80'de gösterilen tüm q değerlerinde belirgin difüzyon davranışı ve bu davranışa bağlı olarak yayılım modunun çok zayıf salınımlı karakteristik özelliği açık şekilde göze çarpmaktadır. Fonksiyonların sönümü, artan q değerlerin ile daha da hızlanmakta ve en hızlı sönüm q_{\max} civarında olmaktadır. $F(q,t)$ için gözlenen bu davranış sıvı sistemler (Gonzalez vd. 2001) için ergime noktası civarında gözlenen davranışlarla örtüşmektedir. Şekil 5.81'de gösterilen kısmi $S(q,\omega)$ dinamik yapı faktörleri incelenen sistemlerin boyuna yayılım modu hakkında etkin bilgi verebilmektedir. Bu fonksiyon sabit q değerinde ω fonksiyonu olarak pozitif enerji eksenine yayılmış şekilde gösterilmektedir. MD simülasyonunun izin verdiği en küçük q değerinde, $q=0.37\text{\AA}^{-1}$, $S_{\text{GeGe}}(q,\omega)$ ve $S_{\text{SeSe}}(q,\omega)$ fonksiyonlarının her ikisi de Brillouin pikleri olarak bilinen kenar piklerine sahiptir. Bu pikler hidrodinamik bölgedeki tipik davranışın göstergesidir. Büyük q değerlerine doğru gidildikçe dinamik yapı faktörlerinde gözlenen pikler kaybolmakta ve $q \approx 1.8\text{\AA}^{-1}$ civarında tamamen ortadan kalkmaktadır. q_{\max} civarında ise Gausyen fonksiyona uygun şekilde hızlı sönümlü hal almaktadır. $S(q,\omega)$ daki kenar piklerinin konumları alaşımın bileşenlerinin Şekil 5.82 de gösterilen adyabatik ses hızları hakkında bilgi vermektedir. Adyabatik ses hızı küçük q bölgesinde dağılım bağıntısının lineer değiştiği düşünülerek yapılan fit ile bulunabilmektedir. Sıvı GeSe alaşımı için bu tip bir bilgi var olmadığından hesaplanan adyabatik ses hızları saf elementler için bilinen değerler ile birlikte Tablo 5.20'de listelenmiştir.

Sıvı ZnTe alaşımının 1573K 'deki dinamik yapı faktörü Şekil 5.83 'de gösterilen $F_{ij}(q,t)$ saçılma fonksiyonlarının t zamanı üzerinden Fourier dönüşümü ile hesaplanmıştır. Dönüşümler toplam $S(q)$ 'nin ilk maksimumuna kadar olan farklı beş adet q değerinde yapılmıştır. ZnTe için $F_{ij}(q,t)$ eğrileri GeSe alaşımında olduğu gibi

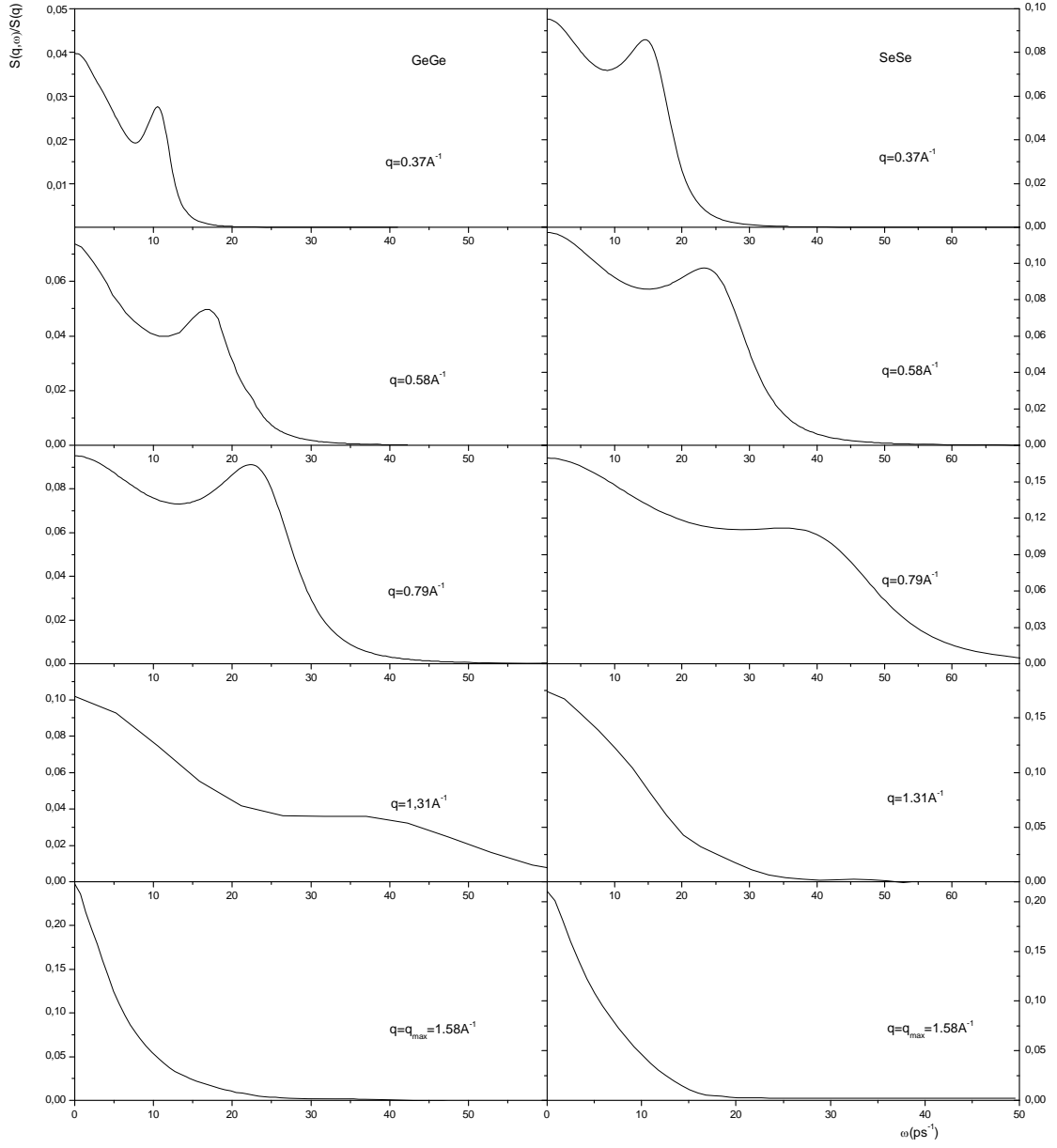
sürekli sönüme sahiptir ve de Gennes daralmasına sebep olan sönüm hızı $S(q)$ 'nin ana pik konumuna yaklaşıldıkça artmaktadır. Şekil 5.84 'de sıvı ZnTe için hesaplanan kısmi $S(q,\omega)$ dinamik yapı faktörleri gösterilmektedir. MD simülasyonunun izin verdiği en küçük q değerinde, $q=0.54\text{\AA}^{-1}$, $S_{\text{ZnZn}}(q,\omega)$ ve $S_{\text{TeTe}}(q,\omega)$ fonksiyonlarının her ikisi de Brillouin kenar piklerine sahiptir. $S_{\text{ZnZn}}(q,\omega)$ için bu pikler ilk üç q değerinde açıkça görünürken, $S_{\text{TeTe}}(q,\omega)$ 'de ilk iki q değerinde ve belirsiz olarak gözükmektedir. Saf sıvı Te içinde belirgin kenar pikler elde edilememesi, Te varlığı ile farklılaşan ve kısalan bağ uzunlukları ile ilgili etki olarak anlaşılmaktadır. Şekil 5.85 sıvı ZnTe alaşımı için dağıtım bağıntısını göstermektedir. Lineer fit ile bulunan adyabatik ses hızları Tablo 5.20'de diğer alaşımlar, saf metallere ait değerler ile birlikte listelenmiştir.

Sıvı SeTe alaşımının 900K 'de MD simülasyonu ile hesaplanan $F_{ij}(q,t)$ saçılma fonksiyonları Şekil 5.86'de gösterilmektedir. Önceki alaşım sistemlerindeki gibi hesaplamalar toplam $S(q)$ 'nun ilk maksimumuna kadar olan beş farklı q değerinde yapılmıştır. $F_{ij}(q,t)$ eğrileri GeSe ve ZnTe 'de olduğu gibi sürekli sönüme sahiptir. Şekil 5.87'de sıvı ZnTe için hesaplanan kısmi $S(q,\omega)$ dinamik yapı faktörleri gösterilmektedir. MD simülasyonunun izin verdiği en küçük q değerinde, $q=0.44\text{\AA}^{-1}$, ZnTe alaşımında olduğu gibi Te varlığı ile kenar pikler belirsizleşmektedir. Şekil 5.88 $S(q,\omega)$ daki kenar piklerinin konumları ile belirlenen dağıtım bağıntısını ve Tablo 5.20 ise adyabatik ses hızlarını göstermektedir.

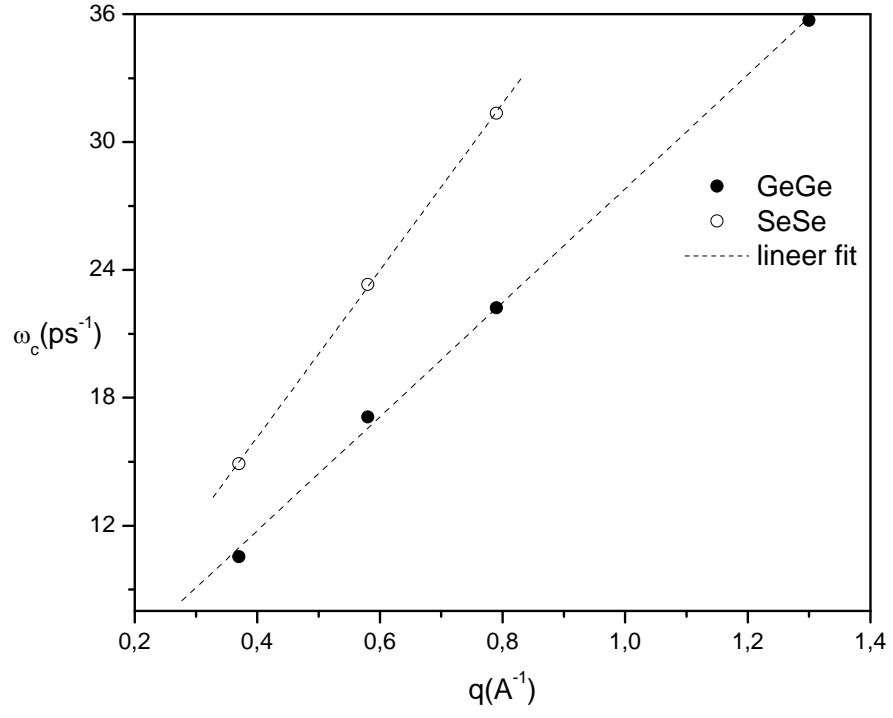
Dinamik yapı hakkında genel görünüş olarak, büyük q değerlerine doğru gidildikçe dinamik yapı faktörlerinde gözlenen pikler kaybolmakta ve $q\approx 1.0\text{\AA}^{-1}$ civarında tamamen ortadan kalkmaktadır. de Gennes daralması toplam $S(q)$ 'nin maksimum konumuna karşılık gelen q değerine yaklaşıldıkça gözlenmektedir.



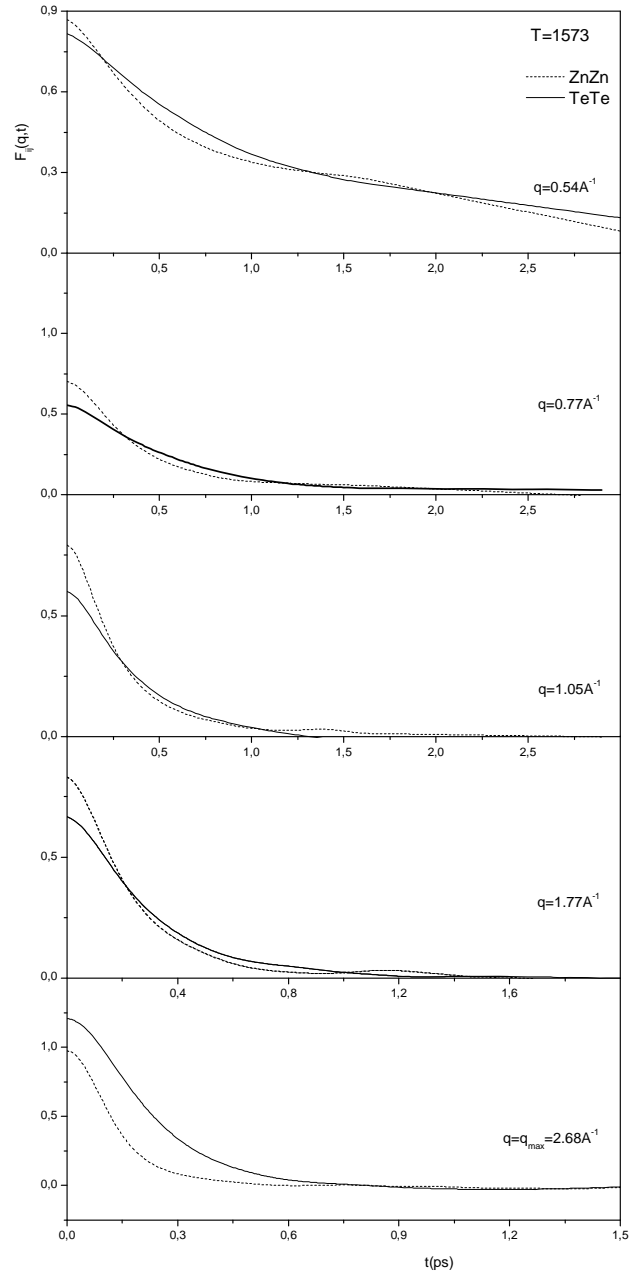
Şekil 5.80: Sıvı GeSe alaşımının orta-menzil saçılma fonksiyonları



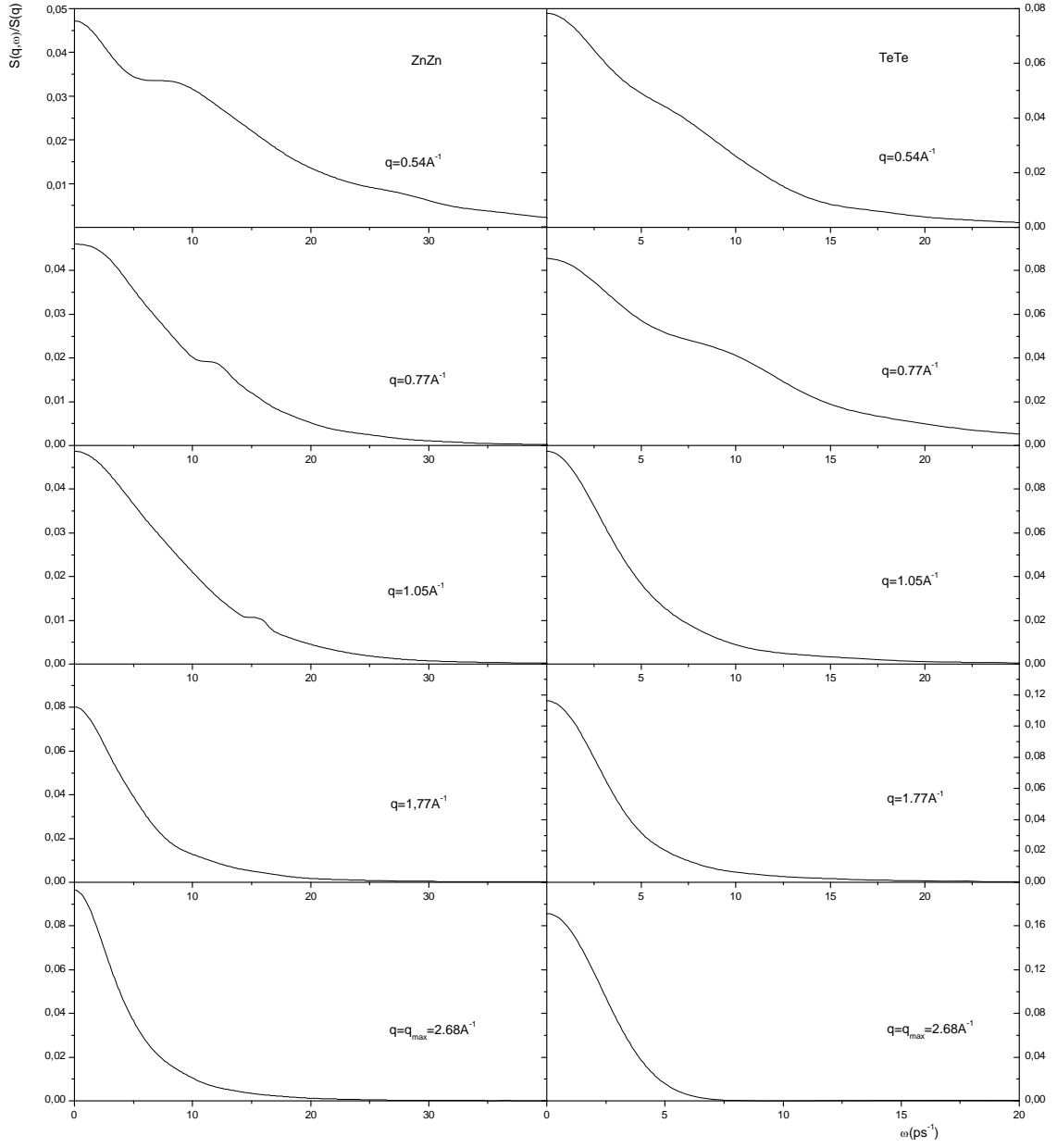
Şekil 5.81: Sıvı GeSe alaşımının dinamik yapı faktörleri



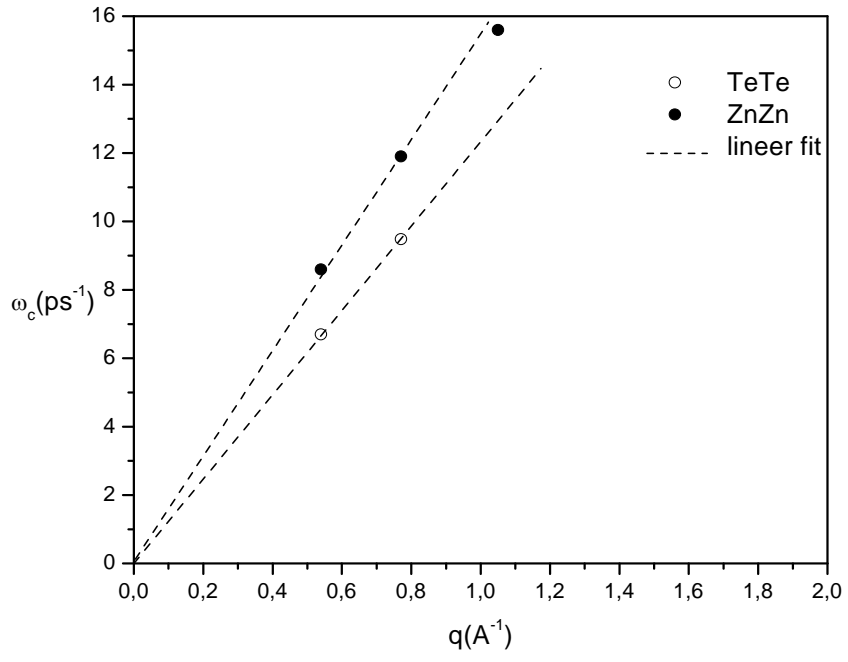
Şekil 5.82: Sıvı GeSe alaşımında dispersiyon



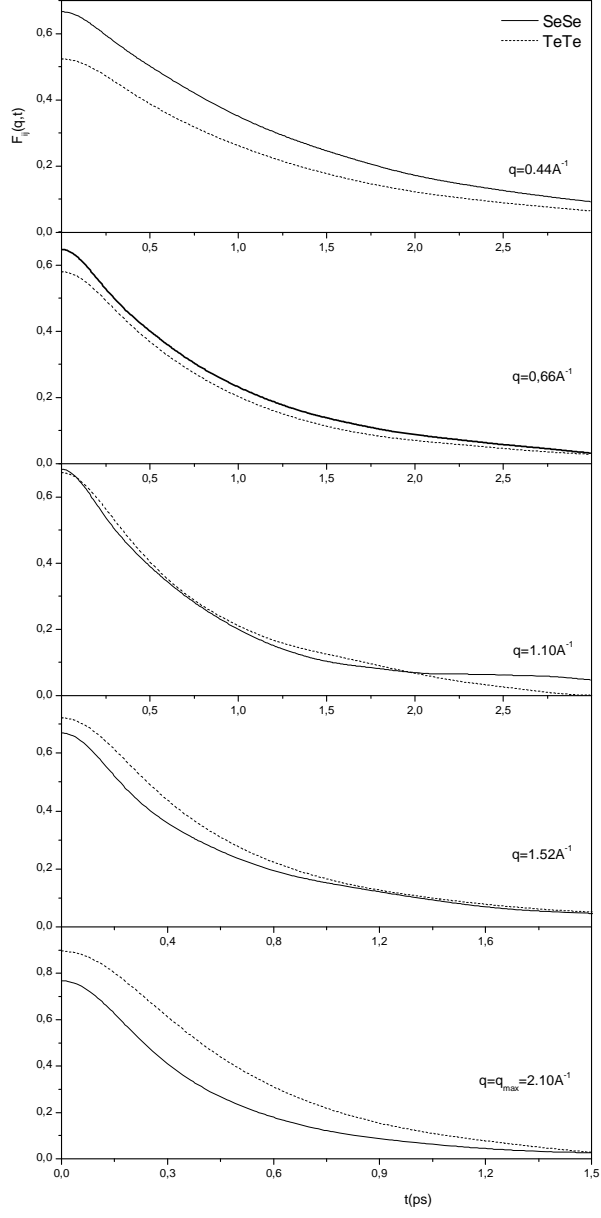
Şekil 5.83: Sıvı ZnTe alaşımının orta-menzil saçılma fonksiyonları



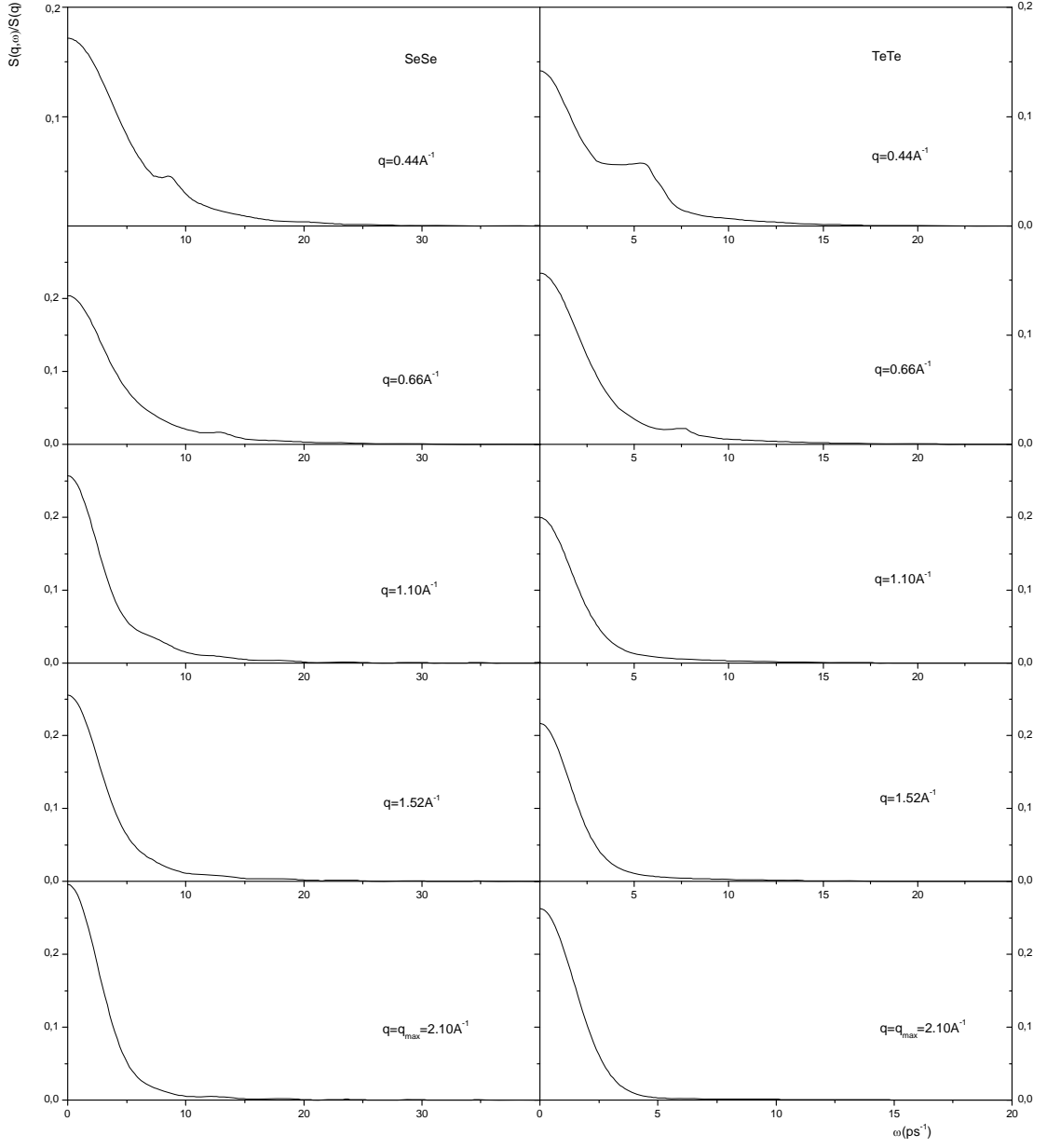
Şekil 5.84: Sıvı ZnTe alaşımının dinamik yapı faktörleri



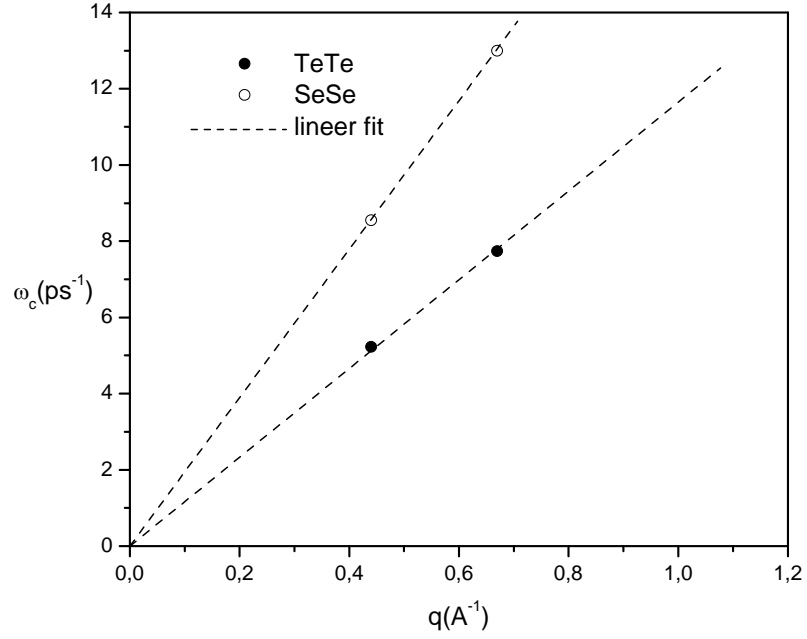
Şekil 5.85: Sıvı ZnTe alaşımında dispersiyon



Şekil 5.86: Sıvı SeTe alaşımının orta-menzil saçılma fonksiyonları



Şekil 5.87: Sıvı SeTe alaşımının dinamik yapı faktörleri



Şekil 5.88: Sıvı SeTe alaşımında dispersiyon

Tablo 5.20: Sıvı GeSe, ZnTe ve SeTe alaşımlarında adyabatik ses hızları

Sistem	T(K)		c _s (m/s)
GeSe	1053	Ge	2880 (2682) ^a
		Se	4027
ZnTe	1573	Zn	1592 (2835) ^b
		Te	1230 (931) ^c
SeTe	900	Se	1940
		Te	1155 (931) ^c

^aSaf sıvı Ge için Munejiri vd. (2002) den alınmıştır.

^bSaf sıvı Zn için Iida ve Guthrie (1993) 'den alınmıştır.

^cSaf sıvı Te için Hosokawa vd.(2006)'den alınmıştır.

5.2.3. NPA potansiyeli ve Orbital-Free Moleküler Dinamik Simülasyonu ile Sıvı Al_cMg_{1-c} Alaşımının Statik ve Dinamik Özellikleri

Al_cMg_{1-c} alaşımı için farklı konsantrasyonlarda ($c=0.1$ ve 0.425) teorik ve simülasyon çalışması yapılmıştır. Bu alaşım, bileşenlerinin katı küre davranışı gösteren yapı faktörlerine sahip olması ve pseudopotansiyel yaklaşımının yeterli doğrulukla uygulanabilmesi nedeniyle tercih edilmiştir. Teorik hesaplama Fiolhais pseudopotansiyelinin ikinci dereceden pseudopotansiyel teorisi ile birlikte kullanılarak etkin çiftler potansiyelinin elde edilmesi ve elde edilen potansiyellerin VMHNC sıvı yapı teorisinde kullanılarak statik yapısal özelliklerinin hesaplanması şeklindedir. Etkin çiftler potansiyellerinin hesaplanması için gereken Fiolhais potansiyel parametreleri daha önce (U1) olarak tanımlanmış olan ve Fiolhais vd 1995 'den alınmış olan saf Al ve saf Mg 'ye ait parametrelerdir. (U1) seti saf sistemlerin statik ve dinamik özelliklerini tanımlamadaki başarısı sebebiyle kullanılmıştır. Saf Mg ve saf Al için daha önce yapılmış olan DFT tabanlı simülasyon çalışmaları (Aguado vd. 2005, Gonzalez vd. 2002) sıvı Al_cMg_{1-c} 'nin Orbital-free simülasyonu (OFAIMD) ile çalışılması için temel oluşturmuştur. Teorik ve simülasyona dayalı hesaplamalar $T=973K$ sıcaklıkta $Al_{0.1}Mg_{0.9}$ alaşımının sayı yoğunluğu için $\rho = 0.0393A^{-3}$ ve $Al_{0.425}Mg_{0.575}$ için $\rho = 0.0442A^{-3}$ alınarak yapılmıştır (Harder vd. 1980). Saf sistemlere ait Fiolhais (U1) seçimi potansiyel parametreleri Tablo 5.21'de listelenmiştir.

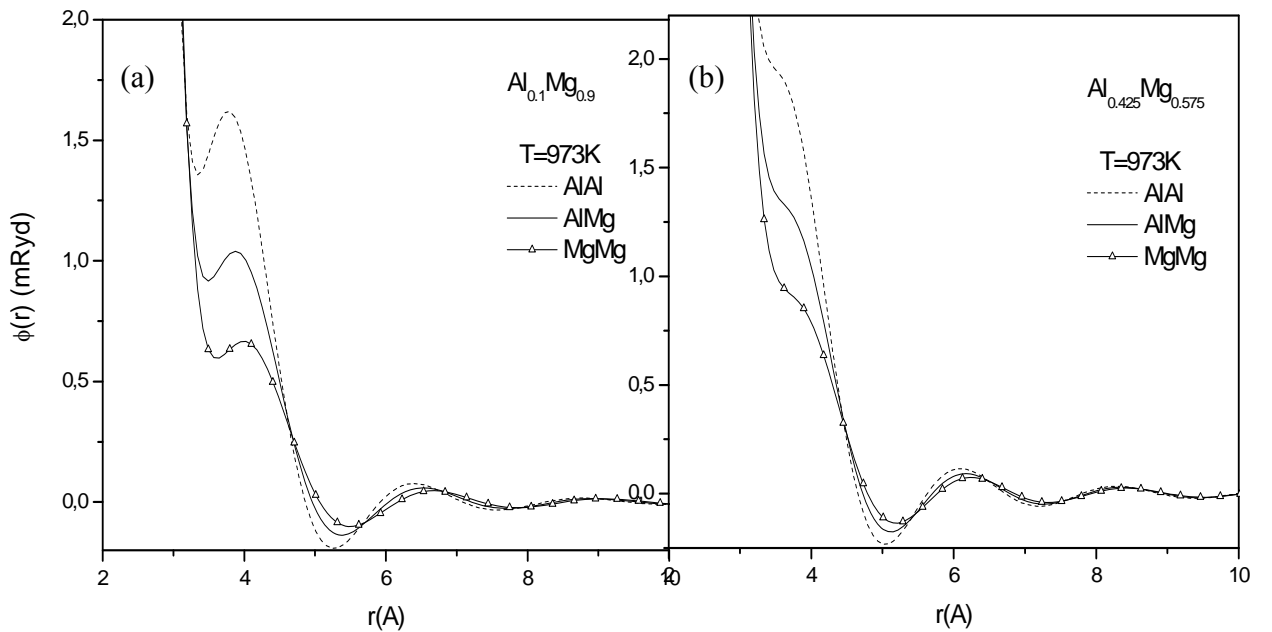
Tablo 5.21: Saf Al ve Mg için Fiolhais potansiyel parametreleri^a

	Z	α	R(a.u.)
Al	3	3.633	0.334
Mg	2	3.493	0.383

^aFiolhais vd 1995

OFAIMD simülasyonları toplam 2000 atom ile yapılmış ve alaşımdaki Mg ve Al atom sayıları atomik konsantrasyon ile belirlenerek kübik simülasyon kutusuna rasgele dağıtılmıştır. Sistem, zaman adımı 2.5fs olan 5000 simülasyon adımı süresince dengeye getirilmiş ve statik özelliklerin hesaplanması için 20000 zamana adımı boyunca istatistik ortalamalar ve atomik pozisyonlar kaydedilmiştir.

Şekil 5.89a ve b, sırasıyla $c = 0.1$ ve $c = 0.475$ için sıvı Al_cMg_{1-c} alaşımının Fiolhais model potansiyelinin (U1) parametre seti kullanılarak hesaplanan etkin çiftler potansiyellerini göstermektedir. Mg oranının yüksek olduğu durum için potansiyeller ana minimumdan önce koordinat eksenin pozitif bölgesinde ilave minimum göstermektedirler. Mg oranının azalması ile bu minimum kaybolmaya başlamakta ve potansiyelin ana minimumu daha küçük r değerlerine doğru kaymaktadır. R potansiyel parametresi daha büyük olan Mg'a ait potansiyelin minimumu AlAl bileşenine ait potansiyelden daha büyük konumlarda oluşmaktadır. Bu durum Mg, Cd ve In saf sıvı sistemlerinde gözlenen ile de uyumludur. Artan elektron değerliği nedeniyle sıvı Al'a ait potansiyelin daha derin olduğu görülmektedir.

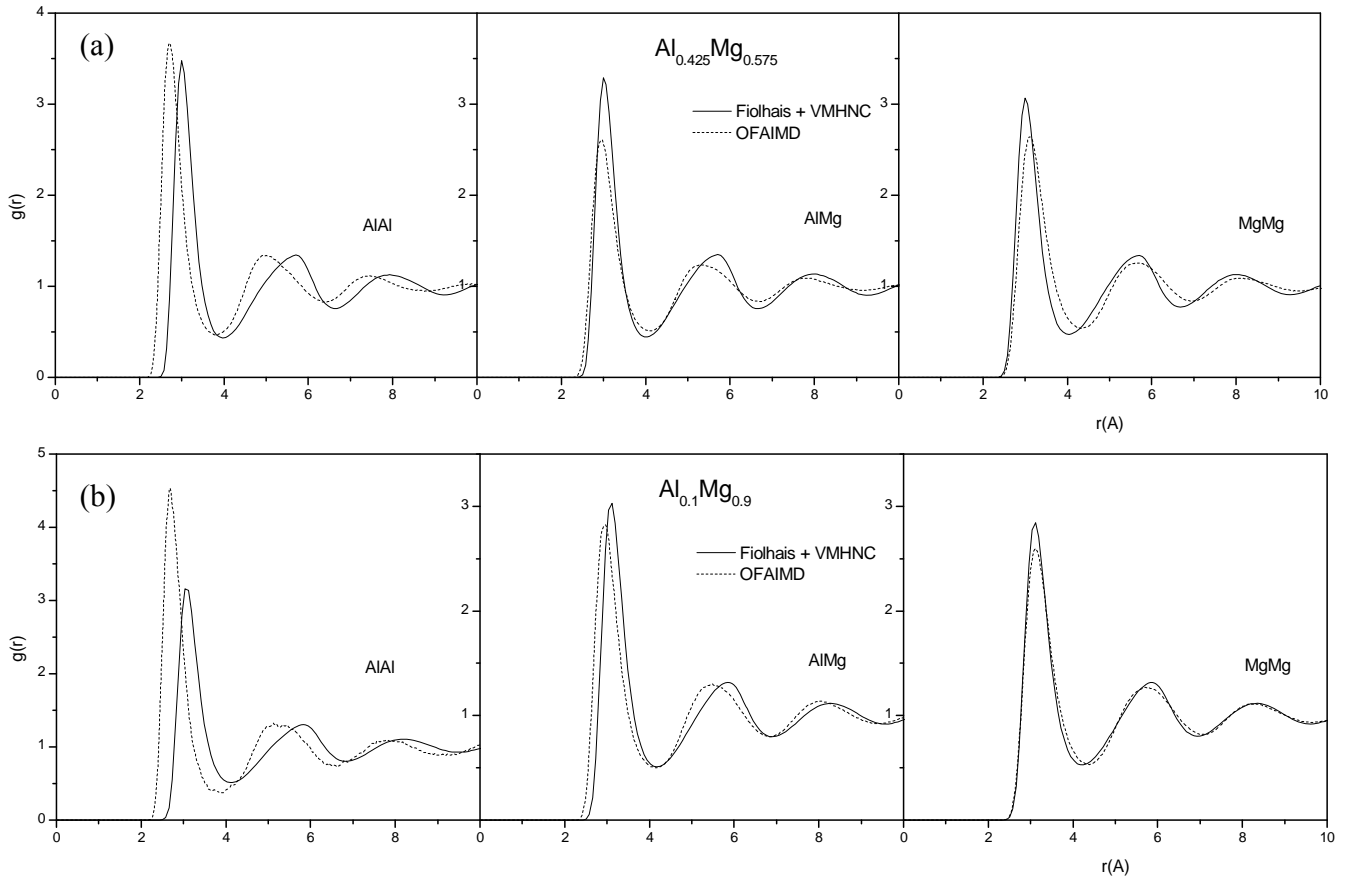


Şekil 5.89: Sıvı AlMg alaşımı için farklı konsantrasyonlarda hesaplanan Fiolhais (U1) çiftler potansiyelleri

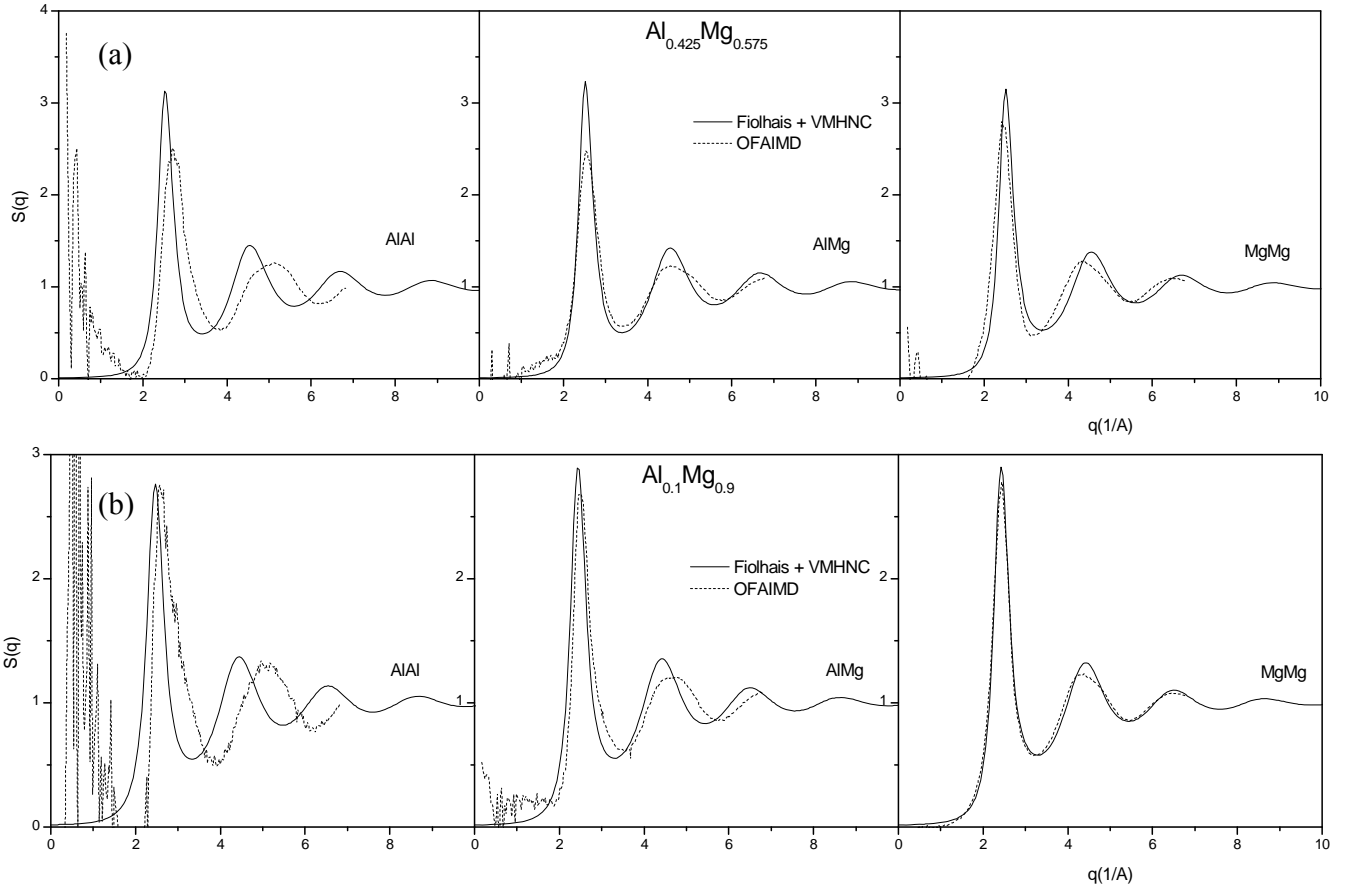
Şekil 5.90a ve b'de, sırasıyla, sıvı $Al_{0.475}Mg_{0.575}$ ve $Al_{0.1}Mg_{0.9}$ için Fiolhais potansiyeli ve VMHNC integral denklem teorisi ile hesaplanan kısmi $g(r)$ fonksiyonları ve Şekil 5.91 a ve b de ise kısmi $S(q)$ faktörleri gösterilmektedir. Şekillere aynı alaşım sistemi için yapılan OFAIMD simülasyon sonuçları da eklenmiştir.

Kısmi çiftler dağılımı açısından bakıldığında, sıvı Al_cMg_{1-c} alaşımındaki MgMg ve AlMg kısmi dağılım fonksiyonlarına ait teorik ve simülasyon sonuçları ilk pik konumları açısından birbirleri ile uyumlu gözükmedirler. Özellikle Mg oranını daha yüksek olduğu $Al_{0.1}Mg_{0.9}$ durumunda bu uyum tamdır. Teorik yaklaşımla elde edilen sonuçlar simülasyondan daha yüksek ana pike ve salınım genliklerine sahiptir. Bu genelleme AlAl kısmi $g(r)$ fonksiyonu için geçersizdir. Alaşımdaki Mg oranı arttıkça kısmi $g(r)$ 'nin pik yüksekliği azalmaktadır.

Şekil 5.91 de verilen kısmi $S(q)$ faktörleri genel olarak birbirleri ile uyumludurlar. Özellikle MgMg kısmi yapı faktörü için edinilen teorik ve simülasyon sonucu birbirleri ile tam uyum içindedir. Bu uyum AlMg kısmi $S(q)$ için de gözlenmekte fakat AlAl durumunda hesaplanan fonksiyonlar q eksenini boyunca ötelenmiş şekildedir. AlAl kısmi $g(r)$ fonksiyonu için görülen kusurlar Fourier dönüşümü ile birleşerek birbirinden tamamen farklı yapı faktörleri elde edilmesine yol açmıştır.



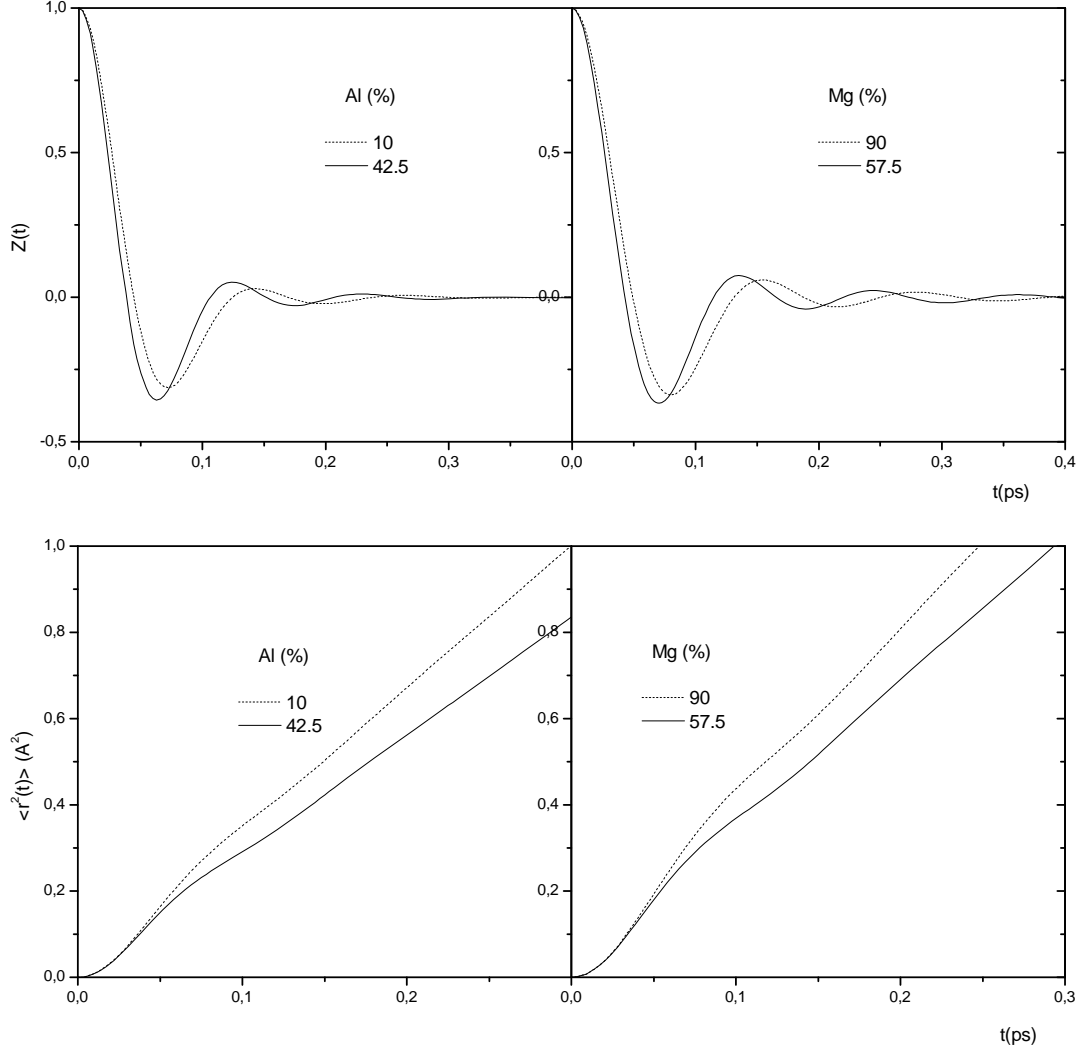
Şekil 5.90: a) Sıvı $\text{Al}_{0.425}\text{Mg}_{0.575}$ ve b) $\text{Al}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}$ için teorik ve simülasyon ile hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonları



Şekil 5.91: a) Sıvı $\text{Al}_{0.425}\text{Mg}_{0.575}$ ve b) $\text{Al}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}$ için teorik ve simülasyon ile hesaplanan kısmi statik yapı faktörleri.

Sıvı Al_cMg_{1-c} alaşımı için hesaplanan yapısal fonksiyonlar ve mod-bağlaşımı tekniği ile birlikte kullanılarak $c=0.425$ ve $c=0.1$ konsantrasyonlarına sahip alaşımdaki bileşenler için normalize hız otokorelasyon fonksiyonları, $Z(t)$, ve kare ortalama yerdeğiştirme, $\langle r^2(t) \rangle$, hesaplanmıştır. Şekil 5.92a 'da hesaplanan $Z(t)$ fonksiyonları ve Şekil 5.92 b'de ise $\langle r^2(t) \rangle$ gösterilmektedir.

Şekil 5.92 a 'da, alaşımdaki oranı yüksek olan Mg atomlarının $Z(t)$ fonksiyonunun daha derin olduğu gözlenirken Al ve Mg atomlarının difüzyon hareketinin başlaması için gereken gevşeme sürelerinin birbirlerine oldukça yakın olduğu gözlenmektedir. Bu sonuç atomlarının birbirlerine yakın atomik kütlelerinden kaynaklanmaktadır. Her iki bileşen içinde atomların en yakın komşularına kafes etkisi olarak bilinen sonucu doğuracak şekilde perdeleme yaptıkları görülmektedir. Sıvı alkali ve toprak alkalilerde görülen tipik davranış olan ve minimumdan sonra görülen salınım hareketi alaşımın her iki konsantrasyonunda da ortaya çıkmaktadır. $\langle r^2(t) \rangle$ eğrileri genel sıvı durum davranışına uygundur. Buna göre, difüzyon sürecinin başladığı küçük t değerlerinde parabolik artarak sistemin dengeye geldiği daha büyük t değerlerinde zamanla lineer artmaktadır.



Şekil 5.92 Sıvı Al_cMg_{1-c} alaşımı için hesaplanan a) normalize hız otokorelasyon fonksiyonları ve b) kare ortalama yerdeğiştirmeler

Difüzyon katsayısı D , $\langle r^2(t) \rangle$ fonksiyonunun Einstein bağıntısında yerine koyulup zamana göre türevi ile uzun zaman limitindeki değerinin hesaplanması (E) ve $Z(t)$ fonksiyonunun Green-Kubo türü denklemde kullanılarak tüm simülasyon süresi üzerinden integralinin alınması (GK) yöntemleri ile hesaplanabilmektedir. Sıvı Al_cMg_{1-c} alaşımı için GK ve E yöntemleri ile hesaplanan D , difüzyon katsayıları Tablo 5.22 de listelenmiştir. Karşılaştırmak üzere mevcut deneysel D katsayısı bulunamadığından saf metallere ait değerler tabloya ilave edilmiştir.

Tablo 5.22: Al_cMg_{1-c} alaşımının difüzyon katsayıları

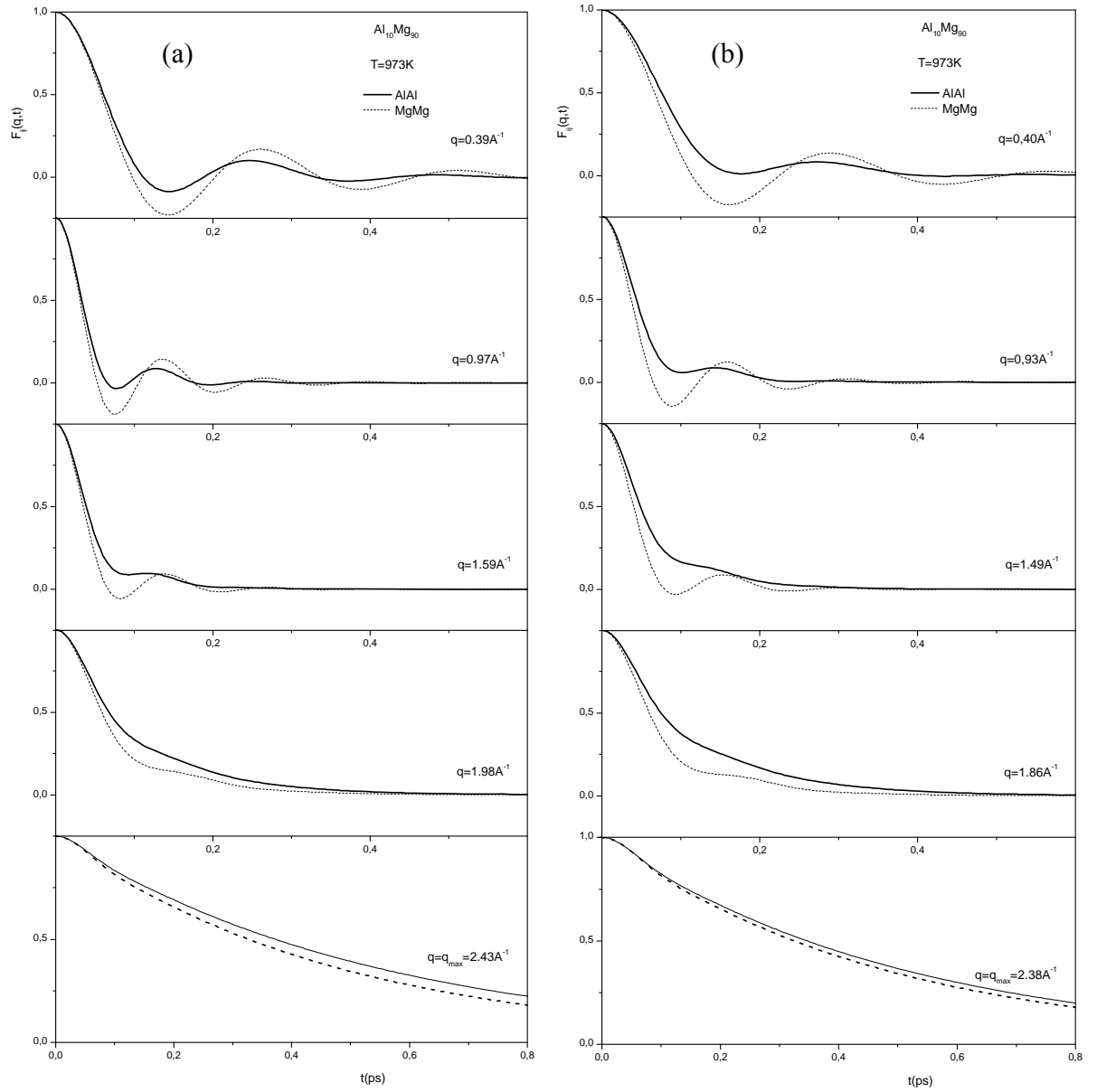
	D (Å ² /ps)				Saf metallere
	$Al_{0.1}Mg_{0.9}$		$Al_{0.425}Mg_{0.575}$		
	GK	E	GK	E	
Al	0.441	0.550	0.358	0.456	0.49-0.55 ^a
Mg	0.545	0.655	0.452	0.554	0.357-0.665 ^b

^a943K'de OFAIMD ile bulunmuştur (Gonzalez vd. 2001,2002)

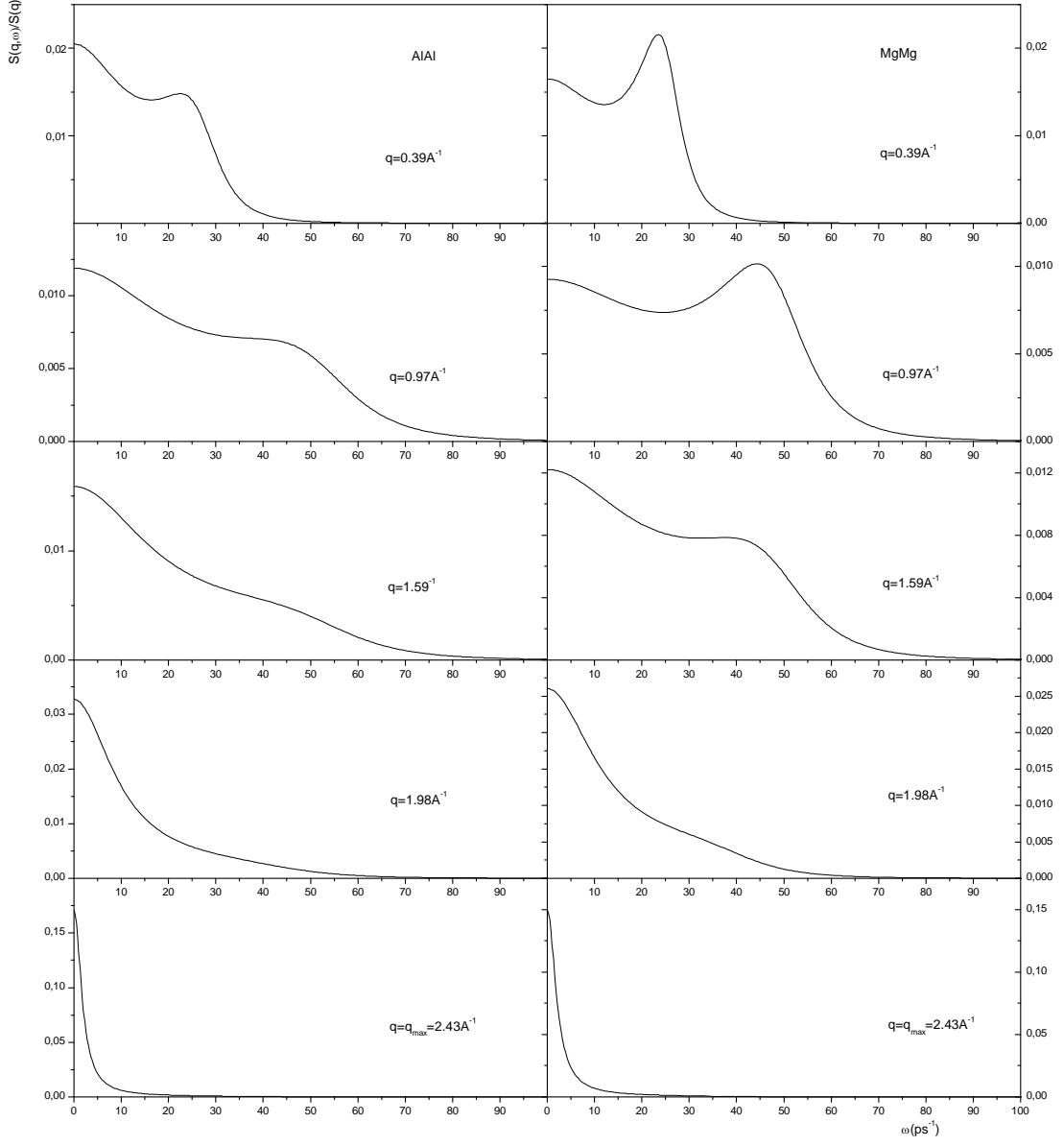
^bTablo5.3'e bakınız

Şekil 5.93a-b sıvı Al_cMg_{1-c} alaşımının Fiolhais potansiyelinin (U1) parametre seçimi ve mod-bağlaşımı tekniği ile $0.3\text{Å}^{-1} < q < 2.43\text{Å}^{-1}$ dalga vektörlerinde hesaplanan $F(q,t)$ saçılma fonksiyonlarını göstermektedir. Fonksiyonların sönümü, artan q değerlerin ile daha da hızlanmakta ve en hızlı sönüm q_{max} civarında olmaktadır. Sıvı $Al_{0.475}Mg_{0.525}$ için Şekil 5.94 'de ve $Al_{0.10}Mg_{0.90}$ için Şekil 5.95'de, $F(q,t)$ fonksiyonunun frekans bölgesindeki Fourier dönüşümü ile aynı q değerlerinde hesaplanan $S(q,\omega)$ dinamik yapı faktörleri gösterilmektedir. Her iki şekilde de $S_{AlAl}(q,\omega)$ ve $S_{MgMg}(q,\omega)$ fonksiyonlarının Brillouin pikleri olarak bilinen hidrodinamik rejim kenar piklerine sahip olduğu görülmektedir. Büyük q değerlerine doğru gidildikçe dinamik yapı faktörlerinde gözlenen pikler kaybolmakta ve $q \approx q_{max}/2$ civarında tamamen ortadan kalkmaktadır. q_{max} civarında ise Gausyen fonksiyona uygun şekilde hızlı sönümlü hal almaktadır. Şekil 5.96 da, $S(q,\omega)$ daki kenar piklerinin konumlarından yola çıkılarak belirlenen dağılım bağıntısı

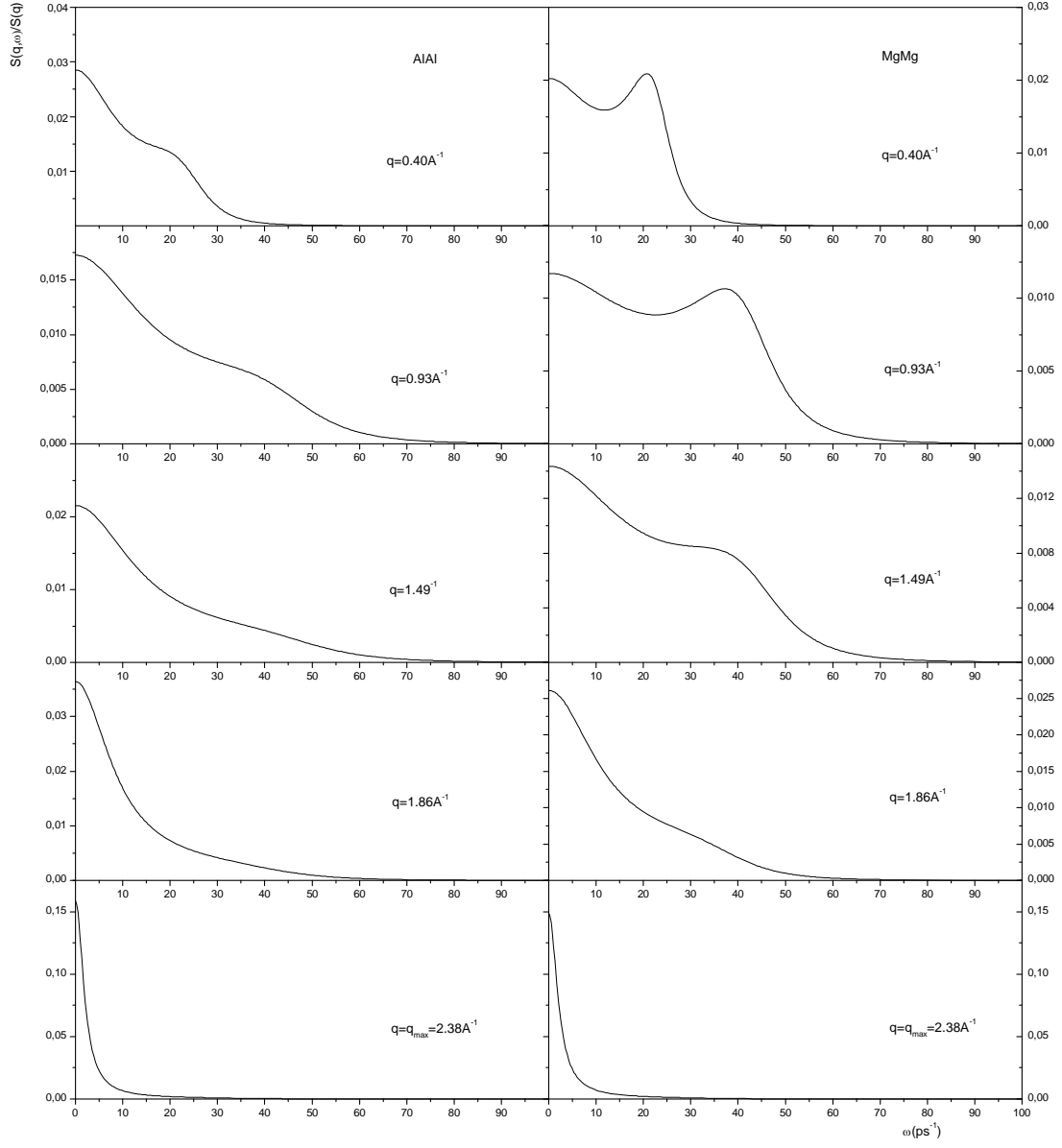
gösterilmektedir. Dağınım bağıntısının küçük q bölgesindeki eğimi ile bulunan adyabatik ses hızları Tablo 5.23’de listelenmiştir. Şekil 5.96’ da gösterildiği üzere, $q < 1.0A^{-1}$ bölgesindeki sonuçlar ω_C ‘nin lineer artmakta olduğu yönündedir. ω_C , $1A^{-1}$ civarında değer kaybetmeye başlamaktadır.



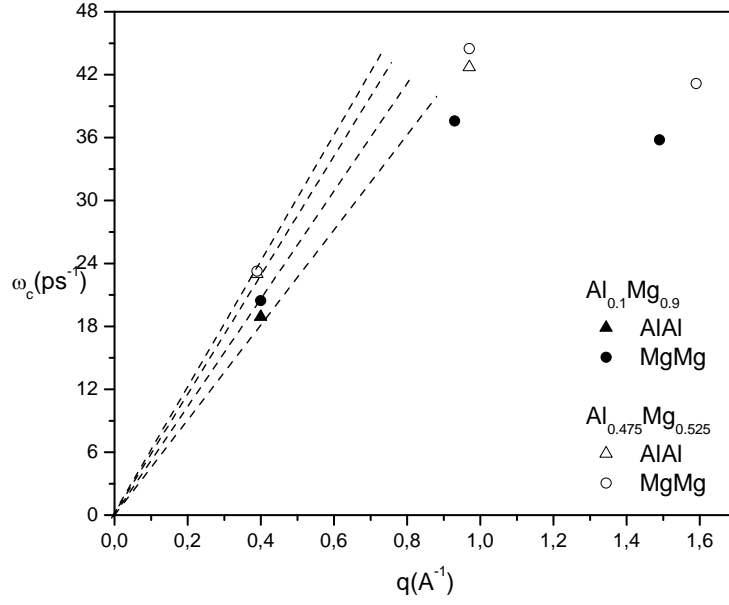
Şekil 5.93: a) Sıvı $\text{Al}_{0.475}\text{Mg}_{0.525}$ b) $\text{Al}_{0.10}\text{Mg}_{0.90}$ alaşımı için hesaplanan orta-menziil saçılma fonksiyonları



Şekil 5.94: Sıvı $\text{Al}_{0.475}\text{Mg}_{0.525}$ alaşımı için hesaplanan dinamik yapı faktörleri



Şekil 5.95: Sıvı $\text{Al}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}$ alaşımı için hesaplanan dinamik yapı faktörleri



Şekil 5.96: Sıvı Al_cMg_{1-c} alaşımında dispersiyon

Tablo5.23: Al_cMg_{1-c} alaşımındaki bileşenler için hesaplanan adyabatik ses hızları

	D ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)		
	$Al_{0.1}Mg_{0.9}$	$Al_{0.425}Mg_{0.575}$	Saf metaller
Al	4560	5790	0.49-0.55 ^a
Mg	5150	6240	4038 ^b

^a1000K'de sıvı Al için Gonzalez vd. 2001 tarafından verilmiştir.

^b973K'de sıvı Mg için Kawakita vd. 2003 tarafından verilmiştir.

5.3 Tartışma

Çalışma kapsamında teknolojik ve bilimsel faaliyetlerde sıklıkla kullanılan sıvı hcp saf ve ikili alaşım sistemlerinin atomik ve dinamik yapıları ve bu yapılara ait bazı temel özellikleri etkin çiftler potansiyeli temeline dayalı teorik yöntemler ile incelenmiş ve bu inceleme *ab initio* ve klasik moleküler dinamik simülasyonları ile desteklenmiştir.

Kullanılan teorik yöntemler çiftler potansiyelinin tanımına dayalı olarak çeşitlenmektedir. İkinci dereceden pseudopotansiyel teorisine dayalı etkin çiftler potansiyeli hesaplamalarında Fiolhais vd 1995 'de verilen elektron-iyon model potansiyeli kullanılmış iken etkin potansiyelin oluşturulmasında diğer yöntem olarak gömülü atom metodu kullanılmıştır. Her iki yaklaşım ile hesaplanan potansiyeller sistemlerin statik yapılarının varyasyonel bir yöntem olan VMHNC integral denklem teorisi ile hesaplanmasını sağlamıştır. Dinamik özelliklerin hesaplanmasında, statik özelliklere (potansiyel, yapı faktörü ve çiftler dağılım fonksiyonu) ihtiyaç duyan viskoelastik modele dayalı mod-bağlaşımı yöntemi kullanılmaktadır.

Genel olarak, Mg, Cd ve In 'nin statik yapısal fonksiyonları için Fiolhais potansiyelinin her üç parametre seti ile bulunan sonuçlar deneysel veriler ile uyumludur. Bununla birlikte, potansiyelin özellikle (I) seçimi ile bulunan sonuçların deneysel sonuçlar ile en iyi uyumu gösterdiği görülmüştür. Sonuçlar Fiolhais potansiyelinin katılardan sıvı fazdaki sistemlere uyarlanabilir olduğunu göstermektedir. Hız oto-korelasyon fonksiyonu, hız oto-korelasyon fonksiyonunun hafıza fonksiyonu ve difüzyon katsayısı ile ifade edilen tek parçacık dinamiği çalışmada kullanılan formülasyon ile tutarlı bir şekilde açıklanabilmiştir. Difüzyon katsayısının büyüklük derecesi tipik sıvılar için bilinen mertebededir. Her üç grup elementi için yapılan hesaplamalar, statik yapıların potansiyelin parametre seti seçimlerine yüksek derecede duyarlı olmadığını göstermiştir. Fakat, potansiyelin bu çalışmada kullanılan her üç seçimi ile elde edilen difüzyon katsayılarının birbirlerinden farklılığı, D 'nin etkileşme potansiyelinin seçimine ne kadar bağlı olduğunun göstergesidir. Difüzyon katsayısı için varolan deneysel değerler ile karşılaştırıldığında, bulunan katsayılar tutarlı gözükmemektedir. Elde edilen bulgular sıvı Mg için *ab initio* yöntemlerden Orbital-free simülasyon çalışması ile desteklenmiş ve yapılan karşılaştırma

ile teorik ve simülasyon sonuçlarının birbiri ile uyumundan yola çıkılarak Fiolhais pseudopotansiyelinin sıvılara transfer edilebilirliğinin bir başka ispatı gerçekleştirilmiştir.

Saf Sc ve Dy metalleri üzerinde sistemlerin yapısal özelliklerini en uygun şekilde tanımlayacak ve simülasyonlarda atomik etkileşimleri tanımlayacak gömülü atom metodunun belirlenmesi için yapılan hesaplamalar ile HZ-AMEAM (Hu vd.2001) modelinin yeterliliği görülmüş ve bu model bazı saf hcp sistemler (Sc, Dy, Cd, As, Te, Ge, Se, Zn) ve ikili alaşımlara (CdTe, AsTe, GeSe, ZnTe, SeTe) uygulanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda görülmüştür ki, sıvı ikili kalgojen alaşımları için hem VMHNC hem de HZ-AMEAM moleküler dinamik simülasyon sonuçları, literatürde yapılmış diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında genelde statik yapısal özellikleri doğru olarak açıklamaktadır. Statik yapısal özellikleri hesaplamada kullanılan yöntemlerin bu sistemler için geçerliliğini test etmek için koordinasyon sayıları hesaplanmıştır. Elde edilen koordinasyon sayı değerleri incelenen sistemlerin sıvı fazda olması için gereken değerler ile hemen hemen aynı olması incelenen sistemlerin sıvı fazda olduğunu göstermektedir. Sistemlerin sıvı fazda olması statik yapısal hesaplamalarda kullanılan VMHNC ve klasik simülasyon yöntemlerinin geçerliliğini bir kez daha doğrulamış olmaktadır. Dinamik yapısal özelliklerden hız oto-korelasyon fonksiyonu, orta menzil saçılma fonksiyonu, dinamik yapı faktörü, difüzyon katsayıları ile ifade edilen tek parçacık dinamiği çalışmada kullanılan formülasyon ile tutarlı bir şekilde açıklanabilmiştir. Sonuç olarak, sıvı alaşımlar için orta menzilli saçılma fonksiyonu ve dinamik yapı faktörü ile ilgili yapılmış detaylı çalışma bulunamadığından elde edilen sonuçların doğruluğu hakkında tam yargıya varılamamakla birlikte, söz konusu sistemler için elde edilen sonuçların sıvı sistemlerde gözlenen davranışları göstermesi yapılan hesapların tutarlılığı hakkında fikir vermektedir. Ayrıca, klasik MD simülasyonun bu tip sistemlere uygulanmaması da farklı orjinden gelen sonuçlar karşılaştırma yapılması gereğini doğurması sebebiyle bir başka dezavantaj olarak ortaya çıkmaktadır. Fakat, HZ-AMEAM modeli ile daha önce yapılan çeşitli uyarlamalar ile, modeli uygun ve tutarlı sonuçlar üretmesi burada da benzer tutarlılıkta sonuç verebileceğini çağrıştırmıştır. Bu çalışmada ikili sıvı alaşımları için kullanılan simülasyon yöntemi ile ilk olarak hesaplanmış olan orta menzil saçılma fonksiyonu ve dinamik yapı faktörleri, bundan sonra yapılacak çalışmalara bir kaynak olacaktır.

KAYNAKLAR

- Aguado A., Gonzalez D. J., Gonzalez L. E. ve Lopez J. M., 2005, “*Orbital-Free Molecular Dynamics: A Linear-Scaling Density Functional Theory Method For The Large-Scale Simulation Of Metallic Systems*” Trends in Chemical Physics Research ,Nova Science Publishers, sf.195.
- Alder B.J., T.E. Wainwright, 1957, “*Phase transition for a hard sphere system*”, J. Chem. Phys. 27, 1208.
- Aleman M. M. G., Casas J., Rey C., Gonzalez L. E. and Gallego L. 1997, “*Dynamic properties of liquid alkaline-earth metals*”, J., Phys. Rev. E 56, 6818.
- Allen M. P., D. J. Tildesly, 1987, “*Computer Simulation of Liquids*”, Clarendon Press, Oxford.
- Andersen H.C., 1980, “*Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature*” J. Chem. Phys. 72, 2384–2393.
- Balucani U., Zoppi M, 1994 “*Dynamics of the Liquid State*”, Oxford University Press.
- Barret C.S., T.B. Massalski, 1980, “*Structure of Metals*”, Pergamon, New York, 3rd edn, sf.629.
- Baskes M.I. ve R.A. Johnson, 1994, “*Modified Embedded-Atom potentials for hcp metals*”, Mod. Simul. Mater. Sci. Eng. 2, 147.
- Baskes M.I., 1987, “*Application of the Embedded-Atom Method to Covalent Materials: A Semiempirical Potential for Silicon*”, Phys.Rev. Lett. 59, 2666.
- Bellissent R., C. Bergman, R. Ceolin, J.P. Gaspard, 1987, “*Structure of liquid As: A Peierls distortion in a liquid*”, Phys. Rev. Lett. 59, 661.
- Bellissent R. ,ve Tourand G. 1980, “*Structural-Properties Of Liquid Gallium*”, J. Non-Cryst. Solids 35-36, 1221.
- Binder K., 1987, “*Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics*”, Springer-Verlag, Berlin.
- Bitzek E., Koskinen P., Gahler F., Moseler M., Gumbsch P., 2006, “*Structural Relaxation Made Simple*”, Phys.Rev.Lett. 97, 170201.
- Boon, J. P.; Yip, S. 1980, “*Molecular Hydrodynamics*” New York, McGraw-Hill.
- Brandes E.A. ve Brook G.B., 1992, “*Smithells Metals Reference Book*”, Butterworth-Heinemann, Oxford

- Cabane B ve Friedel J., 1971, “*Local Order In Liquid Tellurium*”, J. Phys. (Paris) 32, 73.
- Carr R., M. Parrinello, 1985, “*Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory*”, Phys. Rev. A 55, 2471–2474.
- Ceperly, D. Alder, B. 1980, “*Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*”, Phys. Rev. Lett. 45, 566.
- Chen H., Zhou A., 2008, “*Orbital-Free Density Functional Theory for Molecular Structure Calculations*”, Numer. Math. Theor. Meth. Appl., 1, 1-28.
- Chiba A., Ohmasa Y., Kawakita Y., Yao M., 2003, “*Vibrational, single-particle-like, and diffusive dynamics in liquid Se, Te, and Te₅₀Se₅₀*”, J. Chem.Phys.119, 9047.
- Chiba A., Ohmasa Y., Kawakita Y., Yao M., Endo H., 2002, “*Neutron scattering studies of liquid tellurium-selenium mixtures*”, J. Non-Cryst. Solids 312-314, 384.
- Cutler M., 1977, “*Liquid Semiconductors*”, Academic Press, New York
- Dalgıç S. S., Dalgıç S., Tezgor G., 2002 “*Transferable Pair Potential for Liquid Iron, Cobalt and Nickel*”, Phys. Chem. Liq. 4, 539.
- Dalgic S. S., Domekeli U. 2007, “*Static Structure of liquid K-Sb alloys using the MAEAM potentials*” J. Optoelectron. Adv. Matter. 9: 1705.
- Dalgic S. S., Sengul S., Kalayci S, 2005, “*The liquid structure of CdTe alloy using the AMEAM potentials*”, J. Of Optoelectron. And Adv. Materials, 7, 2001.
- Dalgıç Ş. S.ve Sengül S., 2006, “*The applicability of EAM based effective pair potentials for liquid ZnTe alloys*”, 10. International Conference on the Structure of Non Crystalline Materials NCM10, Özet Kitabı , Prag-Çek Cumhuriyeti.
- Dalgıç Ş. S.ve Sengül S., 2007, “*Structure and Atomic Transport properties in liquid AsTe Alloys using AMEAM based potentials*”, J. Of Optoelectron. and Adv. Mater., 9, 1699.
- Dalgic Senturk S ve S. Sengul 2007 “*Molecular Dynamics Simulation of Liquid GeSe Alloy: The first application of Modified Analytic Embedded Atom Method (MAEAM)*”, J. Optoelectron. Adv. Mater. 9, 3028.
- Dalgıç Şentürk S., S. Dalgıç , M. Çeltek, S. Şengül, 2003, “*Interatomic Pair Potentials and Liquid Structure of some hcp Rare-Earth Metals*”, J. of Optoelectronics and Advanced Materials, 5, 1271-1279.
- Dalgıç S, L.E. Gonzalez, D. J. Gonzalez, M. Silbert, 1996 “*Transferability to the Liquid Phase of New Local Pseudopotentials for sp Bonded Metals*”, 3rd Liquid Matter

Conference, Norwich – İngiltere, Temmuz, EPS- Europhysics Conference Abstracts Vol 20B, P2-10.

Daw M.S. ve Baskes M.I., 1984, “*Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals*”, Phys. Rev. B 29, 6443–6453.

Daw M.S., S.M. Foiles, M.I. Baskes, 1993, “*The embedding-atom method: A review of theory and applications*”, Mater. Sci. Rep. 10, 251–310.

Enderby J. E. ve Barnes A. C., 1990, “*Liquid semiconductors*” Rep. Prog. Phys. 53, 85.

Endo H., Hoshino H., Ikemoto H. ve Miyanaga T., 2000, “*Semiconductor-metal transition in liquid As-Te mixtures*” J. Phys.: Condens. Matter 12, 6077.

Endo H., Maruyama K., Hoshino H. ve Ikemoto H., 2003, “*Local Structure of Liquid Te Studied by Neutron Diffraction and EXAFS*” Z. Phys. Chem. 217, 863.

Faber T. E., 1972, “*An Introduction to the Theory of Liquid Metals*”, Cambridge University Press, Cambridge.

Fang F., Shu X. L., Deng H. Q., Hu W. Y., Zhu M. 2003, “*Modified analytic EAM potentials for the binary immiscible alloy systems*”, Mater. Sci. and Eng. A 355, 357.

Fermi E., 1927, “*Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell’atomo*”, Rend. Accad. Lincei, 6, 602–607.

Finnis M.W., J.E. Sinclair, 1984, “*A simple empirical n-body potential for transition metals*”, Philos. Mag. A 50, 45–55.

Fiolhais C., J. P. Perdew, S. Q. Armster, J. M. MacLaren and M. Brajczewska 1996, “*Dominant density parameters and local pseudopotentials for simple metals*”, Phys. Rev. B 53, 13193; *ibid.* 1995, Phys. Rev. B 51, 14001.

Frenkel D., B Smith, 1996, “*Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*”, Academic Press.

Garcia-Gonzalez P., Alvarellos J. E., Chacon E., 1996, “*Kinetic-energy density functional: Atoms and shell structure*”, Phys. Rev. A 54, 1897; 1996 “*Nonlocal kinetic-energy-density functionals*”, Phys. Rev. B 53, 9509.

Gaspard J.P., Raty J.Y., Céolin R., Bellissent R., 1996, “*Local orders in II-VI liquid compounds*”, J. Non-Cryst. Solids 207, 75.

Gerlach E. ve Grosse P., 1979, “*The Physics of Selenium and Tellurium*”, Proc. Int. Conf. on the Physics of Selenium and Tellurium, Springer, Berlin.

- Glazov V.M., Pavlova L. M., 2002, “*The structural peculiarities of the CdTe melt based on the results of the molecular dynamics*”, Scandinavian J. Metall. 31, 52.
- Godlevsky V. ve Chelikowsky J. R., 1998, “*Ab initio molecular dynamics simulations of liquid GaAs*”, J. Chem. Phys. 109, 7312.
- Godlevsky V., M. Jain, J.J. Derby, J. R. Chelikowsky, 1999, “*First-principles calculations of liquid CdTe at temperatures above and below the melting point*”, Phys. Rev. B 60, 8640.
- Godlevsky V.V., Jain M., Derby J.J. ve Chelikowsky J.R., 1999, “*First-principles calculations of liquid CdTe at temperatures above and below the melting point*” Phys. Rev. B60, 8640
- Goedecker S. ve Colombo L.,1994, “*Efficient linear scaling algorithm for tight binding molecular Dynamics*”, Phys. Rev. Lett. 73, 122–125.
- Gomez S., González L. E., González, D. J., Stott M. J., Dalgic S. ve Silbert M., 1999, “*Orbital-Free ab initio molecular dynamics study of expanded Cs*”, J. Non-Cryst. Solids, 163. 250–252.
- Gonzalez D. J., Gonzalez L. E, Lopez J. M., Stott M. J., 2002, “*Dynamical properties of liquid Al near melting: An orbital-free molecular dynamics study*”, Phys. Rev. B 65, 184201.
- Gonzalez L E, Gonzalez D J, Silbert M ve Alonso J A, 1993, “*Theoretical-Study Of The Static Structure And Thermodynamics Of Liquid Lithium*”, J. Phys.: Condens. Matter 5 4283.
- Gonzalez L. E., Gonzalez D. J. ve Silbert M., 1992, “*Variational modified hypernetted-chain approximation for multicomponent liquids: Formalism and application to simple-liquid binary mixtures*”, Phys. Rev. A 45, 3803.
- Gonzalez L. E., Gonzalez D. J., Canales M.,1996, “*Atomic dynamics in liquid lithium: A theoretical study*” Z. Phys. B 100, 601.
- Gonzalez L. E., Mayer A., Iniguez M. P., Gonzalez D. J., Silbert M., 1993, “*Liquid structure of the alkaline-earth metals*”, Phys. Rev. E 47 4120.
- Gonzalez L.E., Gonzalez D.J., Dalgıç S., Silbert M., 1999, “*Orbital-Free ab- initio Simulation of Expanded Liquid Rb: Static and Dynamic Properties*”, 4. Liquid Matter konferansı, Granada – İspanya, Europhysics Konferans Özetleri Vol 23C, P3-20.

- Gonzalez, D. J., Gonzalez L. E. ve Lopez J. M., 2001, “*Pseudopotentials for the calculation of dynamic properties of liquids*” J. Phys.: Condens. Matter 13, 7801.
- Hafner J. , Kahl G., 1984, “*The Structure Of The Elements In The Liquid-State*”, J. Phys. F: Met. Phys.14, 2259.
- Hafner J., 1990, “*Structure Of Liquid Tellurium: Entangled, Broken Chains,*” J. Phys.:Condens.Matter 2, 1271.
- Haile J.M., 1992, “*Molecular Dynamics Simulations: Elementary Methods*”, Wiley, New York.
- Hansen, J. P., McDonald I. R., 1986, “*Theory of Simple Liquids*”, London, Academic Press.
- Harder J.M., Silbert M., Yokoyama I., Young W.H., 1980, “*Volumes and entropies of mixing for AlMg1-c liquid alloys*” , J. Phys. F: Metal Phys. 10,1101.
- Hattori T., Kinoshita T., Narushima T., Tsuji K. ve Katayama Y., 2006, “*Pressure-induced structural change of liquid CdTe up to 23.5 GPa*”, Phys. Rev. B73, 054203
- Heine V., L.J. Robertson, M.C. Payne, 1991, “*Many-Atom Interactions In Solids*”, Philos. Trans. R. Soc. Lond. A 334, 393.
- Hohenberg P. ve Kohn W., 1964, “*Inhomogeneous electron gas*”, Phys. Rev. B 136, 864–871.-Verlag, Berlin.
- Hosokawa S., Kawakita Y., Pilgrim W.-C., Sinn H., 2001, “*Inelastic x-ray scattering study on the dynamics of liquid Ge*”, Phys.Rev. B 63, 134205.
- Hosokawa S., Pilgrim W.-C., Demmel F., Albergamo F., 2006, “*Collective dynamics of liquid Te: The most non-simple liquid metal*”, J. Non-Cryst. Solids 352, 5114.
- Hosokawa S., Tamura K., 1990, “*Density-Measurement For Fluid Selenium By The X-Ray Absorption Method*”, J. Non-Cryst. Solids 117-118, 52.
- Hu W., B. Zhang, B. Huang, F. Gao, D. J. Bacon, 2001, “*Analytic modified embedded atom potentials for HCP metals*” J. Phys.:Condens. Matter. 13, 1193
- Hu W., H. Deng, X. Yuan, M. Fukumoto, 2003, “*Point-defect properties in HCP rare earth metals with analytic modified embedded atom potentials*”, Eur. Phys. J. B34, 429-440
- Hu W., Xu H., Shu X., Yuan X., Gao B., Zhang B., 2000, “*Calculation of thermodynamic properties of Mg-RE (RE = Sc, Y, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho or Er) alloys by an analytic modified embedded atom method*”, J. Phys. D: Appl. Phys. 33, 711

- Igarashi M, K. Kanta, V. Vitek, 1991, “*N-Body Interatomic Potentials For Hexagonal Close-Packed Metals*”, Phil. Mag. B 63, 603.
- Iida T., Guthrie R.I.L., 1993, “*The Physical Properties of Liquid Metals*”, Clarendon Press, Oxford.
- Jain M., Godlevsky V.V., Derby J.J., Chelikowsky J.R., 2001, “*First-principles simulations of liquid ZnTe*”, Phys. Rev. B 65, 035212.
- Johnson R. A. ve Oh D. J., 1989, “*Analytic Embedded Atom Method Model For Bcc Metals*” J. Mater. Res. 4, 1195.
- Johnson R. A., 1988, “*Simple Embedded Atom Method Model For Fcc And Hcp Metals*” J. Mater. Res. 3, 471.
- Kanoun M.B., Merad A.E., Aourag H., Cibert J., Merad G., 2003, “Molecular-dynamics simulations of structural and thermodynamic properties of ZnTe using a three-body potential”, Solid State Sciences 5, 1211–1216
- Katcho N.A., Zetterström P., Lomba E., Otero-Diaz L.C., Wang Y.D., Ren Y ve Gruner S., 2007, “*Microscopic structure and dynamics of molten $Se_{50}Te_{50}$ alloys*”, J. Chem. Phys. 127,144707.
- Kawakita Y., Hosokawa S., Enosaki T., Ohshima K., Takeda S., Pilgrim W.C., Tsutsui S., Tanaka Y. and Baron A.Q.R., 2003, “*Coherent dynamic scattering law of divalent liquid Mg*” J. Phys. Soc. Jpn. 72, 1603.
- Kittel C., 1986, “*Introduction to Solid State Physics*”, Wiley, 6th edition.
- Kohn W. ve Sham L. J., 1965, “*Self-consistent equations including exchange and correlation effects*”, Phys. Rev. A 140, 1133.
- Kurlat D.H., Potard C., Hicter P., 1974, “*Self-diffusion in liquid tellurium and liquid $Te_{99\%}-Se_{1\%}$* ”, Phys. Chem. Liq. 4, 183.
- Lennard-Jones J.E., 1924, “*On the forces between atoms and ions*”, Proc. Roy. Soc. 109 584–597.
- Li X. P., Nunes R. W. ve Vanderbilt D., 1993, “*Density-matrix electronic structure method with linear system size scaling*”, Phys. Rev. B 49, 10891–10894.
- Li X.P., Allen P.B., Car R., Parrinello M., Broughton J.Q., 1990, “*Liquid arsenic: Comparison of ab initio and pair-potential predictions of molecular structure*” Phys. Rev. B 41, 3260.

- Lomba E., Katcho N.A., Otero-Diaz L.C., 2005, “*Ab initio molecular dynamics studies of the structure and dynamics of molten Se_xTe_{1-x} alloys*”, Phys.Rev. B 72,134201.
- Mannien M., Jena P., Nieminen R. M. ve Lee J. K., 1981, “*Ab initio calculation of interatomic potentials and electronic properties of a simple metal—Al*”, Phys. Rev. B 24, 7057.
- Maruyama K., Hoshino H., Ikemoto H. ve Endo H., 2004 “*Neutron Diffraction Studies on the Liquid Te and As–Te Mixtures*” J. Phys. Soc. Jpn. 73, 380–387
- Menelle A., Bellisent R., Flank A.M., 1989, “*Short-Range Order In Liquid Se-Te System By Neutron-Scattering*”, Physica B 156-157, 174.
- Metropolis N., 1987, “*The beginning of the Monte Carlo method*”, Los Alamos Sci. 12 125–130.
- Munejiri S., Shimojo F., Hoshino K., Itami T., 2002, “*Structure and self-diffusion of liquid germanium studied by a first-principles molecular-dynamics simulation*”, J. Non-Cryst. Solids 312-314, 182.
- Munejiri S., Masaki T., Itami T., Shimojo F., Hoshino K., 2008, “*Static and dynamic structure and the atomic dynamics of liquid Ge from first-principles molecular-dynamics simulations*”, Phys. Rev. B 77, 014206.
- Nakanishi H., Nakazato K., Asaba S., Abe K., Maeda S., Terashima K., 1998, “*Temperature dependence of density of molten germanium measured by a newly developed Archimedian technique*”, J. Cryst. Growth 191, 711.
- Noguera F., Fiolhais C., Perdew J.P., 1999, “*Trends in the properties and structures of the simple metals from a universal local pseudopotential*”, Phys. Rev. B 59, 2570.
- Nose S., 1984, “*A molecular dynamics method for simulation in the canonical ensemble*”, Mol. Phys. 52 255–268.
- Pasianot R., D. Farkas, E.J. Savino, 1991, “*Empirical many-body interatomic potential for bcc transition metals*”, Phys. Rev. B 43, 6952.
- Perdew, J. P.; Zunger A., 1981, “*Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*” Phys. Rev. B23, 5048.
- Petri I., P.S. Salmon, H.E. Fisher, 1999, “*Structure of the liquid semiconductor GeSe*”, J. Phys: Condens. Matter. 11, 7051.
- Protopapas P., Andersen H.C., Parlee N.A.D., 1973, “*Theory Of Transport In Liquid-Metals .1. Calculation Of Self-Diffusion Coefficients*”, J.Chem. Phys. 59, 15.

- Rahman A., 1964, “*Correlations in the motion of atoms in liquid argon*”, Phys. Rev. 136, A405–A411.
- Raty J.Y., Godlevsky V.V., Gaspard J.P., Bichara C., Bionducci M., Bellisent R., Ceolin R., Chelikovsky J.R., Ghosez Ph., 2001, “*Distance correlations and dynamics of liquid GeSe: An ab initio molecular dynamics study*”, Phys. Rev. B 64, 235209.
- Rose J. H., Smith J. R., Guinea F. ve Ferrante J., 1984, “*Universal features of the equation of state of metals*”, Phys. Rev. B 29, 2963.
- Rosenfeld Y., 1986, “*Comments On The Variational Modified-Hypernetted-Chain Theory For Simple Fluids*”, J. Stat. Phys. 42, 437.
- Scopigno T ve Ruocco G., 2005, “*Microscopic dynamics in liquid metals: The experimental point of view*” Rev. Mod. Phys. 77, 881.
- Sears V.F., Thermal-Neutron Scattering Lengths and Cross Sections For Condensed-Matter Research, Atomic Energy of Canada, Ltd. Report AECL-8490, June, 1984.
- Sefier-Lorenz K., Kresse G., Hafner J., 2002, “*Structural and electronic properties of liquid K-Te alloys*”, J. Non-Cryst Solids, 312-314, 371.
- Shimojo F, Hoshino K, Watabe M. Zempo Y., 1998, “*The semiconductor-metal transition in fluid selenium: an ab initio molecular-dynamics simulation*”, J. Phys.:Condens. Matter. 10,1199.
- Shimojo M. ve Itami T., 1986, “*Atomic Transport in Liquid Metals*”, Trans Tech, Switzerland
- Tahara S., Fujii H., Yokota Y., Kawakita Y., Kohara S. and Takeda S., 2006, “*Structure and electron-ion correlation in liquid Mg*”, Physica B 385-386, 219.
- Tamura K., Hosokawa S., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 96 , 681(1992).
- Tezgor G, S. Şentürk Dalgıç ve U. Domekeli, 2005, “*Structural Properties of liquid K-Te alloys*”, J. Of Optoelectron. And Adv. Materials, 7, 1983-1992.
- Thomas L. H., 1927, “*The calculation of atomic fields*”, Proc. Camb. Phil. Soc.23,542–548.
- Tsuchiya Y., 1991, “*Isothermal Compressibility And Thermodynamics Of Structural Transitions In The Liquid Se-Te System*”, J Phys. Soc Japan 60, 960.
- Tsuchiya Y.,1999, “*The molar volume of molten As–Sb, As–Bi and As–Te systems: further evidence for rapid structural changes in liquid As in the supercooled state* “ J. Non-Cryst. Solids 250–252, 473.

- Tsuzuki T, Yao M., Endo H., 1995, “*Static and Dynamic Structures Of Liquid Tellurium*”, J. Phys. Soc. Jpn. 64, 485.
- Van Roon F.H.M, Massobrio C., de Wolff E., de Leeuw S.W., 2000, “*Structure of liquid GeSe: A first principle study*”, J. Chem. Phys. 113, 5425.
- Verlet L., 1967, “*Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*”, Phys. Rev. 159 , 98–103.
- Von Weizsäcker C. F., 1935, “*Zur Theorie der Kernmassen*”, Z. Phys., 96, 431–458.
- Voter A.F., 1996, “*Interatomic potentials for atomistic simulations*”, MRS Bull. 31, 17–18.
- Wang Z. Q., D. Stroud, A. J. Markworth, 1989, “*Monte Carlo study of the liquid CdTe surface*” Phys. Rev. B 40, 3129.
- Waseda Y., 1980, “*The Structure of Non-Crystalline Materials, Liquid and Amorphous Solid*”, McGraw-Hill, New York.
- Wax J.F., R. Albaki and J.L. Bretonnet, 2000, “*Structural and dynamical properties of liquid alkaline-earth metals near the melting point*”, Phys. Rev. B 62, 14818.
- Woodcock L. V., 1971, “*Isothermal Molecular Dynamics Calculations for Liquid Salts*”, Chem. Phys. Lett. 10, 257.
- Yang W., 1991, “*Direct calculation of electron density in density functional theory*”, Phys. Rev. Lett., 66, 1438–1441.
- Yokoyama I. and Arai T., 2002, “*Excess entropy, diffusion coefficient, viscosity coefficient and surface tension of liquid simple metals from diffraction data*”, J. Mater. Trans. JIM 43, 67.
- Yokoyama I., 1999, “*Self-diffusion coefficient and its relation to properties of liquid metals: a hard-sphere description*”, Physica B 271, 230.
- Yoshimoto N., Shibata H., Yoshizawa M., Suzuki K., Shigematsu K., Kimura S., 1996, “*Sound velocity measurements of molten germanium*”, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 35, 2754.
- Zhang B. ve O. Yifang, 1993, “*Calculations of the thermodynamic properties for binary hcp alloys with simple embedded atom method model*” Z. Phys. B92, 431
- Ziman, J., 1960, “*Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*” Oxford University Press, Oxford.

ÖZGEÇMİŞ

15 Eylül 1978 tarihinde Sakarya’da doğdum, İlk ve orta öğrenimimi Zeytinburnu Faruk Timurtaş İlköğretim Okulu’nda (İstanbul), lise öğrenimimi Fatih Vatan Lisesi’nde (İstanbul) tamamladım. Eylül 1995 ‘te Trakya Üniversitesi Fizik Bölümü’nde lisans eğitimime başladım ve Temmuz 1999’da mezun oldum. Şubat 2000 tarihinde Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Fizik Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimime başladım ve Temmuz 2002’de mezun oldum. Aynı yıl doktora eğitimime başladım.

Halen, Haziran 2000 tarihinde atanmış olduğum Trakya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Dekanlığı kadrosuna bağlı Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktayım.