T.C
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERS MONTE CARLO MODELİ İLE YAPISAL HESAPLAMALAR

YASEMİN İNCE

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI
DANIŞMAN:YRD. DOÇ. DR. SEYFETTİN DALGIÇ

EDİRNE – 2005

T.C
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERS MONTE CARLO MODELİ İLE YAPISAL HESAPLAMALAR

YASEMİN İNCE

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN:YRD. DOÇ. DR. SEYFETTİN DALGIÇ

2005
EDİRNE

T.C
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERS MONTE CARLO MODELİ İLE YAPISAL HESAPLAMALAR

YASEMİN İNCE
,

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez……..Tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından Kabul Edilmiştir.

…….	……	…..……..
Yrd. Doç.Dr. Seyfettin DALGIÇ	Yrd. Doç. Dr.Gülsen TEZGÖR	Yrd. Doç.Dr. Yasemin BAKIRCIOĞLU
Danışman	Üye	Üye

ÖZET

TERS MONTE CARLO MODELİ İLE YAPISAL HESAPLAMALAR

Bu çalışmada sıvı Al, sıvı Cu, camsı SiO_2 alaşımı ve kristal AgBr alaşımının yapısal özellikleri araştırılmıştır. Sıvı Al ve sıvı Cu için toplam statik yapı faktörü, kısmi statik yapı faktörü, radyal dağılım fonksiyonu ve cosinüs dağılımı hesaplanmıştır. Ayrıca, camsı SiO_2 alaşımı ve kristal AgBr alaşımı için toplam statik yapı faktörleri, toplam radyal dağılım fonksiyonları ve radyal dağılım fonksiyonları hesaplanmıştır. Bu tezde elde edilen sonuçların deneysel çalışmalar ile iyi uyum içinde oldukları görülmektedir.

ABSTRACT

THE STRUCTURAL CALCULATIONS USING THE REVERSE MONTE CARLO MODEL

In this work, structural properties of liquid Al, liquid Cu, vitreous SiO_2 alloy and crystal AgBr alloy have been investigated using the reverse Monte Carlo model. We have calculated the total static structure factor, the partial static structure factor, the radial distribution function and the cosine distribution for liquid Al and liquid Cu. We also have calculated the total static structure factor, the total radial distribution function and radial distribution functions for vitreous SiO_2 alloy and crystal AgBr alloy. Finally we show that our results are in good agreement with those obtained by experimental works.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimime başladığım andan itibaren her zaman yanımda yer alarak beni destekleyen, yardımlarını esirgemeyen ve bilimsel ufkumu genişleten Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ'a teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Bugüne kadar gerek bilimsel ve gerekse manevi desteklerini benden esirgemeyen başta bölüm başkanımız sayın Prof. Dr. Askeri BARAN'a, Prof. Dr. Serap DALGIÇ'a ve Yrd. Doç. Dr. Gülsen TEZGÖR'e teşekkür ederim

Ayrıca bu çalışma boyunca, bana her yönden destek olan bilgisayar çalışmalarındaki katkılarından dolayı Mutlu ÇOLAKOĞULLARI'na teşekkür ederim

Son olarak tez çalışması boyunca her türlü zorluğa katlanarak bana yardımcı olan eşime ve değerli aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

		Sayfa
ÖZET		i
ABSTRACT		ii
TEŞEKKÜR		iii
İÇİNDEKİLER		iv
TABLO LİSTESİ		vi
ŞEKİL LİSTESİ		vii
1.	GİRİŞ	1
2.	TERS MONTE CARLO METODU	7
	2.1. Ters Monte Carlo (RMC) Algoritması	8
	2.2. RMC'de Sınırlamalar	15
	2.2.1. Veri Uyumu ve Sınırlamalar	17
	2.2.2. Başlangıç Konfigürasyonlarının Oluşturulması	18
	2.2.3. Yapılan Ortak Yanılgılar	20
	2.3. Temel RMC Metodunda Bazı Uygulamalar	23
	2.3.1. Katı Moleküller	23
	2.3.2. Toz Kristal Maddeler İçin Katlanma Metodu	24
	2.3.3. Toz Kristal Maddelerde Direkt Hesaplama Metodu	25
	2.3.4. Tek Kristal Maddelerde Direkt Hesaplama Metodu	28
	2.4. RMC Modelinde Kullanılan Diğer İlgili Metotlar	28
	2.4.1. Bazı Varyasyon Metotları	28
	2.4.2. Metropolis Monte Carlo Simülasyonu ve Diğer Monte Carlo Metotları	30
	2.4.3. Potansiyel Sadeleştirme Metotları	31
	2.4.4. Moleküler Dinamik Simülasyonu	33

3. RMC MODELİNDE PROGRAMLAR 35

3.1. Ters Monte Carlo Algoritma (RMCA) Programı 35

3.1.1. Programın Çalışması 35

3.1.2. Konfigürasyon Dosyası 36

3.1.3. Veri Dosyası 36

3.1.4. Genel Parametreler 36

3.1.5. Tüm Veri Setleri İle İlgili Olan Parametreler 38

3.1.6. Her G(r) Sınırlaması İçin Parametreler 38

3.1.7. Her S(Q) Sınırlaması İçin Parametreler 39

3.1.8. Her F(Q) Sınırlaması İçin Parametreler 39

3.1.9. EXAFS Verisi İçin Parametreler 40

3.1.10. Her EXAFS Sınırlaması İçin Parametreler 40

3.1.11. Koordinasyon Sınırlamaları İçin Parametreler 41

3.1.12. Her Koordinasyon Sınırlamaları İçin Parametreler 41

3.1.13. Ortalama Koordinasyon Sınırlamaları İçin Parametreler 41

3.1.14. Bir Potansiyele Bağlı Parametreler 42

3.1.15. Deneysel Veri Dosyaları 42

3.1.16. RMCA'da Sonuç 43

3.2. Monte Carlo Radyal Dağılım Fonksiyonu (MCGR) Programı 43

3.2.1. MCGR Prensibi 44

3.2.2.MCGR Ayrıntıları 46

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 50

4.1. Sıvı Al ve Sıvı Cu 50

4.2. Camsı SiO_2 Alaşımı 61

4.3. Kristal AgBr Alaşımı 65

4.4. Sonuçlar 70

KAYNAKLAR 71

ÖZGEÇMİŞ 74

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1. Sıvı Al ve Cu için giriş parametreleri. 50

Tablo 4.2. Camsı SiO_2 alaşımı için giriş parametreleri. 61

Tablo 4.3. Kristal AgBr alaşımı için giriş parametreleri ve başlangıç konfigürasyonları. 65

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Deneysel verilerde RMC modeli. 7

Şekil 2.2. Basit bir test sisteminde RMC modelinin bir örneği. 12

Şekil 4.1. Sıvı Al için hesaplanan ve deneysel toplam statik yapı faktörleri. 52

Şekil 4.2. Sıvı Al için hesaplanan ve deneysel kısmi statik yapı faktörleri. 53

Şekil 4.3. Sıvı Al için hesaplanan ve deneysel radyal dağılım fonksiyonları. 54

Şekil 4.4. Sıvı Al için cosinüs dağılımı. 55

Şekil 4.5. Sıvı Cu için hesaplanan ve deneysel toplam statik yapı faktörleri. 57

Şekil 4.6. Sıvı Cu için hesaplanan ve deneysel toplam radyal dağılım fonksiyonları. 58

Şekil 4.7. Sıvı Cu için hesaplanan ve deneysel kısmi statik yapı faktörleri. 59

Şekil 4.8. Sıvı Cu için cosinüs dağılımı. 60

Şekil 4.9. Camsı SiO_2 alaşımı için hesaplanan ve deneysel toplam statik yapı faktörleri. 62

Şekil 4.10. Camsı SiO_2 alaşımı için hesaplanan ve deneysel toplam radyal dağılım fonksiyonları. 63

Şekil 4.11. Camsı SiO_2 alaşımı için $g_{\alpha\beta}(r)$ dağılım fonksiyonları. 64

Şekil 4.12. Kristal AgBr alaşımı için hesaplanan ve deneysel toplam statik yapı faktörleri. 67

Şekil 4.13. Kristal AgBr alaşımı için hesaplanan ve deneysel toplam radyal dağılım fonksiyonları. 68

Şekil 4.14. Kristal AgBr alaşımı için $g_{\alpha\beta}(r)$ dağılım fonksiyonları. 69

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Maddelerin fiziksel özellikleri atomik yapıları tarafından belirlenir. Bu nedenle, deneysel ölçümlerin verileri yapılarını anlatır. Bu bilgilere dayanarak maddelerin üretimi, yoğunlaştırılmış madde biliminin temelini oluşturur. Yirminci yüzyılın sonunda vurgu, kristal maddeler üzerinde yoğunlaştı. Deneysel verilere dayanan kristallerin yapı modellerini belirlemek ve üretmek için modeller geliştirildi. Bununla beraber, sıvılar, gazlar, polimerler gibi kristal olmayan maddeler teknolojik öneme sahip olmadıklarından kristallere göre gelişmeleri daha yavaş olmuştur. Bunların yapısıyla ilgili anlayışımız hala oldukça ilkeldir ve yapısal modelin birkaç metodu geliştirilmiştir.

Düzensiz sistemler üzerine difraksiyon verisi analizindeki temel problemlerden birisi nitel olarak veri uyumlu yapısal modellerin üretilmesi için hiçbir genel metodun olmayışıdır. En ileri düzeydeki analiz son derece niteldir ve verinin pek çok özelliğine bağlıdır. Örneğin pik konumları ve koordinasyon sayıları radyal dağılım fonksiyonlarından türetilir. Atomlararası bir potansiyele dayalı, Monte Carlo (MC) ve Moleküler Dinamik (MD) simülasyonları normalde, radyal dağılım fonksiyonları ile statik yapı faktörlerine göre karşılaştırmanın yapılmasına rağmen, bazen deney ile iyi bir şekilde uyumlu fakat çoğunlukla bu uyum niteldir ve bazen de temel farklar vardır. Uyumun seviyesini geliştirmek için potansiyelin nasıl değiştirilmesi gerekliliği çok açık değildir. Tekrarlı işlemleri bilgisayara yüklemek son derece pahalıdır ve bunlar sadece bir ya da iki olay içinde uygulanabilinir.

Ters Monte Carlo (RMC) metodu, bu problemlerin üstesinden gelir. Elde edilebilir difraksiyon verisi ile nitel olarak uyumlu düzensiz maddelerin üç boyutlu yapı modellerinin üretilmesi için kullanılan bir metottur. Atomlararası hiçbir potansiyel gerektirmez ve nötronlar, X-ışınları, EXAFS gibi farklı kaynaklardan olan veri

birleştirilebilir. Yapısal model gerçekten veriye fitlenir ve böylece iyi bir uyum olması sağlanır. Böylece anlamlı sistematik hatalar içermeyen veri verilebilinir.

RMC modeli deneysel verilere dayanan yapısal modelin genel bir metodudur (McGreevy ve Puzstai 1988). Bu modelin orijinali, sıvıların ve camların yapısına uygulanmak üzere geliştirilmiştir. Fakat son zamanlarda kristallere ve magnetik yapılara da uygulanmaktadır (McGreevy ve Puzstai 1990, McGreevy ve Howe 1992, McGreevy 1995, McGreevy 1997). Verilerin ve sistemin çok farklı türleri model olarak kullanılabilinir. RMC metotları kullanılarak literatürde 400'ün üzerinde yayın yapılmıştır ve halen de yapılmaktadır. Bu zamana kadar sistemle ilgili, ''sistem çalışmıyor veya sisteme inanmıyorum'' türünden yorumlara rastlanmamıştır. Metoda gelen tepkiler ise bazı ortak yanılgılardan kaynaklanmaktadır. Yapısal modelin bir metodu olan RMC modelinin amacı, elde edilebilir veri ile veya sınırlı form içinden sağlanan her bir bilgi ile uyumlu bir model veya modeller dizisi üretmektir. Modelin doğruluğunu sorgulamak, hiçbir zaman bilinemeyeceği için mantıklı gelmeyebilir. Onun yerine, modelin faydalı mı olduğu sorulmalıdır. Örneğin, bazı yapılar ve onların belirli fiziksel özellikleri arasındaki ilişkiyi anlamamıza veya daha gelişmiş deneylerin ortaya atılmasına da yardım edebilir.

Sıvı yapı verisinin klasik bir analizi, radyal dağılım fonksiyonunun belirlenmesidir. Bundan sonra, zayıf noktaların yorumlanmasını ve ortalama koordinasyon sayılarının hesabını içerir. Örneğin metal içinde bir çekimi olan genişletilmiş Sezyum durumunda kritik nokta bölgesinde yalıtkan geçişine sahiptir. Yeniden yapılanma eğilimi boyunca yapısal çalışmalar önemli ölçüde azalışa sahip ortalama bir koordinasyon sayısı ve azalan yoğunluğun bir fonksiyonu olarak çok az çeşitlilik gösteren ilk tepe noktasını göstermektedir (Winter ve Hensel 1989). Fakat RMC modeli, düşük yoğunluk seviyelerinde bu özelliklerin koordinasyon sayısı içindeki geniş bir varyasyon ile yerel atomik dağılım içinde ortalama koordinasyonun dikkate değer formunun gizlemesiyle birlikte yapıyı da etkileyecektir. Yarı iletken-metal geçişi, Sezyumun bağlanma örgüsü içinde süzme bir geçişe bağlı olarak ortaya çıkmıştır (Arai ve McGreevy 1999). Civa metali için durum bir dereceye kadar daha farklıdır. Burada kovalent ve metalik bağ çevreleri ile ilişkilendirilebilen iki farklı yerel koordinasyonu tanımlamak mümkün olmuştur (Franz 1986). Yüksek yoğunluklarda metalik bağ örgüsü etkindir ve bu nedenle sisteme metalik olarak bakılabilinir. Orta

yoğunluklarda geçişken metalik ve yarı iletken örgülerinden dolayı sistem kesin olarak metaliktir. Yarı iletken geçişli metal, metalik bağ örgüsünde süzme geçişlerden dolayı düşük yoğunluklarda oluşmuştur (Arai ve McGreevy 1998).

Sıvı yapıların RMC çalışmalarında en tartışmalı olanlardan biri polianyonların olası varlığı veya sıvı alkali Pb'nin Zintl iyonları ve ilgili alaşımları ilgilendirmesidir (Howe ve Mc Greevy 1991). Temel düşünce KPb alaşımı için de geçerlidir. Örneğin alkalilerin elektronları daha fazla elektronegatiftirler ve Pb'ye verebilirler. Bundan sonra, elektronegatif Pb, Pb_4^{4-}'ün dört yüzlü kümesini oluşturur (Zintl iyonları). Bunlar ise sabit Pb_4 molekülü ile izoelektroniktirler. Bu ise, denk moleküler kompozisyonda $K_x Pb_{1-x}$ alaşımları için elektronik dirençlerdeki ani artışı açıklayabilir. Zintl iyonları da denk kristal yapılar içinde bulunur. Kümelenmek için bazı ifadeler bir Pb-Pb'nin üçe yakın koordinasyonu ile uyumlu olan difraksiyon verisinden ortaya çıkar. Küme için bağlantıların gerçekleşmesi önerilen yaklaşık 1 $\overset{o}{A}^{-1}$ seviyesinde yapı faktörü içindeki ilk keskin difraksiyon pikinin (FSDP) gücünü gösterir. Dört yüzlü Pb_4 kümelerini içeren MD simülasyonları ve ilgili diğer teorik hesaplamalar difraksiyon verisi ile uyumlu nicel bir ifade verir. Fakat termodinamik hesaplamalar, dört yüzlünün içindeki Pb oranının yalnızca % 25'nin erime noktasına yakın olması gerektiğini ve artan sıcaklıkla birlikte hızla azaldığını göstermiştir (McKenzie vd. 1992).

Nötron difraksiyonundan tek bir yapı faktörünün RMC modeli, Pb ile birleşmiş olan FSDP'yi bağımsız bir şekilde kabul eder (Howe ve McGreevy 1991). Bu durum, RMC modeli için kesin bir başarı olarak tanımlanabilir. Çünkü, K'nın olası bağın ön bilgisine sahip olmamasından dolayı tamamlanamaz olmasının hiçbir nedeni yoktur. Benzer sonuçlar diğer sistemler için de elde edilmiştir (van der Aart 1999). Farklı koordinasyon sınırlamalarının kullanımıyla dört yüzlü Pb_4'ün geniş bir dağılımı ile modellerin %25 ile %100 arasında veri ile uyumlu olduğunu göstermek mümkün olmuştur. Bir başka modelle, üçlü koordine edilmiş Pb örgüsü baskın bir şekilde daha iyi karakterize edilebilmiştir.

Vurgulanması gereken diğer bir durum ise, difraksiyon verisi içindeki spesifik özellikler tarafından gösterilen ilgili konunun, ne olduğu sorusuna cevap vermenin faydalı olacağıdır. 1999'ların sonlarında Hafner ve arkadaşları (Hafner vd. 1999) ''Ters Monte Carlo hesaplamaları, polianyonların belirli bir bölümünün varlığını kabul

etmekle birlikte, statik yapı faktörleri içindeki ilk ani difraksiyon piklerinin keskinliğinden daha az mükemmel yapılarla daha küçük sayıları önerirler''. Bununla beraber, bu pek mantıksal değildir. RMC modelleri veri ile uyumlu olduğu için, FSDP'nin kesinliğini yeniden üretirler. Bu yüzden FSDP gerekli olan tam Zintl iyonlarının geniş bir sayısını önermez.

Böylece Zintl iyonlarının ortaya çıkmasından sonra RMC modelinin her hangi bir faydalı katkısının olup, olmadığı sorusuna yanıt aramak gerekir. Çok sayıda çözümün mümkün olduğu tanımlanarak, bu sorunun cevabı özellikle evet olmalıdır. MD simülasyonunu kullanarak yapılan çalışmalar (de Wijs vd. 1995), dikkate değer şekilde sınırlandırılmamış RMC modeli ile uyumlu olan atomik bir düzenleme ile yapı benzeri büyük bir örgü düşüncesini desteklemektedir. Diğer bir çalışma (Genser ve Hafner 1999), aynı kümeleşme ile koordine edilerek tanımlanan yerel bölge içinde bir başka Sn olmasına rağmen, Sn_4'ün KSn içinde olması durumunda elektronların dört yüzlü gruplaşmalar etrafında istekli olarak yerelleşmiş olduğunu göstermektedir. İlgili çalışmalar, özel polianyonların birkaç ps'lik düzenden göreli olarak kısa süreli bir zamana sahip olabileceğini göstermiştir. (Kirchoff vd. 1996). Aynı zamanda, polianyonların bir ortalama oranı yüksek olduğunda elektron termalizasyonu 1 ps'den daha hızlıdır. Buna bağlı olarak yüksek bir özdirenç ve elektron yerelleşmesi de yüksek olacaktır.

Cam yapıların RMC modeli sürekli gelişmektedir ve camsı silisyum örneği ile de gösterilebilir. McGreevy ve Keen'in ilk modeli koordinasyon sınırlaması olmadan kullanılmıştır (Keen ve McGreeevy 1990). Bu model nötron ve X- ışını difraksiyon verilerini birleştirmek için bu konuda yapılan ilk çalışma olmuştur. Daha sonra koordinasyon sınırlamaları Wicks ve McGreevy tarafından geliştirilmiştir. Ek bağ-açı sınırlamaları Keen tarafından geliştirilmiştir. Kohara tarafından yapılan son çalışma yüksek Q dağılım nötronu ve sıkı X- ışını difraksiyon verilerini kullanmıştır. Verinin kalitesi keskinlikten ve kısmi radyal dağılım fonksiyonları içindeki iyi tanımlanmış piklerden belirgindir. Alkali silikatlar için sınırlı açı çevrimlerinin Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) sonuçları; n köprülü olmayan oksijenlerle silisyumun Q_n türlerinin oranlarını elde etmek için modellere (Wicks ve McGreevy 1997) dahil edilmiştir. Son zamanlarda RMC/MD çalışmaları daha karmaşık oksit camlarını modellemek için kullanılmıştır (Delaye vd. 2001).

Sürekli olarak RMC modelinin en başarılı uygulaması, hızlı-iyon-ileten camlar üzerine yapılan çalışmalardır (Swenson vd. 1998). Bu çalışma, RMC modelinin çok özel avantajlarını çok iyi açıkladığı için, faydalı ve ilginç bir çalışmadır.

RMC modelinin tek kristal difraksiyon verisine uygulanması son zamanlara kadar oldukça problemli olmuştur ve göreli olarak birkaç uygulaması vardır. En detaylı çalışma, RMCX programı Nield ve arkadaşları tarafından (Nield 1995, Beverley ve Nield 1997) ve DISCUS programı zirkonyumun dengede tutulmasıyla Proffen ve Welberry tarafından kullanılarak yapılan bir buz çalışmasıdır. Toz difraksiyon verisini, öncelikle Ag ve Cu halojenlerini ve chalcogenides'lerini kullanarak kristalleşmiş hızlı iyon iletkenlerinin sayısız RMC çalışmaları bulunmaktadır (Nield vd. 1992, Keen ve McGreevy 1998). RMC modeli bu durumda, deney ve MD simülasyonu ile detaylı olarak karşılaştırılmıştır (Chahid ve McGreevy 1998). Son zamanlarda SiO_2'nin çeşitli kristalleşmiş polimerleri içindeki düzensizliğin çok detaylı bir çalışması yapılmıştır (Tucker vd. 2000). Burada, atom konumları kovalent Si-O bağ örgüsü tarafından sınırlandırılmıştır. Modellenebilen düzensizliğin bir diğer şekli, moleküllerin rotasyonel düzensizliğidir.

Aynı biçimde RMC modeli atomik bir yapıyı modellemede kullanılabilinir. Aynı zamanda magnetik bir yapıyı modellemek için de kullanılabilinir. Magnetik momentlerin konumlarını değiştirebilen ve bu yüzden hem atomik hem de magnetik saçılmayı değiştirebilen atomlar veriye fitlemek için hareket ettirilmelidir. Sadece magnetik saçılmayı değiştirebilen momentler döndürülmelidir. Magnetik camlar modellemesi için bir Fourier dönüşüm metodu kullanılır. Bu, RMCSPIN programında uygulanmalıdır (Keen ve McGreevy 1991).

Bu çalışma, RMC modeli ve uygulamalarını detaylı olarak anlamak için yapılmıştr. Algoritma ve programlar (McGreevy ve Howe 1992, McGreevy 1997, Gurman ve McGreevy 1990, McGeevy vd. 1993, Keen ve McGreevy 1991, Nield vd. 1995, Montfrooij vd. 1996, Mellergard ve McGreevy 1999) tanımlandığı için kısaca ana hatlarıyla özetlenecektir. Bu metodu bilmeyenler için çalışmanın geri kalanını incelemek yeterli olacaktır. Bilimsel olmasından daha çok felsefi olmasına rağmen, bazı yanılgılar ve eleştiriler detaylarıyla tartışılır. RMC modeli eleştirilse bile onun en büyük başarısı hiç şüphesiz deneysel verinin temeli üzerine üç boyutlu düzensiz maddelerin yapısal modellerinin üretimini göstermiş olmasıdır. Bu, türetilmiş ve ilişkilendirilmiş

metotların gelişimini teşvik etmiştir ve bunlar halen tartışılmaktadır. Ayrıca RMC modeli MC veya MD gibi bilgisayar simülasyonu metotlarına göre daha çok tamamlayıcıdır. RMC modeli, üç boyutlu model formlarının her birinin önemini vurgular. Gerçek maddelerin anlaşılmasında deneysel verilerin ayrıntılarının önemi de belirtilmiş olur. Diğer metotlarda özel koşullar altında daha iyi sonuçlar alınabilirken, RMC modelinin temel gücü onun genelliğidir. Yapı türlerinin geniş bir türüne RMC modelinin uygulamasını gösteren örneklerin, metodu anlamaya gerçekten faydalı bir yardım sağlayacağı açıktır.

Bu tez ana hatları ile şu şekilde düzenlenmiştir. 2. bölümde çalışmada kullanılan teori hakkında bilgi verilmiş, 3. bölümde kullanılan program türleri ve bunlarla ilgili açıklamalarda bulunulmuştur. Son bölüm ise elde edilen sonuçlara ve bu sonuçların tartışılmasına ayrılmıştır.

BÖLÜM 2

TERS MONTE CARLO METODU

Bu bölümde RMC modeli ile ilgili genel ifadeleri açıklamak faydalı olacaktır. Bunun için öncelikle RMC nedir? Sorusunu yanıtlayalım. RMC modeli deneysel veriye dayalı yapısal modellemenin genel bir metodudur. Burada amaç deneysel veriyi kullanarak yapısal fonksiyonları elde etmektir. Bununla birlikte RMC modelinde anahtar noktalar şu şekilde sıralanabilir.

I. Ters metot; modelden veriye doğru.

II. Periyodik sınır koşulları ile model genişler.

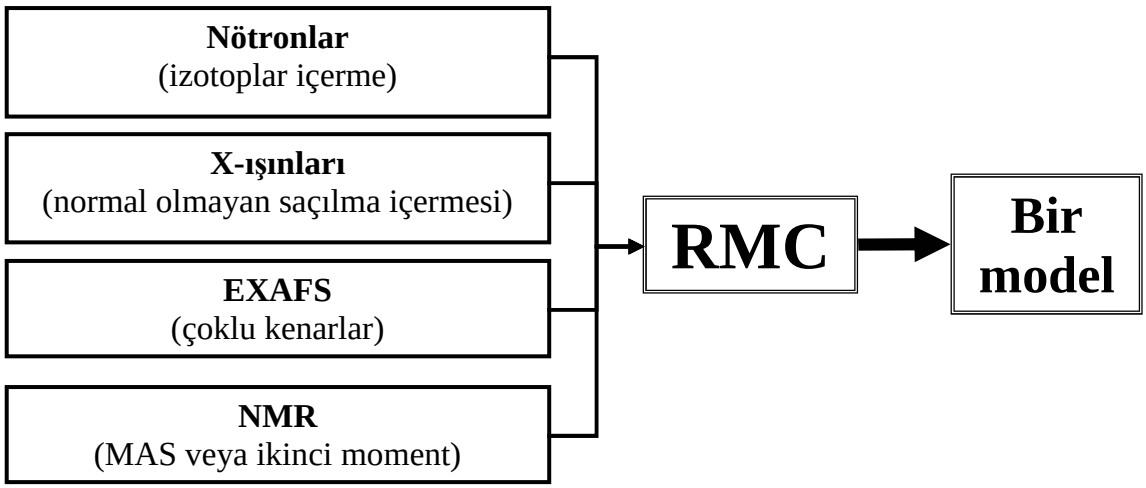
III. Uygun Markov zincirleri-sadece yakınsayan hareketleri kabul etmezler.

IV. Deneysel veriye fitleme yapılır, veriden türetilen parametrelere fitleme yapılmaz.

V. Yoğunluk ve kapalılık yaklaşım sınırlamaları.

VI. Basit ve kolayca modelleme.

Verilerin kombinasyonu olarak RMC modeli Şekil 2.1.'de verilmiştir. Bu şemada deneysel verilerden RMC modeline gidiş açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 2.1. Deneysel verilerde RMC modeli.

2.1. Ters Monte Carlo (RMC) Algoritması

RMC içinde sadece normal bir dağılıma sahip olan istatistiksel hatalar içeren deneysel olarak ölçülmüş bir yapı faktörü kabul edilir. Gerçek bir yapı modelinden hesaplanabilen yapı faktörü $S^C(Q_i)$ ile deneysel olarak ölçülebilin yapı faktörü $S^E(Q_i)$ arasındaki fark,

$$\chi_i = S^C(Q_i) - S^E(Q_i) \tag{1}$$

olarak ifade edilir ve olasılık,

$$\mathrm{P}(\chi_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(Q_i)} \exp\left(-\frac{\chi_i^2}{2\sigma(Q_i)^2} \right) \tag{2}$$

formunda ifade edilir. Burada $\sigma(Q_i)$ normal dağılımın standart sapmasıdır. $S^C(Q_i)$'nun toplam olasılığı,

$$\mathrm{P} = \prod_{i=1}^{m} \mathrm{P}(\chi_i) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \right)^m \exp\left(-\sum_{i=1}^{m} \frac{\chi_i^2}{2\sigma(Q_i)^2} \right) \tag{3}$$

formunda verilir. Burada m, $S^E(Q_i)$ içinde Q_i noktalarının sayısıdır ve standart sapma,

$$\bar{\sigma} = \left(\prod_{i=1}^{m} \sigma(Q_i) \right)^{1/m} \tag{4}$$

ifadesi ile verilir. Bir sistemin yapı modeli için, deneysel statik yapı faktörleri $S^E(Q_i)$ kullanılarak yukarıdaki olasılık dağılımlarını karşılayan yapı faktörünün istatistiksel bir atom grubu,

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{m} (S^C(Q_i) - S^E(Q_i))^2 / \sigma(Q_i)^2 \quad (5)$$

formunda oluşturulur. Burada olasılık $P \alpha \exp(-\chi^2/2)$ olur ve RMC içinde hemen görülebilen $\chi^2/2$, Metropolis Monte Carlo (MMC) içindeki U/k_BT'ye denktir. Bu yüzden RMC için algoritma şu şekilde tanımlanabilir.

RMC modeli, standart MMC metodunun bir değişimidir. Amaç, yanlışlarını da içine alan bir veya daha fazla deneysel veriyle uyumlu ve sınırlandırılmış bir parçanın etkisinde bırakılmış genellikle bir konfigürasyon olarak bahsedilen atom grubu olan yapısal bir model üretmektir. Hatalar tamamen istatistiksel olarak değerlendirilir ve normal bir dağılıma sahiptir. Burada bir sıvı veya camın nötron difraksiyonu verilerinin uygulaması için bu metot açıklanır. Farklı veri türlerine olan paralellik başka bir yerde tanımlanmaktadır (McGreevy 1997). Bu algoritmayı uygulamak için en yaygın olarak kullanılan program Ters Monte Carlo Algoritması (RMCA) olarak bilinir (McGreevy vd. 1993). Bu algoritmanın temel işleyişi aşağıdaki gibi sıralanır.

I. N tane atom, periyodik sınır koşulları ile hücre içine yerleştirilir, örneğin hücre kendi görüntüsü ile çevrelenmiş kabul edilir. Normalde kübik hücreler kullanılır fakat diğer geometriler de seçilebilir. Hücre boyutları mümkün olduğunca eşit olarak değerlendirilmelidir. Atomik sayı yoğunluğu da deneysel değerle aynı olmalıdır. Atomların dağılımı rastgele seçilebilir, bilinen bir kristal yapısına sahip olabilirler veya farklı bir simülasyon veya modelden alınabilirler. Atom koordinatlarının kombinasyonu ve hücre boyutları konfigürasyon olarak alınabilir.

II. Konfigürasyondan alaşım için radyal dağılım fonksiyonları veya çiftler dağılım fonksiyonları,

$$g_{\alpha\beta}^{C_O}(r) = \frac{n_{\alpha\beta}^{C_0}(r)}{4\pi r^2 dr \rho C_\alpha} \quad (6)$$

formunda hesaplanır. Burada ρ atomik sayı yoğunluğu, C_α α tipi atomların konsantrasyonu ve $n_{\alpha\beta}^{C_0}(r)$ merkezdeki ortalama bir atom olan α tipi merkezi

atomundan, r ile r + dr arasında belli bir mesafedeki β tipi atomların sayısıdır. o alt indisi eski anlamına gelir ve onun önemi daha sonra açıklanacaktır.

III. $g_{\alpha\beta}^{C_0}(r)$'nin Fourier dönüşümü alınırsa,

$$S_{\alpha\beta}^{C_0}(Q) = \rho \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (g_{\alpha\beta}^{C_0}(r) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} dr \tag{7}$$

formunda kısmi yapı faktörleri hesaplanır. Burada Q momentum transferidir.

IV. Bu durumda toplam yapı faktörlerinin hesabı,

$$F^{C_o}(Q) = \sum C_\alpha C_\beta b_\alpha b_\beta (S_{\alpha\beta}^{C_o}(Q) - 1) \tag{8}$$

ifadesinden hesaplanır. Burada b_α, α tipi atom için koherant nötron saçılmasının uzunluğudur.

V. Ölçülmüş toplam yapı faktörü ile, $F^E(Q)$, konfigürasyon tarafından belirlenen toplam yapı faktörü, $F^{C\,o}(Q)$, arasındaki farkı hesaplamada,

$$\chi_o^2 = \sum_{i=1}^{m} (F^{C_0}(Q_i) - F^E(Q_i))^2 / \sigma^2(Q_i) \tag{9}$$

formu kullanılır. Burada toplam, m deneysel noktalarının üzerindendir ve σ nominal olarak deneysel hatayı gösterir. Minimum Q_i'nin kullanılan değerinin 2π/L'ye denk veya daha büyük olması gerektiği kaydedilir. Burada L, konfigürasyonun minimum boyutudur.

VI. Bir atomun gelişigüzel hareketinde, uygulamada bir maksimum hareket uzunluğu vardır. Eğer her iki atom da önceden tanımlanan bir uzaklıktan daha fazla yakınlaşmışsa, ardından hareket kabul edilmez. Yeni bir atom seçilir ve yeni bir hareket yapılır.

VII. Yeni radyal dağılım fonksiyonunun hesabı, $g_{\alpha\beta}^{C\,n}(r)$, yeni kısmi yapı faktörleri, $S_{\alpha\beta}^{C_n}(Q)$, yeni toplam yapı faktörü $F^{C_n}(Q)$ ve farkı,

$$\chi_n^2 = \sum_{i=1}^{m} (F^{C_n}(Q_i) - F^E(Q_i))^2 / \sigma^2(Q_i) \qquad (10)$$

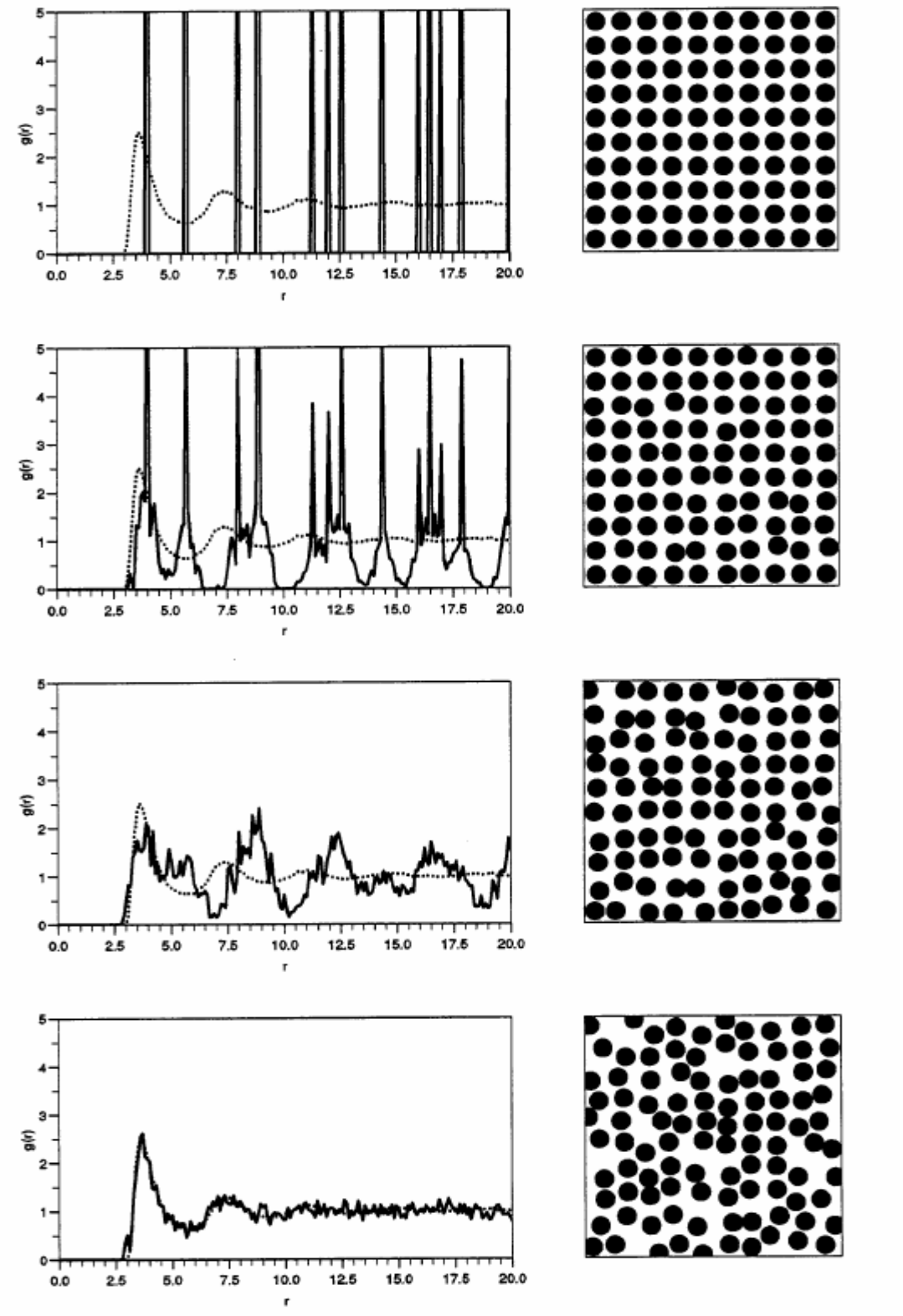
formunda verilir.

VII. Eğer $\chi_n^2 < \chi_o^2$ ise, bu durumda hareket kabul edilir. Örneğin, eski konfigürasyon yeni konfigürasyon olur. $\chi_n^2 > \chi_o^2$ ise, exp(-($\chi_n^2 - \chi_o^2$)/2) olasılığıyla kabul edilir. Aksi taktirde kabul edilmez.

VIII. Olumsuz durumda f'ye geri dönerek tekrar edilir.

Bu durum bir denge değerine varılırken χ^2 başlangıçtaki değerinden azalacaktır. Konfigürasyon sonucu, hataları da içinde olan deneysel veri ile uyumlu bir yapı olmalıdır. Deneysel verilere göre belirlenen radyal dağılım fonksiyonu uygun olmasına rağmen, burada yapı faktörünü uygulanması tercih edilmiştir. Basit bir test sisteminde RMC modelinin bir örneği Şekil 2.2.'de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi konfigürasyon iki boyutlu olarak sağ ve sol durumda gösterilmiştir. Sürekli çizgilerle gösterilen g^C (r) noktalı çizgilerle gösterilen g^E (r) hedef verileri ile karşılaştırılmıştır. Bu işlem Lennard Jones potansiyeli kullanılarak MMC simülasyonundan elde edilmiştir. Konfigürasyon başlangıcı şekilde en üsteki durum ve sonu ise en sondaki durumdur. Aradaki iki durum ortalama konfigürasyonları gösterir. Bu örnekte g^C (r) kabul edilmiştir. 2500 hareketin toplamından hesaplanmıştır. g^C(r) küçük hacimli bir model olduğundan istatiksel olarak görüntülenmiştir.

MMC modelinde (U_n^2-$U_0^2 / k_B T$) büyüklüğü örneklendi. Burada U, atomlar arası verilen bir potansiyele bağlı olan konfigürasyonun potansiyel enerjisidir. T sıcaklık ve k_B Boltzmann sabitidir. Bu nedenle yapı faktörü enerjinin rolünü oynar, yani modeli yürütür, σ ise sıcaklık rolü oynar. Özellikle χ^2'nin elde edilen en açık tanımı, önemli değildir. MMC modelinin amacı, Boltzmann enerji dağılımı ile bir konfigürasyon üretmektir. Buna karşılık RMC modelinin amacı ise, çoğunlukla en önemli sistematik hatalarını da içinde bulunduran veri ile uyumlu bir model üretmektir.



Şekil 2.2. Basit bir test sisteminde RMC modelinin bir örneği.

Önceki denemelere ve ilgili metotlara kıyasla (Kaplow vd. 1968, Renninger vd. 1974, Gerold ve Kern 1987, Schweika ve Haubold 1988) genellikle sistemi başarılı kılan RMC algoritmasının birkaç anahtar özelliği vardır ve bunlar sırasıyla;

I. Kenar etkilerinden korunmak için periyodik sınır koşulları kullanılır ve uygulamada modeller sonlu büyüklük etkilerinden korunmak için genişletilir.

II. Sonuç ilk konfigürasyondan bağımsız olsun diye χ^2'leri arttıran bazı durumlar kabul edilir.

III. Olası deneysel veri uyumlu ise zıt fonksiyonlar veriden türetilebilir veya bir parametre seti de veriden türetilebilir (Gerold ve Kern 1987, Schweika ve Haubold 1988). Bu, hataların etkilerini anlamamızı daha da kolaylaştırır. Örneğin, izotopik yer değiştirmeler ile nötron difraksiyonu aracılığıyla ölçülebilen toplam üç yapı faktörü elde edilebiliyor ve bunlardan biri önemli hatalar içerirse, bu açık bir şekilde kendini gösterir. Eğer veriden türetilen üç kısmi radyal dağılım fonksiyonları fitlenmişse tümü uygun hataları içerecektir.

IV. En yakın atomik yaklaşım sınırlaması, atomlar arası potansiyel olağan durumda kullanılmazsa, sıkı bir katı küre potansiyelinde olduğu gibi düşünülebilinir. RMC modeli herhangi bir sisteme uygulanabilir. Potansiyellerin kullanımının diğer yönleri sonra tartışılır. Potansiyel eksikliği RMC modelinin termodinamik kararlılığa sahip olmamasının en önemli dezavantajıdır. Bununla birlikte, bir potansiyelin kullanımı bazı zıtlıkları içerir. Eğer potansiyel ayarlanabilir ve veri ile uyumlu değil ise ya χ^2 ya da enerji minimize edilebilir, aynı anda her ikisi de minimize edilemez. Eğer potansiyel veri ile uyarlanabilmesi için değiştirilirse, potansiyel formu uygun ve yerinde olmalıdır. Çok cisim kuvvetlerinin önemli olduğu bir iki cisim potansiyeli gibi yanlış bir form seçilirse, bu seçim yanlış bir sonuca doğru uyumu etkiler.

F(Q) gibi veriyi temsil eden fonksiyon konfigürasyon açısından hesaplanabildiği sürece, RMC algoritması verinin farklı setlerine aynı anda kolay bir şekilde düzeylenebilir. Her bir veri seti için bağımsız bir χ^2 tanımlanır ve bunlar kolaylıkla özetlenebilir. Veri setleri, farklı Q değerlerinin kullanılmasıyla birbirleriyle ilişkili olarak ölçülür. Kullanılan veri türleri nötron difraksiyonu (McGreevy ve Puzstai 1990), elektron difraksiyonu (McKenzie vd. 1992), genişletilmiş iyi yapılı X- ışını absorbsiyonu (EXAFS) (Bras vd. 1994) ve Nükleer Magnetik Rezonansta (Wicks ve McGreevy 1997, McLaughlin 1999) veri setlerinin en büyük sayısı dört deneysel

teknikten aynı anda en az beş kez fitlenmiştir. Pratikte limit durumunda uygun çoklu veri setlerinin toplanması RMC metodundan daha zordur.

RMC metodu oldukça geneldir, böylece bu yapıdan direkt olarak hesaplanabilen verinin bir veya her bir seti içindeki basit algoritma modellenebilir. Bu, nötron difraksiyonu içindeki izotopik yer değiştirmelere veya X- ışını difraksiyonu içindeki normal olmayan saçılmalara, EXAFS ve olası NMR verisine uygulanabilir. Tüm veri setleri eş zamanlı olarak, eklenen χ^2 değerleri ile modellenebilir.

Çok bileşenli bir sistem için buradaki fitleme, farklı toplam yapı faktörlerine (k göstergesi ile belirtilir)

$$\chi^2 = \sum_k \chi_k^2 = \sum_k \sum_{i=1}^{m} (F_k^C(Q_i) - F_k^E(Q_i))^2 / \sigma_k(Q_i)^2 \qquad (11)$$

formunda verilir. Nötron difraksiyonu için,

$$F_k^E(Q_i) = \sum_\alpha \sum_\beta c_\alpha c_\beta \bar{b}_{\alpha k} b_{\beta k} (S_{\alpha\beta}(Q_i) - 1) \qquad (12)$$

olarak verilir. Burada c_α konsantrasyon ve $b_{\alpha k}$ türü k malzemesi için koherant nötron saçılması uzunluğudur. $S_{\alpha\beta}(Q_i)$ alaşımın kısmi yapı faktörleridir. X- ışını difraksiyonda,

$$F_k^E(Q_i) = \sum_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta f_{\alpha k}^*(\mathrm{Q}_i)\ f_{\beta k}^*(Q_i)(S_{\alpha\beta}(Q_i) - 1) \qquad (13)$$

formunda verilir. Burada,

$$f_{\alpha k}^*(Q_i) = \frac{f_{\alpha k}(Q_i)}{\sum_\alpha c_\alpha f_{\alpha k}(Q_i)^2} \qquad (14)$$

şeklinde verilir. $f_{\alpha k}(Q_i)$ λ dalga boylu X-ışınları için Q'ya bağlı form faktörüdür. Normalize edilen $f^{*}_{\alpha k}(Q_i)$ değer, sabit istatistiksel hata ile ölçülen saçılma yoğunluğunun genel durumu için $F_k^E(Q_i)$ tanımlaması kullanılır. EXAFS verisinde,

$$F_\alpha^E(Q_i) = \sum_\beta 4\pi\,\rho \int r^2 (g_{\alpha\beta}(r) - 1) f_\beta(Q_i, r) dr \tag{15}$$

verilir. Burada bir $F^E(Q_i)$ içindeki k ile yer değiştirdik. Çünkü spektrum α türü kenar absorbsiyonunda ölçülür. burada $f_\beta(Q_i, r)$, SERC Daresbury programı EXCURV92 şeklinde standart EXAFS veri analizleri paket programının bir tanesi tarafından hesaplanan r mesafesinde β türü tek bir atomun EXAFS spektrumuna katkı sağlar.

Farklı deneysel teknikler ile elde edilen veri setlerinin eş zamanlı fitlemesi için ayrılan χ^2 değerleri basitçe toplanan bir değeri verir. Farklı veri setlerinin göreli katkısı çeşitli değerlerin seçilmesi ile elde edilir. Şayet çoklu veri setleri fitlenir ise gerekli bilgisayar zamanı anlamlı bir şekilde artar.

RMC modeli için özel bir avantaj, veri setlerinin farklı dağılımlar üzerinden ve farklı kararlılıklar ile ölçülebilmesi, hatta boşluklar içermesidir. Örneğin, kötü bilinen veri noktaları kaldırılabilir. Bununla birlikte, RMC modeli şüphesiz kayıp bilginin yerini tutamaz.

2.2. RMC'de Sınırlamalar

RMC metodunun bir diğer anahtar özelliği sınırlamaların kullanımıdır. Yaygın olarak en çok kullanılan sınırlama, yoğunluk ve en yakın kesme noktası kullanımıdır. Bunlar, temel algoritmanın zorunlu birer parçasıdır. Herhangi bir yapıyı belirlemenin ilk etmeni paketlemedir. Çünkü, bu onu başlangıcından itibaren içerecek şekilde anlamlı kılar. Bu sınırlamalar olmaksızın, veri noktalarının sayısı, modeldeki (3N) değişkenlerin sayısından az olduğu sürece RMC modeli herhangi bir veri setine, hatta geniş hatalara uyumlu hale getirilebilir. Sınırlamalarla birlikte atomik koordinatlar artık bağımsız değişken değildirler, bunun yerine onlar sıkıca sınırlandırılmışlardır. Veri setleri, önemli sistematik hatalar içerdiğinden ve RMC modeli pek çok veri setine uyarlanamayacağı

için yüksek sınırlama kolaylıkla gösterilir. Aslında en yakın yaklaşım sınırlamaları ve yoğunluğun uygulanması, RMC modelinin otomatik olarak doğrulanması için Doğru olmayan normalizasyon veya bir geri plan sabiti gibi basit sistematik hatalara izin verir.

Kesme noktalarının seçimi her zaman açık değildir ve yetersiz veri mevcutsa önemli hale gelir. En az bir veri setinin orda olması gerektiği için en küçük kesme noktası radyal dağılım fonksiyonunun direkt tanımlanmasından tahmin edilebilir. Detaylı bilginin yokluğunda kesme noktası daima tahmin edilenin altında kalacaktır. Aksi taktirde bu, sonuçtaki yapıyı etkilerse verinin uyumunun zayıf kalmasına yol açar.

Bir sonraki en yaygın kullanılan sınırlama, atomik koordinasyon üzerinedir. Bir anlamda bir yapay kovalent bağı harekete geçirir ve bundan dolayı çok cisim potansiyelin bir şekli olarak düşünülmelidir. Bu, birkaç şekilde katı veya yumuşak sınırlamalar şeklinde de uygulanabilir. Koordinasyon sayısı $n_{\alpha\beta}$, α tipi olarak belirlenen iki sabit mesafe içindeki β tipi atom sayısı olarak tanımlanır. Normalde düşük ayarlı uzaklık, β ve α atomlarının en yakın yaklaşımıdır. Oran olarak gereken ve f_{RMC} gibi sınırlı koordinasyon sağlayan konfigürasyondaki α tipi atomların oranı tanımlanırsa,

$$\chi^2_{coord} = (f_{req} - f_{RMC})^2 / \sigma^2_{coord} \tag{16}$$

formunda bir terim χ^2'nin tümüne eklenir. σ_{coord} veri ile ilgili olan koordinasyon sınırlamasını ölçmede kullanılır. Bu parametre basitçe koordinasyon sınırlaması ağırlığının veriye oranını etkiler. Eğer çok düşük bir değere sahipse, sınırlama zordur, bu nedenle bir atom onu kaybedemeyeceği gerekli koordinasyonu birleştirir. σ_{coord}'nun daha büyük bir değeri, örneğin yumuşak sınırlama, seçili koordinasyonun olasılığını arttıracaktır. Belirgin şekilde, çoklu sınırlamalar sadece χ^2 terimlerine eklenerek uygulanabilir. Atom tipleri karıştırılabilir. Örneğin camsı silisyum içindeki bütün silisyumlar dörtlü oksijene koordine edilebilir ve tüm oksijenler ikili silisyuma koordine edilebilirler. Hidrojenlendirilmiş amorf silisyumda bir atomun tüm hidrojenleri bir silisyuma koordine edilerek ve bütün silisyumlar dörtlü koordine edilerek sınırlandırılmışlardır. Fakat silisyum veya hidrojenin herhangi bir koordinasyonu yoktur.

Bu, tek atom koordinasyon sayıları üzerine bir sınırlamadır. Ortalama atomik koordinasyon da sınırlanabilir. Bu, nadiren kullanılır. Örneğin, EXAFS veri seti için ortalama bir koordinasyon değeri, kendi kendine kullanıldığında yaklaşık bir değer verilmesi için uygun hale gelebilir. Fakat, verilerin bazı sonuçları için doğrudan modellenemez.

Bir başka metot, atom tiplerinden daha çok özel atomların koordinasyonunu sınırlamaktır, örneğin konfigürasyon içindeki 247. atomun 591. atomla koordine edilmesi gibi (Pusztai ve McGreevy 2001). Bu, katı bir sınırlamadır, sınırlanmış atom çiftleri ve uzaklıkların bir listesi sunularak uygulanır. Örneğin CS_2 sıvısında moleküller arası ve molekül içi C-S uzaklıklara üst üste biner, bu nedenle bir atom tipi sınırlaması çalışmaz. Bununla birlikte, her bir C atomu iki özel S atomu ile koordine olması için sınırlanırsa özel CS_2 molekülleri ne olursa olsun diğer moleküllerin konumlarını sürdürür. Daha çok polimerler gibi kompleks birimler aynı biçimde sürdürülebilir.

Prensip olarak, herhangi bir gerekli karmaşıklığın sınırlaması uygulanabilir. Bu ise, atom çiftlerine uygulamaya uzak olarak tanımlanır. Üç atom sınırlamaları da uygulanabilir, bağ açıları gibi (Kugler vd. 1993, Keen 1997). Bununla birlikte, uygulamanın dikkate değer bir şekilde hesabının pahalı olacağına dikkat edilmelidir. Aynı şekilde pek çok sınırlamaların uygulaması, geniş katı moleküllerin tanımlanması istendiği gibi uygulanması da çok pahalı olabilir.

2.2.1. Veri Uyumu ve Sınırlamalar

Bütün deneysel veriler yaygın olarak tahmin edilenin altında hatalar içerir. Bu, sınırlamanın doğru olduğu bilinse bile, özel bir veri seti ile uyumlu olmayabileceği anlamına gelir. Böyle durumlarda RMC modelinin veri ve sınırlamaların hepsine uyması beklenemez. Bu işlem, modelin bir hatası olabilir (yerel bir minimumda takılmış olabilir), fakat sıklıkla veri ve sınırlamalara ait bir hata olabilir. Örneğin katı kovalent bağlara oranla, nötron difraksiyonu modeli içinde yüksek Q salınımlarına yol açar. Bununla birlikte, elastiki olmayan dağılım etkileri ve nasıl doğrulanacağını hala bilemediğimiz bir yol içindeki bu salınımlar yayılabilir. Bu işlem ise ya doğru değerden farklılaşan veriden koordineli bir sayı içinde ya da spektroskopiden elde edilenlere kıyasla izinli bağ uzunluklarının etkili bir şekilde yayılması için de sonuçlanabilir. Eğer

RMC modeli doğru koordinasyon veya dar bağ uzunluk dağılımı ile sınırlanırsa veri ile de uyumlu olmayacaktır. Sınırlama veya veri daha büyük ölçümü veriyorsa sonuç kullanıcının yargısına bırakılmalıdır. Örneğin camsı silisyum içindeki Si-O koordinasyonunun dörtlü olması ise normal olarak değerlendirilir.

Sabit yoğunluğun uygulanması ve RMC modelindeki en yakın kesme noktası sınırlaması, deneysel veri içindeki normalizasyon hatalarını ve düz geri plan için otomatik düzeltmeye izin verir. Bir diğer sistematik hata ise düşük dereceli polinomsal geri plandır ve RMC modeli bunu doğrulayamazken bunun normalde de ona uymaması mümkün değildir, bu nedenle bu fiziksel olmayan yakın mesafelerde atomları etkileyecektir. Veri ve RMC uyumu arasındaki fark bu forma sahipse yaklaşık bir tahmini fark uyumu, bir polinomalden basitçe çıkarma işlemiyle yapılabilir. Bu işlemin MGCR programında kullanılması mümkündür (Pusztai ve McGreevy 1999). Bununla birlikte, hata verinin formuyla bağlantılı değilse, magnetik saçılma durumunun ihmal edilmesi gibi, veri uyum farkı hatanın iyi bir göstergesi olmayabilir ve bir düzeltme olarak kullanılmamalıdır.

Bu özellikler, RMC modeli veri kalite kontrolü için değerli bir araçtır. Kullanıcı, sadece en basit atom modelini üretse ve asla ona benzemese bile, verinin kıyaslaması ve RMC uyumu kişisel kalite ve farklı veri setlerinin uyumu içerisinde çok hızlı bir geri besleme sağlayabilir.

2.2.2. Başlangıç Konfigürasyonlarının Oluşturulması

RMC modelinin sonucu, prensipte konfigürasyonun başlamasından bağımsız olmasına rağmen, sınırlamalar uygulamaya bağlı kalırsa, bu durumu pratik olarak en basit sıvıların dışında başarmak çok uzun zaman alır. Bu nedenle, ilk konfigürasyonun oluşturulması anahtar bir adımdır. Bundan dolayı, farklı metotlar üzerine bazı yorumlar yapılmalıdır. Burada, RMC yazılımı ve metodolojisi ile yakından bağlantılı metotlarla sınırlamalar gereklidir. Ortak bir yaklaşım, herhangi bir veriye fitleme yapılmaksızın RMCA programını kullanmaktır. Bu, bir katı küre Monte Carlo (HSMC) simülasyonuna denktir.

Moleküler olmayan sıvılar modellendiğinde en basit yaklaşım, tesadüfi bir konfigürasyonlar noktası yaratmaktır ve sonra HSMC'yi kesme noktalarıyla uyumlu bir

dengeye doğru çalıştırmaktır. Koordinasyon sınırlamasının en son uygulaması moleküllerin yüksek bir oranını üretebileceği için, moleküler sıvılar için moleküller önceden tanımlanmış olmalıdır. Fakat bu, %100 olmayacaktır. Rastgele konumlar ve dönmelerle moleküllerin bir görünümü oluşturulursa, bazı moleküller arası uzaklıklar ilk önce çok kısa olacaktır. İçkabuk katı küre Monte Carlo (CHSMC) simülasyonundaki tek atom koordinasyon sınırlamalarında gereken kesme noktaları, doyurucu düzeyde iken ilişkilendirmeyi sürdürmek için kullanılabilir. Atom tipi koordinasyon sınırlamaları kullanılmamalıdır.

Sıvıların modellemesinde, sıvı için doğru yoğunluk olmasına rağmen kristal bir yapıdan başlanması, kristallerin tamamı ile erimesi için yeterince serbest hacmi olmadığından, tavsiye edilmez. Sonuç, konfigürasyona bakıldığında hesaplanmış yapı faktöründen görünmeyebilir olmasına rağmen sıvı değil, yüksek miktarda düzensiz kristal olacaktır. Bununla birlikte, kristallerin modellemesi için geleneksel kristal metotlarından birinden türetildiği gibi ortalama kristal yapısından başlamak açıkça tavsiye edilir. Olası örgü parametreleri, uyumluluğu sağlamak için RMC modeli ile uyumlu olan aynı veriden elde edilmelidir.

İlk konfigürasyonu üretmek için en karmaşık sistemler şebeke camlarıdır. Koordinasyon sınırlamalarının kullanımı, uyum boyunca tam örgü topolojisinin sabit kaldığı anlamına gelir. Bu nedenle, RMC modeli ilk koordinatların göreve sınırlı sadeleştirilmiş hali ile kısıtlanır. Bununla birlikte, metot şaşırtıcı şekilde başarılıdır ve geniş ölçüde kimya ile tanımlanmış bağ topolojisinin pek çok durumlarında yapı için temel anahtar görevi teşkil eder. $(K_2O)_x(SiO_2)_{1-x}$ için camlar bir sonraki işlemde kullanılmıştır (Wicks ve McGreevy 1997).

I. Si atomlarının rastgele bir konfigürasyonu, sonuç camlarını eşit bir yoğunlukta oluşturur.

II. CHSMC Si komşuları üzerinde koordinasyon sınırlamaları ile çalışır. İkili, üçlü ve dörtlü koordinasyon sayılarını son model içinde oksijenler gerektiren iki, üç ve dört köprülemeyle Si'nin sayılarına benzer. Bu sayılar NMR verisi sınırlı açı çevriminden elde edilir. Si-Si mesafeleri son modelde izin verilen Si-O mesafelerinin menzilinde izinli olarak iki kez dağılımından daha az olması için kurulur. Bir sınırlama gerekirse (Wicks ve McGreevy 1997) üç üyeli çemberlerin oluşumunu engellemek için de uygulanabilir.

III. Koordinasyon sınırlamaları giderildiğinde Si-Si bağ merkezlerinden tümüne O atomları eklenir. Bunlar köprülü oksijenlerdir.

IV. Dört O komşularından daha az komşusu olan Si atomlarının yanına O atomları eklenir. Bunlar köprülü olmayan oksijenlerdir.

V. CHSMC, en yakın yaklaşım sınırlamaları memnun edilene kadar ikili O-Si koordinasyonu ve dörtlü Si-O koordinasyonunun bir sınırlamasıyla çalışır. Gerekirse, Si-O-Si bağ açılı dağılımın üzerine olan bir sınırlama bile uygulanabilir (Keen 1997).

VI. Sonuç, gereken topoloji ile bir silikat şebekesidir. O zaman K atomları rastgele devam eder.

2.2.3. Yapılan Ortak Yanılgılar

Şimdiye kadar çoğunlukla RMC modelinin teknik detayları tanımlandı. Bununla birlikte, metot ve ilgili kritikler hakkında bazı ortak yanılgılardan sakınmak için daha genel bir görüşe de sahip olmak önemlidir. En yaygın eleştiri RMC modellerinin tek olmadığı, doğru olmadığı ve bu yüzden de faydalı olmadığı ifadeleridir. Burada pek çok nokta açıklanacaktır.

I. Herhangi birinin bütün atomların doğru konumlarını bilmesi hatta atomların yerini bilmesi durumunda, kimse herhangi bir maddenin doğru yapısını bilemez. Bu, hem kristal hem de kristal olmayan maddelere uygulanır. Bir başlangıç için yapı statik değildir. En basit durumda bile 0°C sıcaklık dışındaki atomlar titreşir. Bu nedenle, ortalama-zamanlı atom konumları ve belli zaman ve koşuldaki konumlar arasında bir fark vardır.

II. Deneysel veri, atomlar (difraksiyon) veya elektron mikroskopisi gibi bazı yoğunluk dağılımı projeksiyonları arasındaki korelasyonlar hakkında yetersiz bilgi sağlar. Bilim adamları, bu yetersiz bilgiden normal olarak yapının bazı yönlerinin faydalı bir tanımına sahip bir model yapmaya çalışırlar. Bir model yapmaktan çok yapı çözme olarak adlandırılabilen bu çözüm ne tek ne de doğru anlamına gelir. RMC modelinin bu bağlamda diğer yapısal modellerden farkı yoktur.

III. Bir RMC modeli tek değildir. Bu, metodun asıl avantajlarından biridir, bir dezavantaj değildir. Bir metot sadece tek bir model üretebiliyorsa, o model bu metodun

tekidir. Fakat bu, bu modelin doğru olmadığı anlamına gelmeyeceği gibi başka bir modelin de aynı veriye dayalı olması mümkündür.

IV. RMC modeli araştırmaya izin verir (Örneğin elde edilebilir verile uyumlu yapısal modellerin bir dağılımı, ilk önceki farklı konfigürasyonların kullanımı veya farklı sınırlamaların zorlamasıyla). Bununla birlikte, sürekli sonsuz uyumlu yapı modelleri seti olacağından, kullanıcı ne kadar ileri gideceğini belirlemek için bazı seçimler yapmak zorundadır. Farklı modeller daha ileri deneyler tarafından elde edilecek sonuç tahminlerini gerçekleştirmek için kullanılabilirdi. Bu ileri düzeydeki deneyler sonra da test edilebilirdi. Bu yüzden, RMC modelinin bu tür bir uygulaması klasik bilim metodolojisinin mükemmel bir örneğidir.

V. Bu durum anahtar bir nokta getirir. RMC modeli yapısal modelden başka bir şey değildir. Bununla birlikte, modeldeki atomik koordinatlar kendi ilgilerinin yönetiminde değildirler. Modellerin faydalı olup olmadığı tartışmalıdır. Modeller, maddelerin bazı açılarını anlamamıza yardımcı olması için kullanılabilir mi? sorusuna birkaç ayrıntılandırılmış nokta daha eklenebilir.

VI. RMC modelleri istatistikseldir. Modeller belli düzeyde kolaylıkla tanımlanabilen fakat kolaylıkla kaldırılamayan yapısal hataları daima içerecektir. Aslında modeldeki bazı eksiklikler verideki hataların temelini oluşturur ve onları kaldırma girişimi sadece farklı eksikliklere neden olacaktır. Eksikliklerin küçük sayıdaki bir kısmı bir modelin faydalılığını geçersizleştirmez.

VII. RMC modelleri doğru olarak bilinen bazı özellikleri göstermediği için bazen eleştirilebilir. Bu, metodolojinin bir hatası değildir. RMC modelleri, sunulan sınırlamalar ve veriye dayanır. Eğer kayıp özellikler sunulan sınırlamalar ve veriden gereğince takip edilemiyorsa sağlanan ek bir bilgiye dayanmak zorundadır. Eğer bu bilgi ek bir veri ve sınırlama formu içinde sağlanırsa, kayıp özellikler ortaya çıkar. Aynısı yanlış olarak bilinen fakat model içinde ortaya çıkan özelliklere uygulanabilir.

VIII. Bununla birlikte, daha önceki veriyi açıklamak için önerilen düşüncelerin bilinen özellikler olduğunu bulmak alışılmışın dışındadır. Bir RMC modeli, bağımsız bir şekilde önerilen özelliği üretirse, bu düşünceyi güçlü bir şekilde desteklemeye yol açar. Fakat bu gerçekleşmezse bu özellik, uygun bir sınırlamanın zorlamasıyla veriyle uyumlu olması için de gösterilebilir. Hatta bazen belirgin bir şekilde karşıt özellikler, tek bir modelle uyumlu olarak da bulunur.

IX. Bir RMC modeli beklenmeyen özellikler üretirse, özellikler basitçe reddedilemez. Yeniden objektif bir yaklaşımın subjektif bir reaksiyondan daha değerli olduğunu düşünmek gerekir. RMC modeli veri ve sınırlamalar ile uyumlu olan en düzensiz yapıları üretmeye eğilimlidir. Bu, uygulamada başlangıç konfigürasyonundan bağımsız olsa bile seçilen parametreler tam çalışır. İşte bu nedenle, bu tür özelliklerin ciddi olarak düşünülmesi gerektiği için beklenmeyen düzen, veri ve sınırlamalar tarafından çalıştırılmadıkça ortaya çıkmayacaktır. Entropik kuvvetler tarafından çalıştırılan düzensiz yapılar örnek olarak kullanılırsa, bu bir hata olabilir.

Ortak yanılgıların bir kısmı, Evans tarafından belirtildiği gibi (Evans 1990), RMC modelinin ilk zamanlarından kaynaklanmaktadır. Evans, sadece iki cisim kuvvetleri gibi çift taraflı ek bir potansiyel tarafından tanımlanabilen bir sistemi göstermiştir. Çiftler korelasyon fonksiyonu ve potansiyel arasında tek bir fonksiyonel bağıntı vardır. Potansiyel, bütün yüksek dereceden korelasyon fonksiyonlarını ve dolayısıyla yapıyı belirler. Bu işlem, RMC modelinin doğru cevabı üretmek zorunda olduğu, üretmezse metodun yanlış olması gerektiği türünden önerilerde olduğu gibi bazıları tarafından yanlış yorumlandı. Bununla birlikte, dört sebepten dolayı, sonuç direkt olarak RMC modeli ile ilgili değildir.

I. Çiftler korelasyon fonksiyonu veya yapı faktörü tam olarak ve sonsuz bir dağılım üzerinde bilinmelidir.

II. Fonksiyonel bağıntının ne olduğunu bilinemez, yalnızca onun varlığı bilinebilir.

III. Sadece sınırlı sayıdaki sistemlere oranla, çift taraflı ek potansiyeller tarafından eşit olacak şekilde tanımlanır.

IV. Bu teori sadece, tam çiftler dağılım fonksiyonunun çift potansiyeli ve dolayısıyla da tüm yüksek dereceden korelasyon fonksiyonlarını elde etmede gerekli olduğunu açıklar.Teori, bu fonksiyonlardan herhangi birinin kesinlikten sapmalara karşı ne kadar duyarlı olduğu hakkında hiçbir şey söylemez (Soper 2001).

Evans'ın sonucu, RMC modelinin direkt olmayan bir anlayışı içinde konu ile ilgilidir. Bu yüzden sonuç, yanlışlığa ihtimal vermeyecek şekilde ölçülmüş yapı faktörünün iki-cisim ve verinin dağılımı hakkında epey bilgi içermesini ve varolan bilginin verinin dağılımını arttırdığını önerir. Bununla birlikte, eğer potansiyele çok

cisim katkıları büyükse iki cisim verisi yetersiz olabilir. Böylece örnekteki RMC modelinin korelasyon sınırlamaları tanıtılır.

Çok cisim korelasyonlarının çiftler korelasyon fonksiyonu veya yapı faktöründen türetilebileceğini araştırmak için, RMC modelinin test çalışmaları hakkında birçok çalışma vardır. Howe ve McGreevy iki ve üç cisim korelasyonların içindeki istatistiksel dalgalanmaların baskılanmaya eğilimli olmasına rağmen, tek atomlu bir sistem için basit üç cisim korelasyonlarının yeniden üretildiğini bulmuşturlar. Gerekli koordinasyon baskın olsa bile, atomik koordinasyonların bir karışımını üretmişlerdir. Bununla birlikte, uygun bir koordinasyon sınırlaması uygulandığında mantıklı sonuçlar elde edilmiştir. Colognesi ve arkadaşları iki atomlu molekül modelleri için yöneltme korelasyonlarını da bulmuşturlar. Fakat RMC modelinin onları iyi bir şekilde yeniden üretemediği sonucuna varmıştırlar. Bununla birlikte, Soper ESPR metodunu kullanarak iki cisim potansiyellerin bir çeşidinin genelleştirilebileceğini gösteren bir dizi test çalışması uygulamıştır. Bu uygulamada orijinal üç cisim korelasyonları iyi bir şekilde yeniden üreten hem atomik hem de moleküler sistemler kullanılmıştır. Bu çalışma Howe ve McGreevy'nin sonuçlarını desteklemektedir (Howe ve McGreevy 1991).

2.3. Temel RMC Metodunda Bazı Uygulamalar

2.3.1. Katı Moleküller

Göreli olarak, katı moleküller için tek atomları hareket ettirmek etkili olmayabilir. Bu yüzden, çevirilerden oluşmuş ve daha önce tanımlanmış atom grupları (örneğin moleküller (Howe 1990, Stolz vd. 1994)) döngüsünden oluşmuş bağımsız bir RMC programı (RMCMOL) geliştirildi. Bununla birlikte, pratik olarak bunun atom hareketlerinden daha etkili olmadığı da görüldü. Güçlü sınırlamalar yüzünden, sadece küçük molekül hareketleri yüksek bir olasılıkla kabul edildi. Buna ek olarak bazı özel dezavantajlar da vardır. Bunlar:

I. Molekül önceden tanımlanmış olmalıdır. İlgili bilgi genellikle, moleküller arası form faktörünü elde etmek için yapı faktörünün yüksek Q kısmına uydurularak elde edildi. Form faktörü, gerçekte en düşük Q düzeyindedir, fakat bu bölgede yapı faktörü

moleküller arası korelasyonların üst üste gelmesiyle oluşur. Form faktörünü uyumlu hale getirmede doğacak herhangi bir hata düşük Q düzeyine yükseltilecek ve RMCMOL içinde uyumlu hale getirilmiş fonksiyon olarak bilinen moleküller arası yapı faktöründe (Scheidler vd. 1993) bir hataya yol açacaktır. Bu problem, tek bir sınırlamaya sahip bir atomik modelin veriye iyi bir uyum sağlayabilirken katı bir molekül yaklaşımının aynı uyumu sağlayamadığı sıvı fosforlar üzerine yapılan bir çalışmada açıklıkla gösterilmiştir (Howe ve McGreevy 1991).

II. Moleküller arası hareketlerdeki yapı faktörünü hesaplamada form faktörüne Debye-Waller faktörünü tanıştıran model dikkate alınır. Bununla birlikte, gerçek bir RMC modeli sadece katı molekülleri içerir. Bu ise, model şimdilik gerçekte elde edilebilen daha geniş bağımsız bir hacme sahip olduğu için tutarsızlık demektir. Bu, Soper tarafından da verilmiştir (Soper 2001). Soper bunu, katı molekülleri kullanan (Monte Carlo veya Moleküler Dinamik) su simülasyonlarının deneysel çiftler dağılım fonksiyonlarıyla uyuşmasını sebeplerden biri olarak gösterir. Açıkça katı molekül yaklaşımı, moleküller daha da esnek oldukça daha az kabul edilebilir olur.

2.3.2. Toz Kristal Maddeler İçin Katlanma Metodu

Bölüm 2.1.'de, RMC modelinin deneysel yapı faktörünü, $F^E(Q)$, veya radyal dağılım fonksiyonuna, $g^E(r)$, uyumlu hale getirmek için kullanılabileceği açıklandı. $F^E(Q)$'nun transformuyla elde edilmesi gereken $g^E(r)$ veya $g^C(r)$ de Fourier transformuyla elde edilir. Veya tersi bir durumda dönüştürülen fonksiyonların kısaltılmasıyla ortaya çıkan hatalara da sahip olmak isteyebiliriz. $g^E(r)'$yi elde etmek demek, $F^E(Q)'$yu yüksek bir Q değerine kadar ölçmek veya $g^E(r)$ elde etmek için ters bir metot kullanmak demektir (örneğin MCGOFR (Soper 1990)) veya MCGR (Pustzai ve McGreevy 1999) . $F^C(Q)$'yu elde etmek için, RMC konfigürasyonunun yeterince geniş olmasını sağlama ihtiyacı duyarız. Bu genişlik ise hesaplanabilen r değerinin en yüksek düzeyinde $g^C(r)'$ nin olduğu yerdir (kübik hücrelerin içinde olması durumunda hücre kenarının yarısıdır). Pek çok sıvı ve cam için bu koşul, birkaç bin atomluk modelle kurulur. Bununla birlikte uzun menzil düzenine sahip kristalleşmiş maddeler için milyonlarca atom modeline ihtiyaç duyulur. Bu durumda iki yaklaşım kullanılabilir.

Biz burada, hem $g^E(r)$'yi hem de $F^E(Q)$'yu modelleyebiliriz, fakat bunu sınırlı RMC modeli büyüklüğü yüzünden r- mesafesi kısaltmasını dikkate alarak gerçekleştirebiliriz (Nield vd. 1992). Bu ise, $F^E(Q)$ kısaltma fonksiyonu Fourier dönüşümü ile karmaşıklaştırılarak yapılır.

$$m(r)=\begin{cases} 1 & r < L/2 \\ 0 & r > L/2 \end{cases} \tag{17}$$

Mellergard, Nield ve arkadaşları tarafından orijinal olarak verilen denklemlerin tamamı ile doğru olmadığını ve karmaşıklaştırılmış fonksiyonun gerçekte $QF^E(Q)$ olduğunu açıklamıştır. Örneğin,

$$F_L^E(Q_j)=\frac{1}{\pi Q_j}\int Q_i F^E(Q_i)\left(\frac{\sin(|Q_i-Q_j|L/2)}{|Q_i-Q_j|}-\frac{\sin(|Q_i+Q_j|L/2)}{|Q_i+Q_j|}\right)dQ_i \tag{18}$$

formunda verilir.

2.3.3. Toz Kristal Maddelerde Direkt Hesaplama Metodu

Toz kristal maddeler için direkt hesaplama metodu RMCPOW programında ve detaylı bir biçimde tanımlanan başka bölümlerde uygulanmaktadır (Mellergard ve McGreevy 1999, Kaplow vd. 1968, McGreeyv ve Mellergard 1999, Mellergard ve McGreevy 2000). Konfigürasyon hücresi, toplam yapı faktörü ve kristal birim hücrenin bir süper hücre olması için seçilir. F(Q),

$$F(Q)=\frac{1}{N}\sum_{j,j'=1}^{N}\int\left\langle e^{-i\vec{Q}.(\vec{R}_j(0)-\vec{R}_{j'}(0)}\right\rangle=\frac{1}{N}\left|\sum_{j=1}^{N}e^{-i\vec{Q}.\vec{R}_j(0)}\right|^2 \tag{19}$$

formunda hesaplanır. Burada toplam, tüm N atomlarının üzerinden R_j (j=0) pozisyonlarıyla elde edilir, örneğin konfigürasyon hücresi içindeki atomlar. F(Q), toplam saçılmayı (hem Bragg hem de dağınık saçılmayı) gösterir. Geleneksel kristalografi içinde sadece elastiki Bragg saçılması ve elastiki yapı faktörü dikkate alınır. Bu ise,

$$S(Q)=\frac{1}{N}\sum_{j,j'=1}^{N}\int\left\langle e^{-i\vec{Q}.\vec{R}_j(0)}e^{i\vec{Q}\vec{R}_{j'}(t)}\right\rangle dt \qquad (20)$$

formundadır.

İntegralin ilk tahmini değeri (küçük harmonik hareketler farzedilerek), kristalografik birim hücre içindeki N_C atomlarının üzerinden bir toplam tarafından değiştirilen örnekteki (konfigürasyon) N atomlarının üzerinden bir toplama uygulanabilir. Bu ifade,

$$S(Q)=\frac{1}{N_c}e^{-WQ^2}\left|\sum_{k=1}^{N_c}e^{-i\vec{Q}.\left\langle\vec{R}_k(t)\right\rangle}\right|^2 \qquad (21)$$

formundadır. $\langle R_k(t)\rangle$, birim hücre içindeki atomların ortalama-zamanlı konumlarını gösterir ve W ise atomların ortalama konumlarından temel sapma alanları (msd) ile ilgili olan Debye- Waller faktörüdür (DWF).

F(Q) ani konumlar (denklem (19)) arasındaki korelasyonlar ile belirlenirken, S(Q) ortalama-zamanlı atomik konumlar arasındaki korelasyonlarca belirlenir. Toplam yapı faktörü bize ani bir ‘‘anlık resim’’ verirken, daha basitçe ifade edersek elastiki yapı faktörü de bize madde yapısının ortalama-zamanlı resmini verir. Her iki resim de uzay ortalamasıdır($\langle ... \rangle$ fonksiyonların tüm atomlar üzerinden, orijin olarak alınan ortalamasını göstermektedir), fakat sadece T=0 olduğu yerde aynıdırlar. Diğer T’nin yapısı statik değil dinamiktir ve bu nedenle hiçbir resim doğru değildir. Daha faydalı olan ilgili resim araştırılan probleme bağlıdır. Daha fazla kristalografik çalışma için ortalama-zamanlı yapı asıl ilgi konusudur. Bu nedenle, elastiki saçılma tam anlamıyla

olmaz, ancak ani yapı anlamlıdır. Dinamiksel düzensizlikle kristal yapılar için, örneğin hızlı iyon etkileri, hem ortalama zamanlı hem de ani yapılar ilgi konusu olabilir.

Elastiki yapı faktörüne dayanan kristal maddelerin ortalama yapısının RMC modellerini yapmak mümkün olmakla birlikte, bu işlem asla basit testler olarak değerlendirilmemelidir. Önemli ölçüde hızlı olan ortalama kristal yapıların modellemesinde çok sayıda farklı metodun olduğu da unutulmamalıdır. Bununla birlikte, kavramsal olarak RMC modeline çok yakın olan kristal yapı çözümü için Monte Carlo metotlarının olduğunu belirtmek de dikkate değerdir (Andreev ve Bruce 1998). Diğer yandan, RMC modeli toplam yapı faktörüne dayanan ani yapıları modellemede de kullanılabilir. Bu yüzden geleneksel kristalografik tekniklerle mümkün olmayan kristallerdeki yerel atomik bağıntılara da bilgi sağlanabilir.

Bir RMC konfigürasyonu periyodik sınır koşullarına sahip olduğundan, denklem (19) yardımıyla hesaplanan F(Q), gerçekte süper hücrenin Bragg saçılmasıdır. Süper hücre, geniş olduğu için periyodik pikler oluşur ve birim hücre pikleri küçük bir parçadır. Atomik yerleşimler olmazsa, birim hücre pikleri olmayan tüm süper hücre pikleri sıfır yoğunluğa sahiptir. Küçük atomik yerleşimler olduğunda, piklerin tümü sıfır olmayan yoğunluğa sahip olabilir. Fakat, birim hücre pikleri daha fazla yoğunluğa eğilimlidir. Konfigürasyon genişliği arttıkça, ilave süper hücre pikleri ortaya çıkacak ve bir altyapı formu oluşturacaktır (dağınık saçılma). Bu ise, yeterince geniş bir RMC modeli üretebilirsek, denklem (19) yardımıyla saçılmanın direkt bir hesaplamasının hem Bragg hem de dağınık saçılma için mantıklı bir tahmin vereceği anlamına gelir. Çünkü şekil, direkt olarak Q alanının içinde hesaplanacağı için, deneysel kararlılık fonksiyonu ile kolaylıkla karıştırılabilir.

Eğer örnek magnetik ise, bu durumda magnetik yapının bir simülasyon modeli yapılabilir (Benzer prensiplere göre hesaplanan eş zamanlı magnetik saçılmayla (Mellergard ve McGreevy 2000)). Pratikte mantıklı bir genişlikte, bir RMC modeli 4000 atomu hedefler. Süper hücre pikleri yeterli miktardadır fakat, Q değerinde eşit olarak dağılmamıştır. Düşük Q değerindeki pikler orada zayıftır, dağınık saçılmanın iyi bir tahminini elde etmek için pikler arasında düzgünleştirme işlemi zorunlu hale gelir (Mellergard ve McGreevy 2000). RMCPOW'ın özel bir avantajı ise, aynı veri setinden elastiki yapı faktörünün Rietveld sadeleştirilmesine direkt olarak giden sonuçlara sahip olmasıdır. Yüksek dereceden sistemler için sonuçlar oldukça kıyaslanabilirken, düzensiz

sistemler için Rietveld sadeleştirmesi karışık saçılmaya eş zamanlı olarak uymayacağından bazı farklılıklar, beklenebilir. Diğer taraftan Rietveld sadeleştirmesi, oldukça hızlıdır.

Tucker ve arkadaşları toplam yapı faktörü için karışık bir metot (Tucker vd. 2001) geliştirmiştirler. Bu durumda g(r) değeri, eş zamanlı olarak F(Q) (Fourier transformuyla hesaplanan) değerine ve aynı zamanda seçilmiş elastiki Bragg pik yoğunluğuna da uyarlanabilir. Bu bilginin tümü aynı veri setinden elde edilmesine rağmen, sonuçlar kısa menzil düzenine daha fazla vurgu yapan g(r)'nin farklı ağırlıklarına ve uzun menzil düzenine vurgu yapan elastiki yoğunluklara bağlı olarak farklılıklar gösterecektir.

2.3.4. Tek Kristal Maddelerde Direkt Hesaplama Metodu

İlk bakışta tek kristal verisi toz difraksiyon verisine göre daha çok tercih edilebilir görünürken, tek boyutlu bir ortalamadan daha çok üç boyutlu bilgiye dayanan ve sağlanan tek kristalli verinin pratikte bazı güçlükleri vardır.

I. Tek kristalli veri, genellikle sadece simetrik düzlemlerin sınırlı bir sayısında ve Q açılarının daha küçük sayısında ölçülebilir.

II. Onları salt ölçekte normalleştirme ve doğrulama daha zordur.

III. Yardımcı bir kararlılık Bragg piklerini etkiler ve karışımı farklı bir şekilde dağıtır.

IV. Uygun örnekleri üretmek daha zordur.

V. Nötron difraksiyonu için bütün bir Q dağılımı üzerinde tutarlı bir enerji bütünleşmesini elde etmek zordur. Enerji bütünleşme yolunun kesişimi ve foton ayrım eğrileri dağınık saçılma içinde oldukça karakteristik şekillere yol açabilir.

Direkt hesaplama metodu RMCX programı içindeki nötron difraksiyonu verisi için uygulanmaktadır (Belushkin vd. 1999) fakat, Bragg saçılması verisi hariç, dağınık nötron saçılması verisini modellemek için kullanmaktan oldukça uzaktır. Buna ek olarak bir RMC sadeleştirme periyodu, hem nötron hem de X- ışını difraksiyonuna uygulanan dağınık saçılma hesaplama programını (DISCUS) içerir (Proffen vd. 1997).

2.4. RMC Modelinde Kullanılan Diğer İlgili Metotlar

Yapısal modellemenin ilgili diğer metotlarını tartışmada genel bir açıklama yapılmalıdır. Elde edilen veriyle uyumlu olan bir model üreten her hangi bir metot RMC modeli kadar geçerlidir ve büyük olasılıkla daha fazla geçerliliğe sahiptir. Çünkü RMC modeli termodinamik sınırlamaları içerirken bunu gerçekleştiremez. Bununla birlikte, nadiren de olsa veriye bağımlı olmayan yapısal modeller hataları içindeki veri ile uyumludur fakat bu, RMC modeli içindeki aynı düzeyde bir ifade ciddi bir problem olarak değerlendirilirken iyi bir ifade olarak değerlendirme iddia etmek alışılmışın dışındadır. Uygun bir katı küre modelinin, modelin herhangi bir başarısının bununla ilgili olarak değerlendirilebilmesi için neredeyse bir yapıya bir ilk yaklaşımı vereceği unutulmamalıdır. Diğer taraftan, uyumun güzelliği ile modelin güzelliği arasında basit lineer bir bağıntı olmadığı hatırlanmalıdır.

2.4.1. Bazı Varyasyon Metotları

Daha önce tartışıldığı gibi RMC modelinde kullanılan istatistiksel örnekleme metodu özel bir öneme sahip değildir. Amacı basit olarak veri ile uyumlu modeller elde etmektir. Fakat diğer araştırmacılar, istatistiksel örneklemeyi değiştirerek RMC modelini geliştirmeye çalışmışlardır. Toth ve Branyai entropi sınırlanması gibi bir dizi detaylı testi gerçekleştirerek, programın daha verimli olduğunu bulmuşlardır (Toth ve Branyai 1997, Toth ve Branyai 1999, Toth ve Branyai 2000). Özellikle daha çok geniş modeller için bazı modifikasyonlar faydalı olabilir, fakat pek çok nokta açıklanmalıdır.

I. Standart bir RMC algoritması elbette çok verimli değildir, fakat bu, modifikasyonun kolaylığını ve genelliğini arttırmak için kullanılan kısıtlı bir yöntemdir.

II. Yeni metotlar ideal verinin koşullarında daha büyük istatistiksel geçerliliğe sahip olabilir. Bununla birlikte gerçek veri ile ortaya çıkan en büyük problem sistematik hatalardır. Bu durumda, burada daha karmaşık örnekleme metotları sağlanmayabilir. Bu yüzden, yeni algoritmalar gerçek veri üzerinde test edilmelidir.

III. Böyle teorik sınırlamaların eklenmesi, aslında doğru yapıyı elde etmeye çalışan RMC modeline baskı yapabilir. Bu ise bizim amaçladığımız bir şey değildir.

da Silva ve arkadaşları, radyal dağılım fonksiyonunun sonuç konfigürasyonunun bir benzerinden hesaplanacağı bir yaklaşım kullanmıştırlar (da Silva 1998, Toth ve Baranyai 1999, da Silva vd. 1999, da Silva vd. 2001). Bu konfigürasyonlar bağıntılıdır. Bu yüzden, tek ve geniş bir konfigürasyon veya çoklu bağımsız konfigürasyonları kullanmak eşdeğer olmayacaktır. Ayrıca başlangıç konfigürasyonu kesin sonuca yakın olduğu sürece veri ile mükemmel uyum sonucunu verebilen çok küçük σ değerini kullanmışlardır. Bu, metodun bir avantajı olarak iddia edilmiştir. İdeal veri durumunda bu gerçekleşebilirken, gerçek bir uyumun duyarlı olduğu yerdeki gerçek verinin birkaç durumu daha vardır. Diğer bir iddia ise, yeni algoritmanın en yakın atomik yaklaşımlar gibi adhoc sınırlamalarının kullanımına gerek duymayacağıdır. Bununla birlikte en yakın yaklaşım sınırlamasının yüklenmesi için, g($r<r_0$) ≈ 0 ve $\sigma(r < r_0) \approx 0$ bir veri setinin kullanımı tam olarak uygundur. Bu yüzden, bu açı içinde standart RMC modeli kendine özgü bir yapıya sahiptir. En yakın yaklaşımlar açısından formülasyon basitçe daha açıktır ve fiziksel olarak anlaşılabilir.

Adams ve Swenson (Adams ve Swenson 2000, Adams ve Swenson 2001) RMCA programı içindeki bir konfigürasyondan hesaplanan birleşmenin toplamını sınırlamanın olasılığı ile tanıştırmışlardır. Bu ise basit bir potansiyel sonucuna benzemektedir. Oldukça yumuşak bir sınırlamaya uygulandığında istatistiksel bir temel üzerinde gerçekleştirebilecek bazı yapısal hataları önleme etkisine sahiptir. Bununla birlikte, sonuç modellerinin birleşme değeri ancak kendisi ile uyumlu bir şekilde hesaplamak için kullanılabilir, örneğin iyon iletim yollarıdır. Benzer bir sınırlama RMCPOW programı içinde uygulanmaktadır.

2.4.2. Metropolis Monte Carlo Simülasyonu ve Diğer Monte Carlo Metotları

RMC modeline en yakın ve benzer metot MMC simülasyonudur. RMC modeli veriye ihtiyaç duyarken, MMC modeli atom içi potansiyeli gerektirir. MMC modeli termodinamiksel anlamda uyumludur, fakat deneysel veri ile uyumlu değildir. RMC modeli ise veri ile uyumlu fakat termodinamiksel uyuma sahip değildir. Genelde MMC modeli gerçek sistemlerin yapısal modellerini üretmede yaygın bir şekilde kullanılırken daha çok idealleştirilmiş sistemlerin daha geniş istatistiksel modellerini yapmada

kullanılır (örneğin metal alaşımları yerine geçen veya magnetik modeller) ve sonraki bölümde tartışıldığı gibi çok sayıda potansiyel arıtım metodunda kullanılır.

Monte Carlo metotlarının iki ileri düzeyinden de bahsetmek gerekir. Çünkü, bu metotlar bazen RMC modeli ile karıştırılabilir. Ters Monte Carlo metodu (Gerold ve Kern 1987, Schweika ve Haubold 1988) dağınık saçılan veriden türetilmiş kısa menzil düzen parametrelerinden faydalanan Gehlen ve Cohen'in (Gehlen ve Cohen 1965) Monte Carlo modelince belirlenmiş yapısal modellere dayanan ikili metal alaşımlarının içindeki etkili çift etkileşim enerjilerinin türetilmesi için çok özel bir metottur. 'Simulated annealing' örneklendirilmesi (Kirkpatnek vd. 1983) global minimum fonksiyona ulaşmak için çalışan genel bir Monte Carlo modelini içerir. Örneğin bir kişi, MMC modelinde, simüle edilmiş sistemin geniş çaplı minimum enerjisini (taban durumu) bulmayı isteyebilir. Bu işlem, adı verilen metot sayesinde yüksek bir değerden sıcaklık durumunda kontrol değişkenin kademeli olarak indirgenmesi ile başarılır. Simulated annealing, RMC modelinde χ^2'nin yüksek bir değeriyle lokal bir minimumdan sakınmak için nadiren kullanılır. RMC modelinde geniş çaplı bir minimum olmadığı tekrar vurgulanmalıdır. Herhangi bir konfigürasyon χ^2'nin uygun bir düşük değeriyle geçerli bir konfigürasyondur. χ^2'nin en düşük düzeyi ile bir konfigürasyon, veri hatalarının detaylarına açıkça fitleneceğinden aslında daha kötü sonuçlar verebilir.

2.4.3. Potansiyel Sadeleştirme Metotları

Deneysel veriden yapısal modelleri üreten birkaç metot geliştirilmiştir, fakat bu atomlar arası bir potansiyelin arıtımı ile olmaktadır (Schommers 1983, Levesque vd. 1985, Lyubartsev 1995, Soper 1996, Neufeind vd. 2000, Toth ve Baranyai 2000). Bunlardan en yaygın olarak kullanılanı Soper tarafından geliştirilen deneysel potansiyel yapı arıtımı (EPSR)'dır. İlk bakışta bu metotların RMC modellerinden daha iyi olduğu görülür, çünkü modeller hem veri ile hem de bir potansiyel ile uyumludurlar. Bu bağlam içinde bazı önlemler gerekebilir.

Potansiyel sadeleştirme metotlarının hepsi aynı temel biçim içinde çalışır. MMC modeli aracılığı ile bir yapı faktörünü hesaplamak gibi bir başlangıç potansiyelini üretmek için kullanılır. Bu işlem deneysel veri ile karşılaştırılır. Yapı faktörleri içindeki

fark veya radyal dağılım fonksiyonları şekillendirilmiş bir potansiyeli üretmek için sonra kullanılır ve işlem tekrarlanır. Hesaplama ve deneyim, gereken sınırlar içinde kabul ediliyorsa, yüksek istatistiksel doğruluğa sahip çok cisim korelasyonları hesaplamak için kullanılan veri ile tamamen uyumlu bir çok konfigürasyonları üretmek için belirtilen potansiyel kullanılabilir. İstatistiksel örnekleme ve termodinamik tutarlılık RMC modeli ile kesinlikle daha iyi sonuçlar verir ve üstelik bir potansiyelin kullanımı bazı yapısal hataları da önler. Bununla birlikte, pek çok sorunun da cevap beklediği açıktır.

I. Spesifik fonksiyonel bir form ile bir potansiyelin kullanımı veri ile uyumlu olan modeli etkiler mi? Bu konuda bir takım eğilimlerin olduğu açıktır. Pek çok durumda, sistemin iki cisim potansiyeli tarafından belirlendiği yerde bu, büyük olasılıkla problem teşkil etmeyebilir. Fakat çok cisim kuvvetlerinin önemli olduğu bir yerde eğilim, belirli atomik konfigürasyonları önleyebilir. Bununla birlikte, RMC modelinin elbette daha iyi olacağının bir garantisi yoktur. Sistemler için yerel potansiyel enerjiye yakın bir geçiş, bir metal yalıtkan geçişinde olduğu gibi önemli ölçüde dalgalanabilir. Potansiyelin basit bir global formunun yüklenmesi kötü sonuçlar verebilir.

II. Türetilmiş potansiyel, yapısal bir modeli üretmekten daha çok her hangi bir amaç için kullanılabilir mi (Örneğin Moleküler Dinamik simülasyonu içindeki bir yapısal model)? Burada cevap, büyük olasılıkla yoktur. Lennard-Jones potansiyeline dayalı bir sıvı argon modelindeki gibi basit bir durumda, potansiyel formun uygun olduğu ve elde etmek için de sadece iki parametrenin olduğu çoktandır bilinmektedir. Eğer bir problem olsaydı, bu şaşırtıcı olacaktı. Bununla birlikte, Soper hem atomik hem de orijinal yapı faktörlerini, hatta orijinal üç cisim korelasyonları yeniden üreten moleküler sistemleri oluşturabilen potansiyellerin bir çeşidini gösteren bir dizi test çalışması uygulamıştır. Bu ise, toplanmış potansiyellerin en azından şimdiye kadar geliştirilmiş metotlara dayananların yapısal model programı içinde bir araç olarak faydalı olacağını, fakat dışında kalmaması gerektiğini önerir.

Uygun bir form ve ilk parametreler potansiyel için seçilirse sonuç yapı faktörü, büyük hatalar içerse bile elde edilebilir veri ile uyuşabilir (Landron vd. 2001). Zayıf ve sınırlı veri, sadece sınırlı bilgiyi içerir ve elde edilenden daha fazla bilgiyi oluşturabilecek başka bir metot yoktur. Veri hatalarının belli tiplerinin etkisinin, RMC

modeli içinde tahmin edilebilir sonuç verdiğine de dikkat edilmelidir. Örneğin yüksek Q seviyesine taşan bir alt yapı sık sık keskin bir sivri uç veya g(r) düzeyinde düşük r'de kesme noktası verir. Bir potansiyel formun uygulanması daha az tahmin edilebilir bir tarzda bu etkileri yayacaktır.

Pek çok sıvı modeli yapısı için EPSR gibi bir metot RMC modelinden daha başarılı avantajlara sahiptir. Metalik camlar hemen hemen uygun maddeler olmasına rağmen, katı küre sistemlerine oldukça yakın olduğu için camsı yapılar ile daha az deneyim vardır. Kristal maddeler için metodun faydalı olup olmadığı henüz belirli değildir. Metotlar arasındaki farklar şu şekilde özetlenebilir: RMC modeli daha geneldir ve bu yüzden her hangi bir sisteme uygulanabilir. EPSR ise daha özeldir ve uygun koşullar altında daha iyi sonuçlar sağlayacaktır.

2.4.4. Moleküler Dinamik Simülasyonu

Klasik Moleküler Dinamik (MD) simülasyonları bir atomlar arası potansiyel girdisini gerektirir. MMC modeli termodinamik olarak uyumludur ve hem çalışabilen dinamikler hem de yapı ile ilgili belli başlı avantajlara sahiptir. Eğer MD simülasyonu deneysel yapısal veriyi yeniden üretirse, şüphesiz en uygun metot olacaktır. Eğer burada farklar varsa, sonrasında simülasyon geçersiz olacaktır. Bu tamamı ile fark düzeyine ve simülasyon amacına bağlı olacaktır. MD modeli, difüzyon sabitleri, fonon dağılımları veya durumların titreşimsel yoğunluğu gibi başlangıçtaki dinamiksel bilgi ile karşılaştırılarak da test edilebilir.

Temel Moleküler Dinamik simülasyonu metotları, Car-Parrinello metodu gibi, tam bir mekanik kuantum davranışı vererek prensip olarak potansiyel bağımsızdır. Pratikte sadece valans elektronları bu yolla uygulanır ve psüdo potansiyeller çekirdek elektronlarını tanımlamak için kullanılır. Bu metot hesaplama açısından oldukça pahalıdır. Bu nedenle, sistem büyüklükleri tipik olarak 100 atomun altına kadar sınırlıdır ve birkaç ps çalışır. Sınırlı büyüklük etkileri, bazı teknikler deneysel yapısal veri ile karşılaştırılırsa daha gerçekçi olmasına ve geliştirilmesine rağmen, önemli olabilir (Foley vd. 1994). Bazı simülasyonlar deneyle birlikte tutarlı bir ifade gösterirken, bazıları ciddi tutarsızlıklar gösterir. Buna rağmen metodun önemli bir

avantajı, bağlar üzerinde özellikle yerel dalgalanmaların önemli olduğu yer ve durumlarda olduğu gibi valans elektron dağılımı üzerine bilgi verebilmesidir .

Genelde MD simülasyonu ve RMC modeli tamamlayıcı metotlar olarak düşünülebilir. Bunlar farklı şekillerde de olsa bazen aynı problemi gösterebilirler. Son bir yaklaşım, MD simülasyonu ve deney arasındaki uyumu geliştirmek için potansiyellerin sadeleştirilmesine yardım için RMC modelini kullanmaktır (Delaye vd. 2001).

BÖLÜM 3

RMC MODELİNDE PROGRAMLAR

3.1. Ters Monte Carlo Algoritma (RMCA) Programı

3.1.1. Programın Çalışması

RMCA, RMC modeli için genel bir fortran kodlamasıdır. RMCA programı radyal dağılım fonksiyonunun hesaplanması için çalışır ve sonra Fourier dönüşümü alınarak yapı faktörü elde edilir. Bununla birlikte, kristal maddeler için bu, sonlu model büyüklüğünden dolayı çözüm kaybına yol açar. RMCA, magnetik kristal yapılar için kullanılamayabilir. RMCA çalıştığı zaman, tüm veri dosyaları için kullanılan bir isim ile verilmelidir. Bu, çoğunlukla yerleştirilen program üzerinde bilgisayara bağlı olarak yönetilen dizi üzerinde yapılır. RMCA programı çeşitli genişlemelerle cscl olarak adlandırılan dosyalar ile çalıştırılacaktır. Bu isim, program tarafından kullanılan bir dosya sayısı için verilir. Bu programda kullanılan dosya adları ve anlamları aşağıda listelenmiştir.

Dosya Adı	Anlamı
name.dat	Genel program parametreleri
name.cfg	Başlangıçta programın çalıştığı durumdaki atomların konfigürasyonu
name.his	Atomik koordinatların ikili gösterimi olarak g(r)
name.sav	Kaydedilen konfigürasyon dosyaları
name.out	Kaydedilen konfigürasyon dosyalarının çıktıları
name.log	Program durum bilgisi

3.1.2. Konfigürasyon Dosyası

Konfigürasyon normal olarak kübiktir, fakat genelde paralel yüzlü kullanılabilir. Eğer bir kristal sistem modelleniyorsa belli ki kutu boyutları her yöndeki birim hücrelerin bir integral sayısını yerleştirmek üzere seçilmelidir. Atomik koordinatlar, kutu koordinatları bakımından tanımlanır ve $\pm$ 1.0 limit durumlarında normalleştirilir. Daha sonra kutu koordinatları, konfigürasyon dosyası üstünde verilen matris tarafından laboratuvar koordinatları bakımından tanımlanır. Bu matris içindeki değerler, sadece oranlanmayı gerektirir, mutlak değerleri her zaman yoğunluktan tekrar hesaplanabilir. Program çalışır ve sonra bunlar yeni konfigürasyon dosyasına yazılır. Bununla birlikte, konfigürasyonların analizi için bazı programlar, yoğunluktan kontrol edilemeyebilir. Böylece her zaman kullanılan mutlak değerler için mantıklı olur. Kübik bir kutu için matris içindeki köşegen terimleri A^0 biriminde yarım kutu uzunluğuna (L/2) denktir.

Atomların farklı türlerinin sayısı ve koordinat düzenleri konfigürasyon dosyasının başında verilir. Sonra atomik koordinatlar tek bir listeyi takip eder. Konfigürasyon dosyasında belirgin bir şekilde tanımlayan sistem içindeki bir formatın seçimi, en küçük bir düzenleme miktarı ile farklı sistemler için başlangıç konfigürasyonları şeklinde kullanılabilir. Konfigürasyon dosyasının benzer formatı moleküler sistemler içinde kullanılabilir. Burada tüm koordinatlar ve Euler açılar molekülleri tanımlar. Bu durumda atomlar tek bir atomik bölgede moleküler olarak tanımlanırlar.

3.1.3. Veri Dosyası

RMCA veri dosyası name.dat çeşitli bölümlere bölünmesi şeklinde düşünülebilir. Sonraki tanımlama bölüm bölüm verilir.

3.1.4. Genel Parametreler

İsim	Tür Tanımlama	Anlamı
title	character*80	Çalışmak için başlık
rho	real	Atomlar içindeki sistemin sayısal yoğunluğu A^{-3}

rcut	real array	İki parçacığın izinli en yakın yaklaşmasıdır. Her bir kısmi $g(r)$ için bir değer olmalıdır. Böylece n bileşenli bir sistem için n(n+1)/2 değerleri vardır. Programın tüm diğer parçalarındaki gibi parçalar 1-1,1-2,…….1-n,2-2,…..2-n,……n-n düzeni içinde verilir.
delta	real array	Her bir parça türü için maksimum yer değiştirmedir. Önerilen değerler 0.05-0.5 menzili içindedir. Bu parçaların hareketi için programın çalıştırılamayacağı durumda bir değer sıfır olarak alınır.
dr	real	Hesaplanan $g(r)$ aralığı
moveout	logical	Bu true. if ve only if olarak kurulmalıdır. En yakın kesme noktası sınırlamaları karşılamayan bazı parçalar vardır ve bunların yer değiştirmesini ayrıcalıklı olarak seçmek olasıdır. Bu parçaların bir tanesinin zamanının %10'u seçilecektir ve zamanın %10'u için herhangi bir parça seçilecektir
ncoll	integer	Yakınsamadan sonraki konfigürasyon sayısı toplamı bu konfigürasyonlar toplandığı zaman program duracaktır.
Iprint	integer	Özetin belirlenme sıklığı standart çıktıya yazılacaktır. Her üretilen Iprint hareketleri yazılacak, bunun bir Hareket kabul edildiğinde sadece oluşacak olması dışında Iprint küçük olmamalı veya aksi takdirde log.dosyasına yazım devam ederken zaman boşa harcanacak ve bu çok büyük olacaktır.
Timelim	real	Programın zamanı dakikalar biriminde çalışır.
Timesav	real	Sonuçların aralığı çıktı dosyasına kaydedilmelidir. Bunlar program her zaman her durumda sona erdiği zaman kaydedilir. Eğer program, uzun bir süre için saatte bir kez çalışırsa, ara sıra sonuçları kaydetmek en iyisi olur. Sonuçlar çok sık

kaydedilmemelidir. Çünkü büyük dosyaların yazımında zaman boşa harcanmış olur.

3.1.5. Tüm Veri Setleri İle İlgili Olan Parametreler

İsim	Tür Tanımlama	Anlamı
nexpt	integer array	Dört değer, farklı türlerin deneysel veri setleri sayısı olur. İlki $G(r)$ sınırlamalarının sayısıdır, ikincisi $S(Q)$ sayılarının üçüncüsü $F(Q)$ sayılarının sayısı, (Bu program amacı için $S(Q)$ ve $F(Q)$ arasındaki fark evvelki kısmi yapı faktörlerinin sabit katsayılarına sahip iken sonraki X- ışını verisi ile olabilen durumdaki katsayılardan bağımsız Q'ya sahiptir.) Dördüncüsü EXAFS veri sayısını kurar.

3.1.6. Her G(r) Sınırlaması İçin Parametreler

İsim	Tür Tanımlama	Anlamı
file	characher*80	Deneysel veri içeren dosya
nx1, nx2	integers	İlk ve son veri noktaları göstergesi kullanır. Eğer nx2 veri noktaları sayısından daha büyük ise en son kullanılan veri noktası verilen son veri noktası olacaktır. Eğer r değeri L/2'den daha büyük olan nx2'ye karşılık gelirse nx2 uygun bir şekilde indirgenecektir.
c	real	Bir sabit çıktı üzerindeki, veriden çıkarılır
Coeff	real array	Her bir kısmi $g(r)$'nin katsayıları
Sigma	real	Kullanılan standart sapma
Renorm	logical	true. eğer yeniden normalleştirilen veriye ihtiyaç duyulursa

3.1.7. Her S(Q) Sınırlaması İçin Parametreler

İsim	Tür Tanımlama	Anlamı
file	character*80	Deneysel veri içeren dosya
nx1,nx2	integers	Deneysel veri dosyası içindeki ilk ve son belirleyici. Eğer nx2 veri noktası sayısından daha büyük ise kullanılan son veri noktası, verilen son veri noktası olacaktır.
c	real	Giriş üzerindeki veriden çıkarılan bir sabittir
coeff	real array	Her kısmi yapı faktörü katsayıları
sigma	real	Kullanılan standart sapma
renorm	logical	true. Eğer tekrar normalleştirilen veriyi gerektirirse
offset	logical	true.Veriden bir sabitin çıkarılması

3.1.8. Her F(Q) Sınırlaması İçin Parametreler

İsim	Tür Tanımlama	Anlamı
file	characher*80	Kısmi yapı faktörlerinin katsayıları ve deneysel veriyi içeren dosya
nx1,nx2	integers	Kullanılan ilk ve son veri noktası belirleyicileri. Eğer nx2 veri noktaları sayısından daha büyük ise kullanılan son veri noktası verilen son veri noktası olacaktır.
c	real	Giriş üzerinde veriden çıkarılan bir sabit
sigma	real	Kullanılan standart sapma
renorm	logical	true. Eğer yeniden normalleştirilen veriyi gerektirirse
offset	logical	true. Verilen bir sabitin çıkarılması

3.1.9. EXAFS Verisi İçin Parametreler

İsim	Tür Tanımlama	Anlamı
rmax	real	Kullanılan maksimum r değeri.
weight	integers	Q ağırlığı tarafından katkı sağlayan veri. Program içindeki katkı sağlanırken deneysel veri avantaj sağlanmamalıdır. Out dosyasına yazılan veri ve fitlemeler Q katkısının ağırlığını gerektirecektir.

3.1.10. Her EXAFS Sınırlaması İçin Parametreler

İsim	Tür Tanımlama	Anlamı
file	characher*80	Deneysel veriyi içeren dosya
nx1,nx2	integers	Kullanılan ilk ve son veri noktası belirleyicileri. Eğer nx2 veri noktaları sayısından daha büyük ise, kullanılan son veri noktası en son verilen veri noktası olacaktır. EXAFS verisi, benzer Q değerinin bir alt kümesi olan Q değerlerini karşılaması gereken nx1 ve nx2 difraksiyon verisi değerleri ile birlikte modellenir. Q değerleri difraksiyon veri dosyasından alınacaktır.
nx3,nx4	integers	EXAFS verisi χ^2 'nin hesaplanmasında kullanılan ilk ve son veri noktası belirleyicileri. Nx3 ve nx4, nx1 ve nx2 menzili içine uzanmalıdır. Bu ilave parametreler EXAFS verisi için verilir böylece EXAFS verisinin faklı menzilleri EXAFS katsayılarının yeniden hesaplanması dışında modellenebilir.
edge	integers	Kulllanılan absorbsiyon kenarına karşılık gelen parça türleri sayısını gösterir
file	characher*80	EXAFS katsayılarını içeren dosya
sigma	real	Kullanılan standart sapma

renorm	logical	true. Eğer tekrar normalleştirilen veriyi gerektirirse. Bir negatif sayı tarafından yeniden normalleştirilmesinden dolayı EXAFS verisi ile kullanılan bu tercih önerilmez.
offset	logical	true. Verilen bir sabitin çıkarılması

3.1.11. Koordinasyon Sınırlamaları İçin Parametreler

İsim	Tür Tanımlama	Anlamı
ncoord	integers	Koordinasyon sınırlamaları sayısı

3.1.12. Her Koordinasyon Sınırlamaları İçin Parametreler

İsim	Tür Tanımlama	Anlamı
typec	integer	Merkezi parçacığın türü
typec	integer	Komşu parçacıkların türü
rcoord	2*real	İki parçacık arasındaki koordinasyon sayısı hesabı
coordno	real	İstenen koordinasyon sayısı
coordfrac	real	Bu koordinasyon sayısı istene parçacıkların fraksiyonu
sigmac	real	Etkili olarak veriye fitlenen ve diğerlerine oranlanan bu sınırlamaların katkısı

3.1.13. Ortalama Koordinasyon Sınırlamaları İçin Parametreler

İsim	Tür Tanımlama	Anlamı
typec	integer	Merkezi parçacığın türü.
typen	integer	Komşu parçacıkların türüdür. Koordinasyon sayı dağılımı üzerindeki sınırlamalara benzemeyen ortalama koordinasyon sayı sınırlamaları için komşuların değiştirilmesi ile elde edilen sınırlama içinde hiçbir fark olmadığına dikkat edilmelidir,

		sınırlama basitçe $g_{ij}(r)$'nin integrasyonu ile elde edilir. $g_{ij}(r) = g_{ij}(r)$
rcoord	2*real	Koordinasyon sayısı hesaplanabilen iki parçacık arasındaki mesafe
coordno	real	Beklenen ortalama koordinasyon sayısı
sigmac	real	Etkili olarak bir parametre katkısı bu sınırlamanın diğerlerine oranı ve veriye uyumudur

3.1.14. Bir Potansiyele Bağlı Parametreler

İsim	Tür Tanımlama	Anlamı
Usepot	logical	.true. eğer bir potansiyel kullanılırsa. Bu bölümde kalan parametreler sadece günceldir
Temp	real	Mutlak sıcaklık
eunist	real	Birimlerin potansiyel enerjisi sağlanır
weight	real	Potansiyel için ağırlık faktörü
file	characher*80	Potansiyel içeren veri dosyasının *dr* aralığındaki dosyası

3.1.15. Deneysel Veri Dosyaları

Deneysel veri içeren dosyalar; programların NDP serileri için tanımlanan DATA formatı içindedir. Nokta sayıları ilk çizgi üzerinde verilir. İkinci çizgi bir başlık içerir veya diğer bilgi ve sonraki çizgiler Q'yu içerir.

Eğer kısmi yapı faktörü katsayıları dosyalar içine dahil ise, 11,12,……..1n,22,23,……2n,…..…nn düzeni içindeki $F(Q)$ değerlerinden sonra gelir. Bu format içindeki X-ışını veri dosyaları için XCOEFF programı kullanılarak DATA formatı içindeki dosyalardan üretilebilir. Bu, orijinal verinin nasıl tanımlandığına bağlı olan üç farklı yol içindeki form faktörünün normalizasyonunu seçti.

Eğer bir difraksiyon verisi setinden sağlanırsa, onların hepsi aynı *Q* veya *r* noktalarında tanımlanmalıdır. Sadece fitleme için bu noktaların alt kümesini kullanmaya ihtiyaç duyarız. Böylece sağlanan farklı menzilleri kaplayan veri setlerini kullanmak mümkündür. Bunlar, sıfıra karşılık gelen örnek setler için elde edilebilen veri noktalarında tanımlanır .

3.1.16. RMCA'da Sonuç

RMCA, her maddenin doğru yapısını bildirmeyecek ve yetersiz veriden mükemmel sonuçlar üretmeyecektir. RMCA kontrollü bir biçimde araştırma yapılması için mantıklı ve elde edilen bilgide tarafsız bir biçimde kullanılmalıdır. Eğer RMC modeli tercih edilen bir teori ile kabul edilmez ise bu, basitçe bilmemezlikten gelinmelidir. Eğer RMC modeli benzer veri ile kabul edilen anlamlı farklı yapılar üretir ise bu, metodun bir hatası değildir. Fakat veri yetersizliği oldukça açık bir şekilde örneklerle açıklanır. Farklı RMC modellerinin kullanılması gerektiği önceden bildirilmese de farklı veya kesin deneysel model arasından ayırt edilir.

3.2. Monte Carlo Radyal Dağılım Fonksiyonu (MCGR) Programı

MCGR, nötron veya X-ışını difraksiyonu tarafından ölçülen bir veya daha fazla toplam yapı faktörlerinden türetilen toplam veya kısmi radyal dağılım fonksiyonlarını hesaplamak için kullanırlar. Bu, MCGOFR programı içinde tamamlanan temel olarak pek çok değişiklikler ile Soper tarafından geliştirilen Monte Carlo metodudur. Giriş verisi, çıkış ve kontrol dosyaları benzer bir yol içinde RMC programları için formatlanmıştır. Ters metotlar, direkt metotların toplamı üzerinden avantajları olarak düşünülmüştür. Örneğin bunlar kısaltılan hatalardan kaçınmak ve radyal dağılım fonksiyonlarındaki hataların hesaplanmasına izin verir.

Yapı faktörünü radyal dağılım fonksiyonuna bağlayan Fourier dönüşümü sin(Qr)/Qr'nin hesabını içermektedir. MCGR'in önceki versiyonları, iki- boyutlu bir matristen elde edilen bilgileri içermektedir. Belleğin bir çoğu, yavaşlatılabilir ve meşgul edilebilirdi. Sinüs fonksiyonunun periyodik özelliğinin kullanılmasıyla, hızlı çalışan ve düşük hafıza kullanan bir boyutlu bir düzene indirgemiş olunur. Bu, toz kristal

malzemeler için özellikle tercih edilen daha yüksek r değerlerine göre g(r)'yi hesaplayabilir. Bununla birlikte, tanımlanan r değerleri Q menziline bağlıdır.

Programa bağlı iki giriş parametresi, MCGR çalışımı sırasında birkaç kez değiştirildi. nr ve dr, mr ve rmax değerleri yerine tekrar yazıldı. Bu kodlamaya ek olarak, $F(Q)$'ya fitlemelerin oluşumunu göstermek için her zamanki pg plot programı kullanıldı.

Minimizasyon kriterinin daha genel ve tam bir tanımının elde edilmesi için, yeniden normalizasyon ve arka plan hesaplamaları için yeni bir formülasyon tanıtılmıştır. Yeni normalizasyon eski normalizasyona ters olarak tanımlanır. Ayrıca polinomsal arka plan derecesi .true. veya .false. parametreleri sayısının yerine verilir.

3.2.1. MCGR Prensibi

Toplam yapı faktörü $F(Q)$ ve kısmi radyal dağılım fonksiyonları $g_{\alpha\beta}$ seti arasında bağıntılar, genel olarak N bileşen sistemi için,

$$F(Q) = \sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1}^{N} \gamma_{\alpha\beta}(Q_i)\,(S_{\alpha\beta}(Q)-1) \tag{22}$$

$$S_{\alpha\beta}(Q) - 1 = \int 4\pi r^2 (g_{\varepsilon\beta}(r)-1)\frac{\sin Qr}{Qr}\,dr \tag{23}$$

formunda tanımlanır. Burada $S_{\alpha\beta}(Q)$ kısmi yapı faktörleridir. $\gamma_{\alpha\beta}$ katsayılarıdır. Q X-ışını difraksiyonuna bağlıdır ve nötron difraksiyonu için sabittir. Konvansiyonel olarak, $g_{\alpha\beta}(r)$, $S_{\alpha\beta}(Q)$'nun Fourier dönüşümü alınarak,

$$g_{\alpha\beta}(r) - 1 = \frac{1}{(2\pi)^3\rho}\int 4\pi Q^2 (S_{\alpha\beta}(Q)-1)\frac{\sin Qr}{Qr}\,dQ \tag{24}$$

formunda verilir. Bununla birlikte, eğer $S_{\alpha\beta}(Q)$ kısaltılırsa veya istatistiksel hatalar içerirse sonra $g_{\alpha\beta}(r)$ içinde sahte osilasyonlarla karşılaşır. Ek olarak $S_{\alpha\beta}$ içindeki diğer

hatalar, $g_{\alpha\beta}(r)$ içinde bilinmeyen bir biçimde dağıtılır. Benzer etkiler özellikle normal olmayan saçılmalar içeren X- ışını difraksiyonu veya izotopik yer değiştirmeler içeren nötron difraksiyonu tarafından elde edilen toplam yapı faktörü setinden direkt ayrılmalarla kısmi yapı faktörleri elde edildiği zaman problematik olabilir. Böyle pek çok durumda, ayrılma matrisi kötü düzenlenir ve toplam yapı faktörleri içindeki hatalar, kısmi yapı faktörleri içinde önemli derecede büyütülür.

Bazı metotlar tarafından olası $g_{\alpha\beta}(r)$'yi oluşturmak için, veri fitlemesini değiştirmek için alternatif bir yaklaşım toplam yapı faktörüdür. $g_{\alpha\beta}(r)$'den, Fourier dönüşümünde hiçbir kısaltma olmayacak. İlaveten bir standart sapma ve ortalamadan hesaplanan veriye fitlenen $g_{\alpha\beta}(r)$'nin farklı setleri oluşturulabilir, böylece hataların bazı fikirleri verilir.

MCGR içinde $g_{\alpha\beta}(r)$, Monte Carlo metodu ile oluşturulur. $g_{\alpha\beta}(r)$'nin dr mesafesi ile n_r noktalarının histogramları olarak tanımlanır. Temel algoritma aşağıdaki gibidir.

I. İlk olarak,

$$g_{\alpha\beta}(r) = 0.0 \qquad r \langle r_{\alpha\beta}$$

$$g_{\alpha\beta}(r) = 1.0 \qquad r \rangle r_{\alpha\beta}$$

Burada $r_{\alpha\beta}, \alpha$ ve β tipi atomların en yakın yaklaşma mesafesidir. Bu mesafelerin düşük olarak tahmin edilen bir durum içinde kullanılması gerektiği iyi bilinmeyebilir. $g_{\alpha\beta}(r)$'nin sıfır olması için diğer r değerlerinde tanımlamak mümkündür.

II. Kısmi yapı faktörlerini elde etmek için 23 denklemindeki Fourier dönüşümü ve bu eski (o) radyal dağılım fonksiyonları seti için hesaplanmış (c) toplam yapı faktörünü elde etmek için birleştirilir.

$$F_o^c(Q_i) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \gamma_{\alpha\beta}(Q_i)(S_{\alpha\beta}(Q_i) - 1) \qquad (25)$$

III. Deneysel (E) veriden sapma;

$$X_0^2 = \sum_{i=1}^{m} (F_o^c(Q_i) - F^E(Q_i))^{2\ell} / \sigma(Q_i)^2 \qquad (26)$$

formunda türetilir. Burada σ, deneysel hatanın bir hesabıdır. m, Q_i noktaları sayısıdır. Çoklu saçılma faktörleri için tek χ^2 değerleri basitçe devam eder.

IV. Bir maksimum $\pm\delta$ miktarı ile gelişigüzel olarak r, $g_{\alpha\beta}(r)$ içindeki bir noktada değişir. Yeni (n) toplam yapı faktörleri hesaplanır ve deneyden sapma,

$$X_n^2 = \sum_{i=1}^{m} (F_n^c(Q_i))^2 / \sigma(Q_i)^2 \qquad (27)$$

V. Eğer $X_n^2 \langle X_0^2$ ise hareket $(rg_{\alpha\beta}(r)$ içindeki değişim) kabul edilir ve yeni $g_{\alpha\beta}(r)$ seti; eski set olur. şayet $X_n^2 \rangle X_0^2$ ise hareket; $\exp(-(-X_n^2 - X_0^2)/2)$ olasılığı ile kabul edilir. Diğer durumda kabul edilmez.

VI. Bu aksi durumda b durumuna dönülerek işlemler tekrarlanır.

Bu oluşum tekrarlanırken χ^2 başlangıçta dalgalanacağı bir denge değerine ulaşıncaya kadar azalacaktır. Sonuçlanan $g_{\alpha\beta}(r)$ setinin deneysel hata içindeki deneysel yapı faktörleri ile tutarlı olması gerekir. Çoklu setler, toplanabilir ve ortalaması alınabilir.

3.2.2. MCGR Ayrıntıları

MCGR iki farklı yol içinde kullanılabilir.

I. Kısmi radyal dağılım fonksiyonları setini toplam yapı faktörleri setine fitlemek için kullanılabilir. Bu durumdaki işlem aşağıdaki tanımlandığı gibidir. Toplam yapı faktörleri sayısı, kısmi radyal dağılım fonksiyonları sayısından daha büyük veya denk olmalıdır

II. Tek bir radyal dağılım fonksiyonu $G(r)$'yi tek bir toplam yapı faktörüne fitlemek için, $F(Q)$, $G(r)$'nin direkt dönüşümü ile,

$$F(Q) = \sigma \int 4\pi r^2 G(r) \frac{\sin Qr}{Qr} dr \tag{28}$$

formunda hesaplanır. Bu durumda $G(r)$'nin düşük r kısmı, $\sum_{\alpha=1}^{N} \sum_{\beta=1}^{N} \gamma_{\alpha\beta}$ hacmine sınırlanır. Eğer $F(Q)$, yüksek Q'da 1 olması için normalleştirilseydi sonra katsayılar toplamının da 1 olarak tanımlanırdı. Bunu X- ışını verisi ile yapmak, katsayıların Q'ya bağımlılığından dolayı mümkün değildir. Bu, $\sum_{\alpha=1}^{N} \sum_{\beta=1}^{N} \gamma_{\alpha\beta}$ ile $F(Q)$'nun bölünmesi ile yaklaşık olarak yapılabilir, fakat $G(r)$ kesinlikle düşük r'de katlı olmayacaktır ve sınırlama dikkatlice kullanılmalıdır.

Sınırlamalar, $g_{\alpha\beta}(r)$'yi gerekli her r değeri arasında sıfır veya pozitif yapmak için uygulanabilir. Örneğin, $g_{\alpha\beta}(r)$ içindeki birinci ve ikinci pik arasındaki net ayrılma ile kovalent bağlı bir sistem içinde, aradaki r noktalarının sıfır olması için gerçekleştirilebilir. Her gerekli r değeri arasındaki koordinasyon χ^2 gibi ekstra bir terimin eklenmesiyle,

$$\chi^2_{coord} = \left[C_{\alpha\beta} - \int_{r1}^{r2} 4\pi r^2 c_\beta q_{\alpha\beta}(r) dr \right]^2 / \sigma^2_{coord} \tag{29}$$

formunda sınırlanabilir. Burada $C_{\alpha\beta}$, α tipi atomların çevresindeki β tipi atomların gerekli koordinasyonudur ve C_β, β tipi atomların konsantrasyonudur. σ_{coord}, düzgün terimler ve veri için koordinasyon sınırlaması oranının ağırlığıdır. Bu ifadenin farklı bir yazılımı,

$$\chi^2_{coord} = \left[C_{\alpha\beta} - \int_{r1}^{r2} 4\pi r^2 c_\beta G(r)\, dr / \gamma_{\alpha\beta} \right]^2 / \sigma^2_{coord} \tag{30}$$

formunda verilir. Eğer tek bir pik $g_{\alpha\beta}(r)$ özel bir çiftler dağılım fonksiyonundan dolayı G(r) içinde fark gözetilmeksizin oluşursa uygulanabilir. Bu sınırlamalar, RMCA fiziksel bir model üzerinde çalışırken, matematiksel bir fonksiyon üzerinde tamamen MCGR'nin çalışmasından dolayı tüm benzer etkilere sahip olmasına rağmen RMCA içinde elde edilebilen taklitlerdir.

$g_{\alpha\beta}(r)$ setinin oluşumundaki istatistiksel dalgalanmalar, kısmi yapı faktörleri içinde anlaşılır olmayacaktır, çünkü dr $2\pi / Q_m$ 'den daha küçük olarak seçilmelidir. Bu dalgalanmalar, çoklu $g_{\alpha\beta}(r)$ setleri biriktirildiği ve ortalaması alındığı zaman daha küçük olacaktır. Bununla birlikte, fitlemenin oluşumu boyunca onları düzeltmek için üç tür tercih vardır. 1 ve 2 tercihleri, birbirini izleyen terimlerin χ^2 'ye eklenmesiyle,

$$S^2 = \sum_{\alpha,\beta} \sum_{j=2}^{nr} \left\{ \left(1 + \left[q_{\alpha\beta}(r_{j+1}) - q_{\alpha\beta}(r_j)\right]^2\right) - 1 \right\} \left\{ w_1 r_j \exp(r_j / w_2) \right\} \qquad r_j > r_{\min} \tag{31}$$

veya

$$S^2 = \sum_{\alpha,\beta} \sum_{j=2}^{nr} \left\{ q_{\alpha\beta}(r_{j+1}) + q_{\alpha\beta}(r_{j-1}) - 2q_{\alpha\beta}(r_j) \right\} \left\{ w_1 r_j \exp(r_j / w_2) \right\} \qquad r_j > r_{\min} \tag{32}$$

formlarında elde edilirler. Bu terimler, komşu r noktasında $g_{\alpha\beta}(r)$ arasında azalmaların etkisine sahiptir. Böylece, istatistiksel dalgalanmalar minimize edilir. Bununla birlikte, $g_{\alpha\beta}(r)$ içinde her doğal yapıyı düzeltmesi umulur. Düşük r 'de $g_{\alpha\beta}(r)$ 'e daha anlamlı olacağı beklenir. Böylece düzeltilen terimin $g_{\alpha\beta}(r)$ 'nin birleşmesinin düzeltilmesine eğilimli olacağı beklendiği yerde yüksek r 'de daha anlamlı bir değer olur. Düzeltilen terim değerinin yönlendirme parametreleri w_1 ve w_2, χ^2 'ye bağlıdır ve yüksek r 'deki düzeltme sırasıyla artar.

3. tercihte ise tekil bir r noktasının değiştirilmesinden $g_{\alpha\beta}(r)$ gelişigüzel seçilen bir r noktası çerçevesinde merkezleşmiş bir Gaussian fonksiyonunun eklenmesiyle veya azaltılmasıyla seçilir. Gaussian'ların toplamı şeklinde tanımlanan

$g_{\alpha\beta}(r)$ 'nin tanımlanmasıyla aynı olmadığına dikkat edilmelidir. Eğer normal olarak r ile genişlik artışını gerekirse farklı genişlikteki Gaussianlar, farklı r menzillerinde kullanılabilir.

MCGR oluşumu boyunca, gerçek deneysel toplam yapı faktörleri, $F^E(Q)$, sonra sistematik hatalar içerebilen ölçülen yapı faktörleri $F^E(Q)$'nun basit dönüşümleri,

$$F^E(Q) = \left(F_m^E(Q) - \sum_{i=0}^{n_\beta} a_i Q^i \right) / b \tag{33}$$

formunda verilir. Burada n_β çok terimli arka planın derecesidir. Bundan dolayı simülasyon oluşumunda minimize edilen açıklama,

$$\chi_n^2 = \sum_{i=1}^{m} \left(b\, F_n^c(Q_i) + \sum_{j=0}^{n_\beta} a_j Q^j - F^E(Q_i) \right)^2 / \sigma(Q_i)^2 \tag{34}$$

formundadır. Sınırlamaların uygulanması normalizasyon faktörlerinin sadeleştirilmesine izin verir. (b) ve $F_m^E(Q)$ içindeki eğilimli arka planlar (a_0, a_1, a_2) bu belirleyici özellikler hidrojenli maddelerde koherant ve elastiki olmayan saçılma doğruluğu için faydalıdır. Parametrelerin her kombinasyonunun optimizasyonu bunun önerimiyle olasıdır. Başarılabileceğinin değişimi dışındaki en olası fitlemede sadece normalizasyon faktörü (b parametresi) sadeleştirilebilir. χ^2 değeri ile birlikte yukarıdaki parametre değerleri, özellikle sistematik hatalar bakımından veri kalitesinin hassas bir testini sağlar.

RMC programı ile modellemeden önce MCGR'nin, toplam veya kısmi radyal dağılım fonksiyonlarının elde edilmesi için kullanılacağını önerir. İlk olarak bu, veri kalitesi üzerinde değerli bir kontroldür. MCGR ile iyi bir fitleme elde edilemeyebilir ise RMC'nin kullanılmasında hiçbir anlam yoktur. Sonra RMC ilk olarak MCGR'den elde edilen radyal dağılım fonksiyonlarının fitlemesi için kullanılabilir, yapı faktörlerine fitlemeden önce bu model içindeki zamanın belli bir miktarını kaydeder.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Son yıllarda literatürde RMC modeli ile ilgili pek çok çalışmalar yapılmıştır (Waseda 1980, McGreevy ve Pusztai 1998, Howe vd. 1993). Çünkü bilgisayar teknolojilerinin gelişmelerine paralel olarak yoğun bilgisayar kullanımı gerektiren modellerde çalışmalar kolayca yapılabilmektedir. Bu çalışmaların başında genellikle yapısal hesaplamalar gelmektedir. Bu tezin ana amacı 2. bölümde anlatılan RMC modelini sıvılara, camsı alaşımlara ve kristal alaşımlara uygulanmasıdır. Bu uygulama sırasında modelin kuvvetli ve zayıf yönlerinin ortaya çıkarılmasıdır. Bu yüzden deneysel verileri olan sistemler seçilmiştir. Bu sistemler aşağıdaki şekilde sırayla verilmiştir.

4.1. Sıvı Al ve Sıvı Cu

Sıvı Al ve sıvı Cu için Tablo 4.1.'de verilen giriş parametreleri kullanılarak, yapısal fonksiyonlar hesaplanmıştır.

Tablo 4.1. Sıvı Al ve Cu için giriş parametreleri.

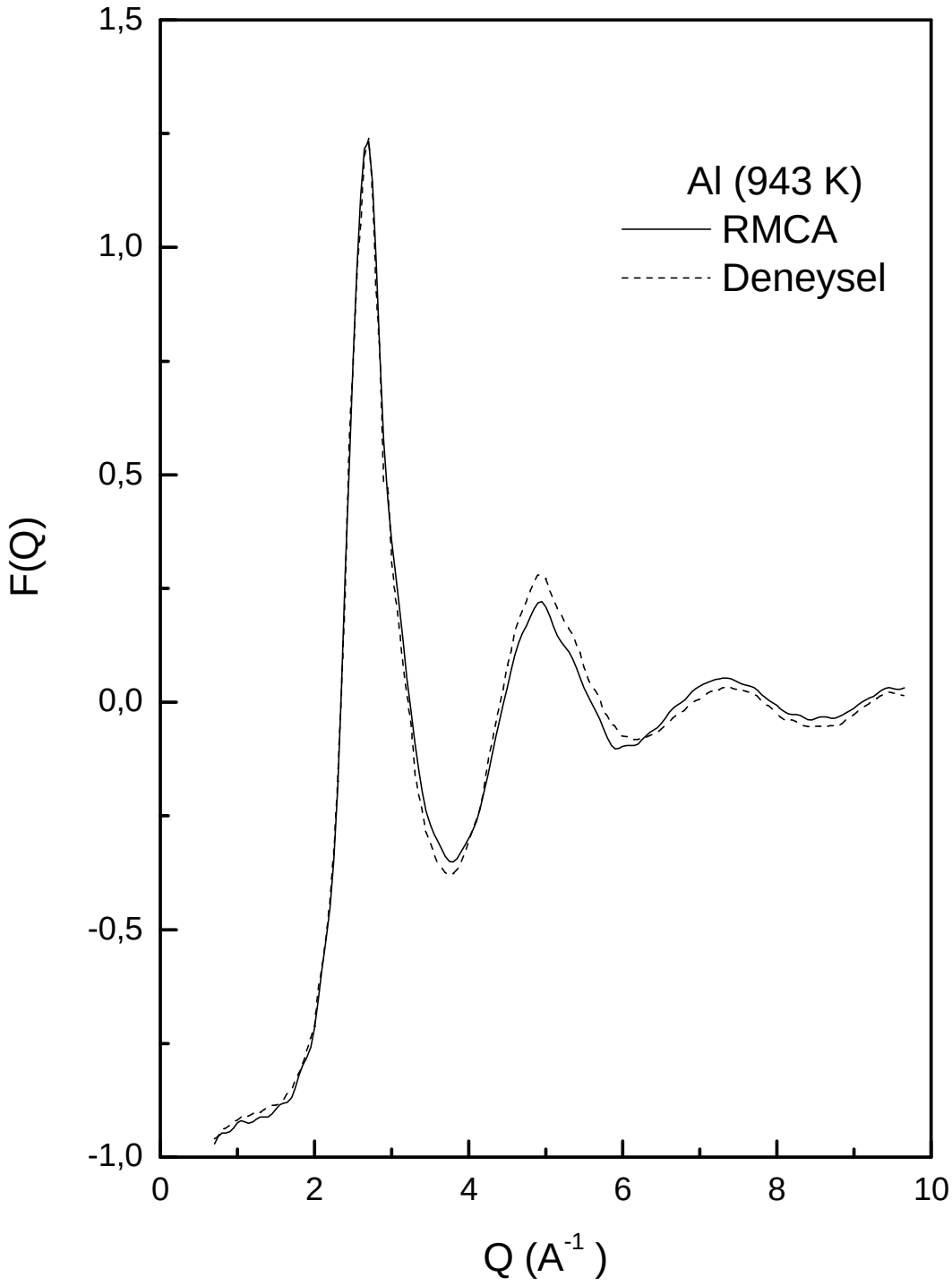
Parametre	Al	Cu
T (^{0} K)	943	1833
ρ (1/A ^{3})	0.0532	0.0721

Tablodaki verilen veriler (Waseda 1980) kaynağından alınmıştır.

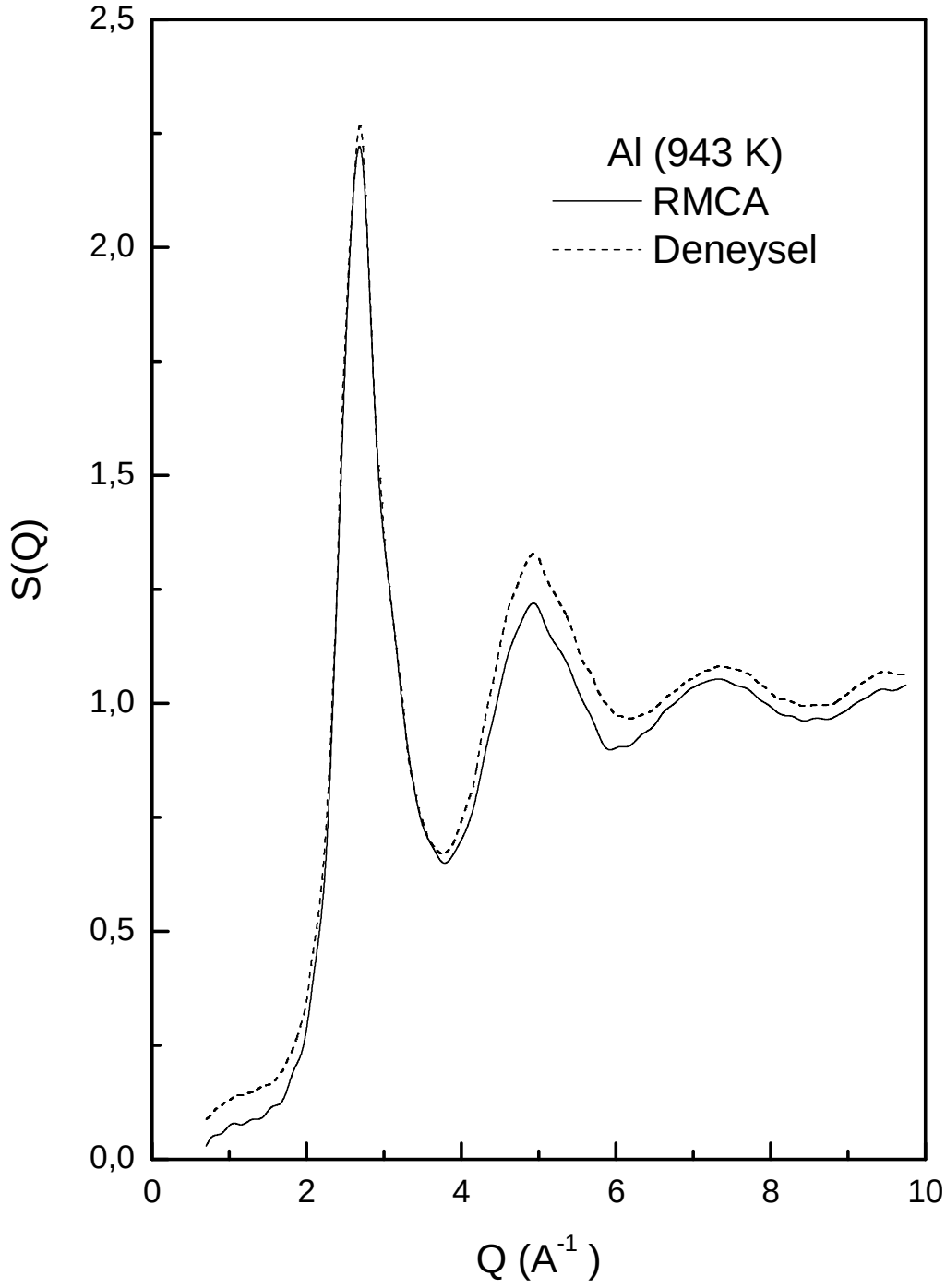
Sıvı Al için sırasıyla toplam statik yapı faktörü, kısmi statik yapı faktörü, radyal dağılım fonksiyonu ve cosinüs dağılımı RMCA modeli kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan toplam statik yapı faktörü, deneysel verilerle birlikte Şekil 4.1.'de

gösterilmiştir. Hesaplanan ve deneysel verilerin çok iyi bir uyum göstermesi, RMCA modelinin bu sıvı için iyi çalıştığının bir göstergesidir. Bu fonksiyon kullanılarak hesaplanan kısmi statik yapı fonksiyonları yine deneysel verilerle karşılaştırmalı olarak Şekil 4.2.'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 2. pikdeki az bir kayma dışında, deneysel verilerle uyum gayet iyidir. Bu kısmi yapı faktörünün Fourier dönüşümü alınarak sıvı Al için hesaplanan radyal dağılım fonksiyonu, deneysel verilerle birlikte Şekil 4.3.'de gösterilmiştir. Şekil dikkatlice incelendiğinde hesaplanan değerde öncü pik dışında uyumun gayet iyi olduğu ve veri sayısının çokluğundan dolayı titreşimlerin bulunduğu gözlenmektedir. Bununla birlikte, Fourier dönüşümünün başarılı bir şekilde hesaplandığı söylenebilir.

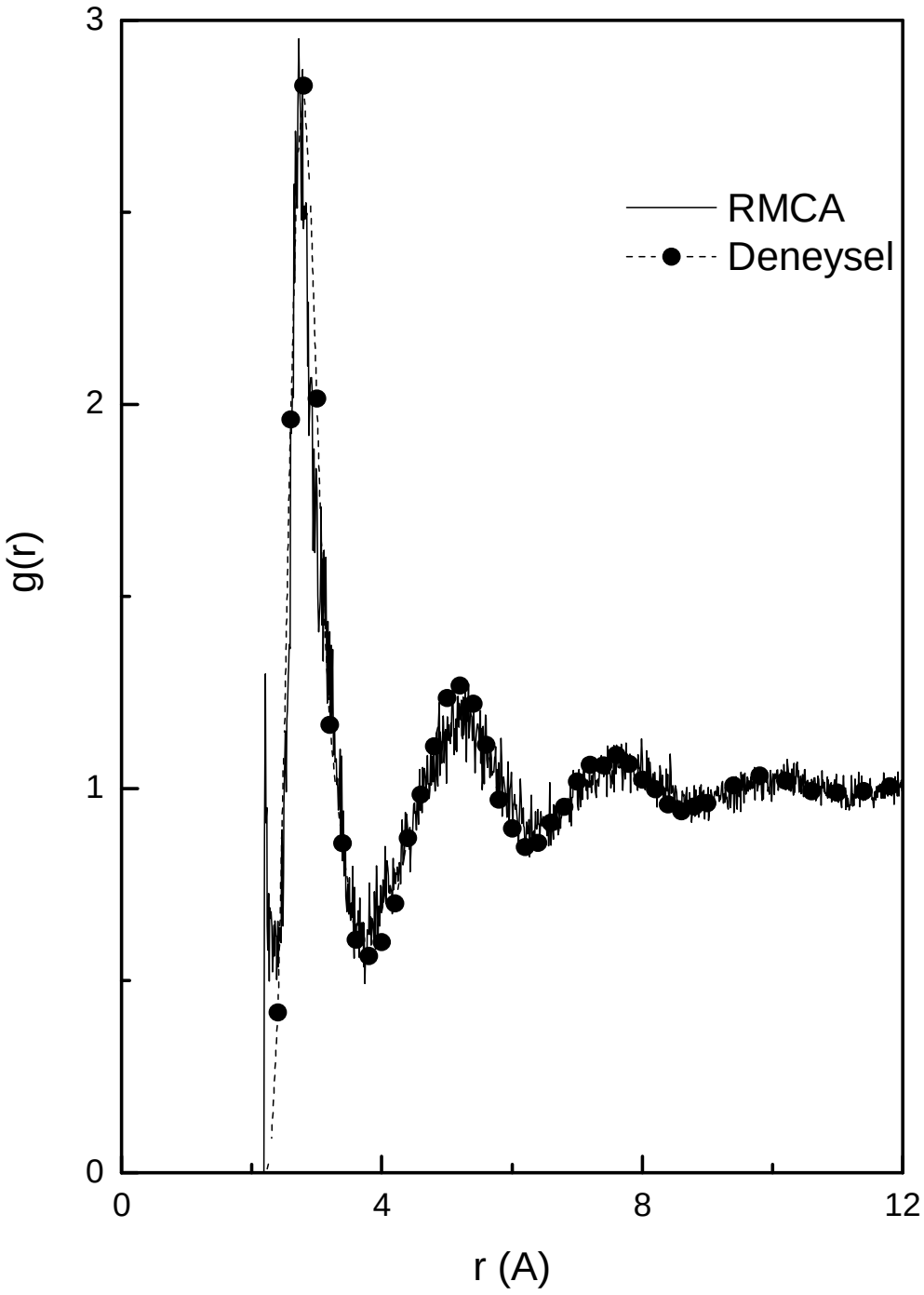
Sıvı metallerde komşu atom sayısı veya koordinasyon sayısının hesabında kullanılan önemli bir dağılım fonksiyonu ise cosinüs dağılımı olarak bilinir. Sıvı Al için hesaplanan bu dağılım Şekil 4.4.'de gösterilmiştir. Şekilde ana pik yaklaşık 0,56 veya 56 derecedir. Buradan hesaplanan koordinasyon sayısı ise 11.87' dir.



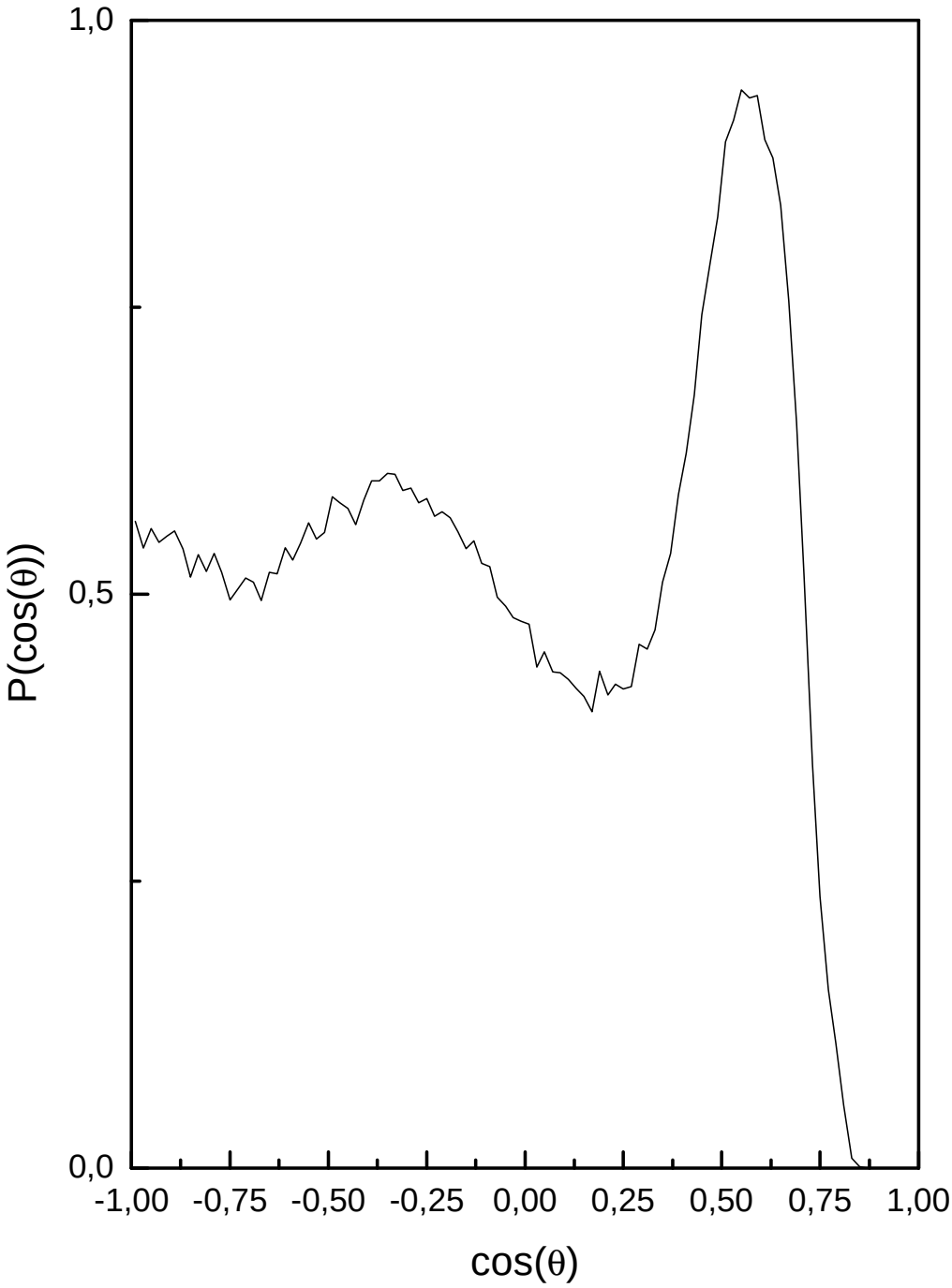
Şekil 4.1. Sıvı Al için hesaplanan ve deneysel toplam statik yapı faktörleri.



Şekil 4.2. Sıvı Al için hesaplanan ve deneysel kısmi statik yapı faktörleri.



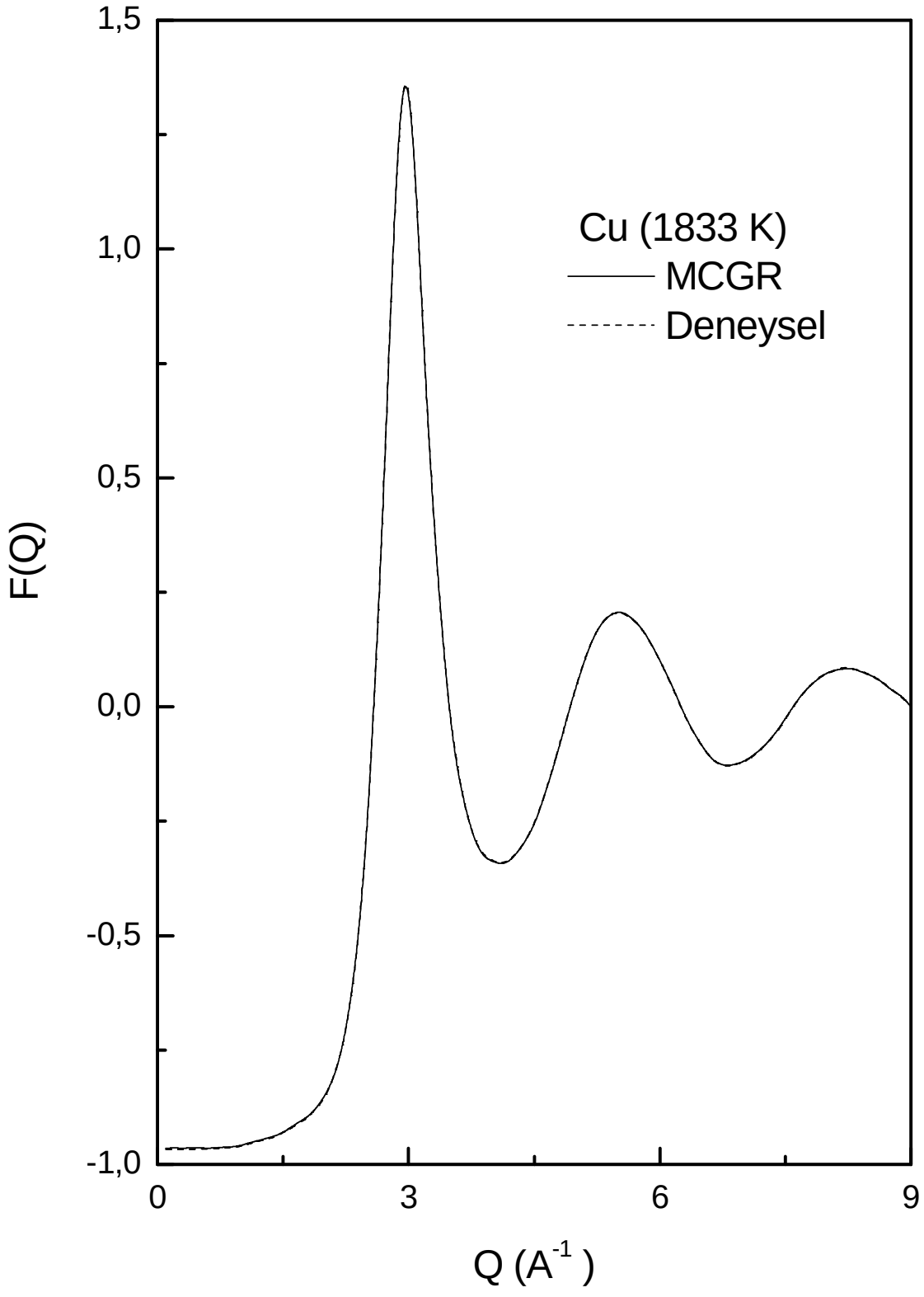
Şekil 4.3. Sıvı Al için hesaplanan ve deneysel radyal dağılım fonksiyonları.



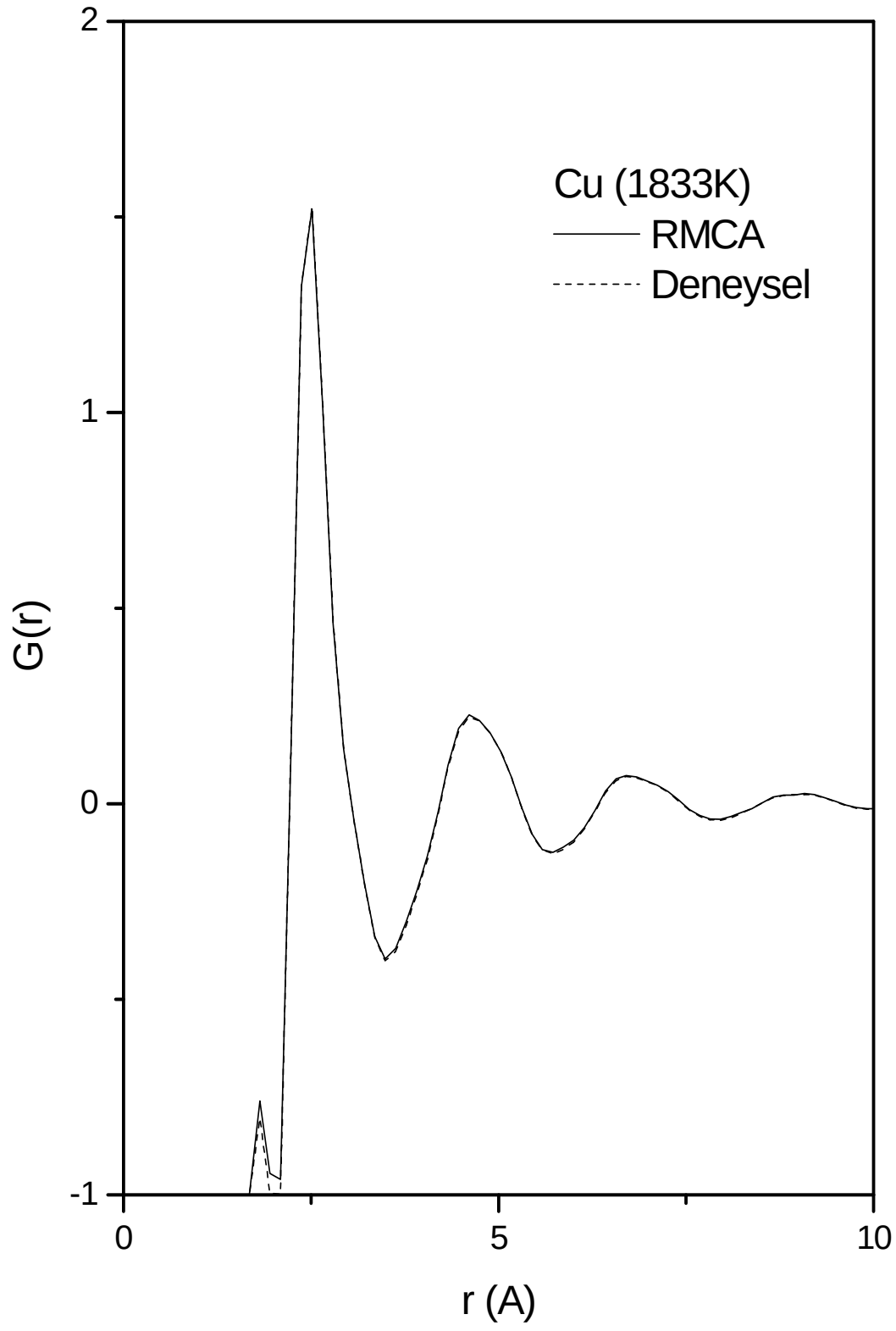
Şekil 4.4. Sıvı Al için cosinüs dağılımı.

Benzer şekilde sıvı Cu için sırasıyla toplam statik yapı faktörü, toplam radyal dağılım fonksiyonu, kısmi statik yapı faktörü ve cosinüs dağılımı MCGR modeli kullanılarak hesaplanmıştır. Bu fonksiyonların incelenmesini ele alalım. Toplam statik yapı faktörü, deneysel verilerle birlikte Şekil 4.5.'de gösterilmiştir. Şekle bakıldığında, hesaplanan değerlerin deneysel verilerle tamamen üst üste çakışmış olduğu görülür. Bu ise MCGR modelinin sıvı Cu için çok iyi çalıştığı anlamına gelmektedir. Hesaplanan toplam statik yapı faktöründen türetilen toplam radyal dağılım fonksiyonu, yine deneysel verilerle karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.6.'da gösterilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı gibi öncü minimumda çok az bir farkla iyi bir uyumun olduğu gözlenmiştir. Bu ise iyi hesaplanan F(Q)'dan türetilen G(r)'nin de elde edilebileceğini göstermiştir.

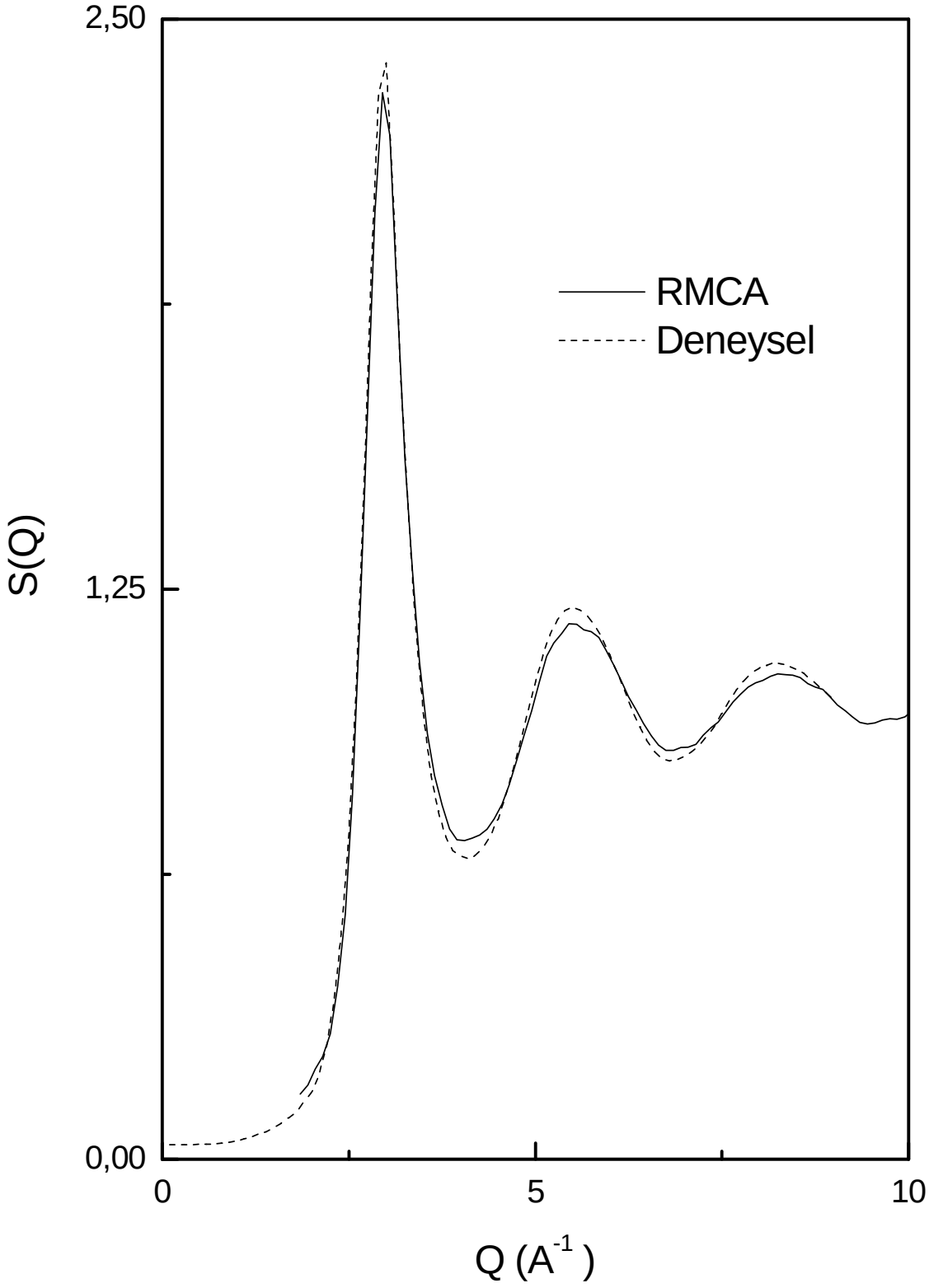
Ayrıca sıvı Cu için RMCA metodunda atomik konfigürasyon kullanılarak hesaplanan kısmi statik yapı faktörü, deneysel verilerle karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.7.'de gösterilmiştir. Diğerlerinde olduğu gibi bu şekilde uyum gayet iyidir. Sıvı Cu için hesaplanan cosinüs dağılımı Şekil 4.8.'de gösterilmiştir. Bu dağılımın önemli olan ilk piki yaklaşık 0.6 veya 53 dereceye karşılık gelmektedir. Bu değerler ise daha önceki literatür çalışmaları ile uyumludur. Buradan hesaplanan koordinasyon sayısı 11.97 bulunmuştur.



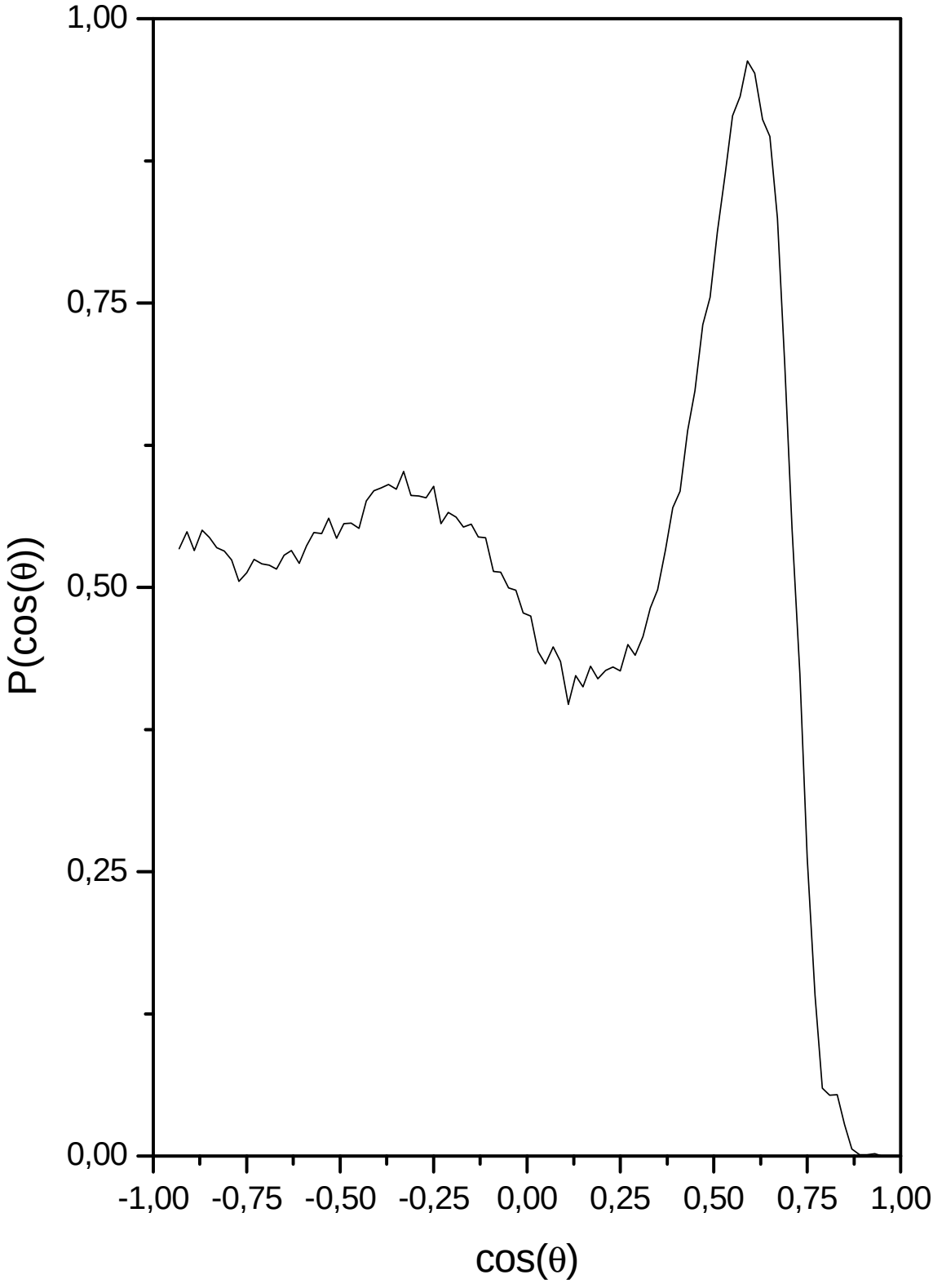
Şekil 4.5. Sıvı Cu için hesaplanan ve deneysel toplam statik yapı faktörleri.



Şekil 4.6. Sıvı Cu için hesaplanan ve deneysel toplam radyal dağılım fonksiyonları.



Şekil 4.7. Sıvı Cu için hesaplanan ve deneysel kısmi statik yapı faktörleri.



Şekil 4.8. Sıvı Cu için cosinüs dağılımı.

4.2. Camsı SiO_2 Alaşımı

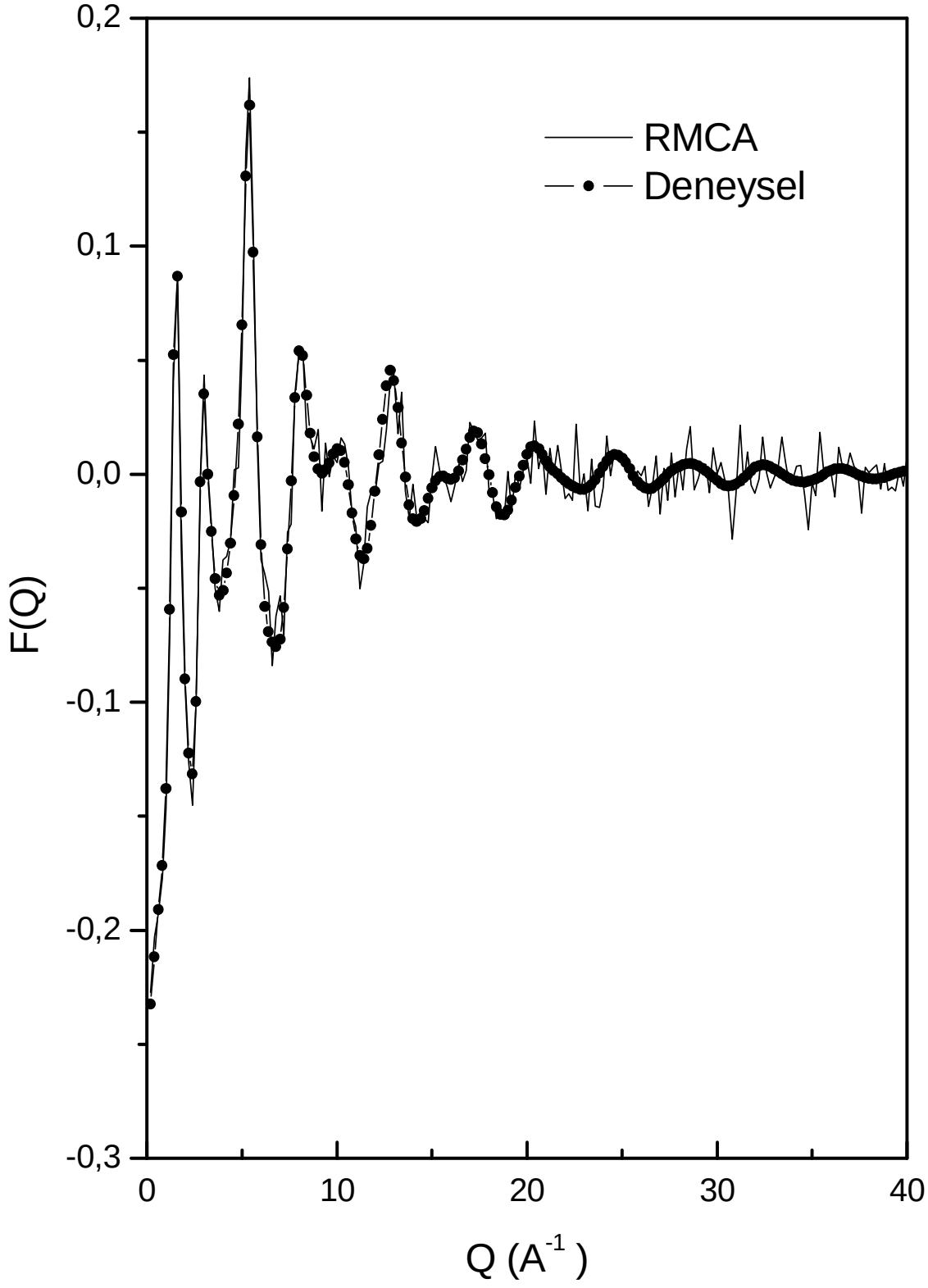
Bu alaşım için RMCA modeli ile hesaplanan toplam statik yapı faktörü, toplam radyal dağılım fonksiyonu ve radyal dağılım fonksiyonları için Tablo 4.2.'de verilen giriş parametreleri kullanılmıştır.

Tablo 4.2. Camsı SiO_2 alaşımı için giriş parametreleri.

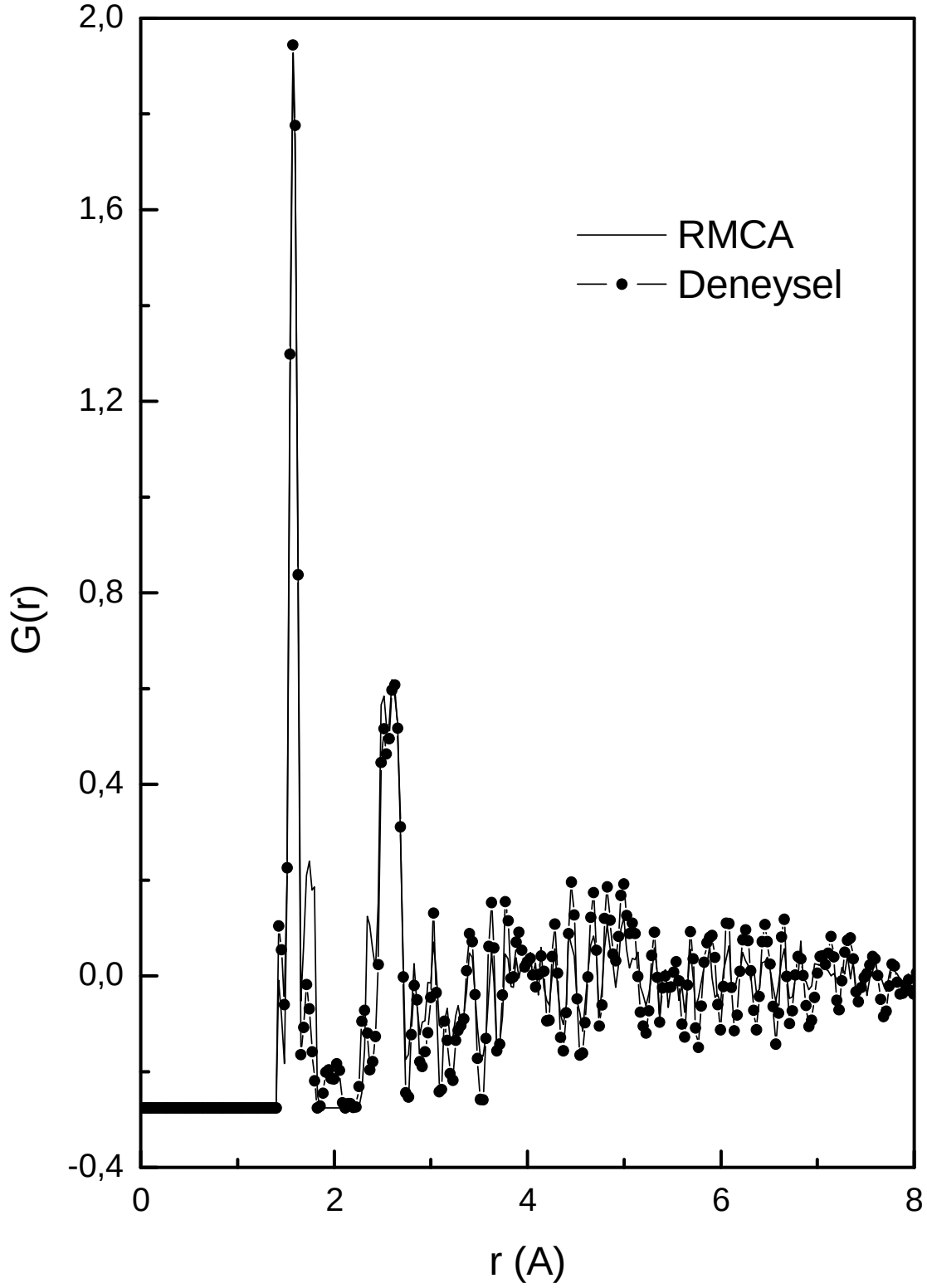
Parametre	SiO_2
T (^{0}K)	1750
ρ (1/A^3)	0.0657

Hesaplanan toplam statik yapı faktörleri, Desa ve arkadaşları tarafından verilen deneysel verilerle birlikte Şekil 4.9.'da gösterilmiştir. Q'nun kısa ve orta menzil değerlerinde deneysel verilerle çok mükemmel bir uyum vardır. Uzun Q menzilinde hesaplanan değerlerde bazı salınımlar görülmektedir. Bunun nedeninin, simülasyon sonucunda ortaya çıkan gürültüler olduğunu düşünmekteyiz. Yine de uzun menzilde bu salınımlar, deneysel verilerle aynı eğilimi göstermektedir. Bu toplam statik yapı faktöründen türetilen toplam radyal dağılım fonksiyonu, deneysel verilerle birlikte Şekil 4.10.'da gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, türetilen G(r) değerleri, F(Q) değerlerinden hesaplandığı için deneysel verilerle gayet iyi uyum içindedir.

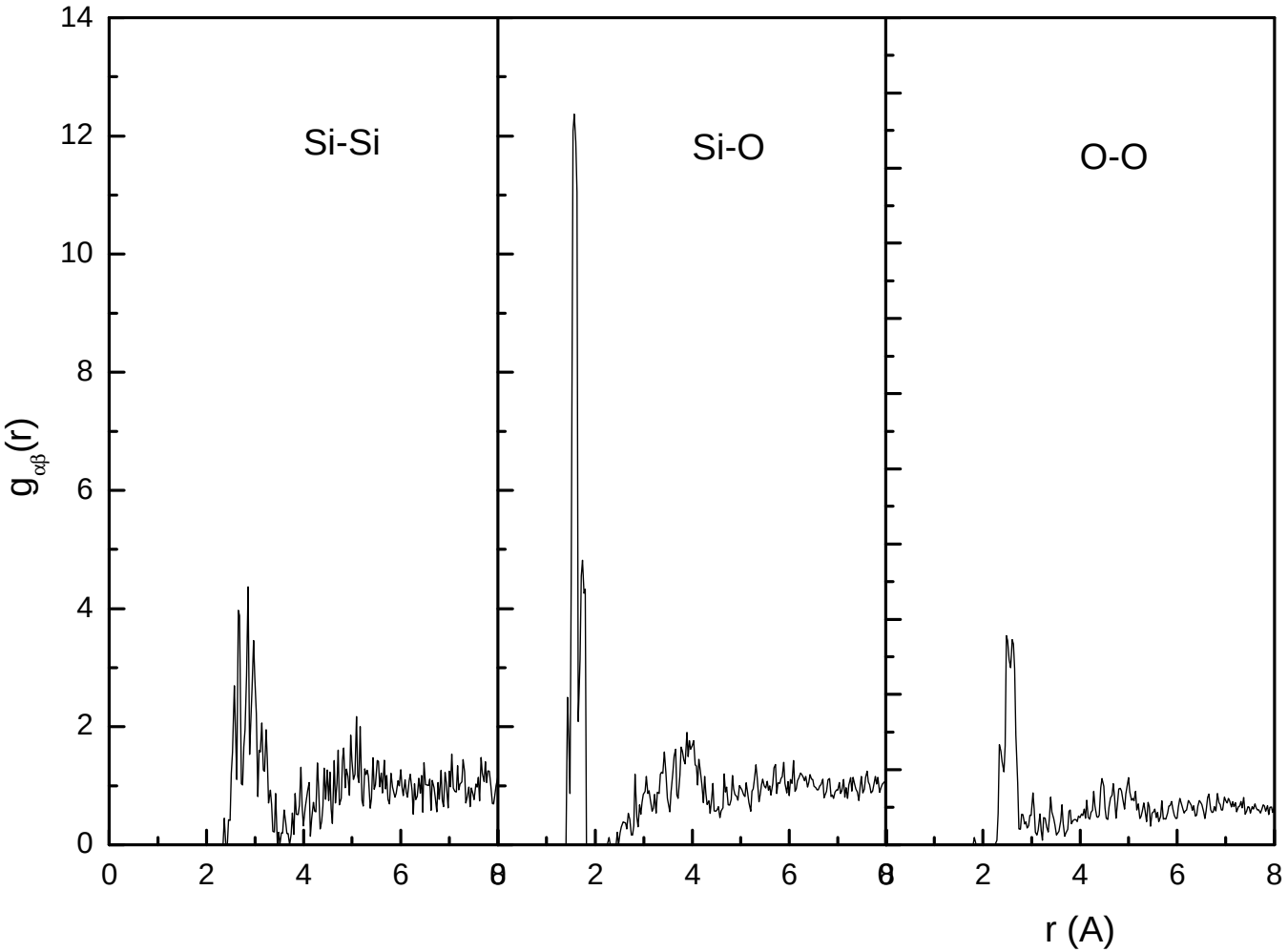
Ayrıca camsı SiO_2 alaşımı için toplam radyal dağılım fonksiyonundan hesaplanan $g_{\alpha\beta}(r)$ dağılım fonksiyonları Şekil 4.11.'de gösterilmiştir. Şekil dikkatlice incelendiğinde, $g_{Si-Si}(r)$ ve $g_{O-O}(r)$ değerleri benzerlik göstermektedir. Bunların yanında $g_{Si-O}(r)$ grafiğinde ana pik oldukça yüksek değerdedir. Bunun anlamı, camsı SiO_2 alaşımı içinde Si-O atomlarının bulunma olasılığının Si-Si ve O-O atomlarına göre daha yüksek değerde olduğudur.



Şekil 4.9. Camsı SiO_2 alaşımı için hesaplanan ve deneysel toplam statik yapı faktörleri.



Şekil 4.10. Camsı SiO_2 alaşımı için hesaplanan ve deneysel toplam radyal dağılım fonksiyonları.



Şekil 4. 11. Camsı SiO_2 alaşımı için $g_{\alpha\beta}(r)$ dağılım fonksiyonları.

4.3. Kristal AgBr Alaşımı

Bu alaşım için giriş parametreleri ve başlangıç konfigürasyonları Tablo 4.3.'de verilmiştir. Tablodaki termodinamik parametreler, örgü sabitleri, birim hücrelerindeki atom sayıları ve konumları belirtilmiştir.

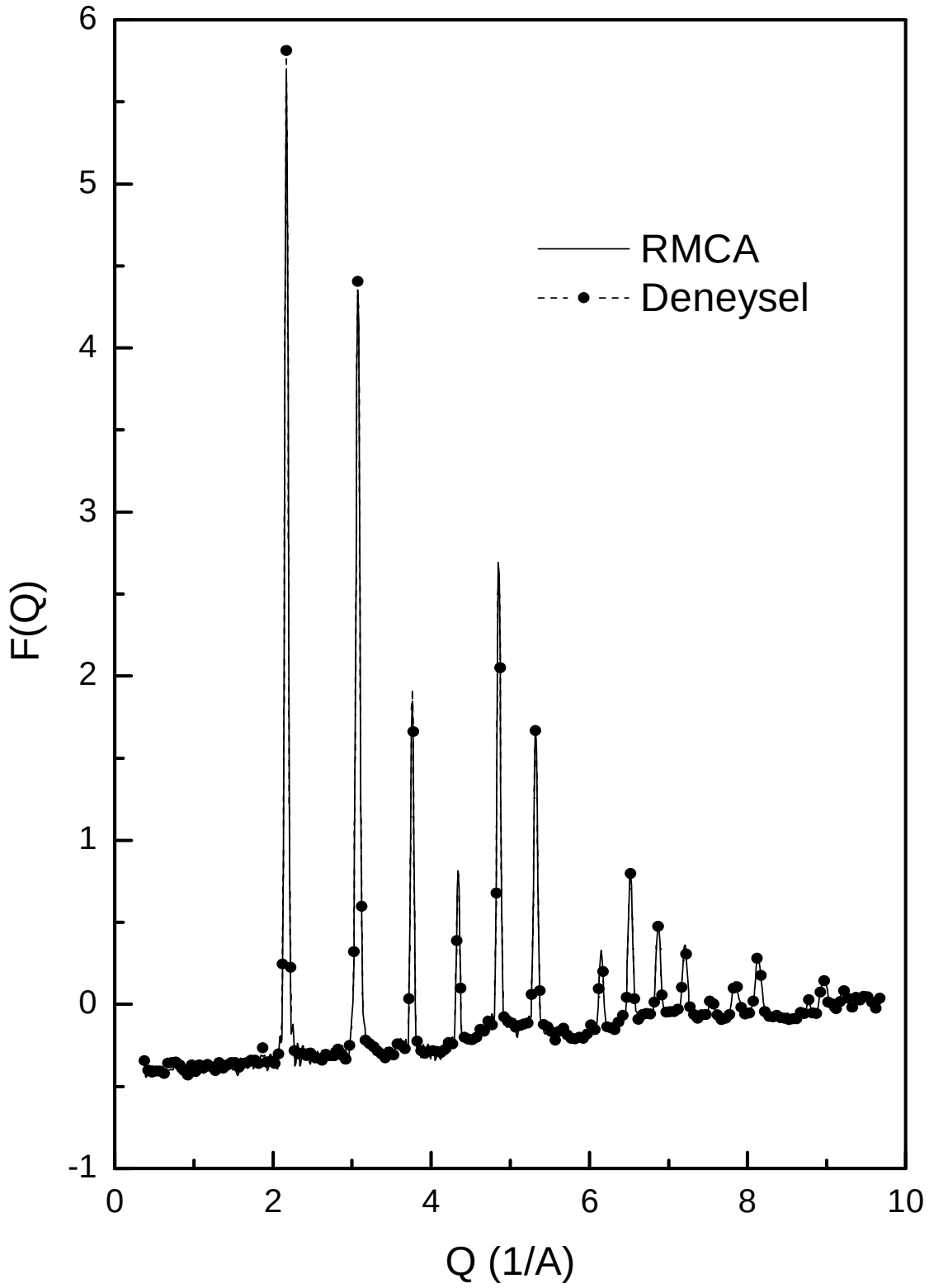
Tablo 4.3. Kristal AgBr alaşımı için giriş parametreleri ve başlangıç konfigürasyonları.

Parametre	AgBr
T (^{0} K)	300
ρ (1/A^3)	0.0414
Her bir doğrultudaki hücre sayıları	5 5 5
Birim hücre $\vec{a}$	5.78136 0 0
Birim hücre $\vec{b}$	0 5.78136 0
Birim hücre $\vec{c}$	0 0 5.78136
Parçacık tür sayısı	2
Hücredeki birinci tür atom sayısı 1. atomun koordinatları 2. atomun koordinatları 3. atomun koordinatları 4. atomun koordinatları	4 0.0 0.0 0.5 0.0 0.5 0.5 0.5 0.0 0.5 0.5 0.5 0.0
Hücredeki ikinci tür atom sayısı 1. atomun koordinatları 2. atomun koordinatları 3. atomun koordinatları 4. atomun koordinatları	4 0.0 0.0 0.5 0.0 0.5 0.0 0.5 0.0 0.0 0.5 0.5 0.5

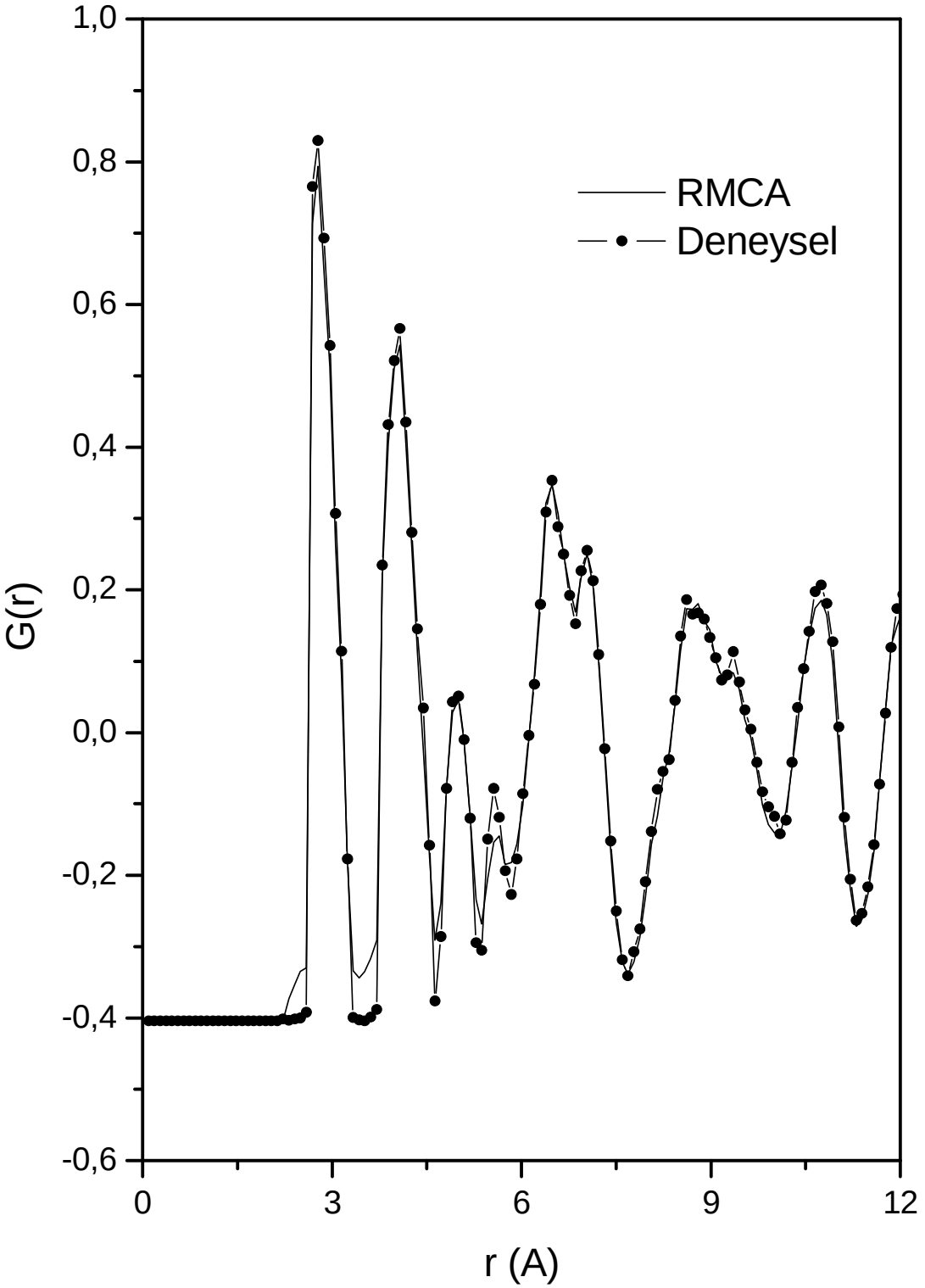
Kristal AgBr alaşımı için RMCA modelinden hesaplanan toplam statik yapı faktörü, deneysel verilerle karşılaştırmalı olarak 4.12.'de gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi hesaplanan ve deneysel değerler üst üste çakışmaktadır. Bu ise,

tabloda verilen değerlerle kristal AgBr için RMCA modelinin çok iyi işlediği anlamına gelmektedir. Yine bu şekilde, pik yükseklikleri ve pik konumları kristal özelliklerini tam olarak vermektedir. Hesaplanan toplam statik yapı faktöründen türetilen toplam radyal dağılım fonksiyonu, deneysel verilerle birlikte şekil 4.13.'de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde hesaplanan ve deneysel veriler çok iyi uyum içinde olmakla beraber r'nin kısa menzilinde, bir-iki minimum değeri deneysel verilere göre daha sığdır. Özellikle orta ve uzun menzilde uyum mükemmeldir. Bu ise kristal AgBr alaşımı için RMCA modelinin iyi çalıştığını gösterir.

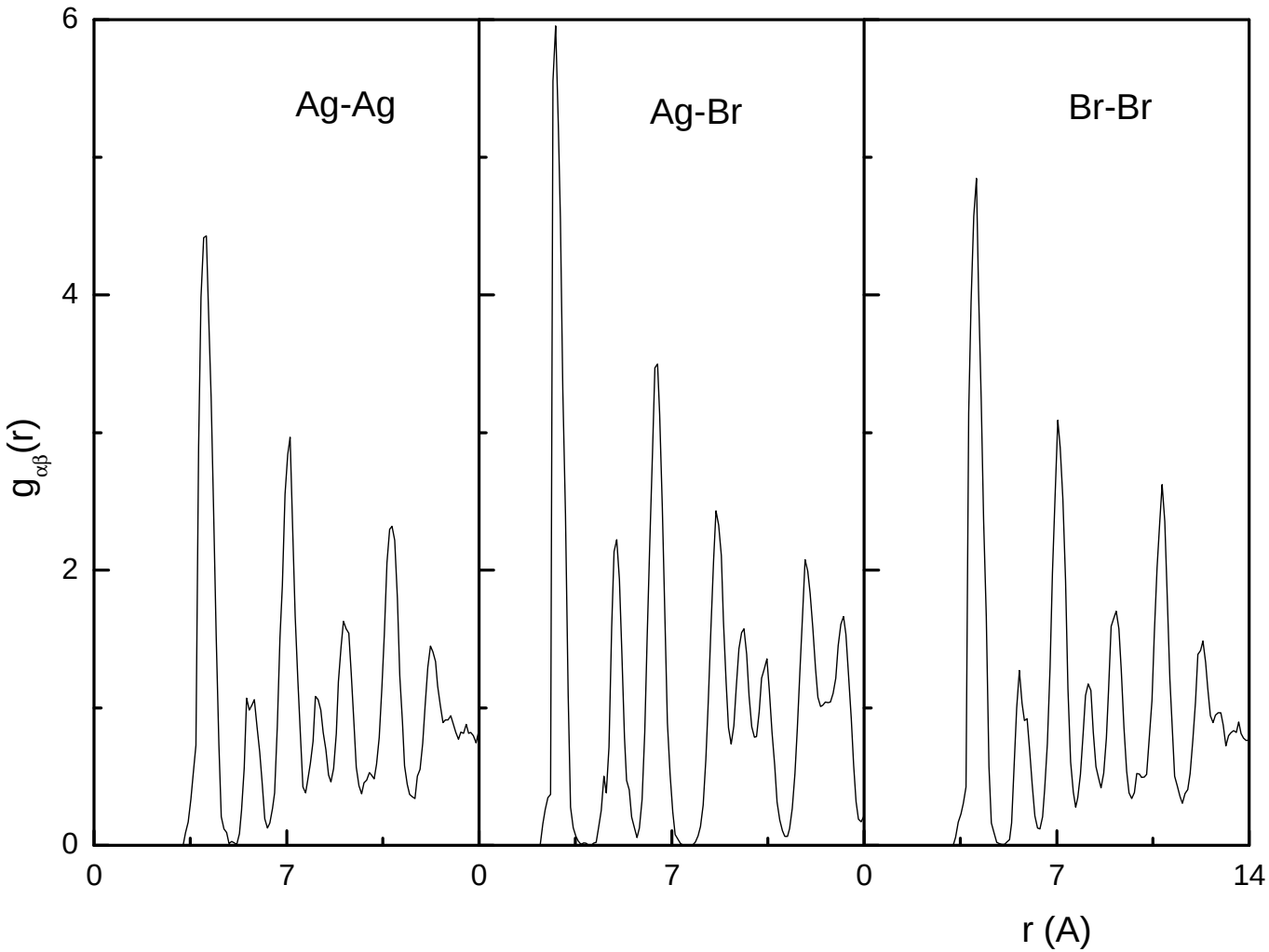
Kristal AgBr alaşımı için toplam radyal dağılım fonksiyonundan hesaplanan $g_{\alpha\beta}(r)$ dağılım fonksiyonları Şekil 4.14.'de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde $g_{Ag-Ag}(r)$ ve $g_{Br-Br}(r)$ grafikleri benzer özellikler göstermektedir. $g_{Ag-Br}(r)$ grafiğinde ise ana pik ve diğer pikler daha yüksektir. Bundan dolayı kristal içinde Ag-Br atomlarının bulunma olasılığının daha büyük olduğu söylenebilinir.



Şekil 4.12. Kristal AgBr alaşımı için hesaplanan ve deneysel toplam statik yapı faktörleri.



Şekil 4.13. Kristal AgBr alaşımı için hesaplanan ve deneysel toplam radyal dağılım fonksiyonları.



Şekil 4.14. Kristal AgBr alaşımı için $g_{\alpha\beta}(r)$ dağılım fonksiyonları.

4.4. Sonuçlar

2. Bölümde de vurgulandığı gibi RMC modeli deneysel veriye dayalı yapısal modellemenin genel bir metodudur. Bu model çok iyi kurulmuş bir tekniktir ve çeşitli maddelerin çok geniş bir dağılım yapısını anlamamıza katkı sağladığı için önemlidir.

Bu tezde dikkate alınması gereken üç genel durum vardır. Bunlardan birincisi, kristal difraksiyonunda olduğu gibi verinin keskin pikleri veya EXAFS'da olduğu gibi geniş salınımlar içermesidir. Bundan dolayı doğru ve nitelikli veriler önemlidir. İkincisi, atomik yapıda düzgün yapısal modeller yapma işlemi dikkate değerdir. Bu durumda tam ve doğru metotların kullanılması veya modellerin veri ile uyumlu olmasının farkı yoktur. Son ve üçüncü durum ise, RMC modeli çok açık ve net olmasa da, yukarıda söz edilen birinci ve ikinci durumların basit bir kombinasyonudur.

Sonuç olarak, RMC modeli ile hesaplanan tüm yapısal fonksiyonlar her bakımdan başarılı sonuç vermiştir. Bu ise RMC modelinin sıvı metaller, camsı alaşımlar ve kristal alaşımların yapısal özelliklerini doğru olarak verdiğinin bir kanıtıdır.

KAYNAKLAR

Adams S. ve Swenson J., 2000, Phys. Rev. Lett. **84** 4144.
Adams S. ve Swenson J., 2001, Phys. Rev. B **63** 054201.
Andreev Y. G. ve Bruce P. G. , 1998, Mater. Sci. Forum **278-281** 14.
Arai T. ve Mc Greevy R. L., 1998, J. Phys.: Condens. Matter **10** 9221.
Arai T. ve Mc Greevy R. L., 1999, Phys. Chem. Liq. **37** 455.
Belushkin A. V., Kozlenko D. P., McGreevy R.L., Svenko B. N. ve Zetterstrom P., 1999, Physica B **269** 297.
Beverley M. N. ve Nield V. M., 1997, J. Phys.: Condens. Matter **9** 5145.
Beverley M.N. ve Nield V. M ., 1997, J. Phys. Chem. B **101** 6188.
Bras W., Xu R., Wicks J. D., Van der Horst F., Oversluizen M., McGreevy R.L. ve van der Lugt W., 1994, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 346 394.
Chahid A. ve McGreevy R. L., 1998, J. Phys.: Condens. Matter **10** 2597.
da Silva F. L. B., 1998, J. Chem. Phys. **109** 2624.
da Silva F. L. B., Olivares-Rivas W. Degreve L. ve Alesson T., 2001, J.Chem. Phys. **114** 907.
da Silva F. L. B., Swensson B., Akesson T. ve Jonsson B., 1999, J. Chem. Phys. **111** 5622.
de Wijs G. A; Pastore G., Selloni A. ve van der lugt W., 1995, J. Chem. Phys. **103** 5031.
Delaye J-M., Ghaleb D., Cormier L. ve Calas G., 2001, J. Non-Cryst. Solids **293-295** 290.
Evans R. A., 1990, Mol. Simul. **4** 409.
Foley M., Smargiassi E. ve Madden P. A., 1994, J. Phys.: Condens. Matter **6** 5231.
Franz J. R., 1986, Phys. Rev. Lett. **57** 889.
Gehlen P. C. ve Cohen J. B., 1965, Phys. Rev. A. **139** 844.
Genser O ve Hafner J., 1999, J. Non_Cryst. Solids **250-252** 236.
Gerold V. ve Kern J., 1987 Acta Metal. **35** 393.
Gurman S. J. ve Mc Greevy RL., 1990, J. Phys.: Condens. Matter **2** 9463.
Hafner J., Seifert-Lorenz K. ve Genser O., 1999, J. Non-Cryst. Solids **250-252** 225.
Howe M. A., McGreevy R. L., Puzstai L. ve Borzsak I., 1993, Phys. Chem. Liq. **25** 204.
Howe M. A., 1990, Mol. Phys.**69** 161.
Howe M. A. ve Mc Greevy R. L., 1991, J. Phys.: Condens. Matter **3** 577.
Howe M. A. ve McGreevy R. L., 1991, Phys. Chem. Liq. **24** 1.
Kaplow R., Rowe T. A. ve Averbach B. L., 1968, Phys. Rev. **168** 1068.
Keen D A ve McGreevy R. L., 1991, J. Phys.: Condens. Matter **3** 7383.
Keen D. A., 1997, Phase Transitions **61** 109.
Keen D. A. ve McGreevy R.L., 1990, Nature 344 423.
Keen D. A. ve Hull S., 1998, J. Phys.: Condens. Matter **10** 8217.
Kirchoff F., Holender J. M. and Gillan M. J., 1996, Phys. Rev. B **54** 190.
Kirkpatrick S., Gelatt C. D. Jr ve Vecci M. P., 1983, Science **220** 671.
Kugler S., Pusztai L., Rotsa L., Bellisent R. ve Chieux P, 1993, Phys. Rev. B **48** 7685.
Landron C., Soper A.K., Jenkins T., Greaves G. N., Hennet L. Ve Coutures J-P, 2001, J. Non-Cryst. Solids **293-295** 453.

Levesque D., Werss J. J. ve Reatto L., 1985, phys. Rev. Lett. **54** 451.
Lyubartsev A .B., 1995, Phys. Rev. E **52** 3730.
Mc Greevy R. L., 1995, Nuel. Instrian. Methods Phys.Res. A **354** 1.
Mc Greevy R. L., 1997, Computer Modelling in Inorganic Crystallography ed C. R. A.Catlow (New York: Academic) p 151.
Mc Greevy R. L. ve Mellergard A., 1999, AIP Conf. Ser. **479** 19.
McGreevy R.L. ve Pusztai L., 1998, Electrochim. Acta **43** 1349.
Mc Greevy R.L. ve Pusztai L., 1988, Mol. Simul. **1** 359.
Mc Greevy R.L. ve Puzstai L., 1990, Proc. R. Soc. A **430** 241.
Mc Greevy R.L. ve Howe M. A., 1992, Annu. Rev. Mater. Sci. **22** 217.
Mc Greevy R.L., Howe M. A. ve Wicks J.D., 1993, Studsvik Neutron Research Laboratory Internal Report.
McGreevy R. L., Howe M.A., Keen D.A. ve Clausen K. N., 1990, Neutron Scattering data Analysis(IOP conf. Ser. 107*)* ed M W Johnson (Bristol:Institute of physics publishing)p 165.
Mc Kenzie D. R., Davis C. A., Cockayne D. J. H., Muller D. A. ve Cassallo A. M., 1992, Nature **355** 622.
Mc Laughlin J. C., 1999, J. Mol. Graphics Modell. **17** 275.
Mellergard A. ve Mc Greevy R.L., 1999, Acta Crystallogr. A **55** 783.
Mellergard A. ve McGreevy R.L., 2000, Chem. Phys. **261** 267.
Montfrorooij W., McGreevy R.L., Hadfield R. A. ve Andersen N-H., 1996, J: Appl. Crystallogr. **29** 285.
Neufeind J., Fischer H. E. ve Schröder W., 2000, J. Phys.: Condens. Matter 1**2** 8765.
Nield V. M., 1995, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **354** 30.
Nield V. M. ve Whithworth R. W., 1995, J. Phys.: Condens. Matter **7** 8259.
Nield V. M., Keen D. A. ve Mc Greevy R.L., 1995,Acta Crystallog r. A. **51** 763.
Nield V. M., Keen D. A., Hayes W. ve Mc Greevy R.L., 1992, J. Phys.: Condens. Matter **4** 6703.
Proffen T., 1997, Acta Crystallogr. **53** 202.
Proffen T., 1997, Physica B. **241** 281.
Proffen T., 1997, Z. Kristallogr. **212** 764.
Proffen T. ve Neder R. B., 1997, J. Appl. Crystallogr. **30** 171.
Pusztai L. ve Mc Greevy R.L., 2001, private commucinatıon .
Pusztai L. ve McGreevy R.L., 1999, J. Neutron Res. **8** 17.
Renninger A. L., Rechtin M. D. ve Averbach B. L., 1974, J., Non- Cryst. Solids **16** 1.
Scheidler M., North A. N. ve Dore J. C., 1993, Mol. Simul. **11** 345.
Schommers W., 1983, Phys. Rev. A. **28** 3599.
Schweika W. ve Haubold H-G., 1988, Phys. Rev. B **37** 9240.
Soper A. K., 1996, Chem. Phys. **202** 295.
Soper A. K., 1990, Neutron Scattering Data Analysis (IOP Conf. Ser. 107) ed M Jhonson (bristol: Institute of Physics Publishing) P. 192.
Soper A.K., 2001, Mol. Phys. **99** 1503.
Stolz M., Winter R., Howells W. S., McGreevy R.L. ve Egelstaff P. A., 1994, J. Phys.: Condens. Matter **6** 3619.
Swenson J., Mc Greevy R. L.,Börjesson L. ve Wicks J. D., 1998, Solid State Ion. **105** 55.

Toth G., 2000, J. Mol. Liq. **85** 3.
Toth G. ve Baranyai A ., 2000, J. Mol. Liq. **85** 3.
Toth G. ve Baranyai A., 1997, J. Chem. Phys. **107** 7402.
Toth G. ve Baranyai A., 1999, Mol. Phys. **97** 339.
Tucker M. G., Dove M. T. ve Keen D. A ., 2001, J. Appl. Crystallogr. Submitted.
Tucker M. G., Dove M. T. ve Keen D. A., 2000, J. Phys.: Condens. Matter **12** 1723.
Tucker M. G., Squires M. P., Dove M. T. ve Keen D. A., 2001, J. Phys.: Condens. Matter **13** 403.
van der Aart S. A., 1999, Phys. Scr. **59** 157.
Waseda Y, 1980, The Strucure of Noncrystalline Metals, Mc Graw-Hill, New York.
Wicks J. D. ve Mc Greevy R. L., 1997, Phase Transitions **61** 195.
Winter R. ve Hensel F., 1989, Phys. Chem. Liq. **20** 1.

ÖZGEÇMİŞ

23.08.1977 tarihinde Edirne'nin Enez ilçesinde doğdum. İlköğrenimimi Yeniceköy İlköğretim Okulunda, lise öğrenimimi Edirne Anadolu Öğretmen Lisesinde tamamladım.

1997-1998 öğretim yılında Balıkesir Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi Fizik Eğitimi bölümünde lisans öğrenimime başladım. Lisans öğrenimimi 2001 yaz döneminde tamamladım.

2001-2002 öğretim yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik bölümünde yüksek lisans öğrenimime başladım. 2002 yılında Milli Eğitim Bakanlığı tarafından sınıf öğretmeni olarak atandım.

Halen Edirne'nin Meriç ilçesinde sınıf öğretmeni olarak görev yapmaktayım.