T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI METALLERİN DİNAMİK ÖZELLİKLERİ

MUTLU ÇOLAKOĞULLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

EDİRNE – 2005

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI METALLERİN DİNAMİK ÖZELLİKLERİ

MUTLU ÇOLAKOĞULLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN:YRD. DOÇ. DR. SEYFETTİN DALGIÇ

EDİRNE-2005

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI METALLERİN DİNAMİK ÖZELLİKLERİ

MUTLU ÇOLAKOĞULLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez 29.08.2005 tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından Kabul Edilmiştir.

……..	……	…..……..
Yrd. Doç.Dr. Seyfettin DALGIÇ	Prof. Dr. Serap DALGIÇ	Yrd. Doç. Dr. Nurşen SUÇSUZ
Danışman	Üye	Üye

ÖZET

Bu çalışmada, sıvı alkali ve toprak alkali metallerin ergime noktaları civarındaki tek parçacık ve kolektif dinamik özellikleri hesaplanmıştır. Dinamik hesaplamalara ait giriş verileri olarak Ichimaru-Utsumi dielektrik fonksiyonu ile Fiolhais model potansiyeli kullanılarak elde edilen etkin çiftler potansiyelleri ve statik yapısal fonksiyonları kullanılmıştır. Statik yapısal fonksiyonlar, Variational Modified Hypernetted Chain teorisi kullanılarak elde edilmiştir. İlgili sıvı sistemlerinin statik ve dinamik yapısal fonksiyonlarına ait hesaplanan sonuçlar literatürdeki diğer teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Ayrıca, hız otokorelasyon fonksiyonundan elde edilen özdifüzyon katsayıları diğer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, hesaplanan ve literatürdeki çalışmalar arasında uyum Fiolhais potansiyelinin sıvı metallerinin yapısal ve dinamik özelliklerinin hesaplanmalarında kullanılabileceğini göstermektedir.

ABSTRACT

In this work we have investigated the single particle and dynamic properties of liquid alkali and alkaline-earth metals near their melting points. The effective pair potentials obtained using the Fiolhais' model potential with Ichimaru-Utsumi screening function and the static structural functions are used as the input data for dynamic calculations. These structural functions are obtained within the variational modified hypernetted chain theory. The computed static and dynamic structural functions for the investigated systems are compared with the experimental data and other theoretical results in literature. The calculated self-diffusion coefficients determined from velocity autocorrelation functions are also compared with other available studies. Finally, the good agreement between the calculated results and literature shows that Fiolhais' potential can be used in the calculations for the structural and dynamic properties of liquid metals.

TEŞEKKÜR

Bana bu çalışma ortamını sağlayan, danışmanlığımı üstlenen ve çalışmamın her adımında bilgilerinden yararlandığım sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın yapıldığı T.Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Başkanı Prof. Dr. S. Askeri BARAN'a, yardımlarından dolayı Prof. Doç. Dr. Serap DALGIÇ'a teşekkür ederim.

Bilgisayar çalışmalarında sağlamış olduğu destekten dolayı L. E. GONZALEZ'e teşekkür ederim. Bu çalışma boyunca maddi ve manevi desteğini üzerimden eksik etmeyen dostum ve hocam Sedat SENGUL'e ve değerli AİLEM'e teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
TABLOLARIN LİSTESİ vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ vi
1. GİRİŞ 1
2. SIVI METALLERİN DİNAMİK ÖZELLİKLERİ 5
2.1. Zaman Korelasyon Fonksiyonlarının Genel Özellikleri 5
2.2. Zaman Korelasyon Fonksiyonlarının Genel Formalizmi 7
2.2.1. Tek Parçacık Yoğunluğu 10
2.2.2. Sayı Yoğunluğu 12
2.2.3. Hız Otokorelasyon Fonksiyonu 15
2.3. Zaman Korelasyon Fonksiyon Modelleri 16
2.3.1. Serbest Parçacık Rejimi 17
2.3.2. Hidrodinamik Rejim ve Tek Parçacık Hareketi 18
2.3.3. Kinetik Rejim 20
2.4. Hafıza Fonksiyonu Formalizmi 25
2.4.1. Hız Otokorelasyon Fonksiyonunun Hafıza Fonksiyonu 25
2.5. Taşıma Özellikleri 26
2.5.1. Özdifüzyon Katsayısı 27
2.6. Kendisiyle Kararlı İşlemi 32
3. ATOMLAR ARASI ETKİLEŞME POTANSİYELİ, YAPISAL BÜYÜKLÜKLER VE DENKLEMLER 34
3.1. Pseudopotansiyel Teorisine Göre Atomlararası Etkileşme Potansiyeli 34
3.2. Fiolhais Elektron–İyon Model Potansiyeli 35

3.3. Statik Yapısal Büyüklükler 37
3.4. Ornstein-Zernike Denklemi 39
3.5. Hypernetted Chain (HNC) ve Yeniden Düzenlenmiş Hypernetted Chain (VMHNC) Denklemleri 40
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 43
4.1. Etkin Çiftler Potansiyelleri 43
4.2. Radyal Dağılım Fonksiyonları ve Statik Yapı Faktörleri 48
4.3. Dinamik Özellikler 53
4.3.1. Hafıza Fonksiyonu 53
4.3.2. Hız Otokorelasyon Fonksiyonları 59
4.3.3. Özdifüzyon Katsayısı 62
4.3.4. Orta Menzil Saçılma Fonksiyonu 63
4.3.5. Dinamik Yapı Faktörü 76
4.4. Sonuçlar 88
KAYNAKLAR 89
ÖZGEÇMİŞ

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 4.1. Potansiyel giriş parametreleri 44
Tablo 4.2. Sıvı alkali ve toprak alkali metallerin başlangıç sönüm zamanları ve Einstein frekansları 53
Tablo 4.3. Özdifüzyon katsayıları 62

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1. Zaman korelasyon fonksiyonlarının diğer metotlar arasındaki ilişkinin şematik gösterimi 6
Şekil 2.2. Kendisiyle kararlı işlemin şematik gösterimi 33
Şekil 3.1. Fiolhais potansiyelinin gerçek uzaydaki şematik gösterimi 36
Şekil 4.1. Sıvı Li, Na, K, Rb ve Cs için etkin çiftler potansiyelleri 46
Şekil 4.2. Sıvı Mg, Ca, Sr ve Ba için etkin çiftler potansiyelleri 47
Şekil 4.3. Sıvı Li, Na, K, Rb ve Cs için radyal dağılım fonksiyonları 49
Şekil 4.4. Mg, Ca, Sr ve Ba için radyal dağılım fonksiyonları 50
Şekil 4.5. Li, Na, K, Rb ve Cs için statik yapı faktörleri 51
Şekil 4.6. Mg, Ca, Sr ve Ba için statik yapı faktörleri 52
Şekil 4.7. Sıvı Li için ikili, mod-bağlaşımı ve toplam hafıza fonksiyonları 54
Şekil 4.8. Sıvı Na için ikili, mod-bağlaşımı ve toplam hafıza fonksiyonları 55
Şekil 4.8. Sıvı K için ikili, mod-bağlaşımı ve toplam hafıza fonksiyonları 55
Şekil 4.10. Sıvı Rb için ikili, mod-bağlaşımı ve toplam hafıza fonksiyonları 56
Şekil 4.11. Sıvı Cs için ikili, mod-bağlaşımı ve toplam hafıza fonksiyonları 56
Şekil 4.12. Sıvı Mg için ikili, mod-bağlaşımı ve toplam hafıza fonksiyonları 57

Şekil 4.13. Sıvı Ca için ikili, mod-bağlaşımı ve toplam hafıza fonksiyonları 57
Şekil 4.14. Sıvı Sr için ikili, mod-bağlaşımı ve toplam hafıza fonksiyonları 58
Şekil 4.15. Sıvı Ba için ikili, mod-bağlaşımı ve toplam hafıza fonksiyonları 58
Şekil 4.16. Sıvı Li, Na, K, Rb ve Cs için hız otokorelasyon fonksiyonları 60
Şekil 4.17. Mg, Ca, Sr ve Ba için hız otokorelasyon fonksiyonları 60
Şekil 4.18. Sıvı Li, Na, K, Rb ve Cs için hız otokorelasyon fonksiyonları 61
Şekil 4.19. Mg, Ca, Sr ve Ba için hız otokorelasyon fonksiyonları 61
Şekil 4.20. Sıvı Li için farklı k değerlerinde hesaplanmış orta menzil saçılma fonksiyonları 64
Şekil 4.21. Sıvı Na için farklı k değerlerinde hesaplanmış orta menzil saçılma fonksiyonları 65
Şekil 4.22. Sıvı K için farklı k değerlerinde hesaplanmış orta menzil saçılma fonksiyonları 66
Şekil 4.23. Sıvı Rb için farklı k değerlerinde hesaplanmış orta menzil saçılma fonksiyonları 67
Şekil 4.24. Sıvı Cs için farklı k değerlerinde hesaplanmış orta menzil saçılma fonksiyonları 68
Şekil 4.25. Sıvı Mg için farklı k değerlerinde hesaplanmış orta menzil saçılma fonksiyonları 69
Şekil 4.26. Sıvı Ca için farklı k değerlerinde hesaplanmış orta menzil saçılma fonksiyonları 70
Şekil 4.27. Sıvı Sr için farklı k değerlerinde hesaplanmış orta menzil saçılma fonksiyonları 71
Şekil 4.28. Sıvı Ba için farklı k değerlerinde hesaplanmış orta menzil saçılma fonksiyonları 72
Şekil 4.29. Li için farklı k değerlerinde hesaplanan orta menzil saçılma fonksiyonlarının diğer çalışmalar ile karşılaştırılması 73
Şekil 4.30 Rb için farklı k değerlerinde hesaplanan orta menzil saçılma fonksiyonlarının diğer çalışmalar ile karşılaştırılması 74

Şekil 4.31. Cs için farklı k değerlerinde hesaplanan orta menzil saçılma fonksiyonlarının diğer çalışmalar ile karşılaştırılması 75
Şekil 4.32. Sıvı Li için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörleri 77
Şekil 4.33. Sıvı Na için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörleri 78
Şekil 4.34. Sıvı K için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörleri 79
Şekil 4.35. Sıvı Rb için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörleri 80
Şekil 4.36. Sıvı Cs için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörleri 81
Şekil 4.37. Sıvı Mg için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörleri 82
Şekil 4.38. Sıvı Ca için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörleri 83
Şekil 4.39. Sıvı Sr için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörleri 84
Şekil 4.40. Sıvı Ba için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörleri 85
Şekil 4.41. Sıvı Rb için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörlerinin deneysel sonuçlar ile karşılaştırılması 86
Şekil 4.42. Sıvı Cs için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörlerinin deneysel sonuçlar ile karşılaştırılması 87

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Basit sıvı ve sıvı alaşımlarının dinamik özelliklerine ait teorik ve deneysel çalışmalar son 35 yıldır devam etmiştir ve etmektedir (Sjögren ve Sjölander 1979, Sjögren 1980, Balucani vd. 1992, Canales vd. 1993, Casas vd. 1999, Casas vd. 2000, Dalgıç vd., 2005). Bu çalışmalar önceleri fenomenolojik yani tam olarak çözümü yapılamamış problemler olarak ele alınmıştır. Daha sonraları fenomenolojinin ötesine geçen ilk çalışma mod-bağlaşımı yaklaşımı yapılmasıyla ortaya konulmuştur (Götze ve Lücke 1975, Ernst ve Dorfman 1975, Bosse vd. 1978, de Schepper ve Ernst 1979). Bundan sonrada temel ilerlemeler, basit sıvıların dinamiklerinin de ötesinde ortaya çıkan fiziksel özelliklerin daha iyi anlaşılmasına olanak sağlayan mikroskobik teorilerin geliştirilmesi doğrultusunda yapılmıştır (Sjögren ve Sjölander, 1979). Dinamik özelliklerin hesaplanması sırasında, bazı zamana bağlı fonksiyonların sönümü iki farklı dinamik sürecin birbirleri arasındaki ilişki ile açıklanabilinir. Bunlardan birincisi, hızlı etkilerden dolayı oluşan, hızlı bir ilk sönüme giden ve bunun yanında birbiriyle ilişkisiz kısa menzil etkileşimlerini (çarpışma etkileri) içermektedir. Bu ilk süreç kısaca ikili çarpışmalar ile ifade edilebilinir. Genellikle uzun zaman sonunda ortay çıkan ikinci süreç ise, yoğunluk dalgalanmaları ve akılar gibi yavaşça değişim gösteren kolektif değişkenler ile ilgili dinamik özelliklerin lineer olmayan bağlaşımlarının sonucu olduğu sanılır ve mod-bağlaşımı süreci şeklinde ifade edilir.

Yeni mikroskobik teorilerde etkilerin her ikisi de kinetik ve mod-bağlaşımı yaklaşımlarının kombinasyonu kullanılır ve dikkatli şekilde bu iki yaklaşım birbirinden ayrılabilinir. Buna rağmen bu konu ile ilgili sonuç veren denklemler çözülürken konular birbirleriyle iç içe geçişebilirler (Sjögren 1979). Her ne kadar bazı durumlarda, bu iki sürece ilişkin çözüm elde edilebilse de genellikle çözümlerinin başarılması zordur. Çözümleri elde edebilmek için temel fiziksel özelliklerini yitirmeden süreçleri daha kullanışlı ifadeler haline getiren basit bazı yaklaşımların yapılması belli durumlarda mümkündür**.** Örneğin ergime noktasına yakın sıvılar ile yada hızlı-soğutulmuş sıvılar ile

ilgilenildiğinde, ilişkili bağlaşım modları yoğunluk dalgalanmalarıdır. Bu yüzden çok daha basit ifadeler veren akılar ile ilişkili bağlaşımlar ihmal edilebilir. L. Sjögren bu teoriye bazı basitleştirmeler yaparak üçlü nokta yakınındaki termodinamik koşullarda bulunan sıvı argon ve rubidyumun hız otokorelasyon fonksiyonunu ve bu fonksiyonunun hafıza fonksiyonunu bulmakta kullanmıştır. Elde ettiği sonuçlar ile moleküler dinamik simülasyon sonuçları iyi bir uyum göstermiştir(Sjögren 1980, Sjögren 1980). Bu çalışmalar kısmen hızlı-soğutulmuş sıvılara düzensiz de Gennes kısıtlamasını analiz etmek için (Leutheusser 1984, Bentzgelius vd. 1984) yada kayma viskozitesini incelemek için (Munakata ve Igarashi 1978, Balucani vd. 1988, Geszti 1983, Balucani 1990) uygulanmıştır. Balucani ve arkadaşlarının (Balucani vd., 1990) üçlü nokta yakınlarında sıvı alkali metaller için teoriksel çalışmaları geliştirmişlerdir. Bu çalışmalarda temel olarak özdifüzyon katsayısı ve kayma viskozitesi gibi bazı taşıma katsayılarını, hız otokorelasyon fonksiyonlarını, hafıza fonksiyonlarını ve ortalama kare yer değiştirmeleri gibi diğer tek parçacık özelliklerini hesaplamışlardır (Balucani vd. 1992, Balucani vd. 1993). Gonzalez ve arkadaşları (Gonzalez vd., 1996) tek parçacık dinamik özelliklerini ve yukarıda bahsedilen taşıma katsayılarını kendisiyle-kararlı işlemini kullanarak hesaplamanın yapılabildiğini göstermişlerdir. Hatta bu hesaplamalarının yapılabildiği teoriksel bir yaklaşım geliştirmişlerdir. Bu teori üçlü nokta yakınlarındaki sıvı lityuma (Gonzalez vd., 1996) ve sıvı toprak alkali metallere (Alemany vd., 1997) uygulamışlardır. Kendisiyle-kararlı işlemi kullanılarak elde edilen teorik sonuçlar, simülasyon ve deneysel sonuçlar ile son derece uyumlu olduğunu göstermişlerdir.

Bir akışkana dışarıdan etki ile pertürbasyon uygulandığında, akışkanın düzensizliği sistemdeki gevşeme süreçleriyle yavaşlatılır. Fakat anlık oluşan mikroskobik dalgalanmalar her zaman sonlu sıcaklıkta dengede bulunan sistemlerde ortaya çıkar ve dış etkiyle oluşan pertürbasyonların yok oluşuyla aynı şekilde yok olur. Böyle dalgalanmalar üzerine yapılan çalışmalar ile akışkana ait dinamikler hakkında bilgi sahibi olunabilinir. Termal dalgalanmalar, dalga boyları ve frekansların dağılımlarıyla ortaya çıkar ve termal dalgalanmaların çalışılması farklı dalga boyları ve farklı frekanslardaki akışkanın yapısı hakkında bilgi sağlar. Farklı dalga boyları ve farklı frekanslarda yapılan inceleme üç bölüme ayrılabilir.

i) Sistem, uzun dalga boylu ve düşük frekanslı dalgalanmalar için sistem uzay-zamanda sürekliymiş gibi davranır. Bu süreklilik hidrodinamik denklemler tarafından tanımlanır.

ii) Sistem, moleküler arası uzaklıklarla karşılaştırılabilir dalga boyları için sistem, birbiriyle etkileşimli parçacıklar topluluğu şeklinde düşünülmelidir. Bu düşünce kinetik rejime karşılık gelmektedir.

iii) Sistem, moleküler arası uzaklıktan çok daha kısa dalga boyları için, yaklaşık olarak serbest halde hareket eden parçacıklar topluluğu gibidir. Bu durum ise, serbest-parçacık rejimine karşılık gelmektedir.

Hidrodinamikler, akışkan sistemleri termodinamik dengede olduğunda ortaya çıkar ve parçacık sayısı, momentum ve enerji yoğunlukları gibi korunumlu değişkenlerin uzay-zaman varyasyonları için denklemler türetirler. Denklemler taşıma katsayıları olarak adlandırılan bazı parametreler içerir. Hidrodinamik yaklaşım ortalama serbest yol ve ters çarpışma frekansı gibi uzay-zaman varyasyonlarının çalışılması için geçerlidir. Yavaş değişimler tam olarak arzu edildiği biçimde elde edilemediğinde, sistemdeki akışkan davranışı hidrodinamik denklemlerin tahminlerinden sapmaya başlar. Bu nedenle düzensizlikler yavaşça adım adım ortaya çıkar. Bu yumuşak geçiş, denklemlerin temel yapısını yitirmeden hidrodinamik tanımla ilerlemeye izin verir. Bu durumda fakat uzay-zamanda değişim gösteren fonksiyonlar ile taşıma katsayıları yer değiştirir. Bu durum genelleştirişmiş hidrodinamik olarak adlandırılır. Diğer taraftan uzay-zaman varyasyonları parçacık türüyle karşılaştırılabilir durumda olduğunda kinetik rejime girilmiş olunur ve artık akışkanın yerel yapısı parçacıklar arası etkileşim potansiyeli ve denge dağılımı temel büyüklükleri olacaktır.

Sıvıların dinamik yapısal fonksiyonların hesaplanmasında bazı giriş parametrelerine ihtiyaç vardır. Bunlar sistemin atomik sayısından ve termodinamik durumundan elde edilen etkin çiftler potansiyeli ve statik yapısal fonksiyonlarıdır. Doğru bir etkin çiftler potansiyelinin belirlenmesi kolay değildir. Bu nedenle, etkin çiftler potansiyelinin elektron-iyon etkileşimlerini de içeren ve iki ayarlanabilir parametreye sahip Fiolhais model potansiyeli (pseudopotansiyel) (Fiolhais vd., 1995) ikinci dereceden pertürbasyon teorisi kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca bu potansiyelde Ichimaru-Utsumi (IU) yerel alan düzeltmesi (Ichimaru ve Utsumi, 1981) kullanılmıştır. Bu model potansiyel ve bu dielektrik fonksiyonunun basit sıvı metaller

üzerine uygulanabilirlikleri birçok çalışmada gösterilmiş ve iyi sonuçlar elde edilmiştir (Dalgıç vd. 1994, Gomez vd. 1999, Boulahbak vd. 1997, Tammar vd. 1999, Dalgıç vd. 2001). Sıvıların statik yapısal fonksiyonları Rosenfeld (Rosenfeld, 1986) tarafından öne sürülen Variational Modified-Hypernetted Chain (VMHNC) teorisi kullanılarak hesaplanmıştır. X-ışını ve nötron saçılması deneylerinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında Bu sıvı hal teorisinin uygun sonuçlar verdiği görülmektedir (Gonzalez vd. 1993, Dalgıç vd. 2001).

Bu yüksek lisans tezi şu şekilde düzenlenmiştir. Bölüm 2'de zamana bağlı korelasyon fonksiyonları, genel formalizmleri ile tanıtılmaktadır ve tek parçacık ve kolektif özelliklere ait genel bilgiler verilmektedir. Bölüm 3'te, dinamik yapısal özelliklerin hesaplanmasında gerekli olan etkin çiftler potansiyeli ile birlikte model potansiyel yaklaşımı tanıtılmakta ve sıvıların statik yapısal özelliklerine ait bilgiler verilmektedir. Bölüm 4'te ise yapılan çalışmanın sonuçlarına ve tartışmalara ayrılmıştır. Sıvı alkali ve toprak alkali metallerin dinamik özellikleri yoğun bilgisayar kullanılarak teorik olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar deneysel ve diğer teorik çalışmalar ile karşılaştırılmıştır.

BÖLÜM 2

SIVI METALLERİN DİNAMİK ÖZELLİKLERİ

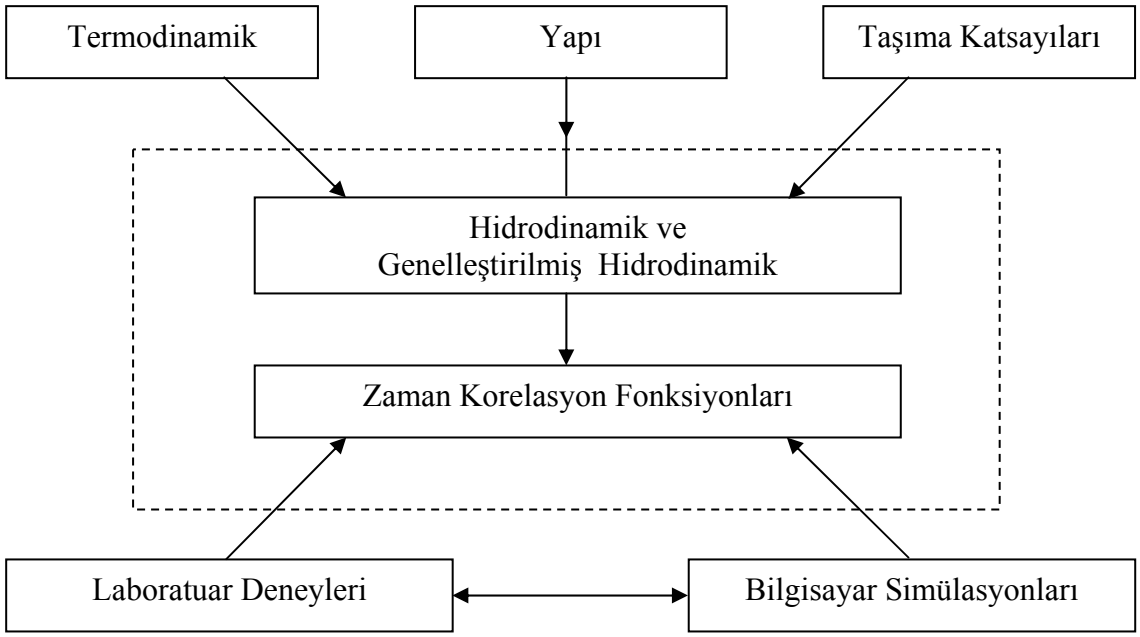
2.1. Zaman Korelasyon Fonksiyonlarının Genel Özellikleri

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

Diğer önemli bir dinamik değişken parçacık sayı yoğunludur. Bu dinamik değişkene karşılık gelen zaman otokorelasyon fonksiyonu yoğunluk korelasyon fonksiyonu olarak adlandırılır. Bu fonksiyon, akışkanın termodinamik, yapısal ve taşıma özellikleri hakkında bilgi verir. Ayrıca, sistemle ilişkili temel bilgiyi içermesinden ve deneysel ölçümünün yapılabilmesinden dolayı bu fonksiyonun önemi artmaktadır.

Boyuna ve enine akı korelasyon fonksiyonları, hız otokorelasyon fonksiyonu ve tek parçacık yoğunluk korelasyon fonksiyonları da önemli dinamik değişkenler arasında yer almaktadır. Bu fonksiyonlar grubu, akışkanların dinamikleriyle ilgili tüm görüşlere ait bir tanımlamanın yapılabilmesi için yeterlidir. Zaman korelasyon fonksiyonları akışkanların dinamikleri üzerine yapılan hem teorik hem de deneysel çalışmalarda ortaya çıkar. Bu fonksiyonlar deneysel ölçümler ve teorik metotlar arasında kurulan bağlantılarda önemli bir kilit rol oynar. Şekil 2.1'de zaman korelasyon fonksiyonlarının deneysel ve teorik çalışmalar ile arasındaki ilişki şematik olarak gösterilmiştir. Süreklilik tanımının geçerli olduğu durumda hidrodinamik denklemleriyle nitelendirilen problem, termodinamik büyüklükler ve taşıma katsayılarının bilinmesiyle çözülebilir.

Böyle bir durumda zaman korelasyon fonksiyonlarının elde edilebilmesi oldukça kolay bir işlemdir. Kinetik rejim bölgesinde ise problem farklı formalizmlerin kullanılmasıyla yön değiştirir. Bu farklı formalizmler arasındaki temel farklılık sistemin dinamiklerinin tanımlanmasında kullanılan momentum değişkenidir. Genelleştirilmiş hidrodinamikler teorisi içinde momentum değişkeni yer almaz ve zaman korelasyon fonksiyonları konum ve zamana bağlı bir integro-diferansiyel denklemin çözümüyle elde edilir. Diğer yandan lineer Boltzmann denklemi gibi konum, momentum ve zaman değişkenlerine bağlı taşıma denklemi yaklaşımının çözülmesiyle zaman korelasyon fonksiyonlarının elde edildiği kinetik teoriye başvurulabilinir. Bununla birlikte, yapılış şekline güvenilen her iki yaklaşım arasındaki temel fark, yapılan temel yaklaşımdır. Bu, hafıza fonksiyonu olarak adlandırılan bir büyüklükle ilişkili yapılır. Bu büyüklük her ne kadar kinetik teorideki uzay, momentum ve zaman bağlı olsa da, genelleştirilmiş hidrodinamiklerdeki bir uzay zaman fonksiyonudur. Her iki teori birbirlerinden farklı olsa da hafıza fonksiyonu hesaplanabilir. Her iki yaklaşımda da zaman korelasyon fonksiyonlarını hesaplama problemi, uygun hafıza fonksiyonunu saptamak için değiştirilir. Bu durum hafıza fonksiyonlarının zaman korelasyon fonksiyonlarından çok daha basit yapıya sahip olmalarından dolayı kaynaklanır.



Şekil 2.1. Zaman korelasyon fonksiyonları ile diğer metotlar arasındaki ilişkinin şematik gösterimi

Bir zaman korelasyon fonksiyonu ve bu fonksiyona ait hafıza fonksiyonu arasındaki ilişki,

$$\frac{\partial}{\partial t} C(t) = -\int_0^t dt' K(t') C(t - t') \tag{2.1}$$

formunda verilir. Burada C(t) zaman-korelasyon fonksiyonu ve K(t) hafıza fonksiyonudur. Bu ifadede, K(t) bilgisinden C(t) elde edilir ve C(t), t=0'da en yüksek değerine ulaşan termal dalgalanmaların sönümünü tanımlayan bir zaman korelasyon fonksiyonudur. Yine, zaman korelasyon fonksiyonunun sönüm oranı önceki zamanlardaki değerlerine ve geçmiş zamandaki durumun ne kadar benzediğine bağlıdır. Bu bağımlılık K(t) hafıza fonksiyonu ile ifade edildiği görülür. Limit durumu düşünülürse, K(t), t=0'da bir maksimum yapmış olduğundan, sönüm C(t)'nin anlık değerine bağlıdır. Bu herhangi bir hafızanın olmadığı anlamına gelir. Bunun tersinde ise eğer K(t) sabit bir değer alırsa, C(t) salınım davranışı gösterir. Eğer K(t) çok yavaş bir şekilde sönümlenirse, farklı zamanlardaki C(t) değerleri, birbirleriyle yakından ilişkilidir ve bu hafıza etkileri olarak adlandırılır. Her ne kadar t=0'daki kesin başlangıç değerleri hesaplamaya dahil edilse de, K(t)'nın davranış oldukça sıradan bir modele sahiptir.

2.2. Zaman Korelasyon Fonksiyonlarının Genel Formalizmi

T sıcaklığı ve n sayı yoğunluğunda termodinamik dengede bulunan bir akışkan göz önünde bulunsun. Sistem dengede iken bu parametreler değişmez ve akışkanın tüm bölgelerinde aynı kalır. Termal nötronlar gibi tek-enerjili radyasyon ışını akışkanın üzerine yönlendirildiğini ve saçılan radyasyonun doğrultusu ve frekansının fonksiyonu olarak analiz edildiği düşünülsün. Buna göre, saçılan ışığın radyasyonunun hem doğrultuya hem de frekansa bağlı olduğunu bulunur. Bu nedenden dolayı, akışkanın termal dengede olmasına rağmen, kendiliğinden oluşan mikroskobik dalgalanmalar, termal uyarılmalardan dolayı bulunmaktadır. Bu dalgalanmalar radyasyon saçılmasından kaynaklanır. Zaman korelasyon fonksiyonları, akışkandaki termal

dalgalanmaları tanımlayan uzay-zaman fonksiyonlarıdır ve akışkanın dinamiklerinin incelenmesindeki temel büyüklüklerdir.

Bundan böyle akışkan, bir V hacmi içinde, m kütleli ve N etkileşimli klasik sistem olarak göz önünde bulundurulacaktır. Buna göre sistemin Hamiltonyeni,

$$H = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} P_i^2 + V_N(\vec{R}_1,.....,\vec{R}_N) \tag{2.2}$$

ile ifade edilebilir. Burada $\vec{R}_i$ ve $\vec{P}_i$, i. parçacığa ait konum ve momentumu göstermektedir. Ayrıca V_N potansiyel enerjisidir ve

$$V_N(\vec{R}_1,\vec{R}_2.....,\vec{R}_N) = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\phi(R_{ij}) \tag{2.3}$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\phi(R_{ij})$ iki cisim etkileşimli merkez potansiyelidir. Kanonik topluluk içinde parçacığın konum ve momentumunun denge dağılımı,

$$f_{denge}(\Gamma) = \exp(-\beta\chi)\left[\int d\Gamma' \exp(-\beta\chi)\right]^{-1} \tag{2.4}$$

ile verilir. Burada $\Gamma = \{R_1,...,R_N,P_1,...P_N\}$ şeklinde 6N boyutlu faz uzayı koordinatıdır

A(t), $\vec{R}_i$ koordinatlarının ve $\vec{P}_i$ momentumlarının bir fonksiyonu olan bir dinamik değişkeni göstersin. A'nın zamana bağımlılığı, sistemin koordinatlarının ve momentumunun zamana bağımlılığıyla artar, $\left(A(t) = A(R^N(t),P^N(t)\right)$. A(t)'nin termodinamik ortalaması (termal veya topluluk ortalaması),

$$\langle A(t)\rangle = \int d\Gamma f_{denge}(\Gamma)A(t) \tag{2.5}$$

ile tanımlanır. Burada başlangıç şartlarının dağılımı üzerinden ortalama alınır. Kararlı sistemler için $\langle A(t)\rangle$ tüm A değerleri için t'den bağımsızdır. Denge sistemleri durağan

sistemlerdir ve bu nedenle $\langle A(t)\rangle = \langle A(0)\rangle$ eşitliği vardır. $\delta A(t)$ 'nin anlık sapmayı yada termal ortalamasından gelen A(t)'deki dalgalanma,

$$\delta A(t) = A(t) - \langle A\rangle \tag{2.6}$$

formunda ifade edilir. Burada A, enerji gibi hareket sabiti olmasa da, A(t), denge sistemlerinde dahi kaotik olacaktır. $\delta A(t)$ 'nin denge ortalamasının $\langle \delta A(t)\rangle = 0$ olmasına karşın farklı zamanlardaki sapmalar arasında denge dağılımının incelenmesiyle kaotik olmayan bilgi elde etmek mümkündür. Bu zaman korelasyon fonksiyonları ile yapılabilir.

Zaman korelasyon fonksiyonları için genel bir ifade,

$$C_{AB}(t) = \langle \delta B^*(0)\delta A(t)\rangle = \int d\Gamma\, \delta B^*(0;\Gamma(0))\delta A(0;\Gamma(0)) \tag{2.7}$$

şeklinde verilmektedir. Ayrıca,

$$C_{AB}(t) = \langle \delta B^*(0)\delta A(t)\rangle = \langle \delta B^*(t')\delta A(t'')\rangle \tag{2.8}$$

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

$$C_{AB}(t) = \langle \delta B^*(0)\rangle\langle \delta A(t)\rangle \to 0 \tag{2.9}$$

limiti bulunur. Bu iki dinamik değişkenin birbirinden bağımsız olduğu anlamına gelir. Zaman otokorelasyon fonksiyonunda A ve B iki dinamik değişkenler cinsinden,

$$C_{AA}(t) = \langle \delta A^*(0)\delta A(t)\rangle = \langle \delta A^*(-t)\delta A(0)\rangle = \langle \delta A^*(0)\delta A(-t)\rangle = C_{AA}(-t) \tag{2.10}$$

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

$$C_{AA}(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} C_{AA}(t)e^{-i\omega t}dt$$
$$= \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} C_{AA}(t)\cos(\omega t)dt = C_{AA}(-\omega) \qquad (2.11)$$

formundaki Fourier dönüşümüdür. Bundan sonra en çok kullanılan dinamik değişkenlerin anlatımına geçilecektir.

2.2.1. Tek Parçacık Yoğunluğu

Tek parçacık yoğunluğu, en basit zaman-bağımlı büyüklüktür ve t anında bir parçacığın başlangıç konumunda belirli bir uzaklığa hareket etmesinin olasılığı ile ilgilidir. Sıvılarda tek parçacık hareketi, Robert Brown tarafından 1827'de akışkandaki polen parçacığının difüzyonu çalışmalarından beri sürekli ilgi konusu olmuştur. Brownian hareketi makroskobik ve mikroskobik dünyalar arasında bağlantı olarak düşünülür ve günümüzde tek parçacık dinamiği çalışmaları sıvı yapının dinamiğinin mikroskobik ölçekte uygulamasında basit bir yaklaşım olarak kullanılır. i. tek parçacığın yoğunluğunu gösteren dinamik değişken,

$$n_{s,i}(\vec{r},t) = \delta\left(\vec{r} - \vec{R}_i(t)\right) \qquad (2.12)$$

olarak tanımlanır ve kararlı sistemlerde $\int d\vec{r}\, n_{s,i}(\vec{r},t) = 1$ integralinin kullanılması,

$$\left\langle n_{s,i}(\vec{r},t)\right\rangle = \left\langle n_{s,i}(\vec{r},0)\right\rangle = 1/V \qquad (2.13)$$

gerçek uzay formunu verir. Bu ifadenin sanal uzaydaki gösterimi,

$$n_{s,i}(\vec{k},t) = \int d\vec{r}\, n_{s,i}(\vec{r},t)e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i(t)} \qquad (2.14)$$

formundadır. Bu ifadenin tek-parçacık orta menzil saçılma fonksiyonuna bağlılığı,

$$F_s(k,t) = \left\langle n^*_{s,i}\left(\vec{k},0\right) n\left(\vec{k},t\right)\right\rangle = \left\langle e^{i\vec{k}\cdot\left(\vec{r}_i(t)-\vec{r}_i(0)\right)}\right\rangle \tag{2.15}$$

şeklindedir ve sıvılar dinamiğinin temel büyüklüklerinden biridir. Fourier dönüşümü,

$$G_s(r,t) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\, F_s(k,t)\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \left\langle \delta\left(\vec{r} - \left[\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)\right]\right)\right\rangle \tag{2.16}$$

şeklinde elde edilir. Bu tek parçacık korelasyon fonksiyonudur. Bu fonksiyon t=0'da orijinde olduğu farz edilen ve t anında orijinden r uzaklıkta i parçacığının bulunma olasılığı ile orantılıdır. Diğer taraftan tek parçacık yapı faktörü,

$$S_s(k,\omega) = \frac{1}{2\pi}\int dt\, F_s(k,t) e^{-i\omega t} \tag{2.17}$$

formunda tanımlanır. Görüldüğü gibi bu ifade spektrum frekansına bağlıdır. Dinamik yapı faktörünün yapı faktörünün inelastik nötron saçılma kesiti ile bağlantısı olmasından dolayı deneysel bir önemi vardır.

k ve t'ye göre çift ve reel fonksiyon olan $F_s(k,t)$, zamanın yeteri kadar kısa olması durumunda,

$$F_s(k,t) = F_s(k,0)\left(1 - \left\langle \omega_k^2\right\rangle_s \left(t^2/2\right) + \left\langle \omega_k^2\right\rangle_s \left(t^4/4!\right) + \ldots\right) \tag{2.18}$$

şeklinde seriye açılabilir. Burada $\left\langle w_k^n\right\rangle_s$ değerleri $F_s(k,t)$'nin t = 0'daki türeviyle bağlantılıdır ve n. spektrum frekans momentine bağlılığı,

$$\left\langle w_k^n\right\rangle_s = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, \omega^n S_s(k,\omega) \tag{2.19}$$

şeklinde verilir. Bu sistemin kısa zamanlı dinamiği hakkında bilgi verir. Pratikte, yalnızca ilk birkaç moment direkt türevle bulunabilir. İlk birkaç momente karşılık gelen ifadeler,

$$\left\langle \omega_k^2 \right\rangle_s = k^2/(\beta m) \tag{2.20a}$$

$$\left\langle \omega_k^4 \right\rangle_s = k^2/(\beta m)\left[3k^2/\beta m + \Omega_0^2\right] \tag{2.20b}$$

formlarındadır. Burada Ω_0 Einstein frekansı,

$$\Omega_0^2 \equiv (\rho/3m)\int d\vec{r}\,\nabla^2\phi(r)g(r) \tag{2.21}$$

formunda tanımlanır. Serbest parçacıklarda $\phi(r)=0$ olduğundan $\left\langle w_k^4 \right\rangle_s = 3\left\langle w_k^2 \right\rangle_s^2$ bağıntısı yazılabilir. Genel bir durum olarak $\phi(r)\neq 0$ durumunda, Denklem (2.20)'deki dördüncü moment serbest parçacığın dalga vektörüne yaklaşır. Bu durumda,

$$k >> \Omega_0 (3/\beta m)^{-1/2} \tag{2.22}$$

ifadesi gerekli olur. $\ell = \left(\frac{3}{\beta m}\right)^{1/2} \Omega_0^{-1}$ olması için $k\ell >> 1$ olarak yazılabilir. Buradaki $(3/\beta m)^{1/2}$ çarpanı ortalama termal hızdır. Ω_0 parçacığın ortalama etkileşme frekansı ise ℓ ortalama serbest yoldur.

2.2.2. Sayı Yoğunluğu

Herhangi bir akışkan sisteminin sayı yoğunluğu,

$$\left\langle n(\vec{r},t)\right\rangle = \sum_{i=1}^{N} \delta\left(\vec{r} - \vec{R}_i(t)\right) \tag{2.23}$$

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

$$\hat{n}(\vec{r},t) = n(\vec{r},t) - \langle n(\vec{r},t)\rangle = n(\vec{r},t) - \rho \tag{2.24}$$

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

$$\hat{n}(\vec{k},t) = \sum e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i(t)} - (2\pi)^3 \rho\delta(\vec{k}) \tag{2.25}$$

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

$$F(k,t) = \frac{1}{N}\langle \hat{n}^*(\vec{k},0)\ \hat{n}(\vec{k},t)\rangle = \frac{1}{N}\sum\left\langle e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i(t)-\vec{r}_i(0))}\right\rangle - (2\pi)^3\rho\delta(\vec{k}) \tag{2.26}$$

formunda tanımlanır. Bu fonksiyonun t=0 daki değeri F(k,t=0)=S(k) statik yapı faktörünü veren orta-menzil saçılma fonksiyonu olarak adlandırılır. F(k,t)'nin zamana göre Fourier dönüşümü alındığında,

$$S(k,\omega) = \frac{1}{2\pi}\int dt\, F(k,t)\, e^{-i\omega t} \tag{2.27}$$

şeklindeki dinamik yapı faktörü bulunur. $t\to 0$ limitinde F(k,t)'nin tabi olduğu bazı toplam kuralları bulunmaktadır. Bunlar (2.26) denkleminden t'nin kuvvetleri cinsinden eksponansiyel seriye açarak ve daha sonra t = 0'da F(k,t)'nin zamana göre ilk türevinin değerlerini veren Newton denklemi kullanılarak elde edilirler. Bu seri açılımı,

$$F(k,t) = F(k,0)\left(1 - \langle\omega_k^2\rangle\frac{t^2}{2} + \langle\omega_k^4\rangle\frac{t^4}{4} + ...\right) \tag{2.28}$$

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

$$\langle \omega_k^n \rangle = \frac{1}{S(k)} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \; \omega^n \; S(k,\omega) \tag{2.29}$$

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

$$\langle \omega_k^2 \rangle = \frac{k^2}{\beta m S(k)} \tag{2.30a}$$

$$\langle \omega_k^4 \rangle = \langle \omega_k^2 \rangle \left(\frac{3k^2}{\beta m} + \Omega_0^2 - \Omega_k^2 \right) \tag{2.30b}$$

formlarında edilebilirler. Burada,

$$\Omega_k^2 = \frac{\rho}{m} \int d^3 r \frac{\partial^2 \phi(r)}{\partial z^2} e^{-ikz} \, g(r) \tag{2.31}$$

şeklindedir. Bu bağıntılar dinamik yapı faktöründe kullanılırsa,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \; S(k,\omega) = S(k) \tag{2.32a}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \; \omega^2 \; S(k,\omega) = \frac{k^2}{\beta m} \tag{2.32b}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ \omega^4\ S(k,\omega) = \frac{k^2}{\beta m}\left[\frac{3k^2}{\beta m} + \frac{n}{m}\int d^3r\ g(r)(1-\mathrm{Cos}kz)\frac{\partial^2\phi(r)}{\partial z^2}e^{-ikz}\right] \qquad (2.32c)$$

ifadeleri elde edilebilir. Bu fonksiyonlar S(k,ω)'nın sıfırıncı, ikinci ve dördüncü frekans momentleri olarak bilinir ve dinamik yapı faktörüne kesin sınırlamalar getirirler. Aynı zamanda bu bağıntılar çeşitli model hesaplamalarında bazı giriş parametrelerini elde edilmesinde oldukça yoğun bir şekilde kullanılmıştır.

2.2.3. Hız Otokorelasyon Fonksiyonu

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

$$Z(t) = \frac{\langle v_i(t)\ v_i(0)\rangle}{\langle v_i(0)\ v_i(0)\rangle} \qquad (2.33)$$

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

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

yapmaksızın büyük uzaklıklar kat edebilecektir. Bu durum, Z(t)'deki yavaş sönüm ile görülür.

2.3. Zaman Korelasyon Fonksiyon Modelleri

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

i) Serbest parçacık rejimi $k\ell \rangle\rangle 1$ ve $\omega\tau \rangle\rangle 1$ ile tanımlanır. Bu rejimde dalga boyu, ortalama parçacıklar arası uzaklıktan çok daha kısadır ve zaman, ortalama çarpışma süresinden daha küçüktür. Bu nedenle her bir parçacık pratik olarak etrafındaki diğer parçacıkların varlığından etkilenmez. Tek-parçacık dinamik yapı faktörü ile dinamik yapı faktörü birbirleriyle çakışmaktadır ve $\omega=0$'da monoton olarak sönümlenen bir Gaussian ile tanımlanır. Burada yükseklik ve genişlik k_B Boltzmann sabiti ve T sıcaklığı göstermek üzere $v_t = \sqrt{k_B T/m}$ termal hızıyla ilişkilidir. $S(k,\omega)$'da yan maksimumlar oluşmaz ve sonuç olarak boyuna kolektif uyarılmalar bu bölgede ortaya çıkmaz. Diğer taraftan $C_l(k,\omega)$, yeniden ω^2 ile bir Gaussian'ın çarpımına orantılıdır. Bu fonksiyon herhangi bir fiziksel anlamı olmayan yan maksimumlara sahiptir. Enine akı korelasyon fonksiyonu ise yeniden enine kolektif uyarılmalar göstermeksizin bir Gaussian'dir.

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

Lorentzian'dır ve bu büyüklüğün yüksekliği ve genişliği sıvının kayma viskozitesi ile ilişkilidir. Herhangi bir yan maksimuma sahip değildir ve bu nedenle bu rejimde katı sistemdeki davranışa zıt olarak enine kolektif uyarılmalar yoktur.

iii) $k\ell \approx 1$ ve $\omega\tau \approx 1$ olduğu bölgede kinetik rejim kuralları geçerlidir. Artık herhangi bir basitleştirme önerisi yoktur ve korelasyon fonksiyonları ya hesaplanır yada eğer mümkünse deneysel olarak ölçülür. Örneğin inelastik nötron saçılması, inkoherent ve kohorent şiddetler doğrultusunda $S_s(k,\omega)$ ve $S(k,\omega)$'nın bir lineer kombinasyonunu sağlar. Korelasyon fonksiyonlarının hesaplanması için iki yaklaşım kullanılır. Bunlar moleküler dinamik simülasyonları ve teorik metotlardan. $S_s(k,\omega)$, her zaman ω'ya bağlı monoton azalan bir fonksiyondur. Bu fonksiyonun ana özellikleri fonksiyona ait yükseklik ve genişlik ile şekillenir. Dinamik yapı faktörü, boyuna kolektif modlar ile gösterilen yan maksimumlar sergileyebilir. Bu yan maksimumlar, sistemin davranışına bağlı bir k aralığında ortaya çıkar. Boyuna akı her zaman yan maksimumlar gösterir fakat her zaman serbest parçacık rejimindeki gibi gerçek boyuna kolektif modları göstermez. Sonunda, $C_t(k,\omega)$ enine kolektif uyarılmaları gösteren yan maksimumlar ya sergileyebilir yada sergileyemeyebilir.

2.3.1. Serbest Parçacık Rejimi

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

$$G_s(r,t) = \frac{\beta m}{2\pi t^2} \exp\left(-\beta m r^2 / 2t^2\right) \tag{2.34}$$

elde edilir. Orta menzil saçılma fonksiyonu bu ifadenin Fourier dönüşümü alınmasıyla,

$$F_s(k,t) = \exp\left(-k^2 t^2 / 2m\beta\right) \tag{2.35}$$

formunda bulunur. Bu hem zaman hem de dalga vektörüne göre Gaussian dağılımdır. Buradan dinamik yapı faktörü,

$$S(k,\omega) = \left(\frac{m\beta}{2\pi k^2}\right)^{1/2} \exp\left(-\beta m \omega^2 / 2k^2\right) \tag{2.36}$$

formunda elde edilir. bu Gaussian yapı faktörü olarak bilinir.

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

2.3.2. Hidrodinamik Rejim ve Tek Parçacık Hareketi

Akışkanda, t=0'da r=0 noktasında bulunan parçacığın hareketi $G_s(r,t)$ fonksiyonunun kullanımıyla elde edilir. Hidrodinamik rejimde, parçacık uzun süre sonunda fazla çarpışmaya maruz kaldığında $G_s(r,t)$'nin yayılma (diffusive) davranışı göstermesi beklenir. Bu durumda fonksiyonun zamana göre değişimi,

$$\frac{\partial G_s(r,t)}{\partial t} = -D\nabla^2 G_s(r,t) \tag{2.37}$$

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

$$G_s(r,t) = (4\pi Dt)^{3/2} \exp\left(-r^2/4Dt\right) \tag{2.38}$$

formunu verir. Buradan, tek parçacık van Hove korelasyon fonksiyonunun Fourier dönüşümleri ile saçılma fonksiyonu ve dinamik yapı faktörü,

$$F_s(k,t) = \exp(-k^2 Dt) \tag{2.39a}$$

$$S_s(k,\omega) = \frac{Dk^2}{\pi(\omega^2 + D^2k^4)} \tag{2.39b}$$

ifadeleri bulunurlar. Hidrodinamik limitin G_s ve F_s için r ve k'da Gaussian fonksiyonlar olduğunu belirtmek gerekir. Yinede, $S_s(k,\omega)$ frekans spektrumu, ω=0 merkezli Lorentzian fonksiyondur.

Diğer taraftan, difüzyon katsayısının parçacığın t zamanı boyunca aldığı yol ile bağlantılı olması beklenir. Buna göre, (2.38) ifadesi kullanılarak kare ortalama yer değiştirme hesaplanırsa

$$\begin{aligned} \left\langle r^2(t)\right\rangle &= \left\langle \left[\vec{R}_i(0) - \vec{R}_i(t)\right]^2 \right\rangle \\ &= \int d^3r\ r^2\ G_s(r,t) = 6Dt \end{aligned} \tag{2.40}$$

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

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{\left\langle r^2(t)\right\rangle}{6t} \tag{2.41}$$

formundadır. Ayrıca, normalize hız otokorelasyon fonksiyonu cinsinden,

$$D = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty dt\, Z(t) \tag{2.42}$$

formundaki Green-Kubo bağıntısıyla hesaplanabilir. Burada m atomik kütledir. Son iki ifade birlikte kullanıldığında,

$$\left\langle r^2(t) \right\rangle = \frac{6k_B T}{m} \int_0^t dt'\,(t - t')\, Z(t') \tag{2.43}$$

formu elde edilir. Bu, kare ortalama yer değiştirme ile hız otokorelasyon fonksiyonu arasındaki bağıntıdır

2.3.3. Kinetik Rejim

Genelleştirilmiş Hidrodinamik

Bu bölümde hidrodinamik limit ifadeleriyle başlanarak frekans ve dalga vektörlerine bağlı taşıma katsayılarının tanıtıldığı k ve ω değerlerine genelleştirilmektedir. Genellikle bu basit fonksiyonel formlar, hidrodinamiklerin ve bilinen toplam kurallarının her ikisiyle de tutarlı durumlar için öne sürülmektedir. Açıkçası bu işlemin S(k)'nın ana maksimumundan küçük dalga vektörleri için deney ile iyi bir uyumu vermesi beklenmektedir. Bu nedenle bu işlemi içeren bir problem sadece hidrodinamik modlar ile ilişkili tüm hareketleri tanımlar. Bundan dolayı tek parçacık görüşünün baskın olduğu büyük k değerlerinde gerçek dışı haline gelmektedir. Bu yaklaşımı içeren diğer bir problem, her ne kadar k ve ω ile taşıma katsayılarının nasıl değiştiğini gösteren uygun bir problem ile birleştirilse de fiziksel temel kavramları çok iyi açıklamadığı görülmektedir. Bu doğrultuda yapılan detaylı bir inceleme H. Mori (Mori, 1965) tarafından yapılmıştır.

Mori Yaklaşımı ve Hafıza Fonksiyonu Formalizmi

Moleküler boyutlardaki dalga boyları ve frekanslarda zaman korelasyon fonksiyonlarının hesaplanması için genel bir teorik şemanın planlanması kinetik rejim için uygundur. Görüleceği üzere, hafıza fonksiyonu teorik gelişmelerde anahtar rol oynamaktadır. Her ne kadar tüm teorik yapı aynı teorik temel üzerine oturtulsa da Brownian hareketi ve genelleştirilmiş Langevin denklemi problemiyle başlayan bir işlemin ortaya atılması ile daha fenomenolojik bir bakışa uyum sağlanmaktadır.

Brownian hareketi ve genelleştirilmiş Langevin denklemi

Daha küçük ve hafif parçacıkların bulunduğu bir molekül havuzunda diğerlerine göre daha ağır ve kütleli bir parçacığın Brownian hareketiyle birleştirilmiş hız otokorelasyon fonksiyonunun hesaplanması problemi üzerinde durulmaktadır. Bu problem iki çok farklı zaman ölçeği ile tanımlanmaktadır. Birincisi, Brownian parçacığının başlangıç hızının yavaş bir sönüme gitmesiyle ilişkilidir. İkincisi ise havuzdaki moleküller ile Brownian parçacığının çarpışma sıklığına bağlıdır. Brownian parçacığının üzerindeki kuvvet iki farklı katkıya sahiptir. Bunlardan birincisi Brownian parçacığının $\vec{v}(t)$ hızına orantılı bir sürtünme kuvvetidir. İkincisi ise Brownian parçacığının etrafındaki moleküller ile çarpışmasından dolayı ortaya çıkan R(t) rasgele dalgalanma kuvvetidir. Buna göre hareket denklemi,

$$M\frac{d\vec{v}}{dt} = -\xi M\vec{v}(t) + \vec{R}(t) \tag{2.44}$$

formunda ifade edilmektedir. Burada ξ sürtünme katsayısıdır. Dalgalanma kuvvetinin ortalama değerinin sıfır olduğu ve hız ile ilişkisinin olmadığı kabul edilirse,

$$\left\langle \vec{R}(t) \right\rangle = 0 \tag{2.45a}$$

$$\left\langle \vec{R}(t)\vec{v}(t) \right\rangle = 0 \tag{2.45b}$$

ifadeleri elde edilebilmektedir. Daha önce yapılan önermelere dayanarak (2.44) denkleminin çözülmesiyle,

$$Z(t) = (3/\beta m)\exp(-\xi t) \tag{2.46}$$

formunda hız otokorelasyon fonksiyonu için bir ifade elde edilmektedir. Bu denklem, akışkan havuzundaki ağır parçacıklara ait Brownian hareketinin çok iyi bir sonucunu vermektedir. Yayılan yada diğer bir deyişle difüzyona uğrayan parçacığın boyutları havuzdaki parçacıkların boyutlarıyla aynı olması halinde üstteki gösterim ancak basit bir akışkandaki Z(t)'nin genel bir davranışını tanımlayabilmektedir.

Gerçekte Langevin denkleminin bir akışkan sistemindeki parçacıklar için uygulamasının yapılabilmesi için yeniden düzenlenmesi gerekmektedir. t anında sadece parçacığın hızıyla orantılı olduğu farz edilen aynı t anındaki parçacığın üzerindeki sürtünme kuvveti, sistemin geçmiş durumunu yansıtmaktadır. Diğer bir deyişle parçacığın hareketi ile eski durumuna ait bilgisinin birleştirilmesinin gerekli olduğu önerisi ile daha gerçekçi bir ifade elde edilebilmektedir. Daha sonra akışkan parçacıklarına uygulanabilmesi için Langevin denklemi sürtünme katsayısı ξ'nın zaman bağlı bir büyüklük haline getirilmesi ile genelleştirilir. $\xi(t)$ genellikle hafıza fonksiyonu olarak adlandırılan genelleştirilmiş sürtünme katsayısıdır. Bu şekilde genelleştirilmiş Langevin denklemi,

$$M\frac{d\vec{v}}{dt} = -M\int_0^t \xi(t')\vec{v}(t')dt' + \vec{R}(t) \tag{2.47}$$

formunda yazılabilmektedir. Bu denklem $\vec{v}(0)$ ile çarpılıp termal ortalaması alındığında hız otokorelasyon fonksiyonu için,

$$\frac{dZ(t)}{dt} = -\int_0^t \xi(t')Z(t-t')dt' \tag{2.48}$$

denklemi elde edilir. Bu ifade de $\xi(t)$, $Z(t)$ hız otokorelasyon fonksiyonunun hafıza fonksiyonu olarak adlandırılmaktadır. $t<0$ durumunda bu fonksiyonun değeri sıfırdır. Bu denklem, $\xi(t)$ için önerilen forma bağlı olarak eksponansiyel bozunmadan dolayı $Z(t)$'nin çok daha karmaşık davranışını sağlamaktadır. Gerçekte, eğer $\xi(t)= \xi\delta(t)$ Markovian yaklaşımı olarak adlandırılan durum söz konusu ise (2.47) genelleştirilmiş Langevin denklemi Brownian hareketi için elde edilen (2.44) denklemi ile elde edilen orijinal Langevin denklemine indirgenir. Hafıza fonksiyonu bir sabit olduğunda yani $\xi(t)= \xi$ ise $Z(t)$ için salınım davranışı elde edilmektedir. Bu kesin olarak, bir harmonik katıdaki bir parçacık için elde edilen sonuçtur. Bu nedenle bir akışkan sistemi için hafıza fonksiyonunun iki ekstrem durum arasında bir orta biçime sahip olması beklenmektedir.

H. Mori (Mori, 1965) yayınlamış olduğu bir seri makale ile genelleştirilmiş Langevin denklemini sağlam istatistik mekanik kavramlarına dayandırarak açıklamıştır ve uygun hafıza fonksiyonları ile aynı forma sahip denklemlerin herhangi bir dinamik değişken için kullanılabildiğini göstermiştir. Bu şekilde, bir $A(t)$ dinamik değişkeni için (2.47) genelleştirilmiş Langevin denklemine biçimsel olarak benzer bir denklemin,

$$\frac{dA(t)}{dt} = -\int_0^t K(t)A(t-t')dt' + R(t) \tag{2.49}$$

formunda yazılabilmesi mümkün hale gelmektedir. Burada $K(t)$ ve $R(t)$ sırasıyla hafıza fonksiyonu ve dalgalanma kuvvetine karşılık gelmektedir. $R(t)$'nin $A(t)$ ile herhangi bir ilişkisi bulunmamaktadır. $\langle A^*(0)A(t)\rangle \equiv C(t)$ birleştirilmiş otokorelasyon fonksiyonu için,

$$\frac{dC(t)}{dt} = -\int_0^t K(t)C(t-t')dt' \tag{2.50}$$

denklemi elde edilmektedir. Bu integro-diferansiyel denklem,

$$\tilde{C}(z) \equiv \int_0^\infty dt \exp(-zt) C(t) \tag{2.51a}$$

$$\tilde{K}(z) \equiv \int_0^\infty dt \exp(-zt) K(t) \tag{2.52b}$$

formlarında verilen Laplace dönüşümleri yardımı ile,

$$\tilde{C}(z) = \left[z + \tilde{K}(z)\right]^{-1} \cdot C(t=0) \tag{2.53}$$

formunu alır. Böylece C(t) otokorelasyon fonksiyonunu hesaplama problemi, K(t) için bir ifade elde etmeye kaymıştır. Ayrıca, K(t), kendisine karşılık gelen $K_1(t)$ hafıza fonksiyonu ile (2.50) formunun kullanılması ile,

$$\frac{dK(t)}{dt} = -\int_0^t K_1(t) K(t-t') dt' \tag{2.54a}$$

$$\tilde{K}(z) = \left[z + \tilde{K}_1(z)\right]^{-1} \cdot K(t=0) \tag{2.54b}$$

elde edilirler. Burada $K_1(t)$, C(t)'nin ikinci dereceden hafıza fonksiyonudur. (2.50) denkleminde (2.54) denkleminin yerine yazılmasıyla daha önce gösterimi yapılan matematiksel yapının daha üst bir seviyeye kaydığı kolayca görülebilmektedir. $K_1(t)$ için bütün bir işlemin tekrarlanmasıyla (ki bu bizi $K_2(t)$ gibi aşka bir hafıza fonksiyonuna götürür) ve itere edilmesiyle bir 'sürekli oran' ile ilişkili $\tilde{C}(z)$ ifadesine sonuç olarak varılmaktadır. Bu durumda $\tilde{C}(z)$,

$$\frac{\tilde{C}(z)}{C(t=0)} = \left[z + \frac{K(t=0)}{z + K_1(t=0)/(z+...)}\right]^{-1} \tag{2.55}$$

formunda yazılabilmektedir. Bu denklemde K(t=0), K_1(t=0),… katsayılarının C(ω)'ye ait frekans momentleriyle ilişkili bir biçimde kendiliğinden-yeniden üretme yapısı (self-reproducing structure) hesaba alınarak birinci derece hafıza fonksiyonu için yapılan tüm yorumları bir sürekli oran seviyesinde tekrarlanabilmektedir. Seviye arttıkça ana problem, C(ω)'nın momentumunun iyi hesaplanmasına ilişkin zorluklar ile karşılaşılmaktadır.

2.4. Hafıza Fonksiyonu Formalizmi

1960'lardan beri, hafıza fonksiyonu yaklaşımı kuvvetli etkileşme sistemlerinin dinamiği ile ilgili pek çok teorik formülasyonda kullanılmaktadır. Özellikle, sıvı hal dinamiğinin mikroskobik çalışmalarında yaygındır. Hız otokorelasyon fonksiyonunun davranışını etkileyen bir büyüklüktür.

2.4.1. Hız Otokorelasyon Fonksiyonunun Hafıza Fonksiyonu

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

$$\frac{dZ(t)}{dt} = -\int_0^t K(t')\, Z(t-t')\, dt' \tag{2.56}$$

şeklindedir. K(t) hafıza fonksiyonu için en basit kabul, bu fonksiyonun sönümünün, tek bir τ gevşeme zamanında gerçekleştiği şeklindedir. Bu durumda,

$$K(t) = K(0)\exp(-t/\tau) \tag{2.57}$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifade, (2.56) bağıntısında yerine yazılıp $Z(0)=1$ ile $\dot{K}(0)=0$ başlangıç şartları uygulandığında hız otokorelasyon fonksiyonu,

$$Z(t) = \exp(-t/2\tau)\left(\cosh\frac{At}{2\tau} - \frac{1}{A}\sinh\frac{At}{2\tau}\right) \tag{2.58}$$

formunu alır. Burada, $A = \sqrt{1 - 4K(0)\tau^2}$ 'dir. Bu noktadan itibaren iki durum oluşabilir:

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

ii. $A^2 < 0$: A büyüklüğü A=*i*a şeklinde imajinerdir.

İkinci durumda hız otokorelasyon fonksiyonu,

$$Z(t) = \exp(-t/2\tau)\left(\cos\frac{at}{2\tau} + \frac{1}{a}\sin\frac{at}{2\tau}\right) \tag{2.59}$$

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

Hafıza fonksiyonu için başka fonksiyonel formlar öne sürülmesine rağmen K(t)'nin sönümünün tek gevşeme zamanıyla verilmesi kadar önemli bir ilerleme olmamıştır. Mikroskobik dinamiğine kapsamlı bir fiziksel bakış getirebilmek için, hafıza fonksiyonlarına iki bağımsız katkı varlığının tanımı verilmelidir. Bu genelleştirilmiş kinetik teori ile yapılır.

2.5. Taşıma Özellikleri

Yoğun akışkanların dinamiklerinde ilgilenilen taşıma katsayıları, Green-Kubo bağıntıları ile elde edilebilir. Bu katsayı, ilgili zaman korelasyon fonksiyonunun zaman integrali formunda verilmektedir (Boon ve Yip 1980, Hansen ve McDonald 1986). Bu bölümde, önemli taşıma özelliklerinden olan özdifüzyon taşıma katsayısı tanımlanacak ve Green-Kubo bağıntısı kullanılarak özdifüzyon katsayısı hesaplanacaktır.

2.5.1. Özdifüzyon katsayısı

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

$$\delta r^2(t) \equiv \left\langle \left| \vec{r}_1(t) - \vec{r}_1(0) \right|^2 \right\rangle \tag{2.60}$$

formunda tanımlanır. Burada özdifüzyon katsayısı,

$$D = \lim_{r\to\infty} \frac{\delta r^2(t)}{6t} \tag{2.61}$$

ifade edilebilir. Diğer bir yol ise normalize hız otokorelasyon fonksiyonu,

$$Z(t) = \left\langle \vec{v}_1(t)\vec{v}_1(0) \right\rangle \Big/ \left\langle v_1^2 \right\rangle \tag{2.62}$$

formunda yazılabilir. bu ifadenin Green-Kubo bağıntısında kullanılmasıyla özdifüzyon katsayısı,

$$D = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty Z(t)dt \tag{2.63}$$

ifade edilebilir. Burada k_B Boltzmann sabiti, T sıcaklık ve m parçacıkların kütlesini göstermektedir. Özdifüzyon katsayısı için bu iki tanım birbirlerine,

$$\delta r^2(t) = \frac{6k_B t}{m} \int_0^t (t-\tau) Z(\tau) d\tau \tag{2.64}$$

ifadesiyle bağlıdırlar. Burada yapılmakta olan analizde yer alan esas büyüklük, Volterra tipi denklemle tanımlanan hız otokorelasyon fonksiyonunun hafıza fonksiyonudur. Hız otokorelasyon fonksiyonunun zamana göre değişimi,

$$\dot{Z}(t) = -\int_0^t K(t-t')\, Z(t')dt' \tag{2.65}$$

formunda yazılabilir. Burada nokta zamana göre türev anlamına gelmektedir. Hafıza fonksiyonu katkıları (Sjögren ve Sjölander, 1979),

$$K(t) = K_B(t) + K_{MC}(t) \tag{2.66}$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifade, bir sıvının atomik dinamiklerindeki iki farklı dinamik rejimi ifade eder. $K_B(t)$ ikili katkı, tüm hızlı sönümleri içeren ve işaretli parçacığın çevresindeki diğer parçacıkla ikili çarpışma etkilerini ifade eder. $K_{MC}(t)$ mod-bağlaşımı katkısı ise çoklu çarpışmalar ile ilişkili kolektif süreçlerden gelen katkıyı içine almaktadır.

İkili katkı

Genellikle kısa zamanlarda hafıza fonksiyonu sadece $K_B(t)$ ile oldukça iyi tanımlanır. Ayrıca K(t) ve $K_B(t)$'nin her ikisinin t=0 noktasındaki değerleri birbirlerine eşittir ve bu değer Einstein frekansına,

$$K(0) = K_B(0) = \Omega_0^2 \equiv \frac{\rho}{3m}\int \nabla^2 \phi(r) g(r) dr \tag{2.67}$$

formu ile bağlıdır. Ayrıca aynı zaman sönümü,

$$\tau_D = \left[\frac{|\ddot{K}(0)|}{2K(0)}\right]^{-1/2} \tag{2.68}$$

formunda yazılabilir. Burada t=0'da K(t)'nin zamana göre ikinci türevidir ve bunun daha açık ifadesi,

$$\ddot{K}(0) = -\frac{2\rho}{m^2}\int d\vec{r}\left\{\nabla_r\left[\frac{z\phi'(r)}{r}\right]\right\}^2 g(r) - \left(\frac{\rho}{m}\right)^2 \int d\vec{r}\int d\vec{r}\,'\,\vec{\nabla}_r\left[\frac{z\,\phi'(r)}{r}\right]\vec{\nabla}_{r'}\left[\frac{z'\phi'(r)}{r'}\right]\times\left(g^{(3)}(\vec{r},\vec{r}\,')g(r)g(r')\right) \tag{2.69}$$

formuyla verilir. Burada $\phi'(r)$, potansiyelin argümanına göre türevini ifade eder. Üç-cisim dağılım fonksiyonundan doğan τ_D'ye gelen katkı, süperpozisyon yaklaşımının kullanılmasıyla daha doğru bir şekilde hesaplanabilmektedir. Bu yaklaşım içinde, (2.69) denkleminin sağ tarafındaki ikinci terimin hesaplanması k-uzayında daha uygun bir biçimde gerçekleştirilmektedir. Buna göre üçlü süperpozisyon,

$$\ddot{K}_{(3)}^{\text{süperp}}(0) = -\frac{8\rho}{m^2}\int_0^\infty dk\,k^2\,(S(k)-1)G^2(k) \tag{2.70}$$

şeklindedir ve buradaki düzeltme terimi,

$$G(k) = \int_0^\infty dr\,r^2\,g(r)\left\{\phi''(r)j_0(kr) + 2\left[\phi''(r) - \frac{\phi'(r)}{r}\right]\frac{j_1(kr)}{kr}\right\} \tag{2.71}$$

formunda yazılabilir ve $j_n(z)$, n. dereceden Bessel fonksiyonlarıdır. Sürekli potansiyellere sahip sistemlerin 'ikili' dinamiklerinin detaylı özellikleri oldukça yetersiz bilinmesinden dolayı yarı-fenomenolojik yaklaşımda ikili etkileşme,

$$K_B(t) = \Omega_0^2\,\text{sec}\,h^2(t/\tau_D) \tag{2.72}$$

formunda kullanılır. başvurabiliriz. Bu ifade, sistemin doğru kısa zaman davranışını içermesinden başka sadece statik yapısal fonksiyonlardan $K_B(t)$'nin hesaplanmasını sağlar.

Mod-bağlaşım katkısı

Uzun zaman etkileşimlerinde (birbirini tekrarlayan etkileşmelerde) hafıza fonksiyonu akışkan içindeki işaretli bir parçacığın dinamiklerinin doğru tanımlanmasındaki temel bileşen olarak bilinmektedir (Levesque ve Verlet, 1970) Bu, (2.66) denklemindeki ikinci terim olan mod-bağlaşım katkısının hesaba alınmasıdır. Bu terimin sergilediği tam bir davranışı, kinetik ve mod-bağlaşım teorilerinin birleştirilerek kullanılmasını gerektirir. Prensipte, yoğunluk-yoğunluk bağlaşımı, yoğunluk-boyuna akı bağlaşımı ve yoğunluk-enine akı bağlaşımı gibi bazı modların bağlaşımı göz önünde bulundurulmalıdır. Fakat bu çalışmada yoğunluk/sıcaklık değişimi üçlü nokta yakınındaki sıvı bölgesi göz önünde bulundurulduğu için en önemli katkı yoğunluk-yoğunluk bağlaşımından ortaya çıkmaktadır. Üçlü nokta civarındaki sıvı sodyumun Moleküler Dinamik hesaplamaları diğer bağlaşım terimlerinin etkisinin, bağlaşımların birbirlerinin etkilerini söndürmelerinden dolayı, çok küçük bir katkı sağladıkları görülmektedir. Benzer sonuçlar L. Sjögren tarafından (Sjögren, 1980) sıvı rubidyuma, W. Gudowski ve arkadaşları (Gudowski vd., 1993) tarafından sıvı kurşuna uygulanmıştır. Bundan dolayı, sadece yoğunluk-yoğunluk bağlaşım terimine gelen mod-bağlaşımı katkısı (Sjögren ve Sjölander 1979, Sjögren 1980),

$$K_{MC}(t) = \frac{\rho k_B T}{24\pi^3 m}\int d\vec{k}\, k^2\, c^2(k)\left[F_s(k,t)F(k,t) - F_{sB}(k,t)F_B(k,t)\right] \tag{2.73}$$

formunda ifade edilir. Burada c(k) sıvının direkt korelasyon fonksiyonudur. F(k,t) ve F_s(k,t) ise sırasıyla orta-menzilli saçılma fonksiyonu ve bu fonksiyonun tek parçacık kısmıdır. Ayrıca F_B(k,t) ve F_{sB}(k,t)'de sırasıyla F(k,t) ve Fs(k,t)'nin ikili kısmını göstermektedir.

Mod-bağlaşım teriminin pratik olarak hesaplanması için F_{sB} ve F_B'nin açık ifadelerine gereksinim vardır. L. Sögren'in yaptığı çalışmalardan (Sjögren ve Sjölander 1979, Sjögren 1980, Sjögren 1980) yararlanarak, serbest parçacıklardaki gibi, tek-parçacık orta menzilli saçılma fonksiyonunun ikili katkısını,

$$F_{sB}(k,t) = F_0(k,t) \equiv \exp\left[-\frac{k_B T}{2m}k^2 t^2\right] \tag{2.74}$$

formunda ifade etmiştir. Mod-bağlaşım teorisinin önceki uygulamalarında $F_B(k,t)=F(k,t)$ yaklaşımı kullanılmıştır. Bu, sıvı durumdaki rubidyumun hız otokorelasyon fonksiyonu ve hafıza fonksiyonu için tamamen iyi sonuçlar vermiştir. Statik yapı faktörleri, boyuna ve enine akılar ve kayma viskoziteleri gibi diğer özelliklerin de hesaba katılmasıyla bu konudaki teoriksel gelişmeler bu yaklaşımın uygun olmadığını göstermiştir. İkili etkileşmelerde önerilen yaklaşım,

$$F_B(k,t)=\frac{F_0(k,t)}{F_s(k,t)}F(k,t) \tag{2.75}$$

formunda ifade edilir (Sjögren, 1980). Burada $F_{sB}(k,t)=F_o(k,t)$'dir ve yapılan hesaplamalarda bu yaklaşımı kullanıldı. Bütün bu işlemlerden sonra hafıza fonksiyonunun mod-bağlaşımı,

$$K_{MC}(t)=\frac{\rho k_B T}{24\pi^3 m}\int d\vec{k}\,k^2\,c^2(k)\left[F_s(k,t)-\frac{F_0^2(k,t)}{F_s(k,t)}\right]F(k,t) \tag{2.76}$$

en genel formunda yazılabilir. U. Balucani ve arkadaşları (Balucani ve Vallauri, 1989) bu ifadeyi kullanarak sıvı alkali metallerin dinamik özelliklerini hesaplamışlardır. (2.76) denklemine katkı, S(k)'nın birinci maksimumundaki $k=k_{max}$'da yer alan çok yavaş sönümlenen yoğunluk dalgalanmalarında gelir. U. Balucani ve arkadaşları integrale sadece $k=k_{max}$ bölgesinde gelen katkıyı göz önünde bulunduran basit bir yaklaşım kullandılar. Sıvı sodyumun moleküler dinamik sonuçlarından, F. Shimojo ve arkadaşları (Shimojo vd., 1994) tüm dalga vektörü boyunca, hafıza fonksiyonlarında bulunan mod-bağlaşımı etkilerinin niceliksel çalışma için göz önünde bulundurulması gerektiğini göstermişlerdir. Bu nedenle (2.76) denklemindeki integralin tamamı göz önünde bulundurulacaktır. Tam bir yaklaşım orta menzilli saçılma fonksiyonlarının hafıza fonksiyonlarındaki hızlı ve yavaş bileşenlerin her ikisine de gereksinim duyacaktır. Özellikle hızlı-soğutulmuş sıvılar ile çalışıldığında bu önemlidir fakat ergime noktası civarındaki sıvı metaller için F(k,t)'nin iyi nicel sonuçları mod-bağlaşım etkilerinin ihmal edilmesiyle elde edilmiştir (Balucani vd. 1993, Copley ve Lovesey 1975, Hoshino

vd. 1992). Bu yüzden pratikte, gevşeme süresini saptamakta Lovesey metodunu (Copley ve Lovesey, 1975) kullanarak, S(k,ω) için, oldukça iyi bilinen viskoelastik modelden yararlanıldı. Ergime noktası civarındaki lityum için viskoelastik model ve moleküler dinamik simülasyonları (Canales vd. 1993, Gonzalez vd. 1994, Torcini vd. 1995, Casas vd. 2000) karşılaştırıldığında sonuçlar arasında oldukça iyi uyumun elde edildiği görülmektedir (Gonzalez vd. 1996, Gonzalez vd. 2002, Casas vd. 1999). Sonunda, $F_s(k,t)$ için Gaussian yaklaşımı,

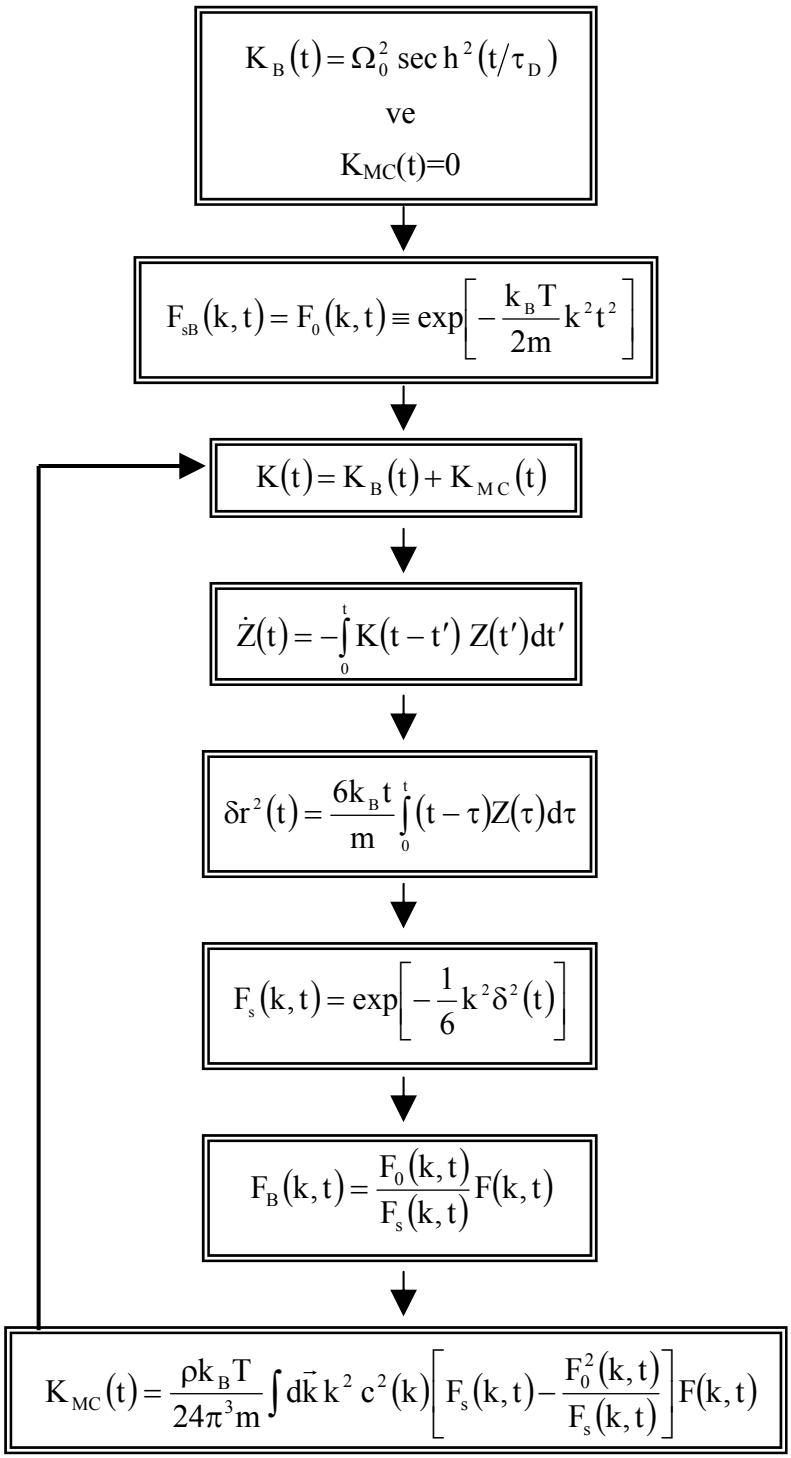
$$F_s(k,t) = \exp\left[-\frac{1}{6}k^2\delta^2(t)\right] \tag{2.77}$$

formu kullanıldı. Bu yaklaşım, kısa ve uzun dalga boylarının her ikisi için ve ayrıca kısa zaman davranışı için doğru sonuçlar vermektedir.

2.6. Kendisiyle Kararlı İşlemi

Hafıza fonksiyonunun ikili kısmı ve orta menzil saçılma fonksiyonu, statik yapısal özellikleri ile ilişkilidir. Sistemin sıcaklığına bağlı tek parçacık orta menzil saçılma fonksiyonunun ikili kısmı ise sadece ideal gazın sonucu ile verilmektedir. Diğer taraftan, $F_s(k,t)$ ve $F_B(k,t)$ büyüklükleri ortalama kare yer değiştirmeye bağlıdır. Bu durum, hafıza fonksiyonuna gelen mod-bağlaşımı katkısının, ortalama kare yer değiştirmeye bağlı olduğu anlamına gelmektedir. Ortalama kare yer değiştirme, hız oto korelasyon fonksiyonundan ve dolayısıyla hafıza fonksiyonundan elde edilebilmektedir. Kendisiyle kararlı işlemin şematik gösterimi Şekil 2.2'de verilmiştir.

Başlangıçta $K_{MC}(t)=0$ alınarak $K_B(t)$'nin bilinen değerleriyle (2.66) denkleminden K(t) elde edilir. Buradan (2.65) denklemi aracılığıyla Z(t) ve ortama kare yer değiştirmesi hesaplanır. Daha sonra, Gaussian yaklaşımı kullanılarak $F_s(k,t)$ büyüklüğü saptanır. Bu, F(k,t) ve $F_{sB}(k,t)$'nin bilinen değerleriyle birlikte $F_B(k,t)$'yi elde etmekte kullanılır. Bu işlemler sonrasında (2.76) denklemi aracılığıyla $K_{MC}(t)$'nin yeni bir değeri elde edilir. Bu tekrarlama metodu ilk $K_{MC}(t)$ ve elde edilen yeni $K_{MC}(t)$ arasında kararlılık olana kadar devam etmelidir.



Şekil 2.2. Kendisiyle kararlı işlemin şematik gösterimi

BÖLÜM 3

ATOMLAR ARASI ETKİLEŞME POTANSİYELİ, YAPISAL BÜYÜKLÜKLER VE DENKLEMLER

3.1. Pseudopotansiyel Teorisine göre Atomlararası Etkileşme Potansiyeli

Basit metallerde atomlar arası etkin çiftler potansiyeli $\phi(r)$, bir iyon ile ikinci bir iyon ve onu ekranlayan elektron bulutu arasındaki etkileşmeyi tanımlamak için pseudopotansiyellerin kullanımına dayandırılır. İkinci dereceden pseudopotansiyel pertürbasyon teorisi kullanılarak atomlar arası etkileşme potansiyeli,

$$\phi(r) = \frac{Z^2}{r} + \phi_{ind}(r) \tag{3.1}$$

formunda elde edilir. Burada Z iyonik değerliktir. Çiftler potansiyelinin iki iyon arasındaki direkt olmayan etkileşmeyi veren (3.1) denkleminin sağ tarafındaki ikinci terimi,

$$\phi_{ind}(r) = -\frac{Z^2}{\pi}\int_0^{\infty} v_{ps}^2(k)\left(1-\frac{1}{\varepsilon(k)}\right)\frac{\sin kr}{kr}dk \tag{3.2}$$

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

$$w(k) = -\frac{4\pi Z}{\Omega k^2} v_{ps}(k) \tag{3.3}$$

elektron–iyon etkileşmesini veren potansiyeldir. (3.2) denkleminin Fourier dönüşümü,

$$\tilde{\phi}_{ind}(k) = \chi(k)\left|v_{ps}(k)\right|^2 \tag{3.4}$$

formunda verilir. Burada $\chi(k)$ elektron gazının tepki fonksiyonudur.

3.2. Fiolhais Elektron–İyon Model Potansiyeli

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

Fiolhais ve arkadaşları (Fiolhais vd., 1995) basit metaller için giriş değerleri olarak katı halin termodinamik özelliklerine fit edilen, üç baskın yoğunluk parametresi içeren analitik yapıdaki yerel pseudopotansiyelini öne sürdü. Öne sürülen bu potansiyelin gerçek uzaydaki formu,

$$w(r) = -\frac{Z}{R}\left\{\frac{1}{x}\left[1-(1+\beta x)e^{-\alpha x}\right]-Ae^{-x}\right\} \tag{3.5}$$

şeklindedir. Burada $x = r/R$ ve R kor yarıçapıdır. Bu modelin iki özelliği vardır: (i) ters örgü vektörleri üzerinden toplamın yakınsamasını sağlayan $w(r)$ ve türevlerinin sürekliliği, (ii) pseudopotansiyelin yapısının dikliğinden gelen ve evanescent kor denilen eksponansiyel bir etken ile gösterilen kor itmesi. Bu özelliklerin EC boş–küre modelleri (Ashcroft 1966, Heine ve Abarenkov 1964) ve Shaw model potansiyeli (Shaw, 1968) gibi iyi bilinen bazı yerel ve yerel olmayan pseudopotansiyellerde bulunmaması dikkate değer bir noktadır. Bu ifadenin Fourier dönüşümü,

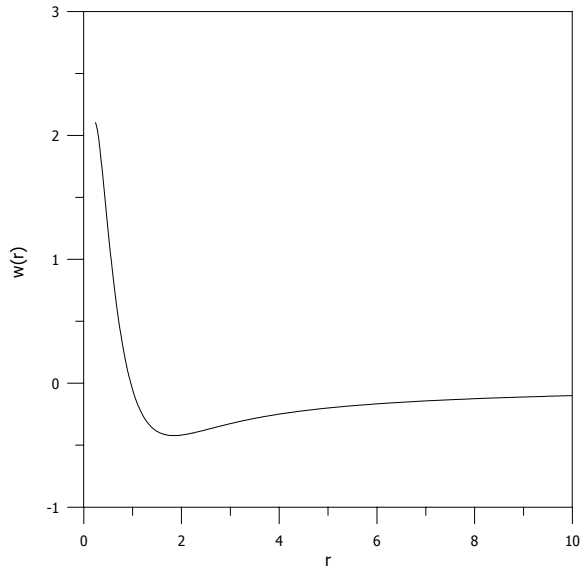
$$w(k) = 4\pi ZR^2\left[-\frac{1}{(kR)^2}+\frac{1}{(kR)^2+\alpha^2}+\frac{2\alpha\beta}{\left[(kR)^2+\alpha^2\right]^2}+\frac{2A}{\left[(kR)^2+1\right]^2}\right] \tag{3.6}$$

şeklinde analitik form olarak elde edilir. A ve β parametreleri α cinsinden,

$$A = \frac{\alpha^2}{2} - \alpha\beta \tag{3.7.a}$$

$$\beta = \frac{\alpha^3 - 2\alpha}{4\left(\alpha^2 - 1\right)} \tag{3.7.b}$$

şeklinde yazılabilir. $k \to \infty$ için, $w(k)$ form faktörü k^{-8} ile azalır.α ve R değerleri yerel yoğunluk yaklaşımı (Fiolhais vd. 1995) ile katı halin denge şartından fiziksel bir özelliğin fit edilmesi ile elde edilir. Bu hali ile model potansiyel ayarlanabilir parametreler içermez. Çalışmada, Fiolhais elektron-iyon potansiyelinden çiftler potansiyellerinin hesaplanmasında iki farklı parametre seti kullanılmıştır. Bu setlerden ilki, verilen metal için bağlanma enerjisinin deneysel elektron yoğunluk parametresi r_s'ye göre minimum olması ve gözlenen hacimdeki değerlik elektron yoğunluğunun hesabında gerçek elektron sayısının kullanımı ile elde edilir. Bu parametre seti individual olarak bilinmektedir. İkinci set yine toplam enerjinin gözlenen denge Wigner-Seitz yarıçapı r_s değerinde minimum olması ve elektron sayısının uniform elektron gazı değerindekine eşit alınması ile oluşturulur. Bu işlemin $Z \le 2$ durumları için daha gerçekçi olduğu literatürde (Noguera vd., 1999) belirtilmiştir. Bu parametre seti universal olarak bilinmektedir. Fiolhais pseudopotansiyelinin reel uzaydaki formu Şekil 3.1' de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Fiolhais potansiyelinin gerçek uzaydaki şematik gösterimi

3.3. Statik Yapısal Büyüklükler

Basit akışkanın dinamiğine başlamadan önce, zamana bağlı olmayan özellikleri gözden geçirmek gereklidir. Bu nedenle iç enerji, basınç, özgül ısı vb. sistemin yapısıyla ilgili statik büyüklüklere odaklanalım. Buna bir örnek, n parçacıklı kümelerin uzaysal yerleşimlerini tanımlayan n-parçaçık dağılım fonksiyonlarıdır. Bu büyüklükler uygun mikroskobik niceliklerin istatistiksel ortalaması olarak ifade edilebilir. Bu ortalama,

$$f_{eq}(\Gamma) = Q_N^{-1} \exp(-\beta V) \prod_i^N f_0(P_j) \tag{3.8}$$

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

$$f_0(P) = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \exp(-\beta P^2 / 2m) \tag{3.9}$$

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

$$ng(r) \equiv \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \left\langle \delta(\vec{r} - \vec{R}_{ij}) \right\rangle \tag{3.10}$$

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

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

$$= \left[\frac{(N-1)}{Q_N(V,T)}\right] V \int d\vec{R}_{13} .....d\vec{R}_{1N} \tag{3.11}$$

formunda verilir. İzotropik akışkanlara bakıldığında g(r), $r = |\vec{r}|$ ye bağlıdır. Tanıma göre g(r) bir parçacıktan r kadar uzaklıkta bir başka parçacığın olasılık yoğunluğu ile orantılıdır. Radyal dağılım fonksiyonu kullanılarak verilen bir parçacığın komşularının ortalama sayısı,

$$N = 4\pi\rho \int_0^R dr \, r^2 \, g(r) \tag{3.12}$$

formundan hesaplanır. Küçük mesafelerde kuvvetli paçacıklar arası itmeye bağlı olarak $r \leq 4\,A$ için $g(r) \approx 0$ olur. Daha uzun mesafeler için birkaç salınım gözlenmektedir. Bu salınımlar küme paçacıkların yani kristaldeki komşu tabakalarda paçacıkların ortalama düzenleme işlemini takip eden birkaç salınım görülür. Dahası, g(r)'nin ilk minimumunun konumu (en yakın komşularının sayısı ya da koordinasyon sayısı) 12 civarındadır. Bu kapalı paket yerleşiminde bulunan sonuca benzemektedir.

Deneysel olarak elde edilen bir büyüklük, g(r)'ye oldukça bağlı olan statik yapı faktörüdür. Bu iki büyüklük arasında ilişki ise,

$$S(k) = 1 + \rho \int d\vec{r} \left[g(\vec{r}) - 1\right] \exp(i\,\vec{k} \cdot \vec{r}) \tag{3.13}$$

formunda tanımlanır. Bu büyüklük X-ışını yada nötron kırınımı ile ölçülebilir. Oldukça benzer görünmelerine rağmen, fiziksel yorumları kendilerine has özelliklerine bağlıdır. $S(k \to 0)$'ın, g(r)'nin özelliklerinin ortalamasında kendini gösterdiğini ve gerçekte sistemin bazı makroskobik özellikleriyle alakalı olduğuna dikkat edilmelidir. Yani, $S(k \to 0) \equiv n\,K_T / \beta$ gibi. Burada K_T izotermal sıkıştırılabilirliktir.

Daha karmaşık yapısal büyüklük üçlü dağılım fonksiyonudur. $g^{(3)}(\vec{r},\vec{r}')$ ile tanımlana bu fonksiyon,

$$n^2 g^{(3)}(\vec{r},\vec{r}') = \frac{1}{N}\sum_{j\neq i, l\neq i,j}\left\langle \delta\left(r - R_{ij}\right)\delta\left(r' - R_{il}\right)\right\rangle \tag{3.14}$$

şeklinde yazılır ve izotropik akışkanlar için $r = |\vec{r}|$, $r' = |\vec{r}'|$ ve $R = |\vec{r} - \vec{r}'|$ ne bağlıdır. $g^{(3)}$'ün fonksiyonel bağımlılığı oldukça karmaşıktır ve onun hakkında pek az bilgi mevcuttur.

3.4. Ornstein-Zernike Denklemi

Sıvının çiftler etkileşme potansiyeli, $\phi(r)$ ve dağılım fonksiyonu, g(r) arasındaki ilişkiyi tartışmak için gerçekçi nümerik sonuçlar veren bir yaklaşım vardır. Bu yaklaşım Ornstein ve Zernike'nin (Ornstein ve Zernike 1914, Ornstein ve Zernike, 1918) c(r) direkt korelasyon fonksiyonunu tanımlamasıyla başlar. Toplam korelasyon fonksiyonu h(r) iki terimin birleşimi olarak kabul edilir. Direkt terim c(r) ve üçüncü parçacığın eylemi esnasında ele alınan çiftin korelasyonunu tanımlayan indirekt terimdir.h(r) ile c(r) arasındaki ilişki,

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho\int c(r_{13})h(r_{23})d^3r_3 \tag{3.15}$$

formunda verilen Ornstein-Zernike (O-Z) denklemi olarak tanımlanır. Bu denklemin her iki tarafının Fourier dönüşümünü alınır ve konvolüsyon teoremi kullanılırsa,

$$\tilde{h}(k) = \tilde{c}(k) + \rho\tilde{c}(k)\tilde{h}(k) \tag{3.16}$$

formu elde edilir. Burada,

$$\tilde{h}(k) = \int h(r) \exp\left(-i\vec{k}\cdot\vec{r}\right) d^3r \tag{3.17}$$

$$\tilde{c}(k) = \int c(r) \exp\left(-i\vec{k}\cdot\vec{r}\right) d^3r \tag{3.18}$$

şeklindedir. (3.16) denklemi yeniden düzenlenirse,

$$\left(1+\rho\tilde{h}(k)\right)\left(1-\rho\tilde{c}(k)\right) = 1 \tag{3.19}$$

şeklini alır. Böylece (3.19) denkleminde k=0 alındığında sıkıştırılabilirlik denklemi,

$$\frac{1}{k_B T}\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right) = 1 - \rho\int c(r)\, d^3r \tag{3.20}$$

formunda yazılır. Bu, durumda c(r), g(r) ve h(r)'ye bağlı olmaksızın sistemin sıkıştırılabilirliğinin elde edilmesi için yeterli olduğunu gösterir.

3.5. Hypernetted Chain (HNC) ve Yeniden Düzenlenmiş Hypernetted Chain (VMHNC) Denklemleri

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

$$c_{HNC}(r) = h(r) - \ell n g(r) - \beta\phi(r) \tag{3.21}$$

formunda verilen hypernetted chain (HNC) yaklaşımıdır (Green vd. 1960, van Leeuwen vd. 1959, Rushbrook 1960, Verlet 1960). Bu ifadenin diğer bir formu,

$$c_{HNC}(r) = f(r)y(r) + \{y(r) - 1 - \ell n\, y(r)\} \tag{3.22}$$

şeklinde yazılabilir. Burada $y(r) = g(r)\exp[\beta\phi(r)]$ bağıntısı ile verilir. (3.22) denkleminin sağ tarafındaki ilk terim f(r) faktörünün varlığı sebebiyle, $\phi(r)=0$ olduğunda, değeri sıfır olan Percus-Yevick (PY) (Percus ve Yevick, 1958) ifadesiyle özdeştir. $c_{HNC}(r)$ ve $c_{PY}(r)$ arasındaki farklılık, (3.22) denkleminin sağ tarafında, f(r)

sıfıra eşit olduğunda değeri sıfır olmayan ikinci terim ile verilir: $R \to \infty$ olduğunda $y(r) \to 1$ olması sebebiyle sıfıra yaklaşır. HNC ve PY yaklaşımlarında, üçüncü ve daha yüksek dereceli terimler düştüğünde, ifadede ilk iki terim kalır. gerçekte HNC de düşürülen terimler PY' dekinden daha fazladır ve HNC yaklaşımının PY'den daha iyi olduğu düşünülebilir. Fakat itici kuvvetler baskın olduğunda PY yaklaşımının HNC'den nümerik olarak üstün olduğu bilinir çünkü düşürülen her terim bir başka ihmali doğurur. HNC denklemi katı küre için bile nümerik olarak çözülmelidir.

(3.21) denklemi ile verilen kapalılık koşulu,

$$c(r) = h(r) - \ln\left(g(r)e^{\beta\phi(r)+B(r)}\right) \tag{3.23}$$

olarak alındığında yeniden düzenlenmiş HNC çözümleri elde edilir. Burada $\beta = (k_B T)^{-1}$ sıcaklık kere Boltzmann sabitinin tersidir. $\phi(r)$ çiftler etkileşme potansiyelidir ve B(r)' ye köprü fonksiyonu denir. Bunun için bazı yaklaşımlar yapılmalıdır. Köprü fonksiyonunun evrensel varsayımını takip ederek (Hansen ve McDonald, 1986) katı küreler için PY yaklaşımında elde edilmiş olanını, $B_{PY}(r,\eta)$ seçtik. Bu fonksiyonlar yalnız bir parametreye, sıklık paketleme kesrine bağlıdır ve bunu belirleme işlemi, birbirine çok yakın olmasına karşın, bizi farklı yaklaşımlara götürür (Percus ve Yevick, 1958). Aşağıda bu çalışmada kullanılan VMHNC teorisi ile bir çok çalışma yapılmıştır (Rosenfeld 1986, Gonzalez vd. 1991, Gonzalez vd. 1997, Dalgıç vd. 1996).

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

$$f^{MHNC} \equiv F'_{MHNC} / Nk_B T \tag{3.24}$$

şeklinde ele alarak işe başlanır. Burada $B_{PY}(r,\eta)$ seçilerek, MHNC serbestlik enerjisi β, ρ ve η'nın bir fonksiyonu olur. η'yı termodinamik durumun bir fonksiyonu olarak, yani $\eta = \eta(\beta,\rho)$, seçebilmek için,

$$\frac{\partial f^{VMHNC}(\beta,\rho,\eta)}{\partial \eta} = 0 \tag{3.25}$$

formunda VMHNC kriteri alınır. Bu durumda Helmholtz serbestlik enerjisi,

$$f^{VMHNC}(\beta,\rho,\eta) = f^{MHNC}(\beta,\rho,\eta) - f_{PY}^{MHNC}(\eta) + f_{CS}(\eta) \tag{3.26}$$

formundadır. Burada birinci terim η paketleme kesrinin kullanıldığı indirgenmiş Helmholtz serbestlik enerjisi, ikinci terim PY katı küre serbestlik enerjisi ve üçüncü terim ise ampirik katı küre Carnahan-Starling (CS) Helmholtz serbestlik enerjisidir.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

1970'lerden beri sıvı metallerin dinamik özellikleri ile ilgili pek çok çalışmalar yapılmıştır ve yapılmaktadır. Özellikler son yıllarda teknolojilerin gelişimlerine paralele olarak yoğun bilgisayar kullanımı gerektiren modellerde çalışmalar kolayca yapılabilmektedir. Bu çalışmaların başında genellikle statik ve dinamik hesaplamalar gelmektedir. Bu tezin ana amacı 2. Bölümde anlatılan sıvı metallerin dinamik özelliklerinin yoğunluk-yoğunluk korelasyon fonksiyonlarından hesaplanabilmesi ve dinamik özellikleri kullanarak özdifüzyon katsayısını elde edebilmektir. Ayrıca, dinamik özellikler için gerekli giriş parametreleri olan atomlar arası etkin çiftler potansiyeli ve statik yapısal özelliklerin bir kombinasyonun uygun bir biçimde kullanılabilirliğini göstermektir. Bilgisayara dayalı hesaplanan teorik sonuçların doğruluğunu gösterebilmek için deneysel verileri olan sistemler seçilmiştir. Bu sistemler aşağıdaki şekilde sırasıyla verilmektedir.

4.1. Etkin Çiftler Potansiyelleri

Ergime noktaları civarında Li, Na, K, Rb ve Cs gibi alkali sıvı metalleri ile Mg, Ca, Sr ve Ba gibi toprak alkali sıvı metallerinin etkin çiftler potansiyelleri hesaplanmıştır. Elektron-iyon potansiyelinin hesaplanması sırasında R ve α olmak üzere iki ayarlanabilir parametreye sahip Fiolhais elektron-iyon model potansiyeli kullanılmıştır. Literatürde bu model potansiyelin 'individual' ve 'universal' olarak adlandırılan iki farklı parametre grubu bulunmaktadır. Bu tezde 'individual' parametre grubu ele alınarak hesaplar yapılmıştır. Ayrıca, elektron-iyon etkileşim potansiyelinde yer alan dielektrik perdeleme fonksiyonu Ichimaru ve Utsumi'nin önerdiği dielektrik fonksiyonudur. İyonlar arası etkin çiftler potansiyelleri her iki sistem grubu için elde edilmiştir. Bahsi geçen metallerin termodinamik durumlarındaki sıcaklıkları, atomik sayı yoğunlukları ve Fiolhais model potansiyel parametreleri (Fiolhais vd., 1995) Tablo

4.1'de verilmektedir. Tabloda yer alan bu büyüklükler model potansiyelin hesaplanması sırasında potansiyel giriş parametreleri olarak kullanılmıştır.

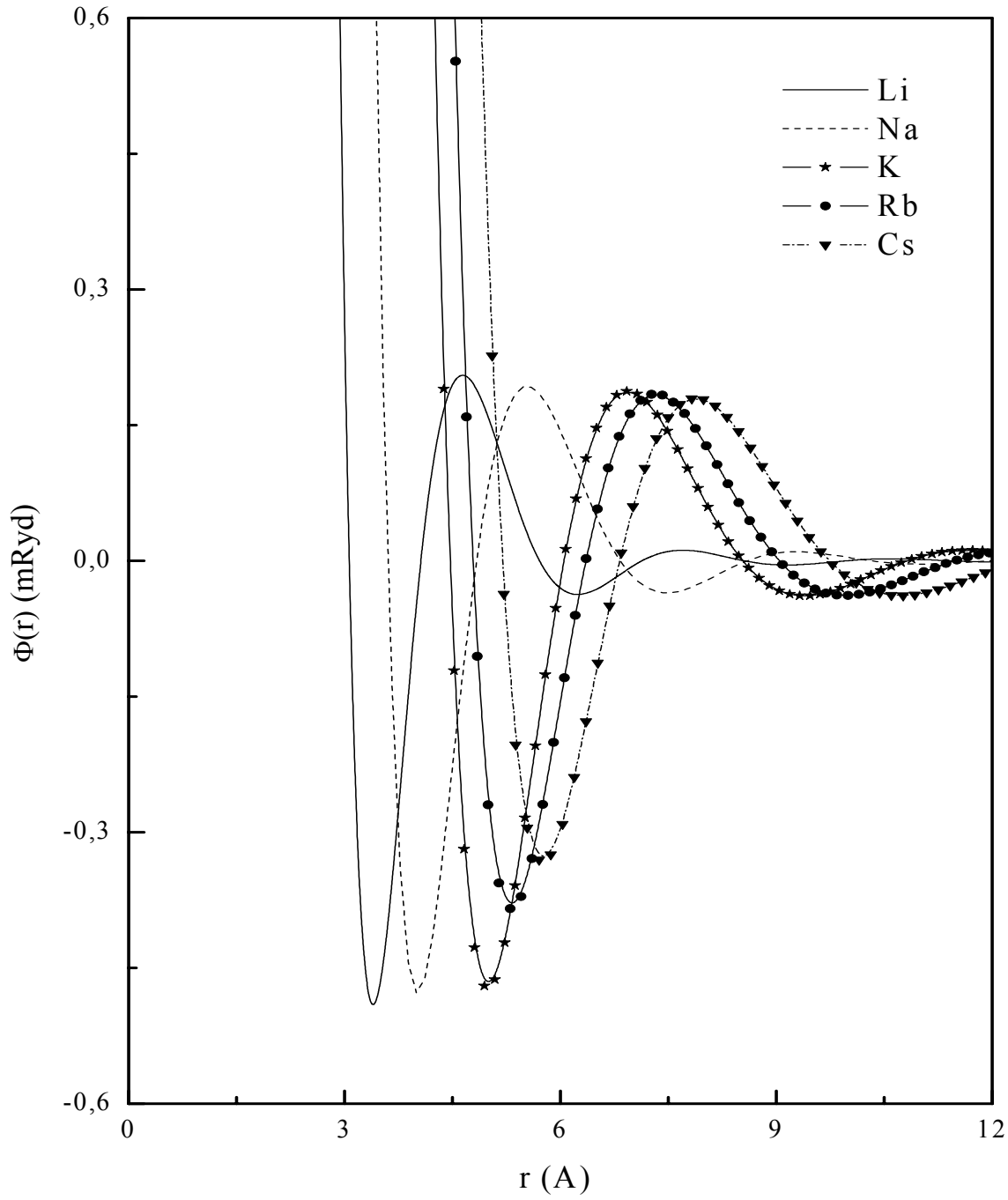
Tablo 4.1. Potansiyel giriş parametreleri

Metaller	T(^{o}K)	ρ(At./A^3)	α	R
Li	463	0,0444	4,113	0,342
Na	378	0,0242	3,499	0,494
K	343	0,0128	3,321	0,683
Rb	313	0,0104	3,197	0,760
Cs	303	0,0833	3,138	0,848
Mg	953	0,0383	3,505	0,383
Ca	1123	0,0206	3,264	0,540
Sr	1053	0,0164	3,176	0,614
Ba	1003	0,0146	3,113	0,651

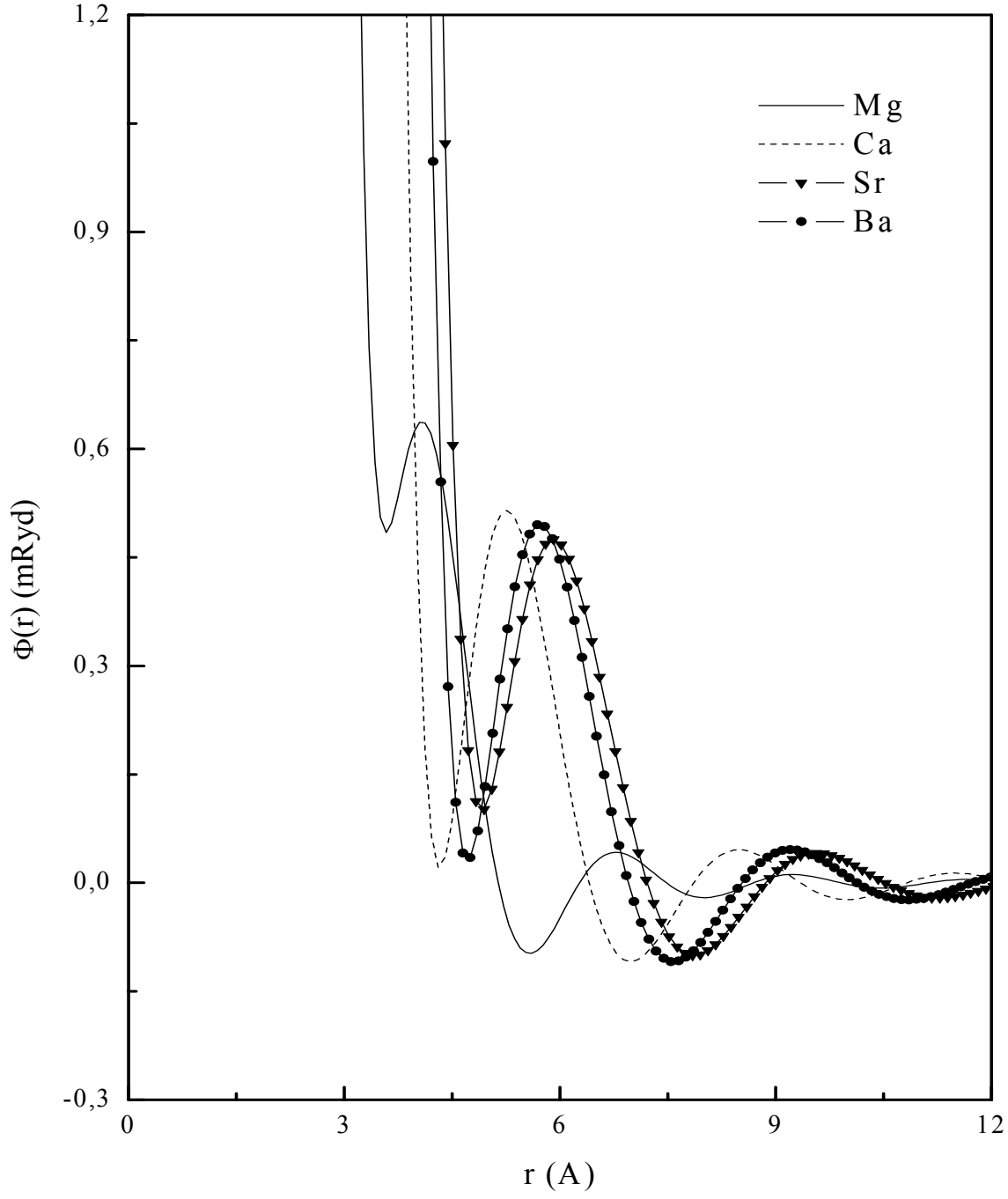
Periyodik tablonun sırasıyla IA ve IIA gurubunda yer alan alkali ve toprak alkali sıvı metallerin ergime noktaları civarında hesaplanan etkin çiftler potansiyelleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de verilmektedir. Tablodan da görüleceği üzere model potansiyel parametreleri -periyodik tabloda sütun boyunca aşağıya doğru inildikçe- α parametresi azalmakta ve R parametresi ise artmaktadır. Bu özellik, IA grubu metallerin çekici özelliklerinin azalmasına ve çekici özelliğin en yüksek düzeyde olduğu etkin çiftler potansiyelinin minimum değerini aldığı r_{min} mesafesinin ise artmasına neden olmaktadır. Etkin çiftler potansiyelinin çekici etkisinin en yüksek düzeyde olduğu r_{min} konumu, statik yapısal özelliklerden radyal dağılım fonksiyonun sıvı metaldeki birinci en yakın komşu uzaklığını veren ilk maksimumuna ait konuma karşılık gelmektedir.

IIA grubu metallerin yani toprak alkali metallerin etkin çiftler potansiyelleri itici etkilerin hakim olduğu potansiyel ekseninin pozitif kısmında bir öncü minimum yapmaktadırlar. Yoğunluk artışıyla birlikte öncü minimumun konumunun orjine doğru kaydığı gözlenmektedir. Bu durum, yüksek ergime sıcaklıklarında yoğunluğa bağlı olarak dielektriksel perdelemenin IIA metalleri üzerine yapmış olduğu etki şeklinde

yorumlanabilir. M. Boulahbak ve arkadaşları (Boulahbak vd 1997) sıvı galyum üzerine yapmış oldukları çalışmada farklı dielektrik fonksiyonları kullanarak bu öncü minimumları incelemişlerdir ve farklı dielektrik fonksiyonlarının statik yapısal fonksiyonlar üzerine etkilerini araştırmışlardır. Araştırma sonucunda zayıf iyonik kinetik enerjinin her zaman böyle potansiyel duvarlarının üstesinden gelmekte yeterli olamadığı ve sıvı yapısının bu bölgede iyon-iyon davranışına çok yakın olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca farklı dielektrik fonksiyon kullanarak bu öncü minimumun ortadan kaldırılabileceğini göstermişlerdir. Bununla birlikte, toprak alkali sıvı metallerde görülen bu öncü minimumların alkali sıvı metallerde görülmemesinin sebebi olarak şu söylenebilir. 300 ^{o}K'lik ergime sıcaklığına sahip sıvı galyum, sıvı alkali metallere göre neredeyse üç kat daha fazla yük taşır. Bu özelliği galyumun çok daha çekici olmasını sağlar ve valans elektronları kora daha yakındır. Sıvı toprak alkali sıvı metallerde ise ergime sıcaklığı 953 ^{o}K ile 1123 ^{o}K arasında değişmektedir. Galyuma göre neredeyse 3 katlık bu yüksek sıcaklık valans elektronlarını kordan uzaklaştırmış ve galyumdaki gibi çekiciliği arttırmıştır. Alkali sıvı metallerde ise ergime sıcaklığının 303 ^{o}K ile 463 ^{o}K arasında değişiyor olması, (Galyumun ergime sıcaklığına çok yakın) sıcaklığın kor elektronlarının valans elektronları üzerindeki etkisini azaltmaktadır. Bu durum da, hem sıcaklık etkisi olmayan hem de yük miktarı az olan alkali sıvı metallerde öncü piklerin ortaya çıkmasını önlemektedir.



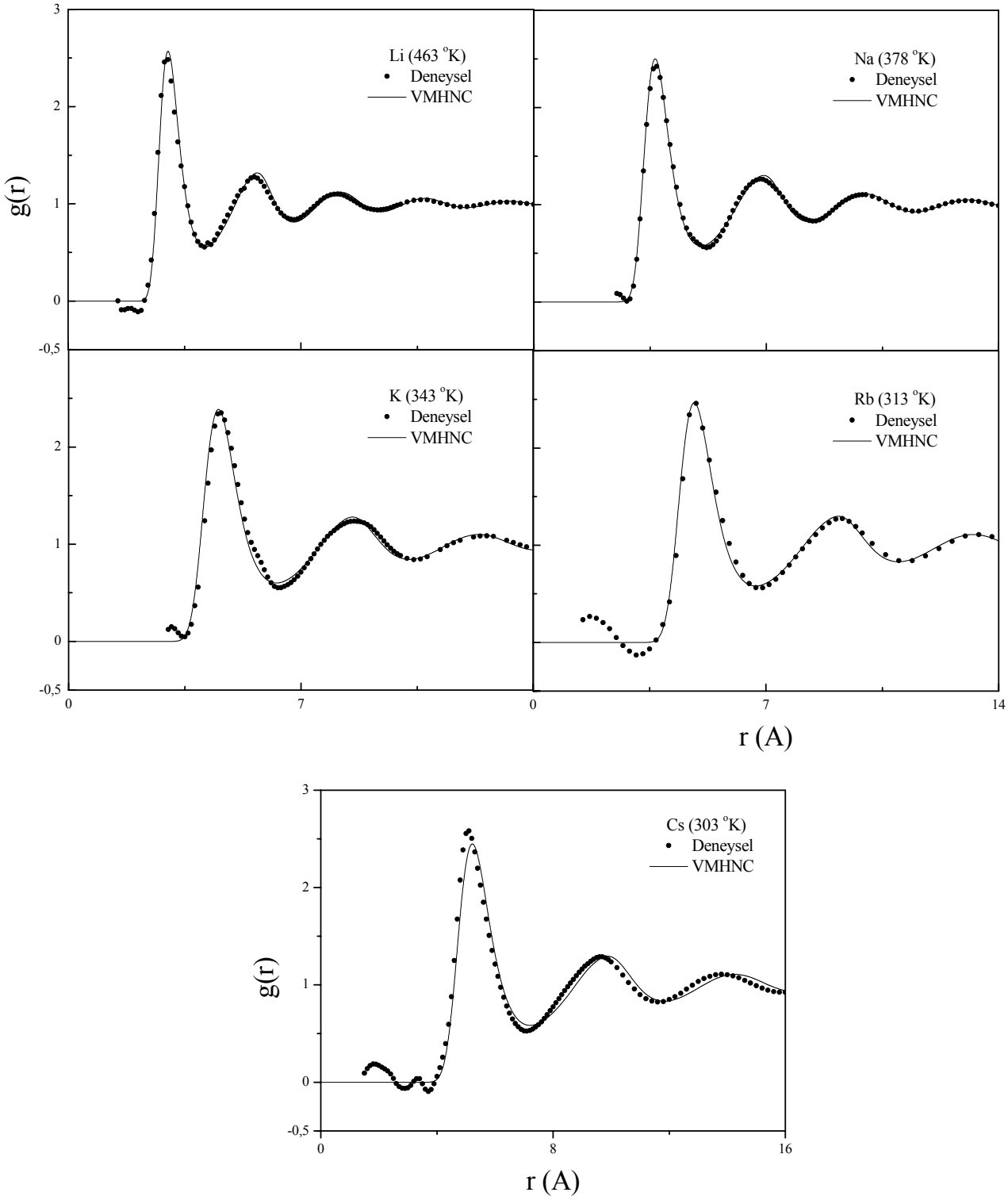
Şekil 4.1. Sıvı Li, Na, K, Rb ve Cs için etkin çiftler potansiyelleri



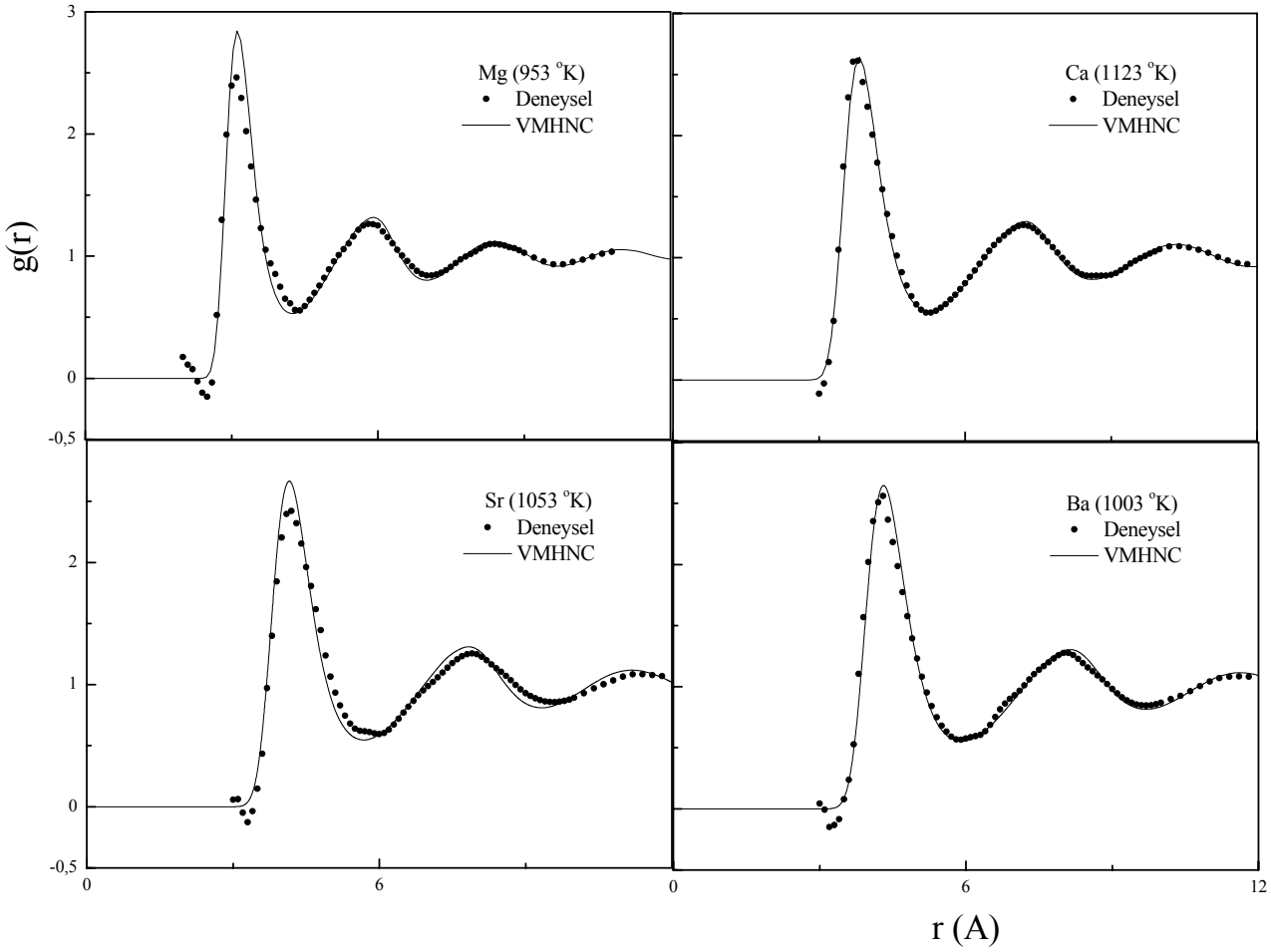
Şekil 4.2. Sıvı Mg, Ca, Sr ve Ba için etkin çiftler potansiyelleri

4.2. Radyal Dağılım Fonksiyonları ve Statik Yapı Faktörleri

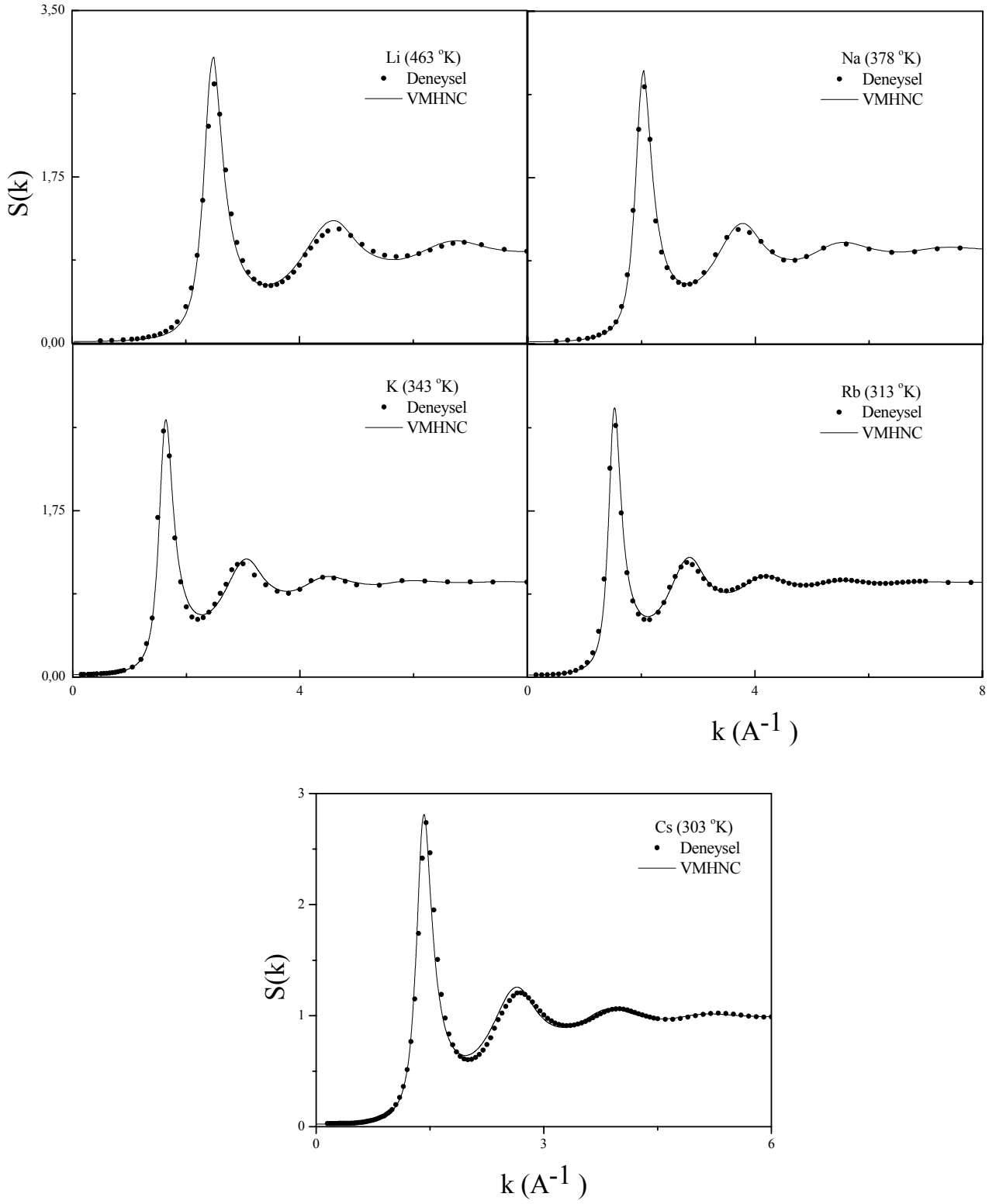
Daha önce elde edilen çiftler potansiyelleri ve ergime noktası civarında kullanılan sıvı metallerin termodinamik özellikleri kullanılarak statik yapısal fonksiyonlar VMHNC integral metodu ve Ornstein-Zernike denklemi yardımı ile hesaplanmıştır. Her iki sıvı sistemleri için radyal dağılım fonksiyonları deneysel veriler (Waseda 1980) ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Ayrıca, radyal dağılım fonksiyonunun Fourier dönüşümü ile elde edilen statik yapı faktörleri de deneysel veriler ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Sıvı alkali metallerin VMHNC metodu ile elde edilen radyal dağılım fonksiyonları deneysel veriler ile sıvı Cs hariç mükemmel bir uyum içindedir. Özellikle sıvı Rb deneysel değerler ile neredeyse kusursuz derecede örtüşmektedir. Sıvı Cs ise küçük bir miktarlık faz kayması göstermektedir. Sıvı alkali metallerin statik yapı faktörleri ise birinci maksimumların deneysel verilerden bir miktar aşağıda olmasına rağmen iyi uyum içinde olduğu görülmektedir. Sıvı toprak alkali metallerde ise hesaplanan radyal dağılım fonksiyonları deneysel değerlerden sıvı alkali metallere göre daha fazla sapma göstermektedir. Bu sapma, kimi zaman birinci maksimumun konumunda kimi zaman ise birinci maksimumun yüksekliğinde meydana gelmektedir. Bu grup sıvı metallerde statik yapı faktörlerinde de aynı bozukluklar göze çarpmaktadır. Sıvı alkali metallerdeki deneysel veri ile elde edilen uyumun sıvı toprak alkali metallerde elde edilememesinin sebebi olarak, sıvı toprak alkali metallerin etkin çiftler potansiyellerindeki ön minimumlardan kaynaklandığını düşünülmektedir. Sıvı toprak alkali metallerin yüksek ergime sıcaklıkları, atomlar arası etkileşimlerde bir miktar düzensizliklere yol açtığı görülmektedir. Diğer taraftan, her iki sıvı metal grubu içinde, periyodik tabloda yüksek yoğunluklara doğru inildikçe gözlemlenen küçük kaymalar ortadan kalkmaktadır. Bu kaymalar, potansiyelin minimumumun derinliği, konumu ve genişliği gibi özelliklerinden kaynaklanabilmektedir. Bahsedilen ufak düzensizlikler yanında Fiolhais model potansiyelinin Ichimaru-Utsumi dielektrik fonksiyonu ile birlikte sıvı alkali ve toprak alkali metallerin statik özelliklerinin açıklanmasında kullanılacak uygun bir potansiyel olduğunu söylenebilir.



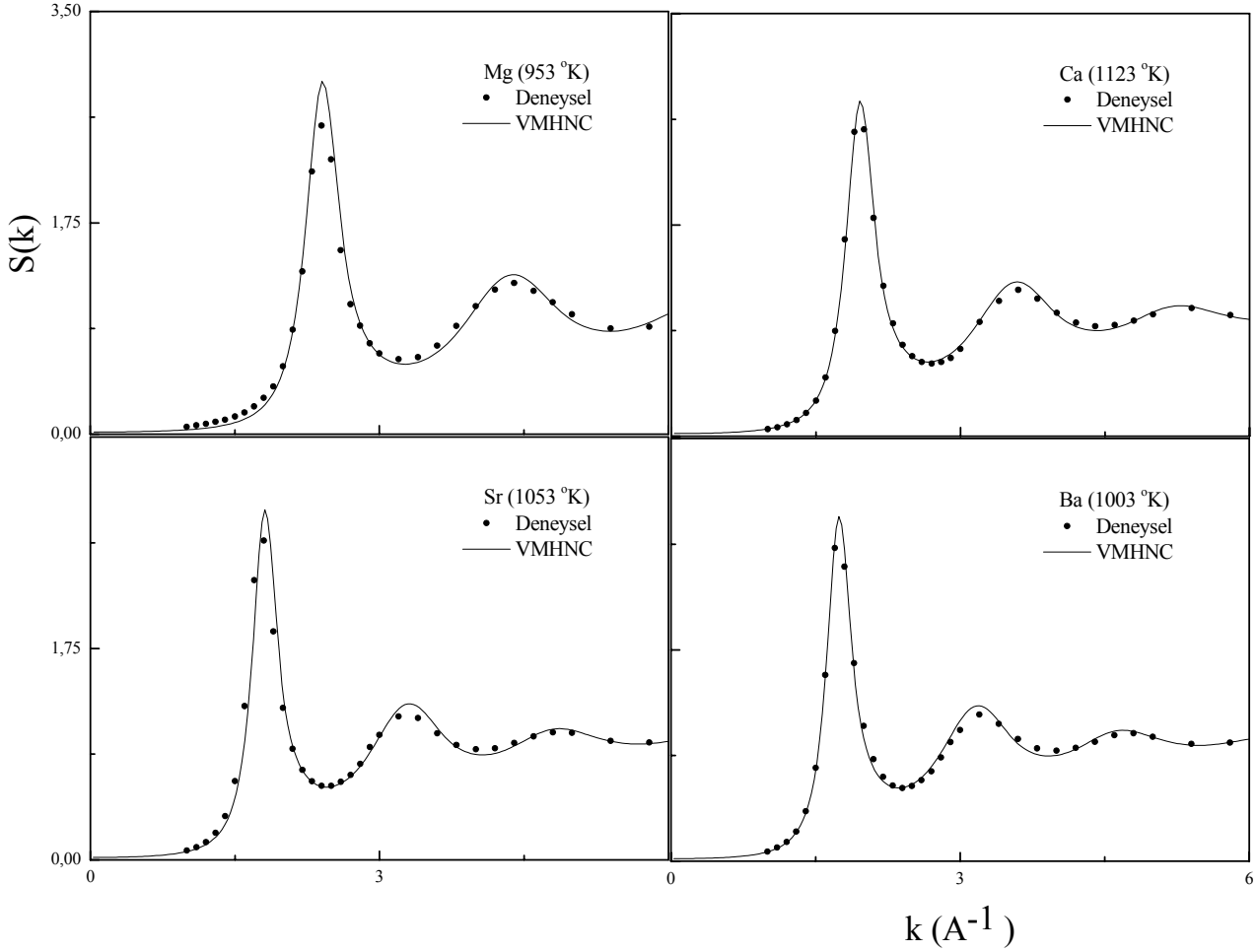
Şekil 4.3. Sıvı Li, Na, K, Rb ve Cs için radyal dağılım fonksiyonları



Şekil 4.4. Mg, Ca, Sr ve Ba için radyal dağılım fonksiyonları



Şekil 4.5. Li, Na, K, Rb ve Cs için statik yapı faktörleri



Şekil 4.6. Mg, Ca, Sr ve Ba için statik yapı faktörleri

4.3. Dinamik Özellikler

Dinamik özelliklerin hesaplanması sırasında çiftler potansiyeli ve statik yapısal fonksiyonlar gibi konuma bağlı korelasyon fonksiyonları giriş verisi olarak kullanılmıştır. L.E. Gonzalez ve arkadaşlarının kendisiyle-kararlı metodu kullanılarak alkali ve toprak alkali sıvı metallerin zaman bağlı korelasyon fonksiyonları hesaplanmıştır. İlk ve son toplam hafıza fonksiyonları arasındaki kararlılığın sağlanması için 5-8 iterasyon yapılmıştır. Bu iterasyon metodu yardımıyla elde edilen normalize hız otokorelasyon fonksiyonu aracılığıyla özdifüzyon katsayısı elde edilmiştir. Viskoelastik model kullanılarak orta-menzil saçılma fonksiyonu ve bu fonksiyonun Fourier dönüşümü yapılarak elde edilen dinamik yapı faktörleri hesaplanmıştır.

4.3.1. Hafıza Fonksiyonu

Hız otokorelasyon fonksiyonunun hafıza fonksiyonunda kullanılan başlangıç sönüm zamanları ve Einstein frekansları Tablo 4.2'de literatürden elde edilen değerler ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.2. Sıvı alkali ve toprak alkali metallerin başlangıç sönüm zamanları ve Einstein frekansları

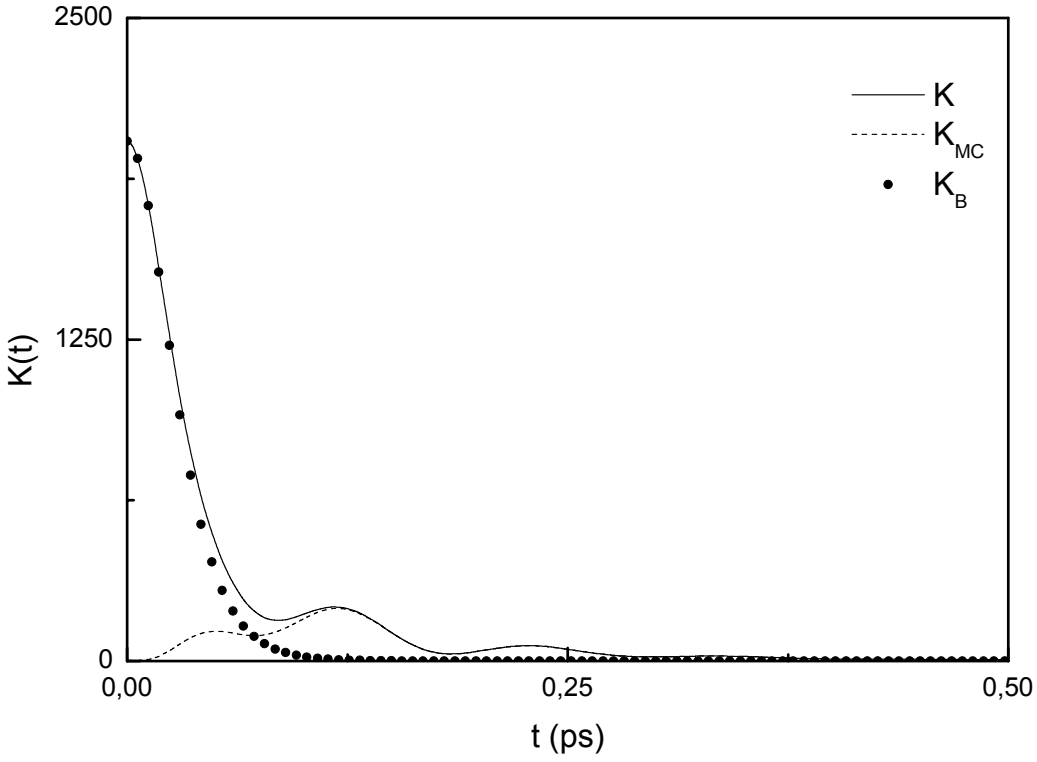
Metaller	τ_D (ps)		Ω_o^2 (ps^{-2})	
	Hesaplanan	**Literatür**	**Hesaplanan**	**Literatür**
Li	0.0326	0.0339[a]	2020.98	1677.90[a]
Na	0.0811	-	308.33	-
K	0.1412	-	105.20	-
Rb	0.2338	-	37.59	-
Cs	0.3239	-	19.80	-
Mg	0.0379	0.0386[b]	1303.21	1006.17[b]
Ca	0.0611	0.0632[b]	503.01	411.93[b]
Sr	0.0999	0.1037[b]	192.58	165.09[b]
Ba	0.1338	0.1380[b]	106.95	97.47[b]

[a](Gonzalez vd. 1996)

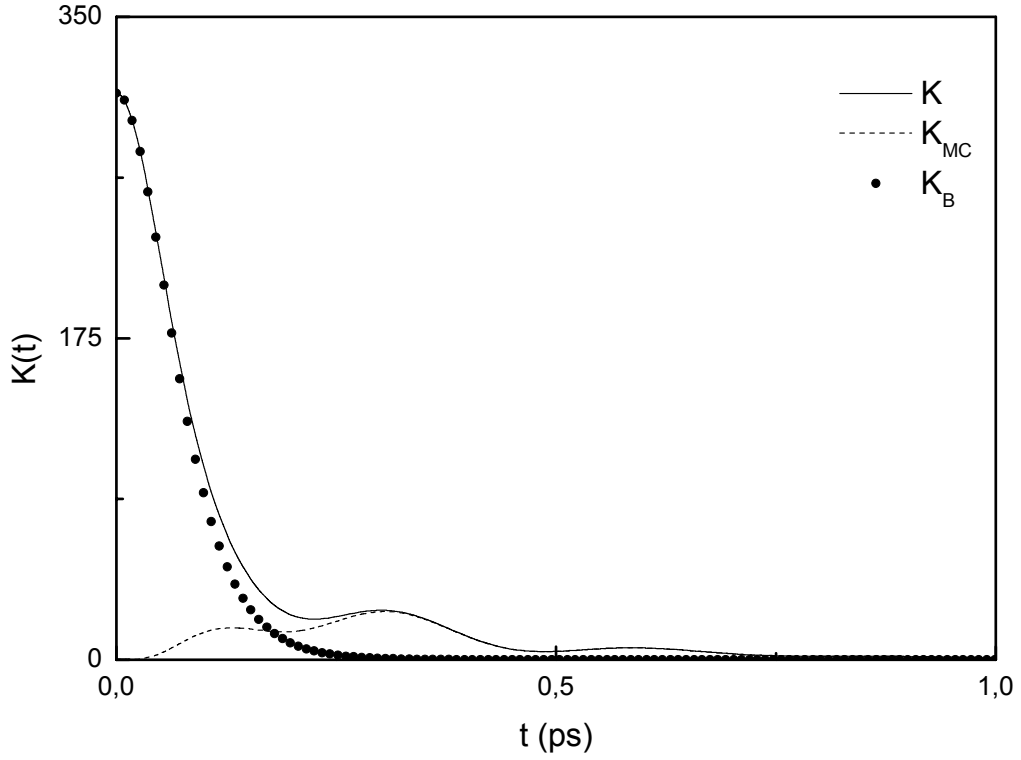
[b](Alemany vd. 1997)

Literatürden elde edilen değerler ile hesapladığımız sonuçlar arasında bir miktar fark olduğu gözükmektedir. Bu tablodan basit bir şekilde görüleceği üzere sayı yoğunluğunun artışına bağlı olarak başlangıç sönüm zamanları azalmaktadır. Buna karşın, sadece statik özellikler kullanılarak elde edilen ve hafıza fonksiyonuna ilk değerini veren Einstein frekansları ise azalmaktadır.

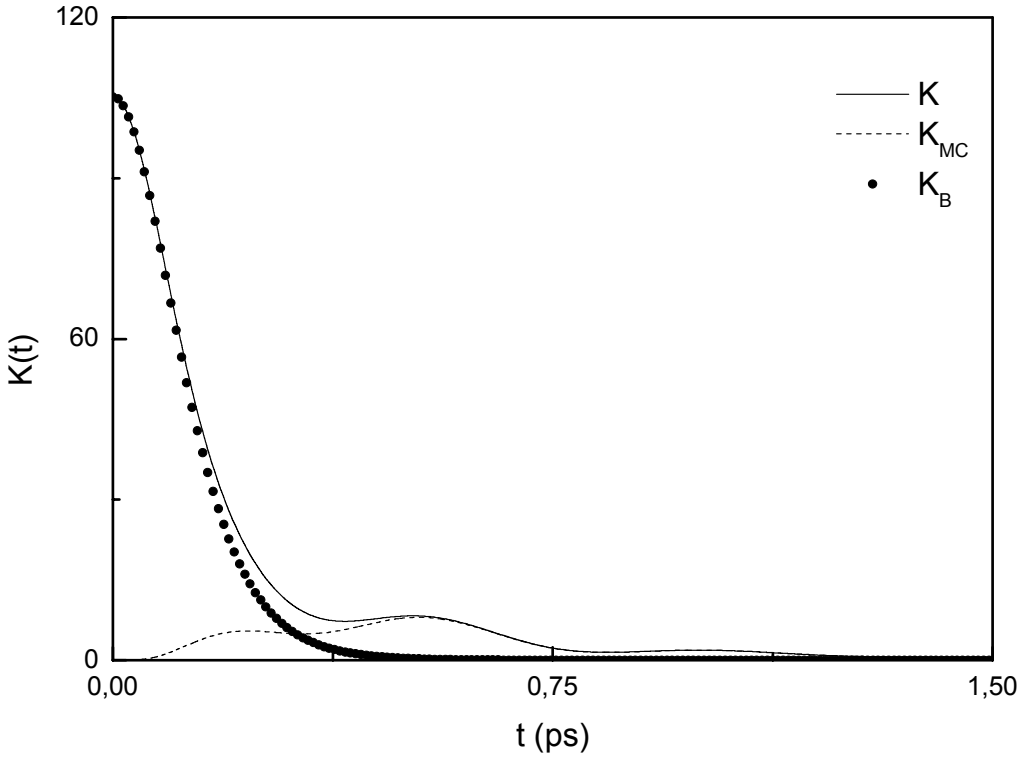
Sıvı alkali ve toprak alkali metallerin kendisiyle-kararlı metot içinde elde edilen hafıza fonksiyonları ikili ve mod-bağlaşımı katkıları ile birlikte sırasıyla Şekil 4.7-4.15'te gösterilmişlerdir. Teoride de bahsedildiği üzere $t<3\tau_D$ kısa zaman aralığında ikili kısım katkısının kesin olarak baskın terim olmasına karşın uzun zaman bölgesinde ikili katkının ortadan kaybolduğu ve mod-bağlaşımı katkısının toplam hafıza fonksiyonundaki baskın terim olduğu tüm şekillerde açıkça görülmüştür. Ayrıca bu şekillerde ortak olarak, $K_{MC}(t)$'nin ilk piki, ikili kısmın hala büyük ve baskın olduğu $t\cong 1.5\tau_D$-$2\tau_D$ bölgesinde oluşmaktadır. Bu piki bir minimum ve $t \cong 4\tau_D$ civarındaki ikinci pik takip etmektedir. t'nin bu değerlerinde $K_B(t)$ katkısı sıfıra yaklaşmakta ve $K_{MC}(t)=K(t)$ olduğu görülmektedir. Daha uzun sürelerdeki davranış ise sönümlü salınım hareketi şeklinde devam ederek sıfırda son bulmaktadır.



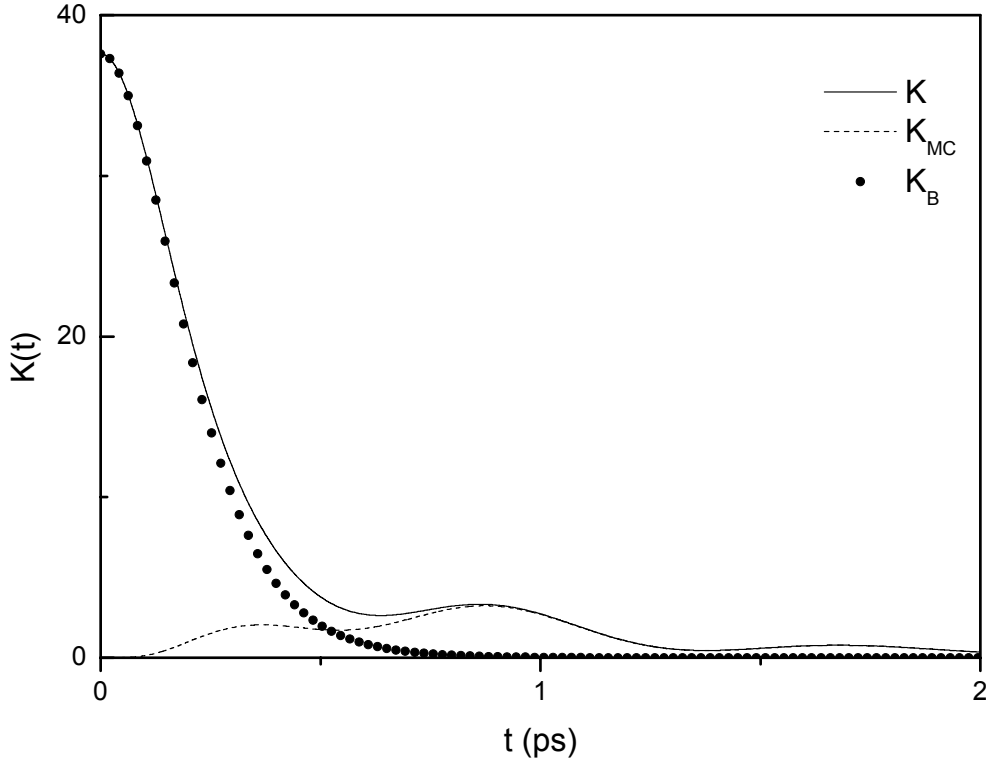
Şekil 4.7. Sıvı Li için ikili, mod-bağlaşımı ve toplam hafıza fonksiyonları



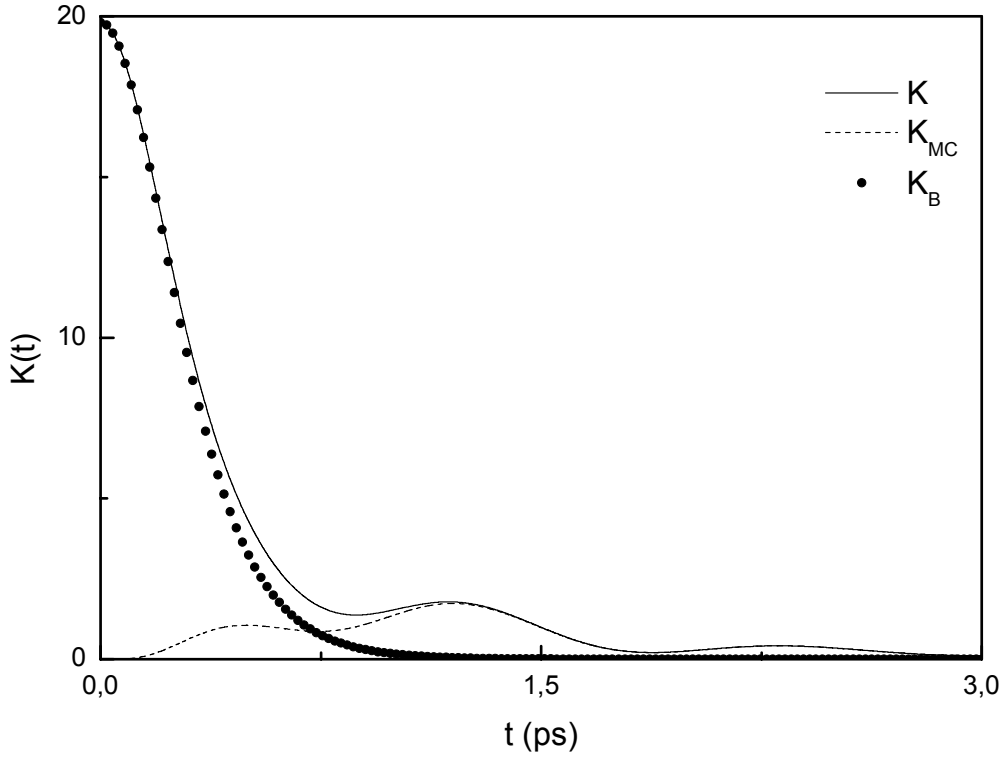
Şekil 4.8. Sıvı Na için ikili, mod-bağlaşımı ve toplam hafıza fonksiyonları



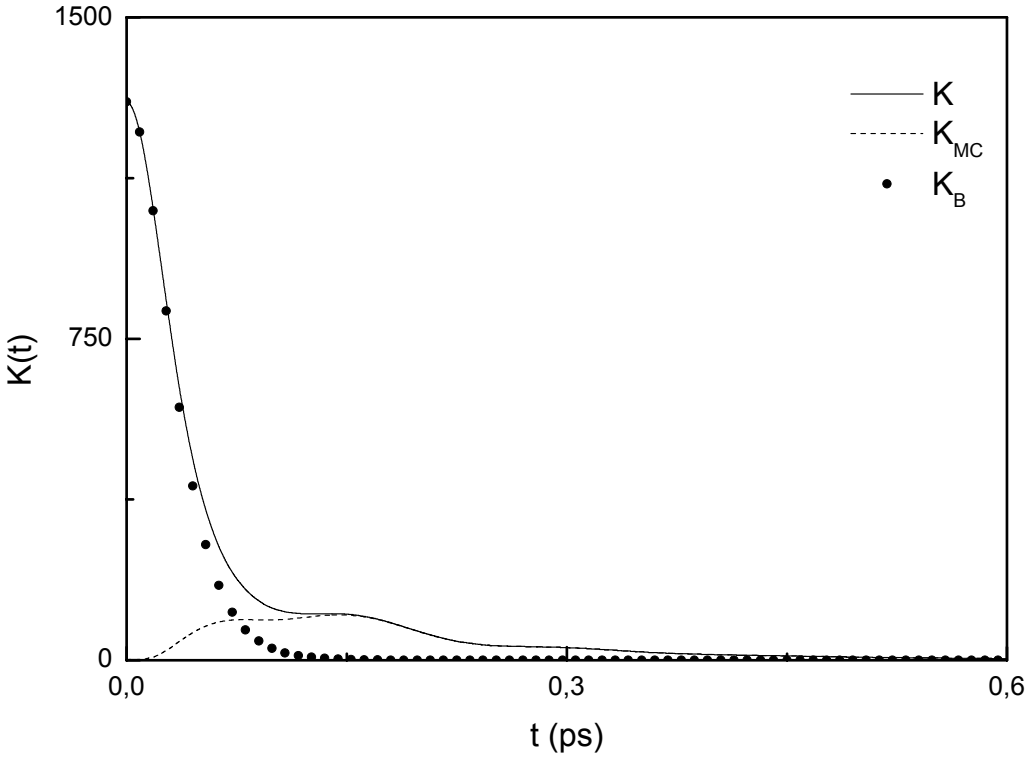
Şekil 4.9. Sıvı K için ikili, mod-bağlaşımı ve toplam hafıza fonksiyonları



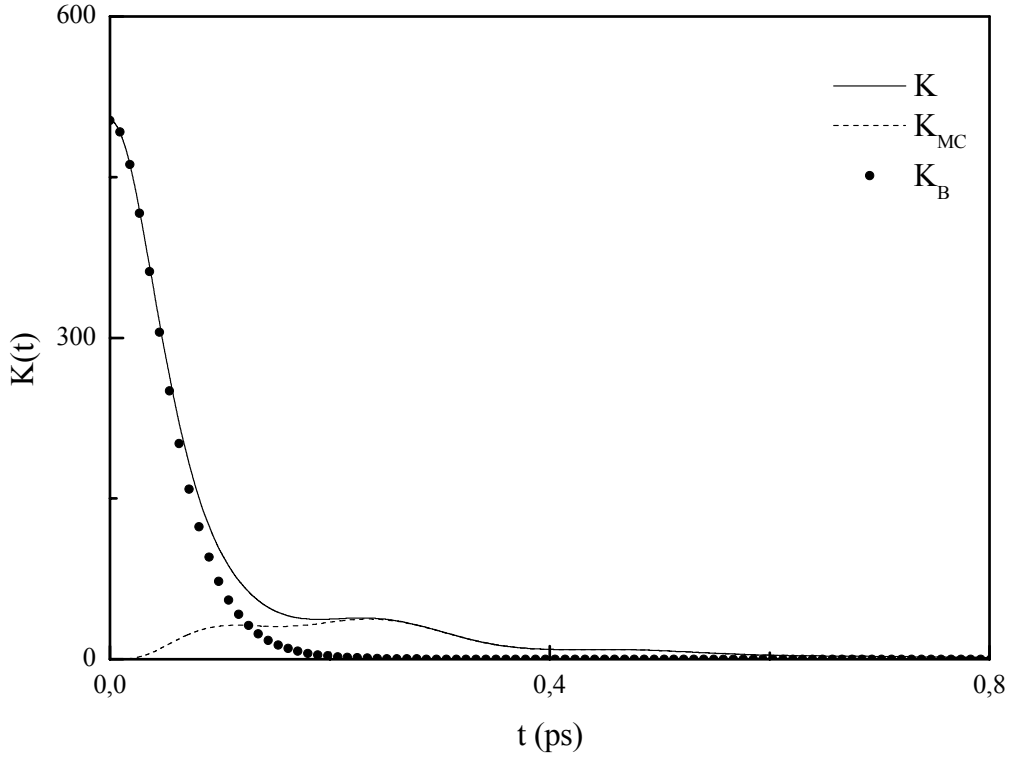
Şekil 4.10. Sıvı K için ikili, mod-bağlaşımı ve toplam hafıza fonksiyonları



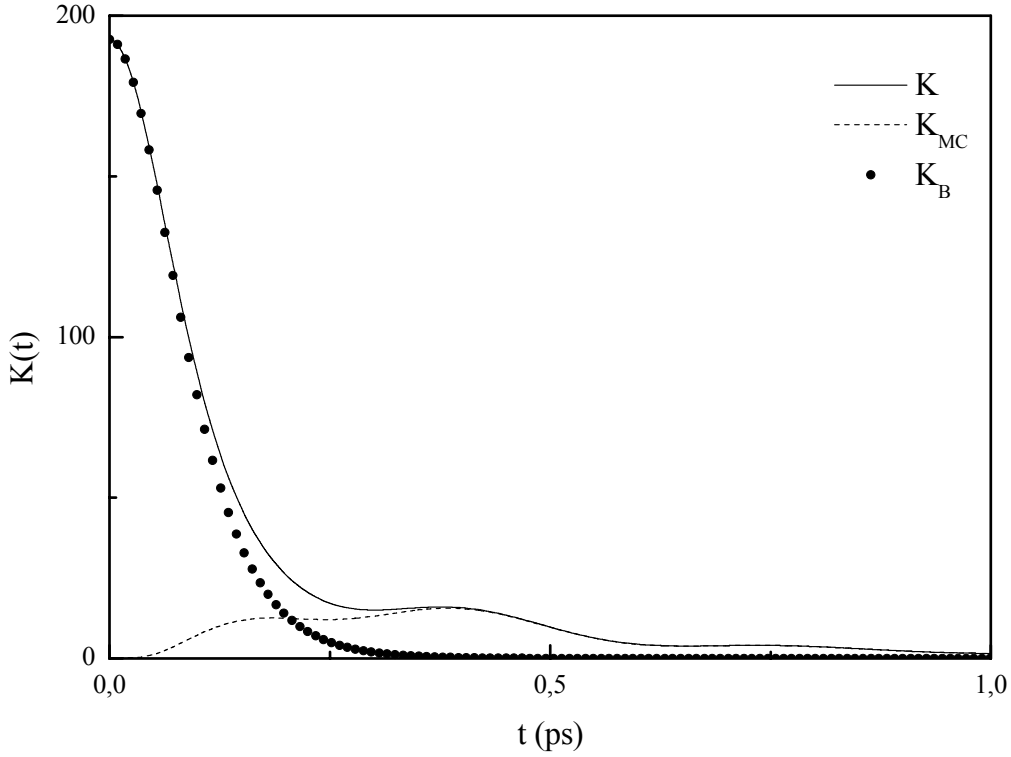
Şekil 4.11. Sıvı Cs için ikili, mod-bağlaşımı ve toplam hafıza fonksiyonları



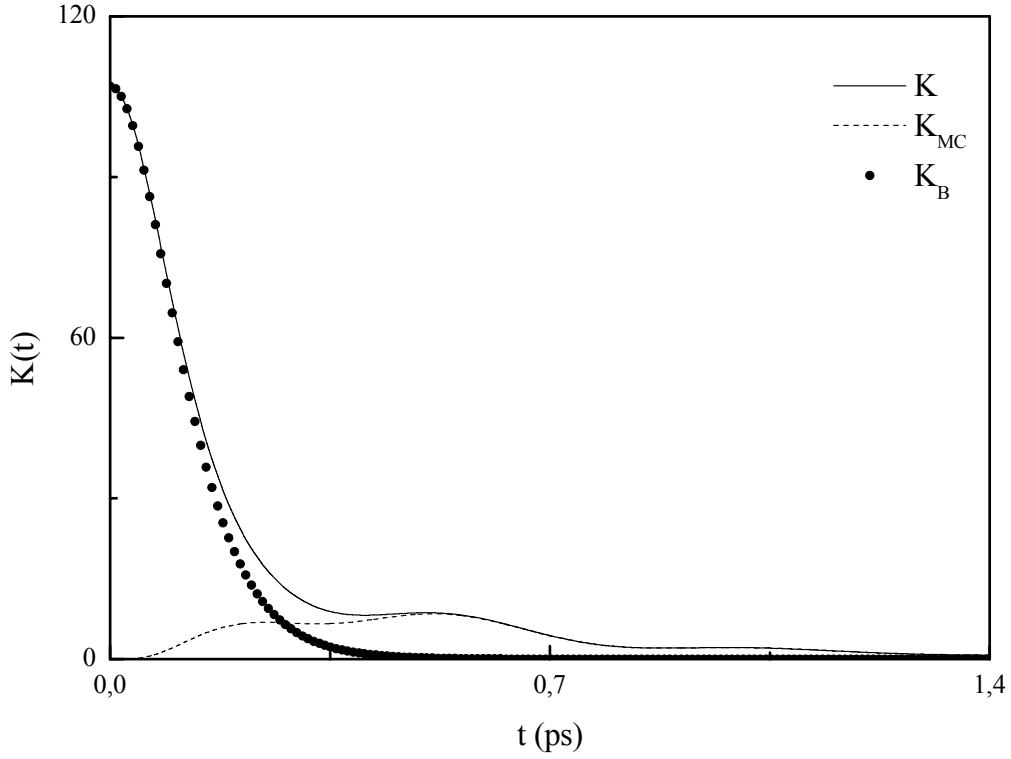
Şekil 4.12. Sıvı Mg için ikili, mod-bağlaşımı ve toplam hafıza fonksiyonları



Şekil 4.13. Sıvı Ca için ikili, mod-bağlaşımı ve toplam hafıza fonksiyonları



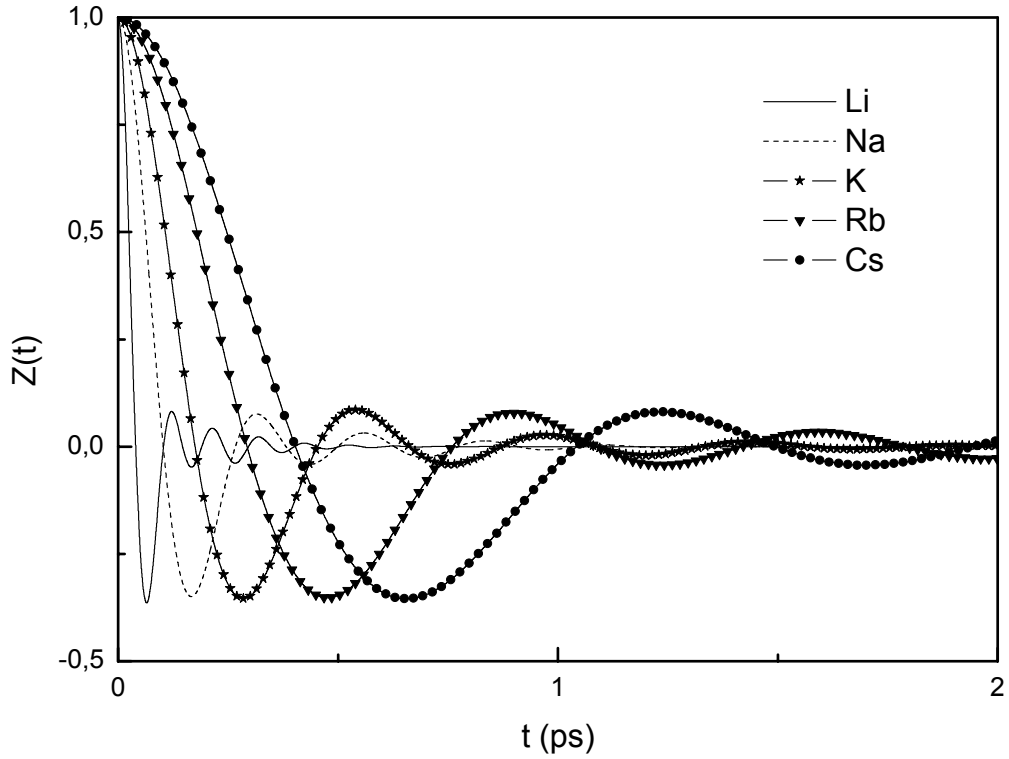
Şekil 4.14. Sıvı Sr için ikili, mod-bağlaşımı ve toplam hafıza fonksiyonları



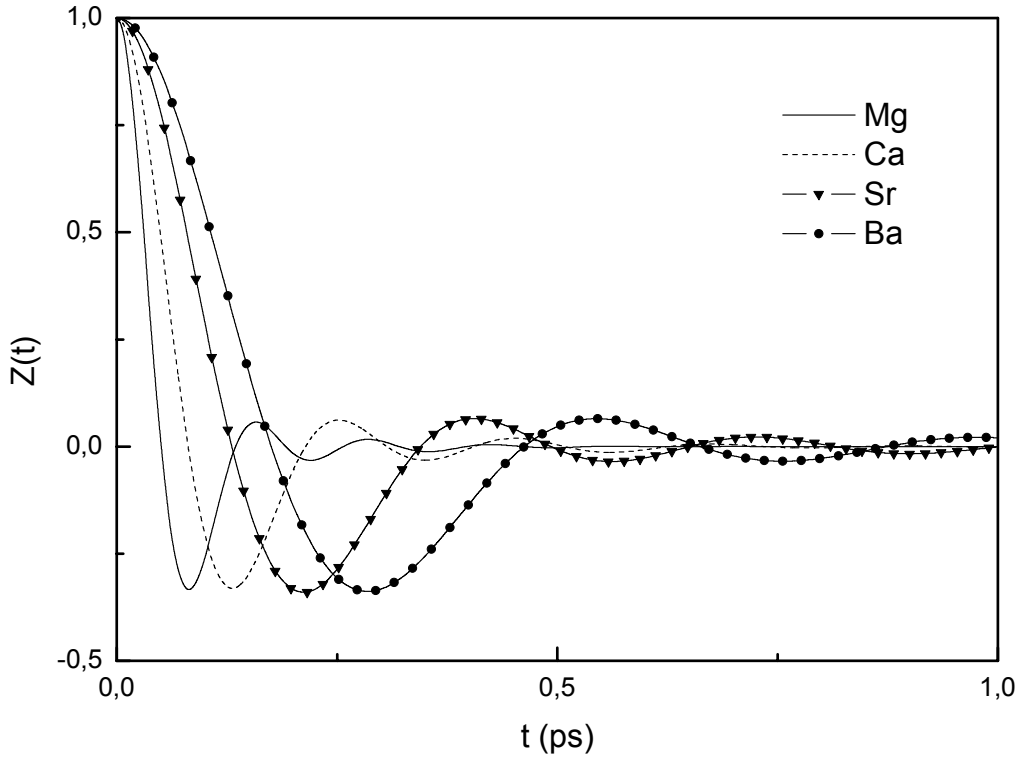
Şekil 4.15. Sıvı Ba için ikili, mod-bağlaşımı ve toplam hafıza fonksiyonları

4.3.2. Hız Otokorelasyon Fonksiyonları

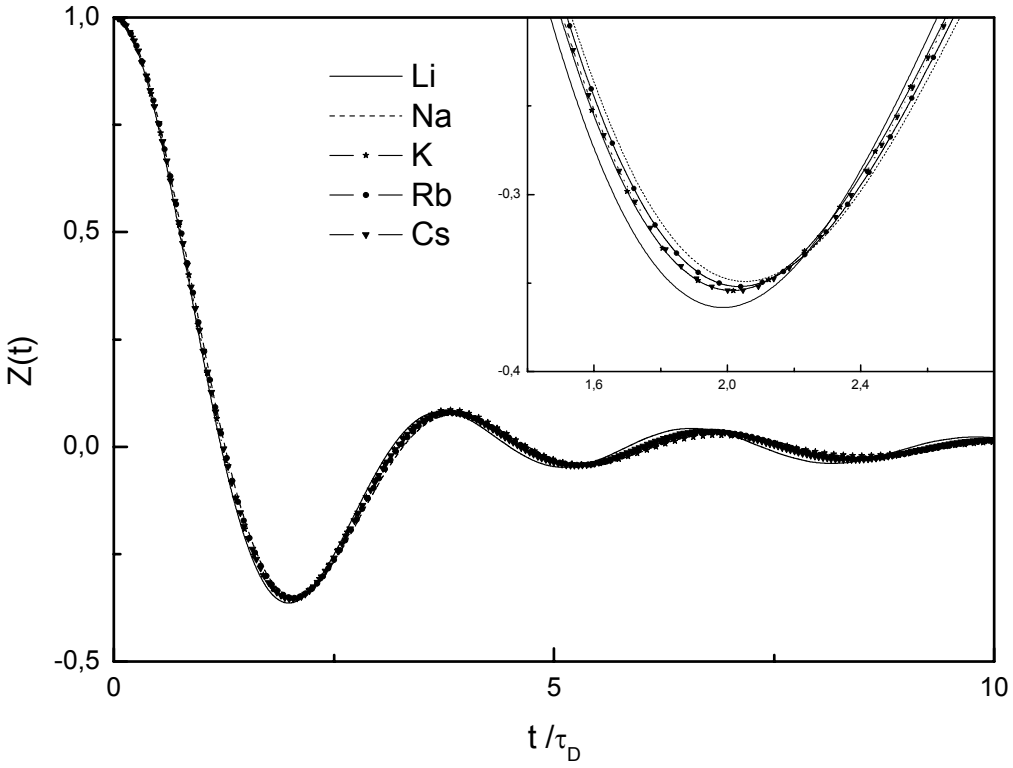
Sıvı alkali ve toprak alkali metallerin hafıza fonksiyonu yardımı ile elde edilen normalize hız otokorelasyon fonksiyonları Şekil 4.16-4.17 gösterilmişlerdir. Ayrıca, Şekil 4.18-4.19'da indirgenmiş zaman ölçeği kullanılarak hız otokorelasyon fonksiyonları gösterilmişlerdir. Bu iki şekil içinde yer alan küçük şekiller, hız otokorelasyon fonksiyonlarının ana minimumlarını göstermektedir. Hız otokorelasyon fonksiyonları, işaretli bir parçacığın t anındaki hızının başlangıç hızı üzerine yaptığı izdüşümünün tüm başlangıç koşulları üzerinden ortalamasının ölçüsüdür. Tipik olarak basit sıvı metallerde hız otokorelasyon fonksiyonları negatif bölgede bir ana minimum yaptıktan sonra zaman ekseni boyunca sönümlü salınım hareketi yaparlar. Herhangi bir mikroskobik sönüm zamanına göre uzun sayılabilecek zamanlarda, işaretli parçacığın başlangıç ve sönüm zamanlarının tamamıyla ilişkisiz olması beklenmektedir. Bu durum uzun zaman limitinde hız otokorelasyon fonksiyonunun sıfır olması anlamına gelmektedir. Basit sıvı sistemlerinde uzun zaman bölgesine doğru gidildikçe Z(t) eğrilerinin hızlı bir şekilde sönüme gittikleri vurgulanmalıdır. Negatif bölgedeki minimum, yoğun akışkandaki parçacıkların t=0 anında hareket ettikleri hızlara ters hızda hareket ettiklerini ifade etmektedir. İşaretli parçacığın hızının tersliği Z(t)'nin negatif bölgesindeki artışı vermektedir. Ayrıca minimumun derinliğinden ve yaptığı salınımın genişliğinden sıvı sisteminin difüzyon sürecinin durumu anlaşılabilmektedir. Daha küçük bir minimum difüzyon işleminin daha hızlı olacağının ve daha geniş salınım hareketi ise daha yoğun bir sistemin ve oluşan difüzyon sürecinin daha geniş zamana yayılacağının göstergesidir. Sıvı alkali metallerde hız otokorelasyon fonksiyonun minimum değeri -0,35 civarında iken toprak alkali sıvı metallerde -0,33 değerine çıkmaktadır. Bu durum, 2A grubu metallerin 1A grubu metallere göre daha düşük yoğunluk değerlerine sahip olmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.



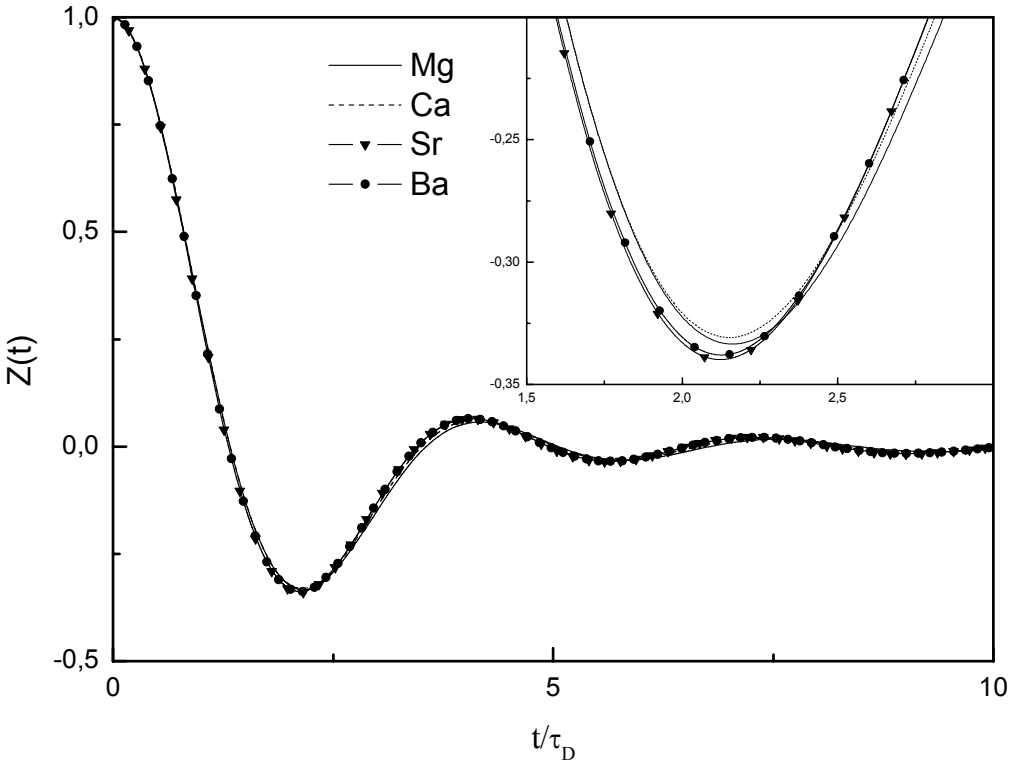
Şekil 4.16. Sıvı Li, Na, K, Rb ve Cs için hız otokorelasyon fonksiyonları



Şekil 4.17. Mg, Ca, Sr ve Ba için hız otokorelasyon fonksiyonları



Şekil 4.18. Sıvı Li, Na, K, Rb ve Cs için hız otokorelasyon fonksiyonları



Şekil 4.19. Mg, Ca, Sr ve Ba için hız otokorelasyon fonksiyonları

4.3.3. Özdifüzyon Katsayısı

Ergime noktaları civarındaki sıvı alkali ve toprak alkali metallerin kendisiyle kararlı metot içinde elde edilen hız otokorelasyon eğrilerinin altında kalan alandan faydalanarak elde edilen özdifüzyon katsayıları Tablo 4.3'te listelenmiştir. Hesaplanan teori sonuçlar, literatürdeki diğer teorik sonuçlar, MD ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.3. Özdifüzyon katsayıları

Metaller	D (A^2/ps)				
	Hesaplanan	NPA	MD+NPA	MD+Fiolhais	Deneysel
Li	0.59	0.726[a]	0.69±0.02[a]	0.72[c]	0.62[d]
Na	0.40	-	-	0.51[c]	0.38[d]
K	0.37	-	-	0.45[c]	0.36[d]
Rb	0.26	0.30[e]	0.36±0.02[e]	0.30[c]	0.26[d]
Cs	0.22	0.21[e]	0.24±0.01[e]	-	0,22[e]
Mg	0.45	0.58[b]	0.66±0.05[b]	0.54[c]	-
Ca	0.55	0.63[b]	0.61±0.06[b]	0.62[c]	-
Sr	0.37	0.39[b]	0.32±0.04[b]	0.39[c]	-
Ba	0.30	0.30[b]	0.23±0.04[b]	0.33[c]	-

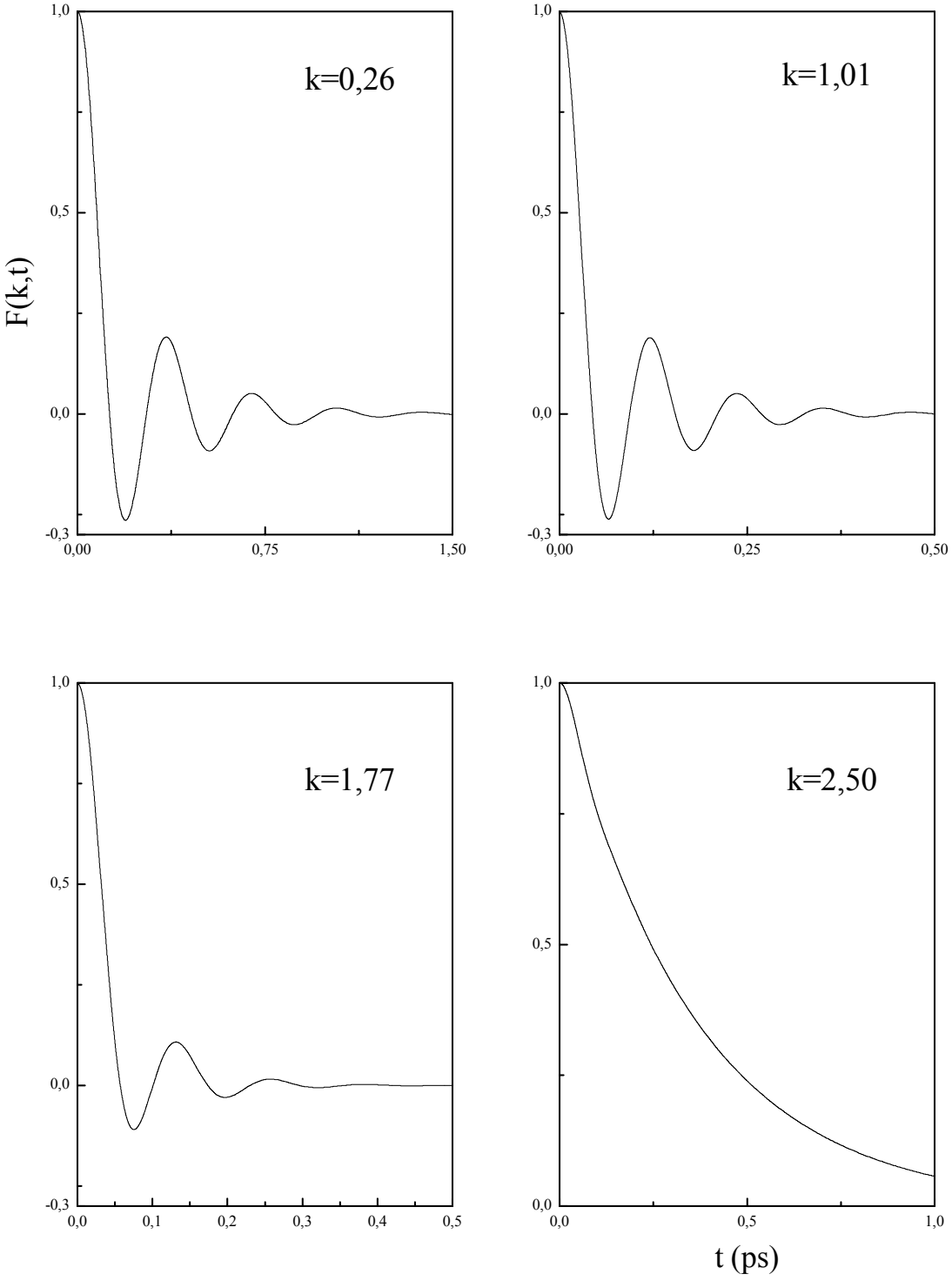
[a](Gonzalez vd.,1996) [c](Wax vd., 2000, 2002) [e](Gonzalez vd. 2002)
[b](Alemany vd.,1997) [d](Iida ve Guthrie 1993)

Tablodan görüleceği üzere IA grubu sıvı metallerde Li'dan Cs'a doğru gidildikçe özdifüzyon katsayısı monoton bir biçimde azalmaktadır. IIA grubu metallerde ise Mg monoton azalmayı bozmaktadır. Bunun nedeni olarak sıcaklık nedeniyle etkin çiftler potansiyelinde ortaya çıkan ön minimumun Mg'da daha zayıf olması gösterilebilir. Yalnızca Mg'da serbest elektron gazından sapma oldukça azdır (Jank ve Hafner 1990). Ca, Sr ve Ba için elektronik yapı kısmen dolu d- bandı sebebiyle daha karmaşık bir yapıya bürünür (Sıvı Ba 'da Fermi seviyesindeki elektron durum yoğunluğu %70 d-band karakteri göstermektedir). Fermi seviyesindeki durum

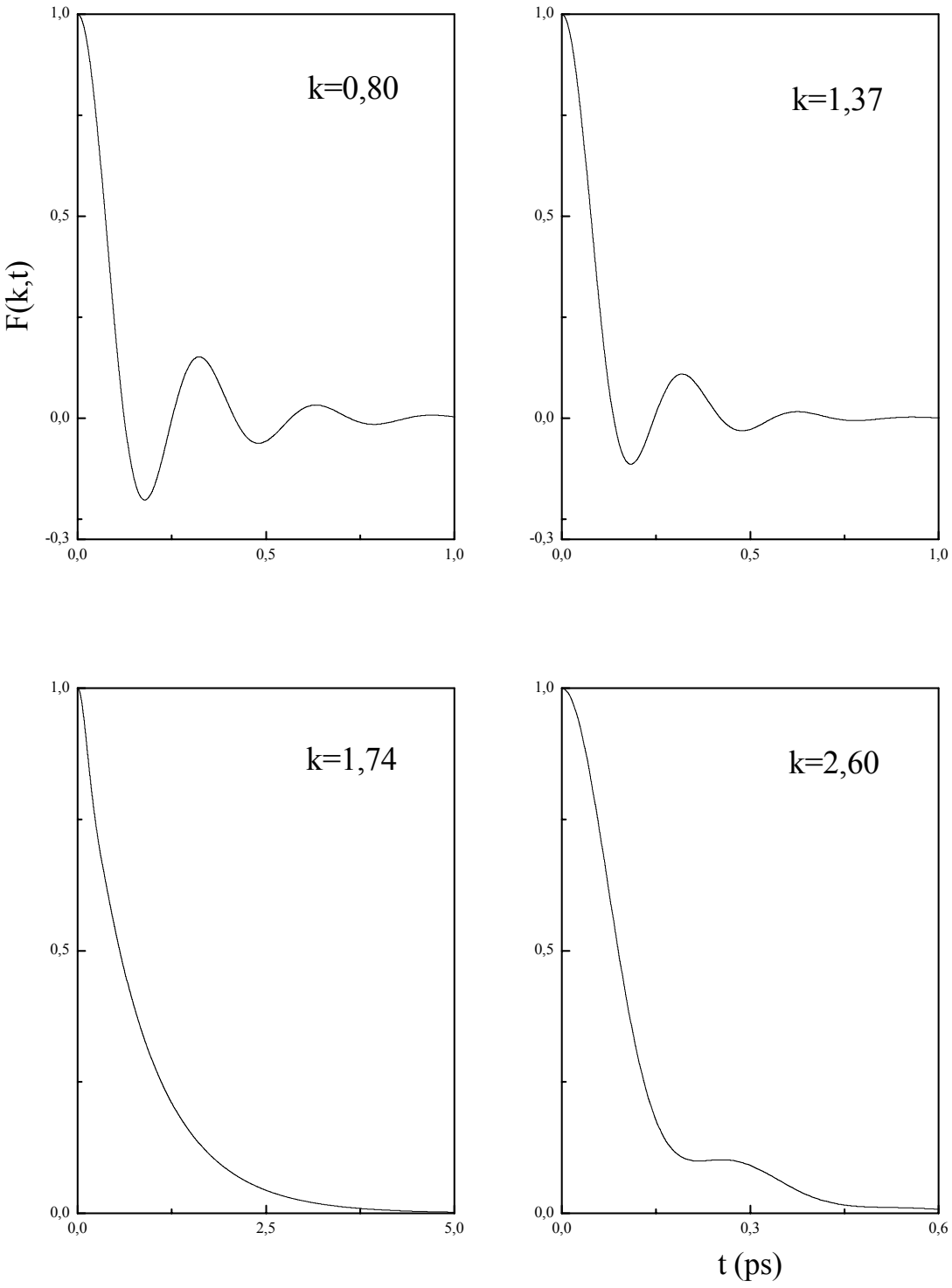
yoğunluğunun çiftler potansiyeli üzerindeki önemi onu elektronik taşıma özellikleri için etkili hale getirir. Sıvı metallerin yoğunluğuna bağlı kalarak özdifüzyon katsayıları artım veya azalım göstermektedirler. Yüksek yoğunluk değerlerinde elde ettiğimiz değerler deneysel ve diğer teorik sonuçlara daha iyi uyum sağlamaktadır. Bu beklenen sonuç, incelediğimiz yoğunluk-yoğunluk korelasyon fonksiyonlarının yüksek yoğunlukta daha verimli veriler elde ettiğini göstermektedir.

4.3.4. Orta Menzil Saçılma Fonksiyonu

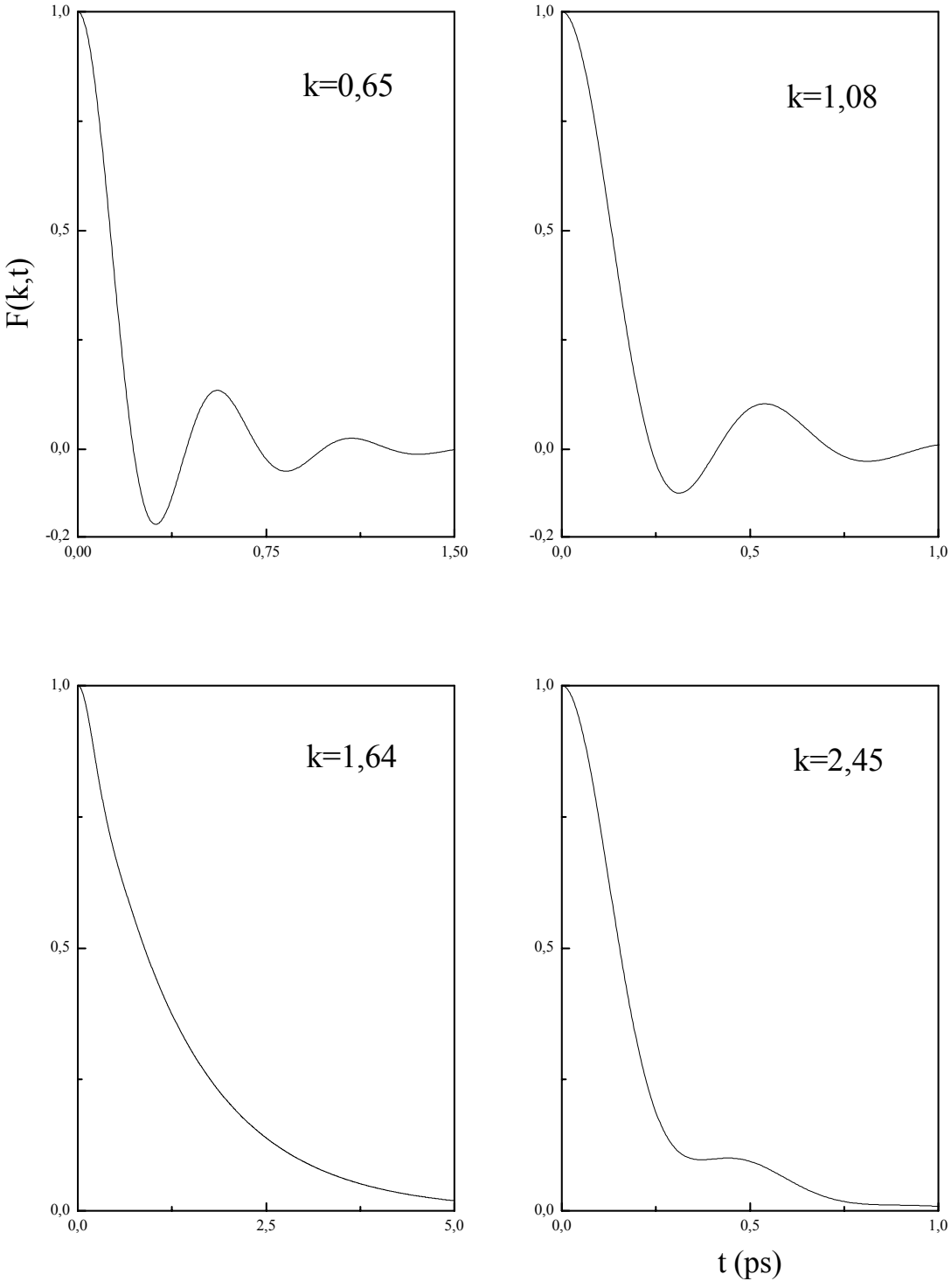
Viskoelastik yaklaşım kullanılarak elde edilen orta menzil saçılma fonksiyonları Şekil 4.20-4.28'de gösterilmişlerdir. Ayrıca, farklı k değerlerinde sıvı Li, Rb ve Cs için hesaplanan orta menzil saçılma fonksiyonları, literatürde yer alan Neutral Pseudo Atom (NPA) potansiyelinin kullanıldığı viskoelastik model ve MD simülasyonu sonuçları ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.29-4.31'de gösterilmişlerdir. k_{max}, S(k)'nın ana maksimumunu göstermek üzere $k\approx 2/5k_{max}$, $k\approx 2/3k_{max}$, $k\approx k_{max}$ ve $k\approx 3/2k_{max}$ özel değerlerinde sıvıların dinamik yapıları incelenmiştir. Orta menzil saçılma fonksiyonu, van Hove korelasyon fonksiyonun Fourier dönüşümüdür. Bu fonksiyon, t=0 anında orjinde bulunan işaretli bir parçacığın bir t zaman aralığı sonra bu veya başka bir parçacığın orjinden r kadar mesafede bulunma olasılığını vermektedir. Şekiller incelendiğinde orta menzil saçılma fonksiyonlarının küçük k değerlerinde yatay eksen civarında ortaya çıkan salınım davranışı gösterdiği görülmektedir. Hesaplanan orta menzil saçılma fonksiyonunun k_{max} civarındaki sonuçlarının literatürdeki teorik sonuçlar ile karşılaştırıldığında oldukça iyi sonuçlar vermesine karşın MD sonuçları ile arasında çok az bir faz farkı olduğu görülmektedir. Uzun menzilde ise doğru tanımlamanın yapılamadığı ve MD sonuçlarında yer almayan salınımlar ortaya çıkmaktadır. Ayrıca $k\approx 5/2k_{max}$ civarında elde ettiğimiz viskoelastik sonuçlar uzun zaman bölgesinde MD sonuçlarından uzaklaşmaktadır. Sonuç olarak, verilen karşılaştırmalı şekiller incelendiğinde $k\approx k_{max}$ civarında hesaplanan teorik sonuçların literatürdeki diğer teorik sonuçlar ile daha uyumlu olduğu ve yoğunluk arttıkça kısa menzilde ortaya çıkan uyumsuzlukların kaybolduğu görülmüştür.



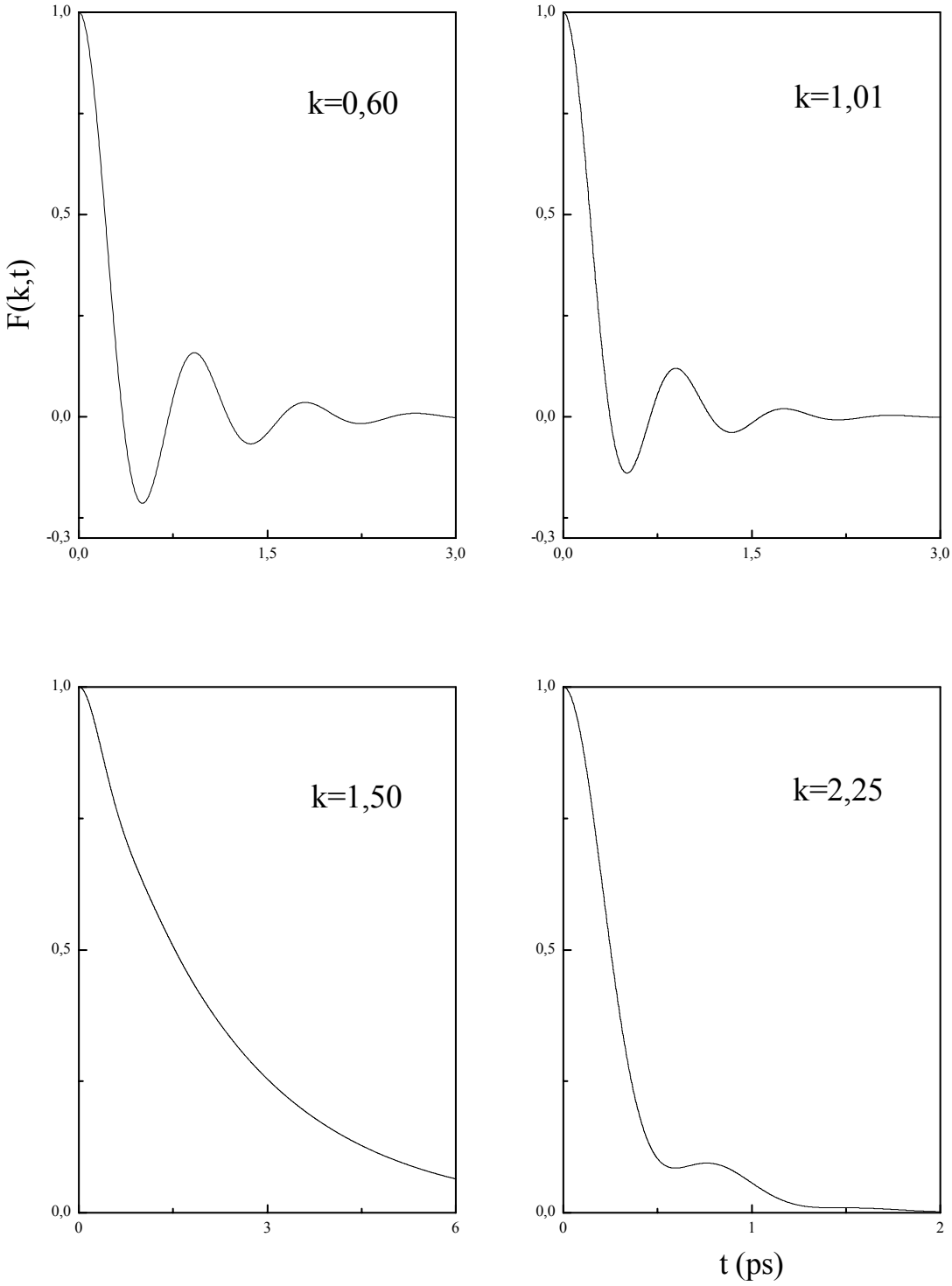
Şekil 4.20. Sıvı Li için farklı k değerlerinde hesaplanmış orta menzil saçılma fonksiyonları



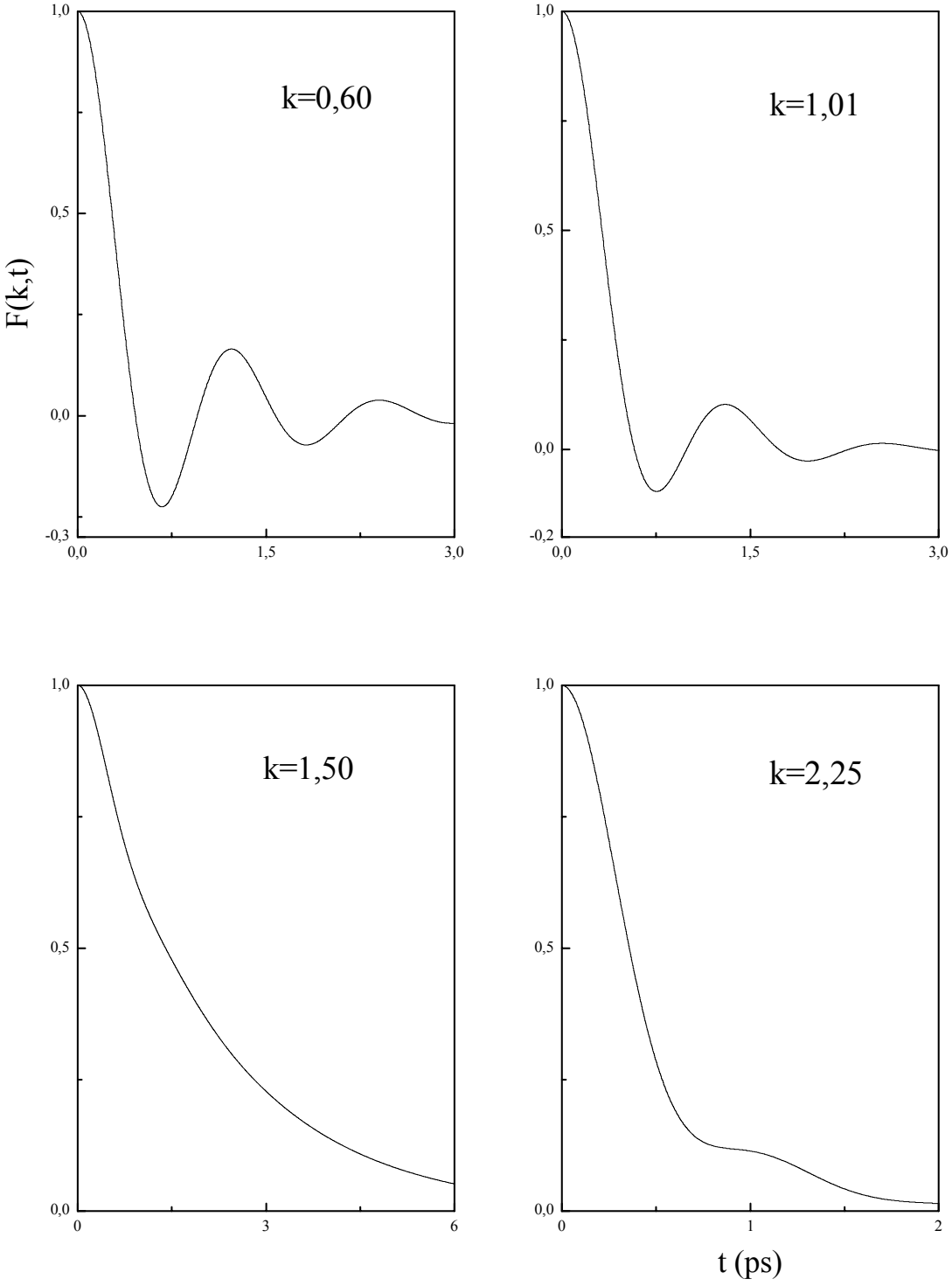
Şekil 4.21. Sıvı Na için farklı k değerlerinde hesaplanmış orta menzil saçılma fonksiyonları



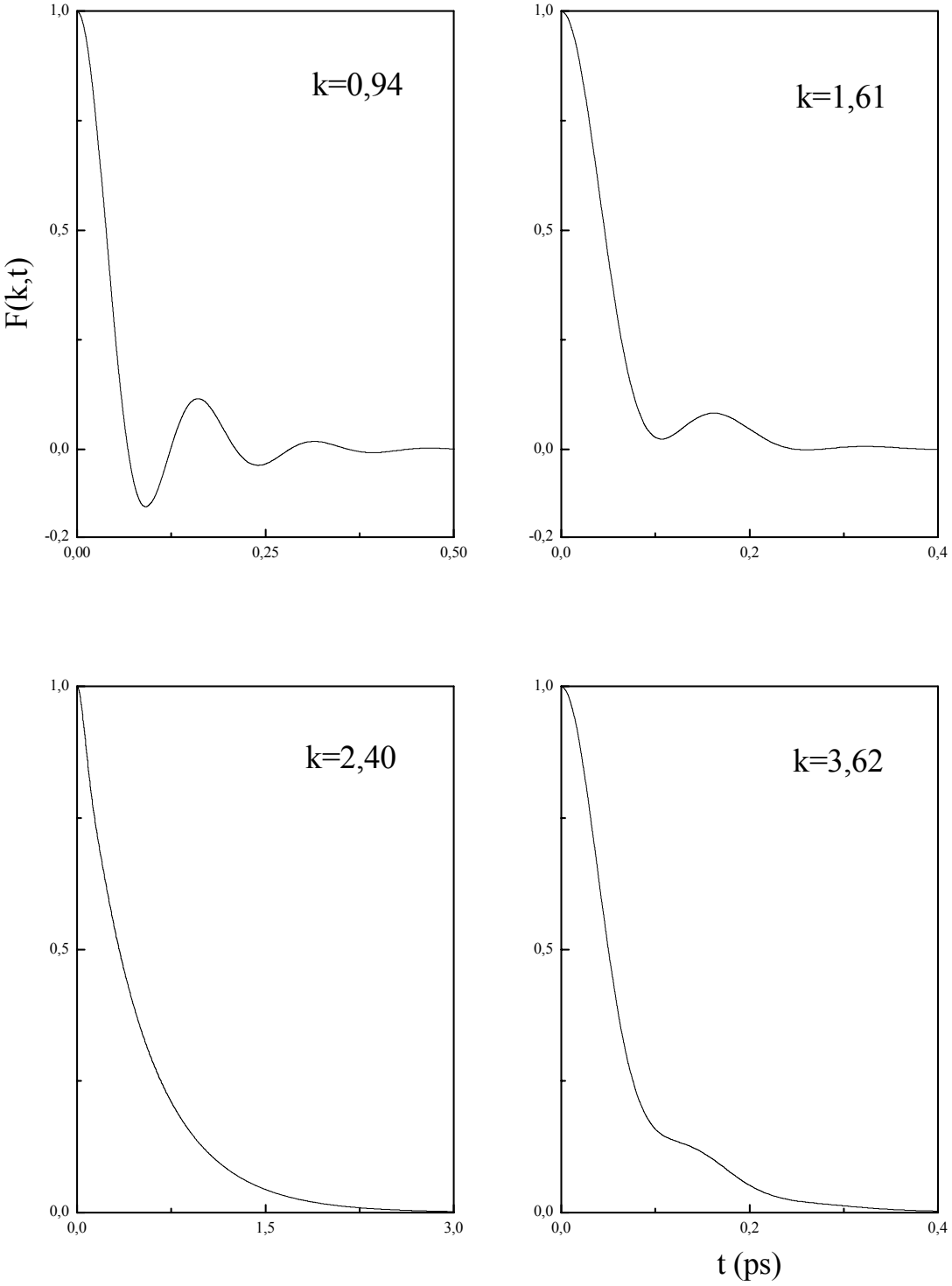
Şekil 4.22. Sıvı K için farklı k değerlerinde hesaplanmış orta menzil saçılma fonksiyonları



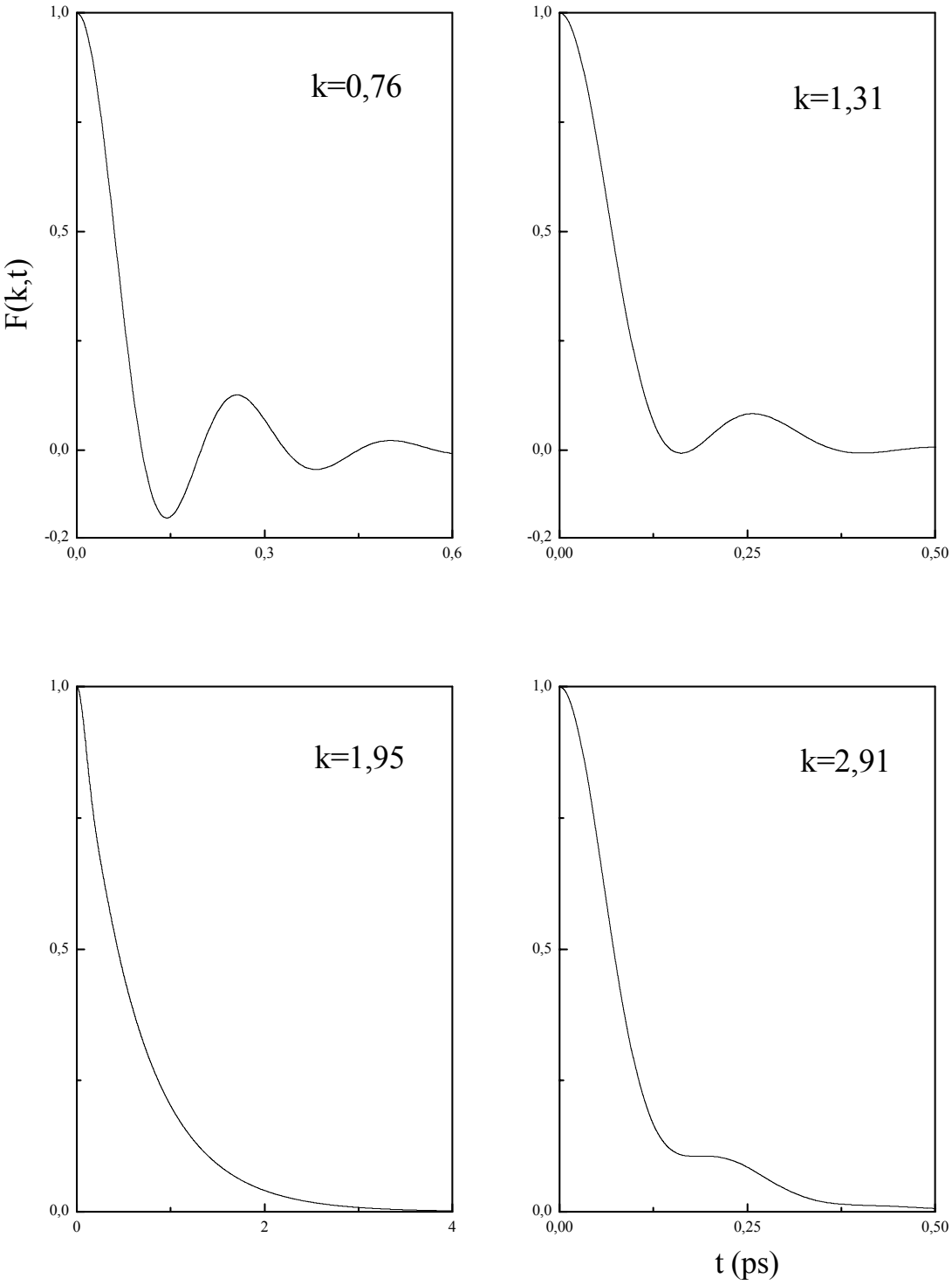
Şekil 4.23. Sıvı Rb için farklı k değerlerinde hesaplanmış orta menzil saçılma fonksiyonları



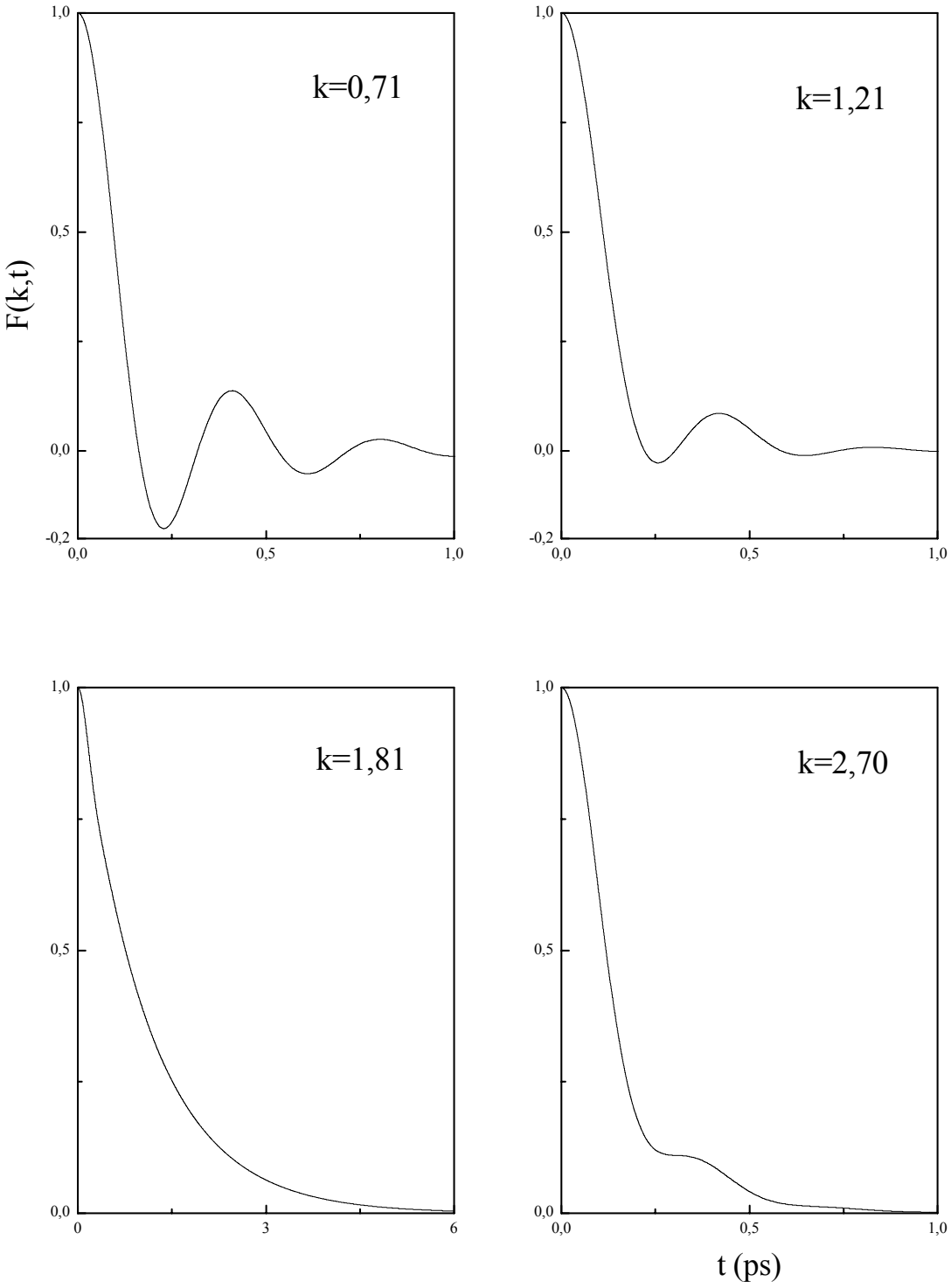
Şekil 4.24. Sıvı Cs için farklı k değerlerinde hesaplanmış orta menzil saçılma fonksiyonları



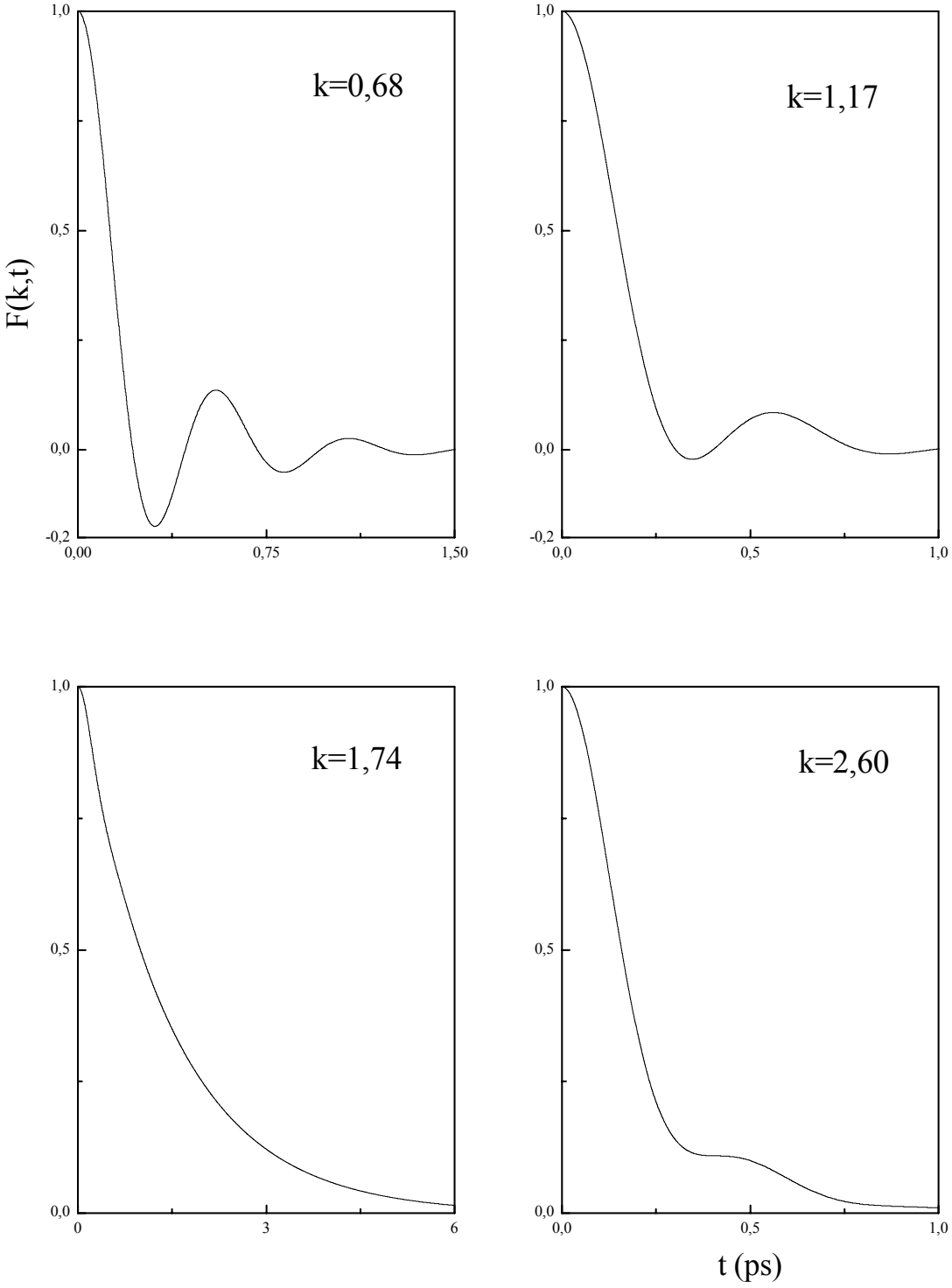
Şekil 4.25. Sıvı Mg için farklı k değerlerinde hesaplanmış orta menzil saçılma fonksiyonları



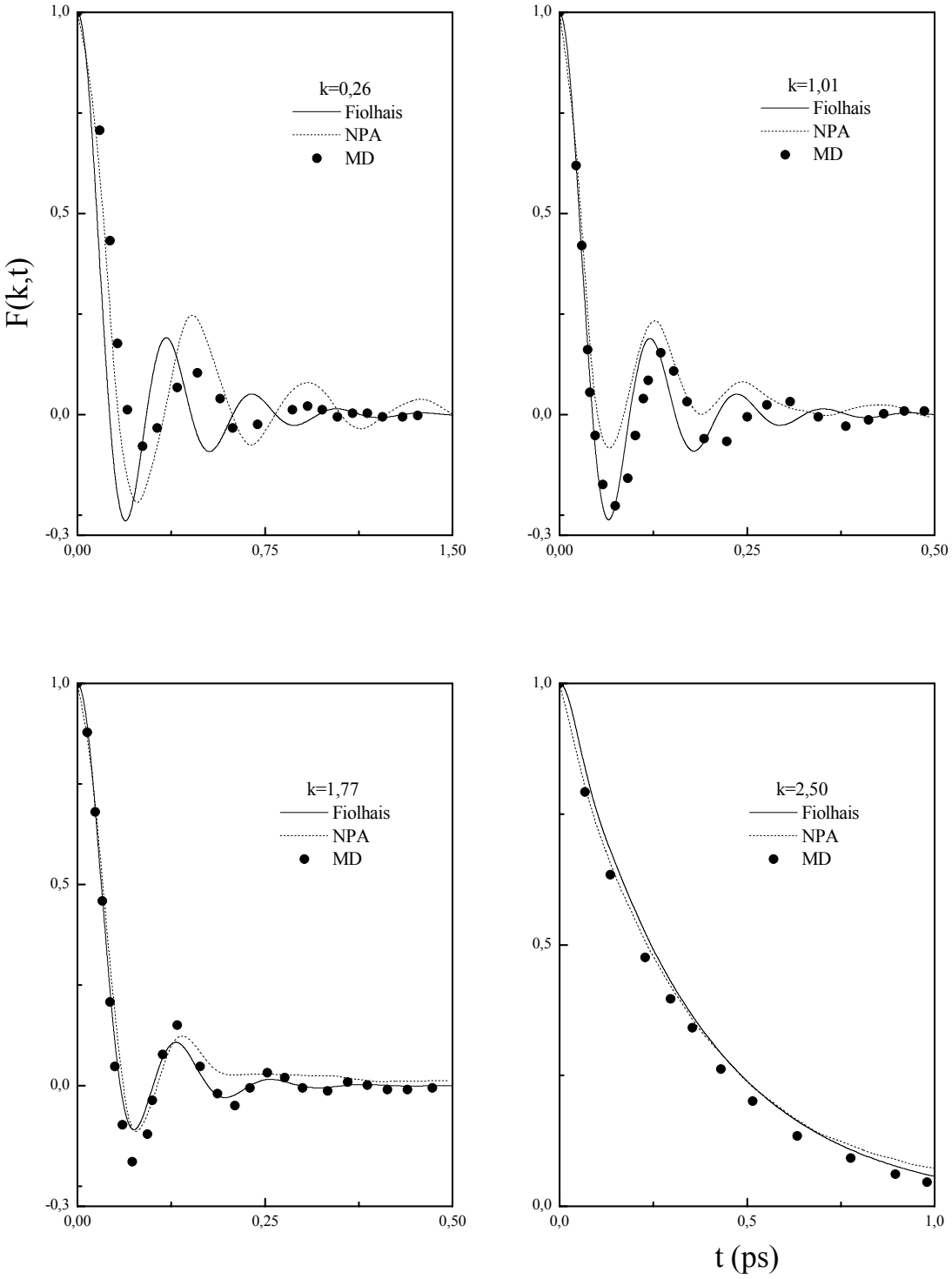
Şekil 4.26. Sıvı Ca için farklı k değerlerinde hesaplanmış orta menzil saçılma fonksiyonları



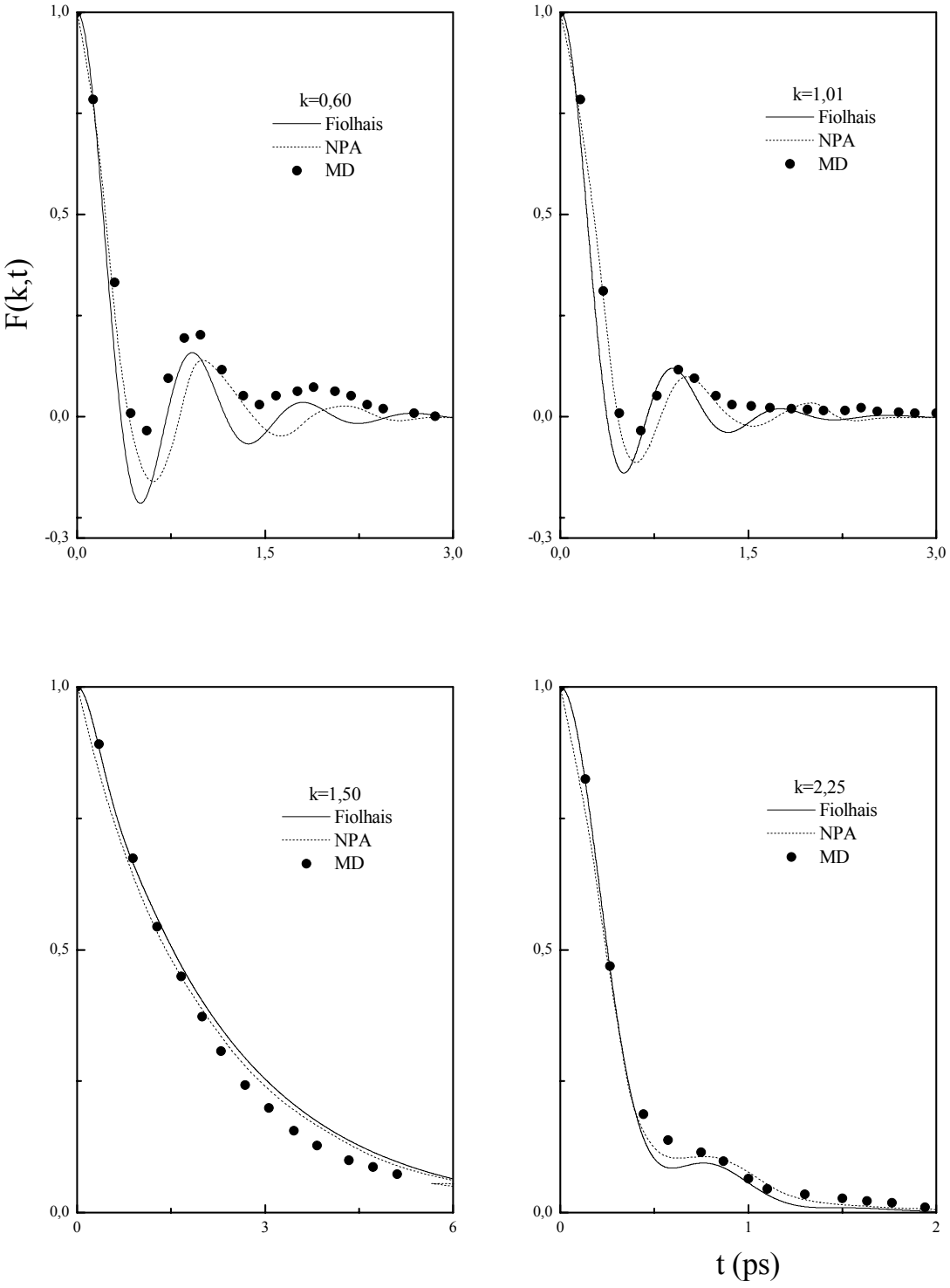
Şekil 4.27. Sıvı Sr için farklı k değerlerinde hesaplanmış orta menzil saçılma fonksiyonları



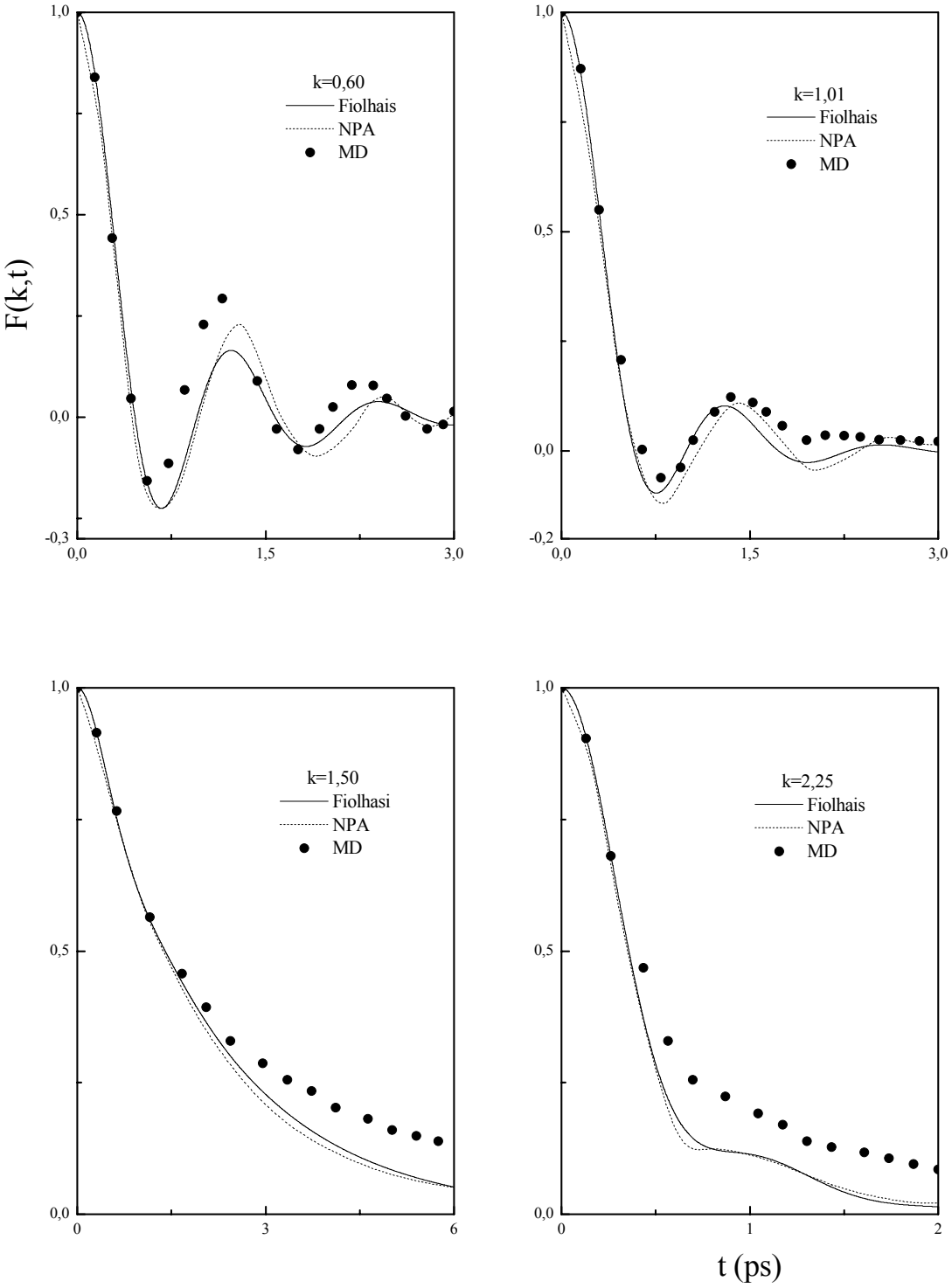
Şekil 4.28. Sıvı Ba için farklı k değerlerinde hesaplanmış orta menzil saçılma fonksiyonları



Şekil 4.29. Li için farklı k değerlerinde hesaplanan orta menzil saçılma fonksiyonlarının diğer çalışmalar ile karşılaştırılması



Şekil 4.30 Rb için farklı k değerlerinde hesaplanan orta menzil saçılma fonksiyonlarının diğer çalışmalar ile karşılaştırılması

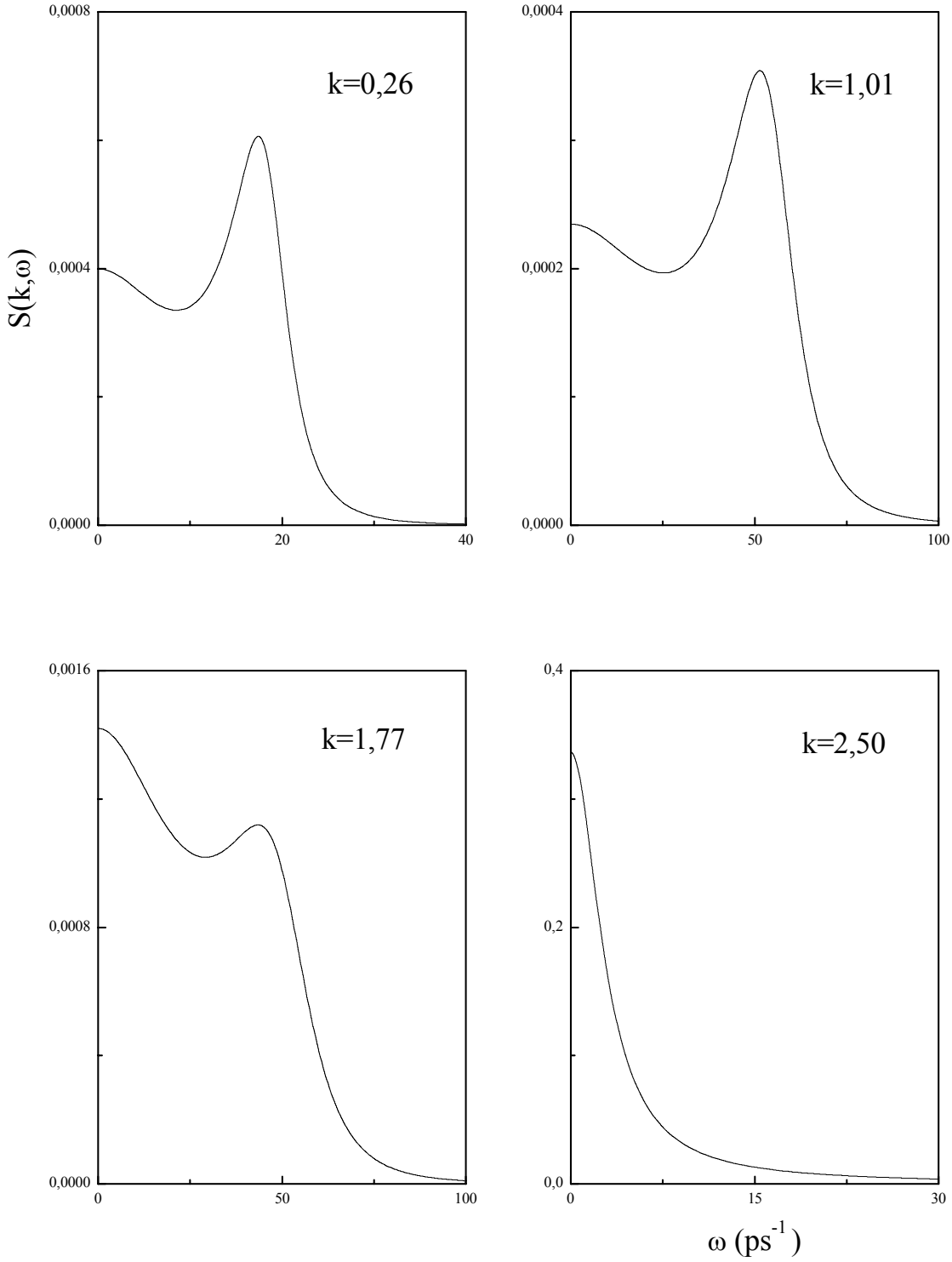


Şekil 4.31. Cs için farklı k değerlerinde hesaplanan orta menzil saçılma fonksiyonlarının diğer çalışmalar ile karşılaştırılması

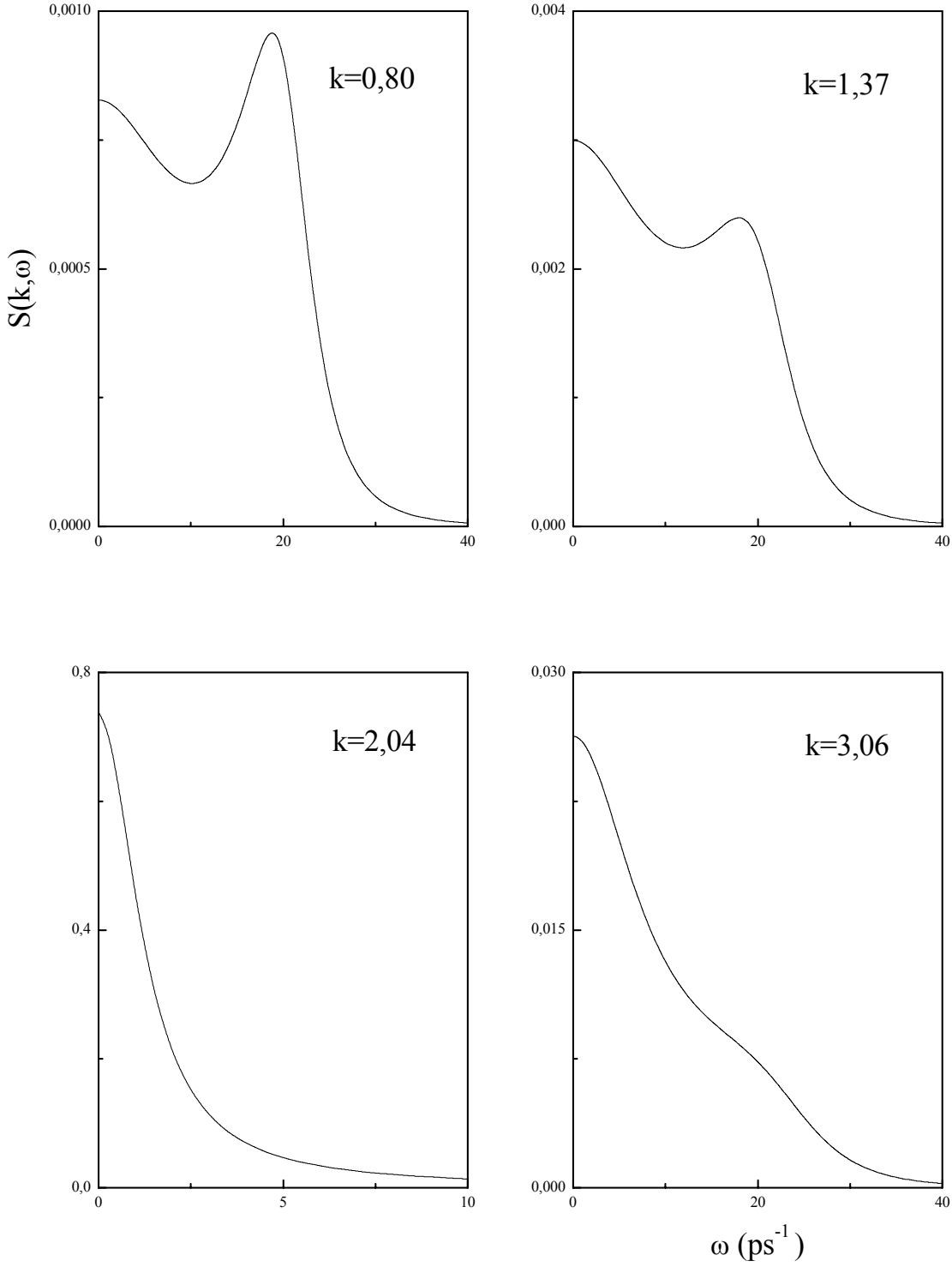
4.3.5. Dinamik Yapı Faktörü

Orta menzil saçılma fonksiyonun zamana göre Fourier dönüşümünün yapılmasıyla S(k,ω) dinamik yapı faktörü elde edilmiştir. Bu fonksiyonlar sıvı alkali metaller için Şekil 4.32-4.36'da gösterilmişlerdir. Yine benzer şekilde sıvı toprak alkali metaller için dinamik yapı faktörleri Şekil 4.37-4.40'da gösterilmişlerdir. Ayrıca sıvı Rb ve Cs için viskoelastik model kullanılarak hesaplanan dinamik yapı faktörlerini inelastik nötron saçılmalarından elde edilen deneysel sonuçlar ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.41-4.42'de gösterilmişlerdir. Şekillerden de görüleceği üzere orta menzil saçılma fonksiyonunda olduğu gibi en iyi uyum $k \approx k_{max}$ civarında gözlenmiştir. Bunun yanında sıvı Cs, sıvı Rb'a oranla deneysel verilere daha iyi uyum göstermektedir. Daha yüksek yoğunluktaki daha iyi uyum, bu yüksek lisans tezin yapılış amaçlarından biri olan yoğunluk-yoğunluk korelasyon etkilerinin yüksek yoğunluk değerlerinde daha verimli sonuçlar verdiğini kanıtlayan başka bir fiziksel sonuçtur.

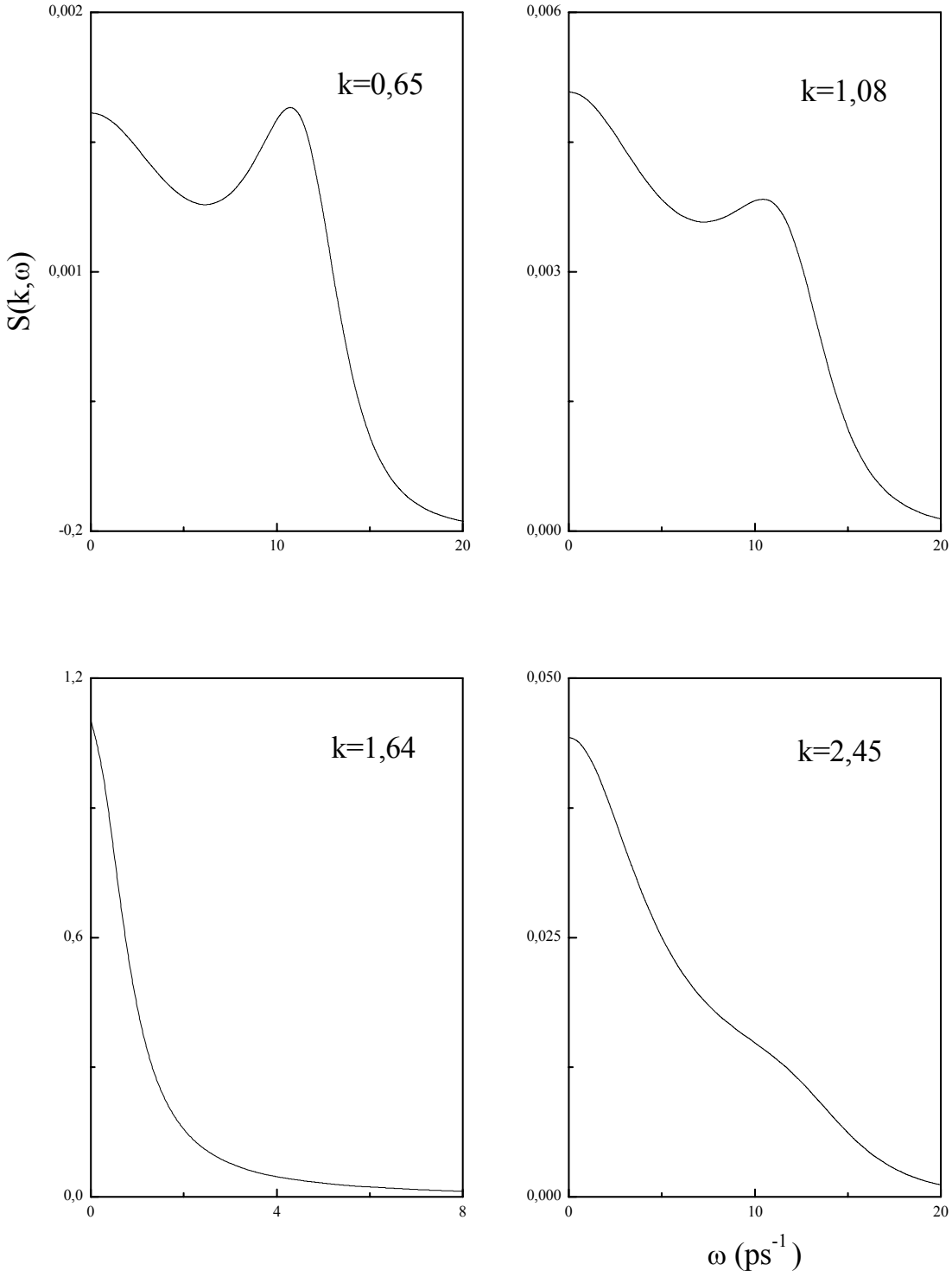
Kendisi içinde kararlı yöntemden türetilen diğer bir önemli büyüklük, tek parçacık orta menzil saçılma fonksiyonu $F_s(k,t)$'dir. Bu fonksiyonlar t=0 değerinde 1'den başlarlar ve 0'a doğru monotonik olarak azalım gösterirler. Bu fonksiyonların davranışları küçük k değerlerinde eksponansiyel büyük k değerlerinde ise Gaussian biçim göstermektedir. Bu fonksiyonun zaman göre Fourier dönüşümünün alınmasıyla tek parçacık dinamik yapı fonksiyonları $S_s(k,\omega)$ elde edilir. $S_s(k,\omega)$ fonksiyonu ω'ya göre sönümlenen bir fonksiyondur. Bu fonksiyonun taşıdığı bilgi temel olarak ω=0'daki değeriyle ve yarı maksimumdaki yarı genişlikle tanımlanabilmektedir.



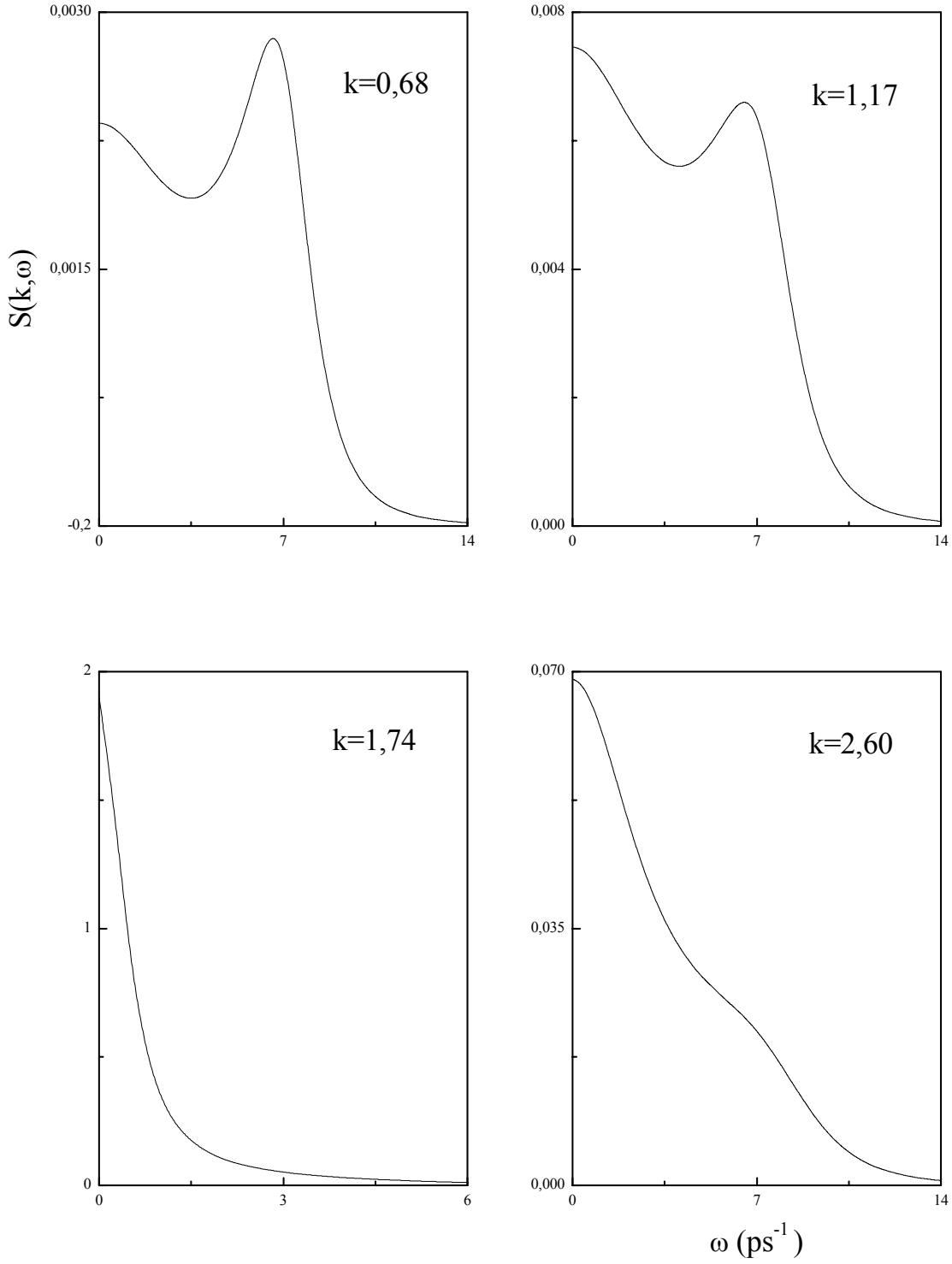
Şekil 4.32. Sıvı Li için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörleri



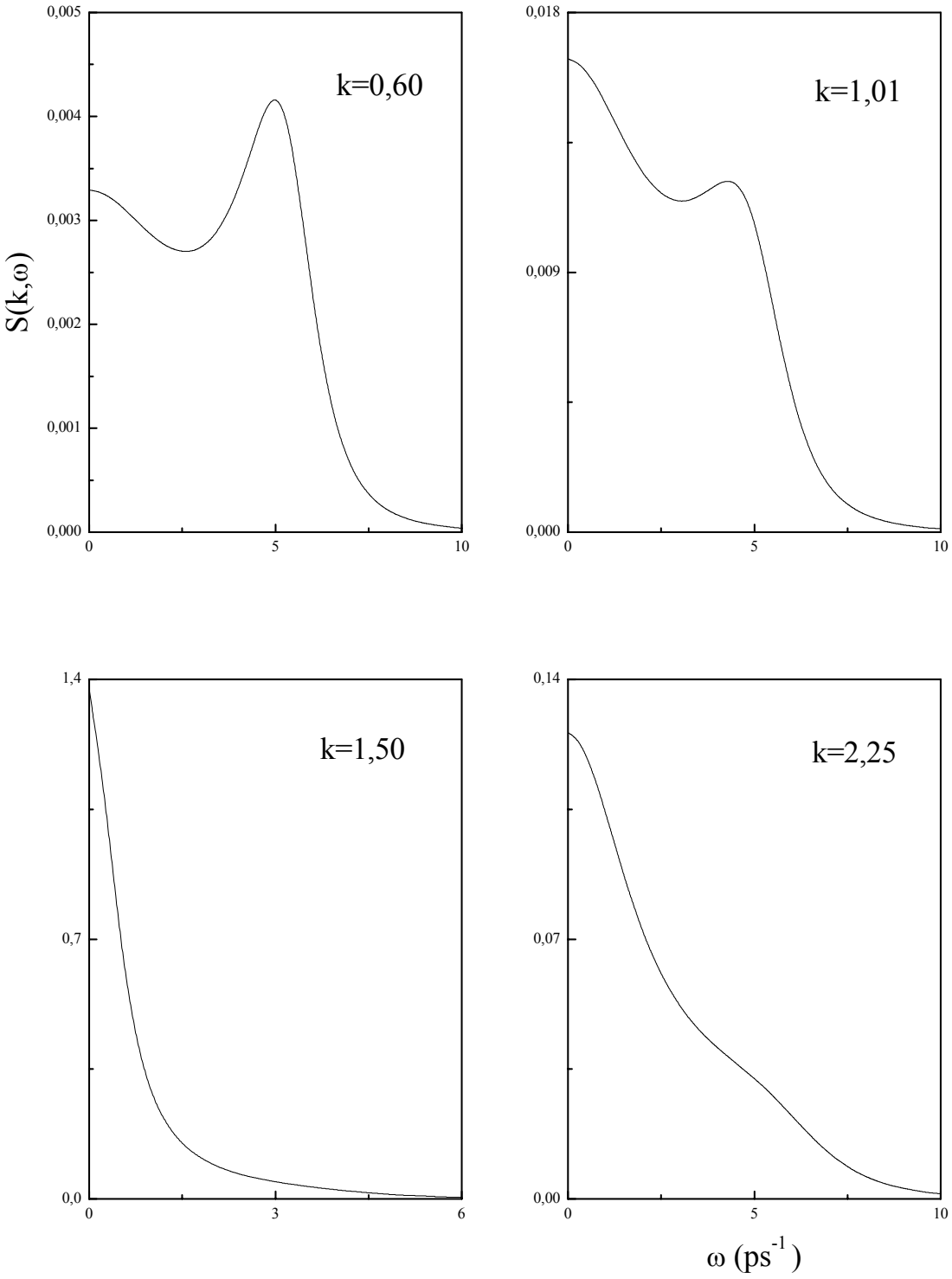
Şekil 4.33. Sıvı Na için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörleri



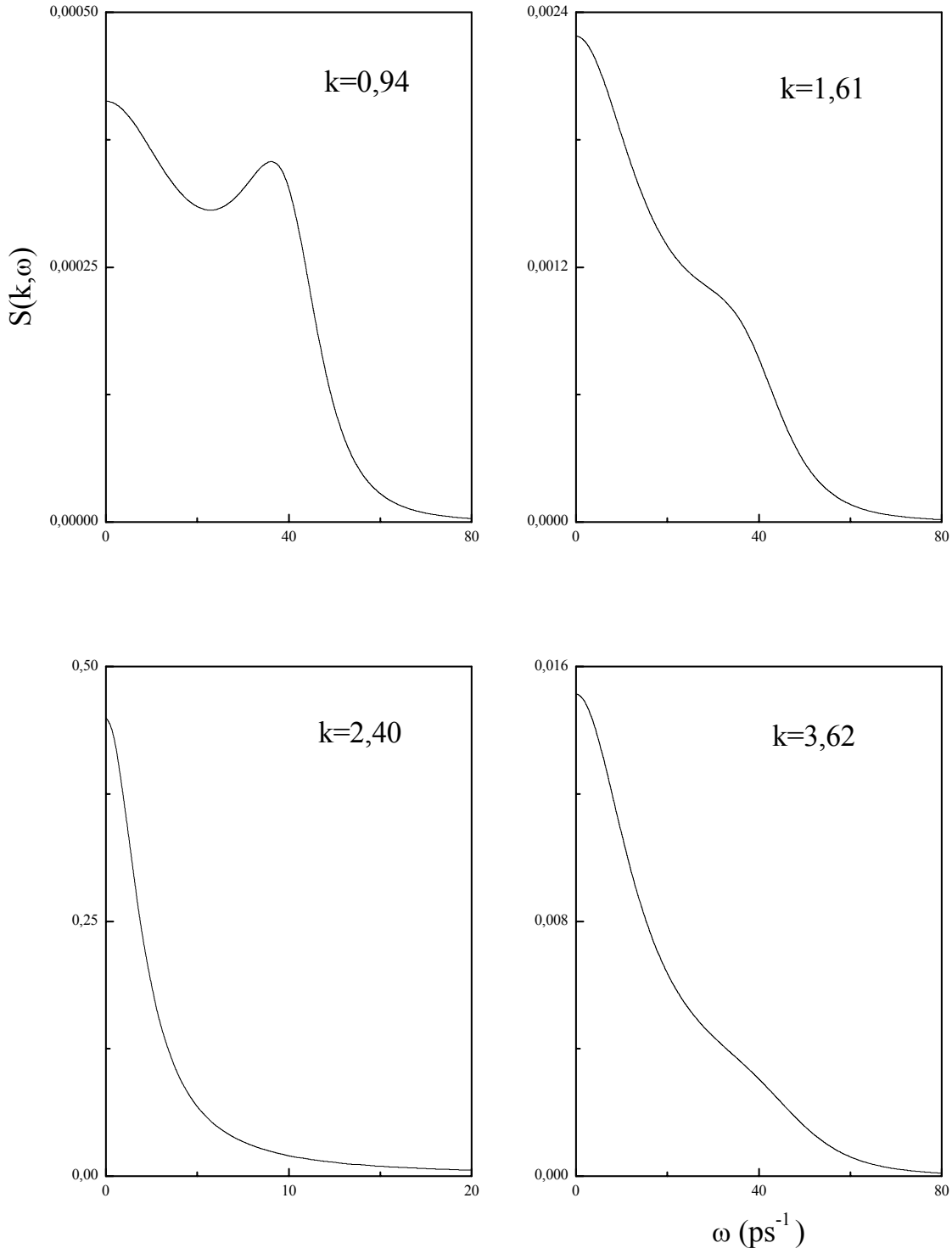
Şekil 4.34. Sıvı K için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörleri



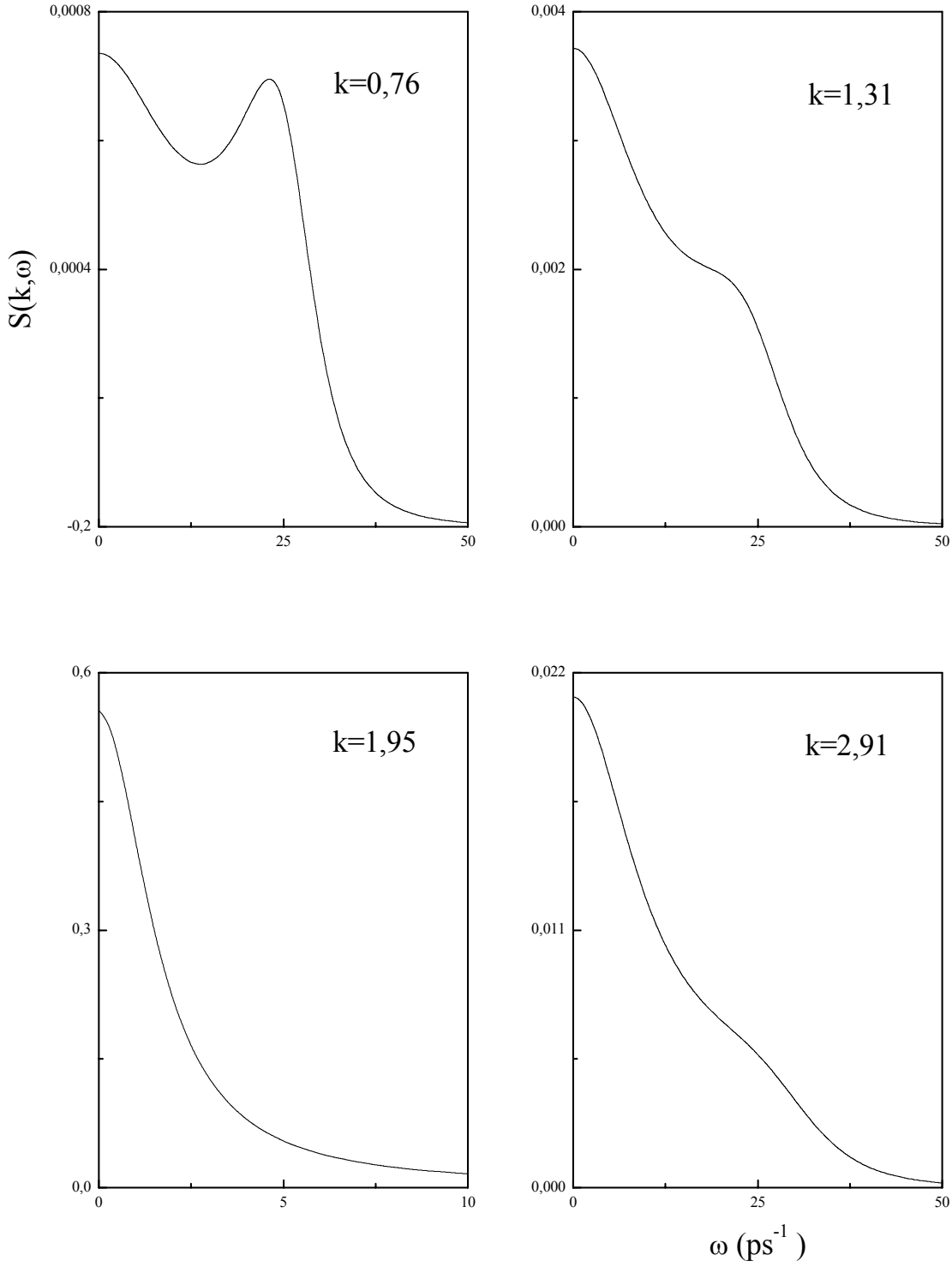
Şekil 4.35. Sıvı Rb için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörleri



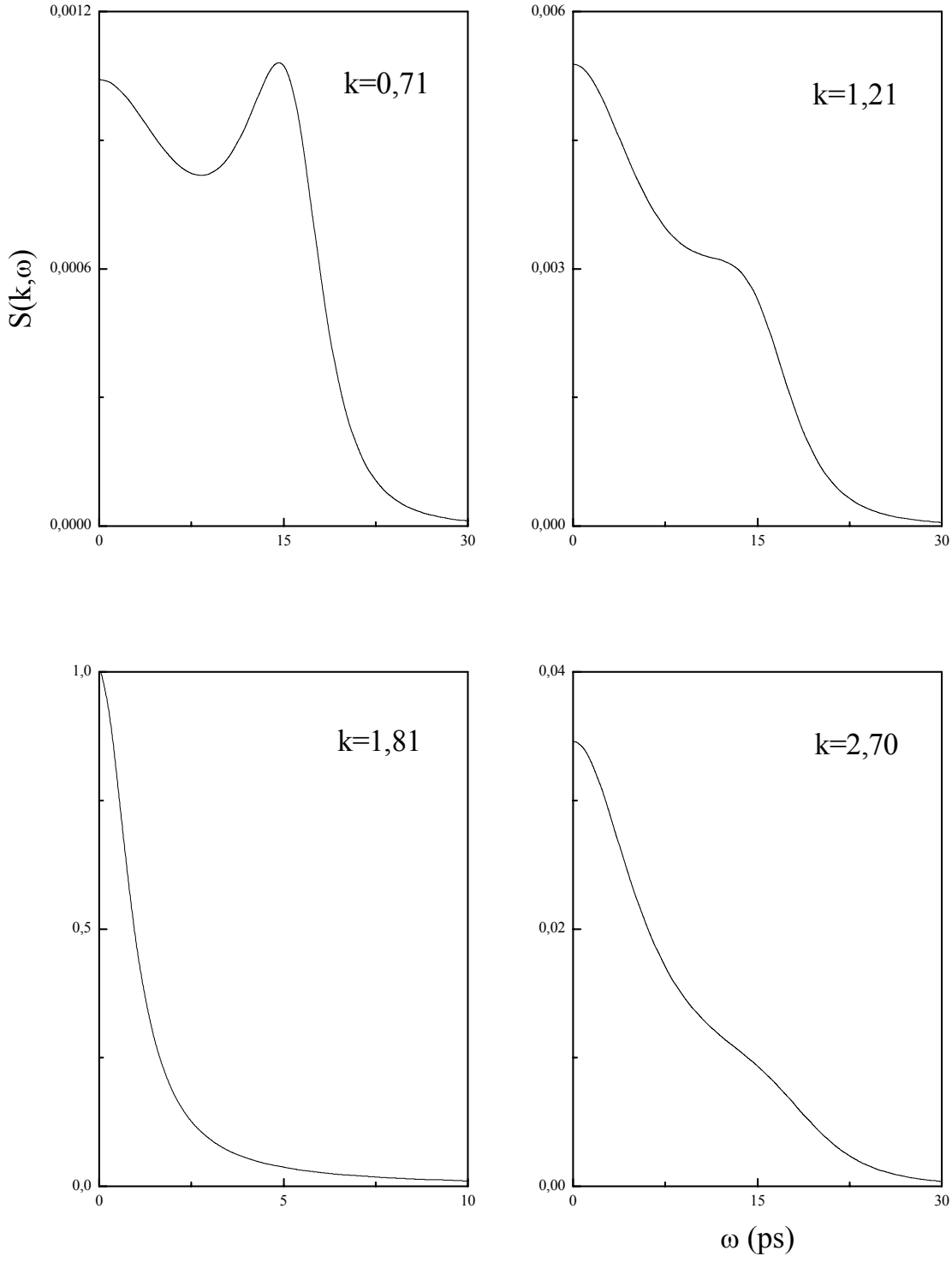
Şekil 4.36. Sıvı Cs için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörleri



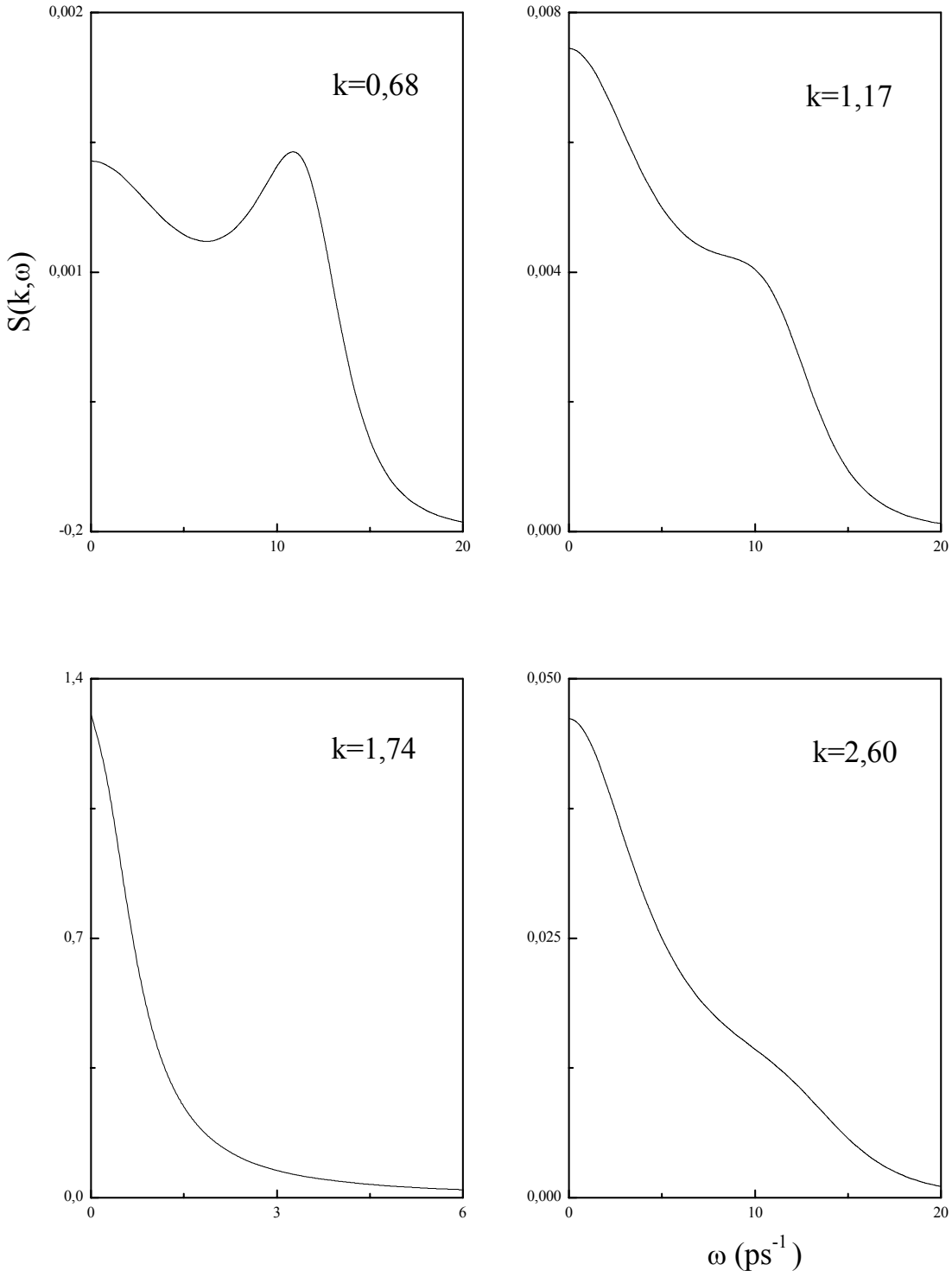
Şekil 4.37. Sıvı Mg için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörleri



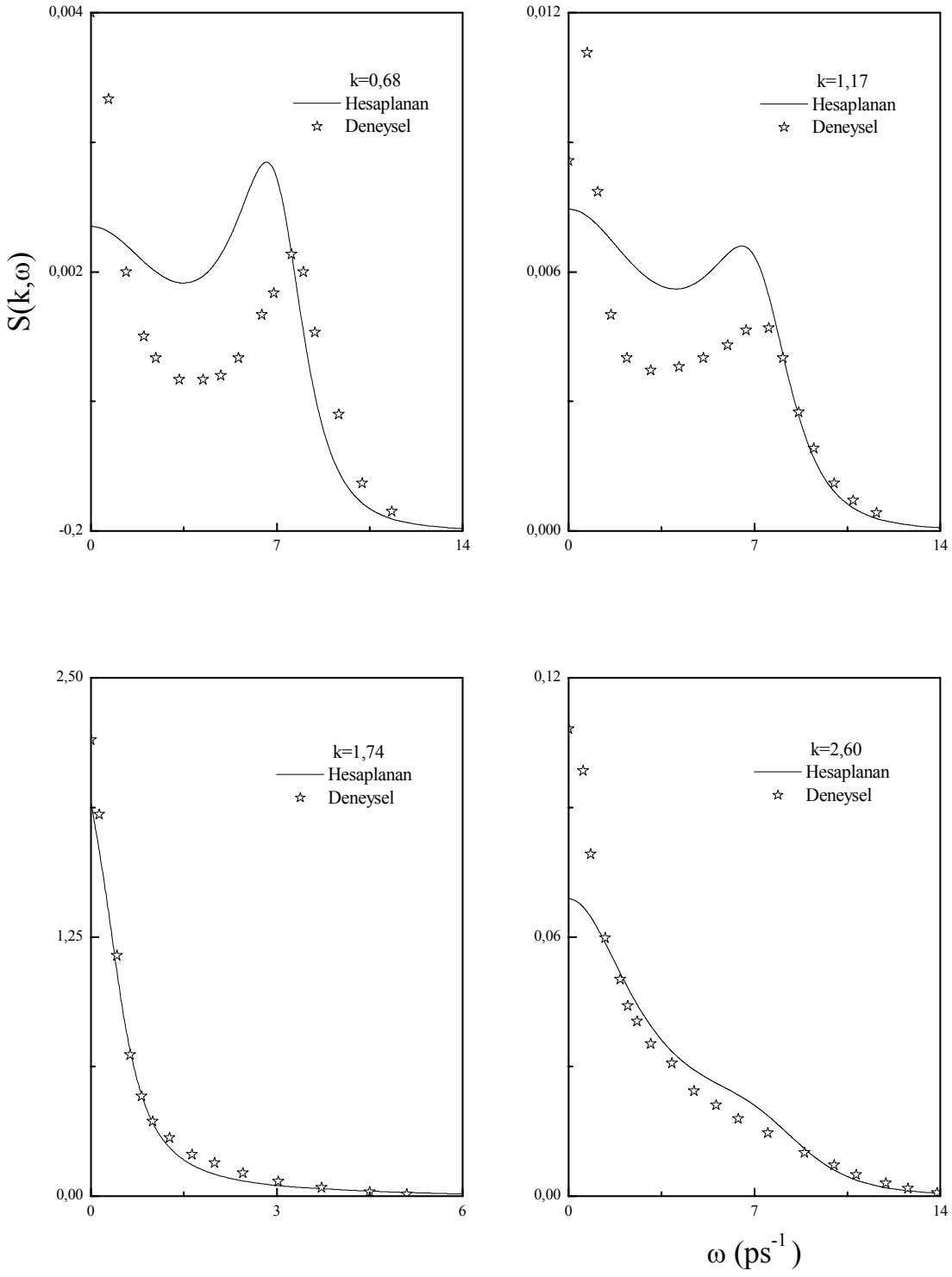
Şekil 4.38. Sıvı Ca için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörleri



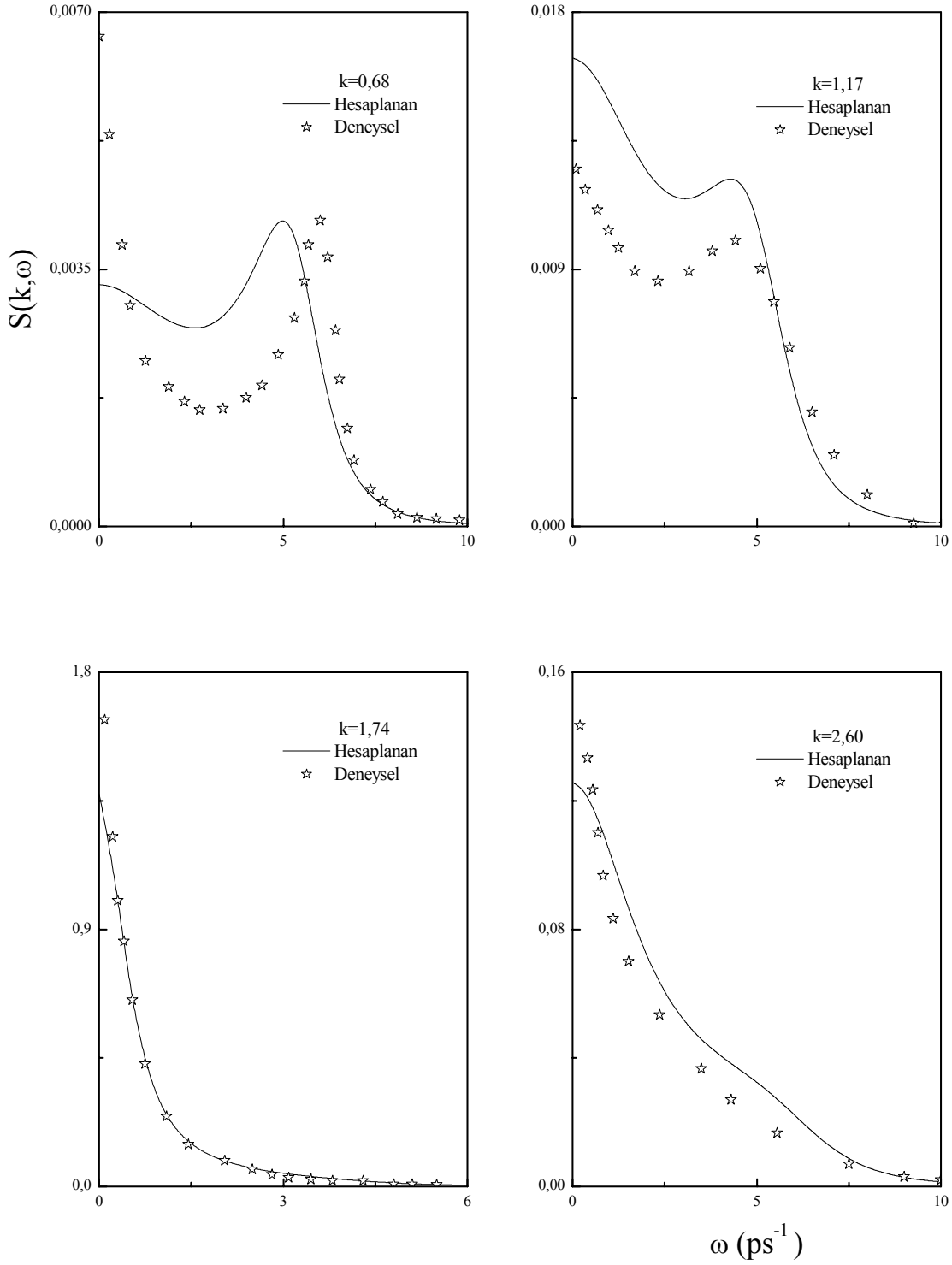
Şekil 4.39. Sıvı Sr için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörleri



Şekil 4.40. Sıvı Ba için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörleri



Şekil 4.41. Sıvı Rb için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörlerinin deneysel sonuçlar ile karşılaştırılması



Şekil 4.42. Sıvı Cs için farklı k değerlerinde hesaplanan dinamik yapı faktörlerinin deneysel sonuçlar ile karşılaştırılması

4.4. Sonuçlar

Bu çalışmada, ergime noktaları civarındaki Li, Na, K, Rb ve Cs sıvı alkali metalleri ile Mg, Ca, Sr ve Ba sıvı toprak alkali metallerin bazı dinamik özelliklerini hesaplandı. Bu sistemler için ikinci dereceden pertürbasyon teorisi kullanılarak türetilen Fiolhais model potansiyeli ile atomlar arası etkileşme potansiyelleri ve sıvıların VMHNC integral metodunu kullanarak statik yapısal fonksiyonlar elde edildi. Bu büyüklükler, hız otokorelasyon fonksiyonu, hız otokorelasyon fonksiyonunun hafıza fonksiyonu, özdifüzyon katsayısı ve tek parçacık dinamik yapı faktörü gibi tek parçacık özellikleri ile birlikte orta menzil saçılma fonksiyonları ve dinamik yapı faktörü gibi kolektif özelliklerin hesaplanmasında kullanıldı. Yavaş gevşeme süreçlerini doğru bir biçimde tanımlayan mod-bağlaşımı yaklaşımında sadece yoğunluk-yoğunluk korelasyon etkilerini göz önünde bulunduruldu.

Bu teori ile hesaplanılan kolektif dinamikler her ne kadar niceliksel olarak doğru sonuçlar verse de k'nın kısa menzilinde bazı hatalar gözlenmiştir. İlgilenilen sıvı metallerin yoğunlukları arasında yüksek farklılıklar bulunmasına rağmen teorinin hala geçerli kalabilmesi oldukça dikkat çekici bir durumdur. Buna karşın düşük yoğunluk değerlerine gidildikçe yoğunluk-yoğunluk korelasyon fonksiyonları tek başlarına sıvıların dinamik özelliklerinin açıklanmasında yetersiz kalmaktadır. Düşük sıcaklık ve yüksek yoğunluk değerlerinde bu fonksiyonların daha verimli çalıştıkları dikkat çekicidir. Sonuç olarak bu tezde, Ichimaru-Utsumi dielektrik fonksiyonunu ve Fiolhais model potansiyeli kullanılarak elde edilen atomlar arası etkileşme potansiyelleri ile VMHNC integral teorisi kullanılarak hesaplanan statik yapısal özelliklerin dinamik özelliklerinin hesaplanmasında uygun olduğu görülmüştür. Dinamik özellikleri, mod-bağlaşımını içeren hesaplamalarda, yoğunluk-yoğunluk korelasyon fonksiyonlarından oldukça iyi sonuçlar vermiştir. Ayrıca bu tez Fiolhais model potansiyeli, sıvıların integral denklem teorileri ve basit mod-bağlaşımı teorileri kullanılarak oldukça geniş bir çok sistemin elektronik yapıdan başlayarak termodinamik özelliklerinin, dinamik özelliklerinin ve taşıma katsayılarının hesaplanmasının mümkün olduğunu gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

Alemany M.M.G., Casas J., Rey C., Gonzalez L.E., Gallego L.J., Phys. Rev. **E56**, 6818 (1997)
Ashcroft N.W., Phys. Lett. **23**, 48 (1966)
Balucani U., Vallauri R., Gaskell T., Phys. Rev. **A37**, 3386 (1988)
Balucani U., Vallauri R., Phys. Rev. **A40**, 2796 (1989)
Balucani U., Mol. Phys. **71**, 123 (1990)
Balucani U., Vallauri R., Gaskell T., Duffy S.F., J. Phys.: Cond. Matter **2**, 5015 (1990)
Balucani U.Torcini A., Vallauri R., Phys. Rev. **A46**, 2159 (1992)
Balucani U.Torcini A., Vallauri R., J. Non-Crystalline. Solids **156**, 43 (1993)
Boulahbak M., Jakse N., Wax J.F., Bretonnet J.L., J. Chem. Phys. **108**, 2111 (1997)
Bentzgelius U, Götze W., Sjölander A., J. Phys. **C17**, 5915 (1984)
Boon J.P., Yip S., Molecular Hydrodynamics, McGraw-Hill, New York, (1980)
Bosse J., Götze W.,Lücke M. Phys. Rev. **A17**, 434 (1978)
Canales M., Padro J.A.,Gonzalez J.A., Giro A., J.Phys: Condens. Matter **5**,3095 (1993)
Casas J., Gonzalez D.J., Gonzalez L.E., Phys. Rev. **B60**, 10094 (1999)
Casas J., Gonzalez D.J., Gonzalez L.E., Alemany M.M.G., Gallego L.J., Phys. Rev. **B62**, 12095 (2000)
Copley J.R.D., Lovesey S.W., Rep. Prog. Phys. **38**, 461 (1975)
Dalgıç S., Dalgıç S., Dereli G., Tomak M., Phys. Rev. **B50**, 113 (1994)
Gomez S., Gonzalez L. E., Gonzalez D. J. ve Stott M. J., Dalgıç S., Silbert M., J. Non-Cryst. Solids **250-252**, 163 (1999)
Dalgıç S., Gonzalez L. E., Gonzalez D. J. ve Silbert M., J. Non-Cryst. Solids **205-207**, 906 (1996)
Dalgıç S., Dalgıç S., Sengul S., Celtek M. ve Tezgor G., J. Opt. and Adv. Mater. **3(4)**, 831 (2001).
Dalgıç S., Çolakoğulları M., Dalgıç Ş. S., J. Opt. and Adv. Mater. **7(4)**, 1993 (2005).
de Schepper I.M., Ernst M.H., Physica **A98**, 189 (1979)
Ernst M.H.,Dorfman J.R., J. Stat. Phys. **12**, 311 (1975)
Fiolhais C., Perdew J. P., Armster S. Q., MacLaren J. M. ve Brajczewska M., Phys. Rev. **B51**, 14001 (1995); ibid. Phys. Rev. **B51**, 14001 (1995), **53**, 13193 (E) (1996)
Geszti T., J. Phys. **C16**, 5805 (1983)
Gonzalez L. E., Gonzalez D. J., Silbert M., Physica **B168**, 39 (1991)
Gonzalez L.E., Gonzalez D.J., Silbert M., Alonso J.A., J.Phys.:Condens. Matter 5, 4283 (1993)
Gonzalez D.J., Gonzalez L.E., Hoshino K., J. Phys. Cond. Matter **6**, 3849 (1994)
Gonzalez L. E., Gonzalez D. J., Canales M., Z. Phys. **B100**, 601 (1996)
Gonzalez L. E., Gonzalez D. J., Dalgıç S. ve Silbert M., Z. Phys. **B103**, 13 (1997)
Gonzalez L. E., Gonzalez D. J., Casas J., J. Non-Cryst. Solids **312-314**, 158 (2002)
Götze W., Lücke M., Phys. Rev. **A11**, 2173 (1975)

Green M. S., J. Chem. Phys. **33**, 1403 (1960)
Gudowski W., Dzugutov M., Larsson K.E., Phys. Rev. **E47**, 1693 (1993)
Hansen J.P., McDonald I.R., Theory of Simple Liquids, Academic Press, London, (1986)
Heine V., Abarenkov I. V., Philos. Mag. **9**, 451 (1964)
Hoshino K., Ugawa H., Watabe M., J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 2182, (1992)
Ichimaru S., Utsumi K., Phys. Rev. **B24**, 7385 (1981)
Iida T., Guthrie R.I.L., The Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon Press, New York (1993)
Jank W. ve Hafner J., Phys. Rev. **B42**, 6926 (1990)
Leutheusser E., Phys. Rev. A29, 2765 (1984)
Levesque D., Verlet L., Phys. Rev. **A2**, 2514 (1970)
Mori H. Prog. Theor. Phys, **33**, 423 (1965); ibid **34**, 399 (1965)
Munakata T., Igarashi A., Prog. Theor. Phys. **60**, 45 (1978)
Noguera F., Fiolhais C., Perdew J.P., Phys. Rev. **B59**, 2570 (1999)
Ornstein L.S., Zernike F., Proc. Acad. Sci. **17**, 793 (1914)
Ornstein L.S., Zernike F., Physik Z **19**, 134 (1918)
Percus J. K., Yevick G. J., Phys. Rev. **110**, 1 (1958)
Rosenfeld Y., J. Stat. Phys. **42**, 437 (1986)
Rushbrook G. S., Physica **26**, 259 (1960)
Shaw R.W.,Phys. Rev. **174**, 769(1968)
Shimojo F., Hoshino K., Watabe M., J. Phys. Soc. Jn. **63**, 1821 (1994)
Sjögren L., Sjölander A., J. Phys. **C12**, 4369 (1979)
Sjögren L., Phys. Rev. **A22**, 2866(1980)
Sjögren L., Phys. Rev. **A22**, 2883(1980)
Sjögren L., J. Phys. **C13**, 705(1980)
Tammar El M., Wax J.F., Jakse N., Bretonnet J.L., J. Non-Cryst. Solids **250-252**, 24 (1999)
Torcini A., Balucani U., de Jong P.H.K., Verkerk P., Phys. Rev. **E51**, 3126 (1995)
van Leeuwen J. M. J., Groeneveld J., De Boer J., Physica **25**, 792 (1959)
Verlet L., Nuovo Cim. **18**, 77 (1960)
Waseda Y., The Structure of Non-Crystalline Materials, McGraw-Hill, New York (1980)
Wax J.F., Albaki R., Bretonnet J.L., Phys. Rev. **B62**, 14818 (2000)
Wax J.F., Albaki R., Bretonnet J.L., J. Non-Cryst. Solids **312-314**, 187 (2002)

ÖZGEÇMİŞ

12.01.1980 yılında İzmir'de doğdum. İlk ve orta dereceli okulları sırasıyla Talat Paşa İlkokulu, Alsancak Ortaokulu ve Namık Kemal Lisesi'nde tamamladım. Lisans eğitimimi 1997-2001 yılları arasında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde tamamladım. 2002 yılında lisans üstü eğitime başladım.