



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



DOKTORA TEZİ

SIVI ZİRKONYUM VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Sevilay UÇAR

Fizik Anabilim Dalı

Genel Fizik Programı

Danışman

Prof. Dr. Sehban KARTAL

II. Danışman

Prof. Dr. Turgay ARMAĞAN

Haziran, 2015

İSTANBUL

Bu çalışma 25/06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Genel Fizik programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



İmza

Prof. Dr. Sehan KARTAL (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



İmza

Prof. Dr. Ekrem AYDINER
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



İmza

Prof. Dr. Uğur YAHŞİ
Marmara Üniversitesi
Fen Fakültesi



İmza

Prof. Dr. Kadir ESMER
Marmara Üniversitesi
Fen Fakültesi



İmza

Doç. Dr. Olcay BÖLÜKBAŞI
YALÇINKAYA
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

ÖNSÖZ

Öncelikle Yüksek Lisans ve Doktora öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı beni yönlendiren, gerekli ilgi ve desteği gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Turgay ARMAĞAN' a teşekkürlerimi sunarım.

Yine çalışmamın her aşamasında değerli yardım ve bilgilerinden faydalanıp, teşvik ve desteğini gördüğüm, tez konumun yürütülmesi ve sonuçların değerlendirilmesinde desteğini esirgemeyen, değerli danışman hocam Prof. Dr. Sehban KARTAL'a teşekkür ederim.

Tüm çalışmalarım boyunca benden manevi desteklerini eksik etmeyen ve her zaman yanımda olan Yrd. Doç. Dr. İlkün ORBAK, Öğr. Gör. Utku Canci MATUR, Arş. Gör. Nesrin ÇELEBİOĞLU, Arş. Gör. Filiz Kayadibi GÜNAY, Arş. Gör. Gülay KONAN, Arş. Gör. Sevcan TABANLI ve Naile BÜYÜKBAYRAK'a arkadaşlıkları için teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca bana gösterdikleri özveri, sabır ve desteklerinden dolayı canım annem Vahide UÇAR, babam Tahir UÇAR, ablam Serap UÇAR BÖLÜKBAŞ, kardeşim Kubilay UÇAR ve yeğenim Simla BÖLÜKBAŞ'a sonsuz teşekkür ederim.

Haziran, 2015

Sevilay UÇAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ.....	vi
SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ	vii
ÖZET	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	5
2.1. GEÇİŞ METALLERİNİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	7
2.1.1. Zirkonyum ve Özellikleri	11
2.1.2. Demir ve Özellikleri.....	15
2.2. ELEKTRON GEÇİŞ METALLERİ İÇİN MODEL POTANSİYELLER.....	18
2.3. ORNSTEİN-ZERNİKE DENKLEMİ.....	19
2.4. PSEUDOPOTANSİYEL YÖNTEMİ.....	20
2.4.1. Dikleştirilmiş Düzlem Dalga Yöntemi (DDD).....	23
2.4.2. Model Potansiyelin Seçimi.....	30
2.4.3. Elektron Perdelemesi.....	31
2.4.4. Bölgesel Alan Düzeltme Fonksiyonu.....	33
2.4.4.1. <i>Utsumi-Ichimarū Modeli</i>	35
2.4.4.2. <i>Sarkar Modeli</i>	36
2.4.4.3. <i>OB-IU ve OB-VS Modeli</i>	37
2.4.5. Pseudopotansiyel Form Faktörü	40
2.5. PSEUDOPOTANSİYELLER.....	41
2.5.1. Heine ve Abarenkov'un Model Potansiyeli	41
2.5.2. Optimize Model Potansiyel	42
2.5.3. Ashcroft Model Potansiyeli.....	42
2.5.4. Genelleştirilmiş Will-Harrison Model Potansiyeli	43
2.5.5. Bretonnet – Silbert Model Potansiyeli ve Wills – Harrison Yaklaşıklığı.....	46
2.5.6. Model Potansiyel ile d-Elektron Karakteristikleri Arasındaki Bağlıntılar	49

2.5.7. Baria Model Potansiyeli	53
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	55
3.1. SICAKLIĞA BAĞIMLI SIVI ZİRKONYUM YOĞUNLUĞUNUN DENEYSEL OLARAK SAPTANMASI	55
3.2. SIVI GEÇİŞ METALLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ	56
3.2.1. $S(q)$ Yapı Sabiti	56
3.2.2. Yüklü Katı Küre referans sistemi (Palmer-Weeks Yöntemi)	57
3.2.3. Tek Bileşenli Plazma modeli (Parrinello-Tosi Yöntemi)	60
3.2.4. Percus-Yevick Katı Küre Modeli	64
3.2.5. Uzun Dalgaboyu Limitli $S(q)$ Yapı Sabiti	65
4. BULGULAR.....	68
4.1. ELEKTRONİK TAŞIMA ÖZELLİKLERİ	68
4.1.1. Elektriksel Özdirenç	68
4.1.2. Eşsıcaklık Sıkıştırılabilirlik Katsayısı Hesabı	69
4.1.3. İç Enerji, Entropi ve Sabit Hacimde Isı Sığası	71
4.2. TERMODİNAMİK ÖZELLİKLER VE FAZ GEÇİŞLERİ	75
4.2.1. Yüzey Gerilimi	75
4.2.2. Viskozite.....	79
4.2.3. Yüzey entropisi.....	81
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	84
KAYNAKLAR	124
EKLER	132
Ek 1. Bretonnet-Silbert-Wills-Harrison Model Potansiyel İçin Fortran Kodu	132
Ek 2. Yumuşatma Parametresinin Hesabı için fortran kodu	139
Ek-3 Paketleme Kesri ve Katı Küre Yarıçapı Hesabı için Fortran Kodu.....	142
Ek 4. Yüzey Gerilimi Hesabı İçin Fortran Kodu	143
Ek 5. Viskozite İçin Fortran Kodu.....	145
Ek 6. Yüzey Entropisi İçin Fortran Kodu	148
ÖZGEÇMİŞ.....	152

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Geçiş Elementlerinin Yükseltgenme basamakları.....	11
Şekil 2.2: Zirkonyum mineralleri (a) Zirkon, (b) Baddeleyite.	15
Şekil 2.3: Demir elementi.....	16
Şekil 2.4: Drude Modeline göre yüksüz atomun yapısı.....	18
Şekil 2.5: Pseudopotansiyel (mavi) ile Coulomb potansiyelinin (kırmızı) dalgaboylarının karşılaştırılması. Gerçek ve pseudo dalga fonksiyonu ile potansiyeller r_c noktasında eşleşirler.....	28
Şekil 2.6: 2200°K’de Demir, Zirkonyum ve Hafniyum elementine ait Form Faktörü.....	41
Şekil 3.1: Tek Bileşenli Plazma Modeli.	60
Şekil 5.1: Utsumi-Ichimarumodeline göre $G(q)$ bölgesel alan düzeltme fonksiyonu.	88
Şekil 5.2: Vashista-Singwi modeline göre $G(q)$ bölgesel alan düzeltme fonksiyonu.	89
Şekil 5.3: 2173 K’de Zirkonyum metali için WH potansiyeli (Percus-Yevick ve Palmer-Weeks yöntemi) ve Baria potansiyeli (Sarkar yöntemi) ile elde edilen $S(q)$ yapı faktörü.....	90
Şekil 5.4: 2173 K’de Zirkonyum için IU-bölgesel alan düzeltme fonksiyonuna göre iki farklı referans sistemi için $S(q)$ yapı faktörü.	91
Şekil 5.5: 2173 K’de Zirkonyum için VS- bölgesel alan düzeltme fonksiyonuna göre iki farklı referans sistemi için $S(q)$ yapı faktörü.	92
Şekil 5.6: 2173 K’de Zirkonyum için uygulanan model potansiyel (TBP referans sistemine göre WH potansiyeli) ile deneysel verilerin [63] karşılaştırılması.	93
Şekil 5.7: 2173 K’de Zirkonyum için uygulanan model potansiyel (YKK referans sistemine göre WH potansiyeli) ile deneysel verilerin [63] karşılaştırılması.	94
Şekil 5.8: 1873 K’de Demir için uygulanan model potansiyel (YKK referans sistemine göre WH potansiyeli) ile deneysel verilerin [63] karşılaştırılması.	95
Şekil 5.9: 1873 K’de Demir için uygulanan model potansiyel (TBP referans sistemine göre WH potansiyeli) ile deneysel verilerin [63] karşılaştırılması.	96
Şekil 5.10: Zirkonyuma ait farklı sıcaklıklar için YKK referans sistemine göre Bretonnet-Silbert potansiyeli ile elde edilen $S(q)$ sonuçları.	97
Şekil 5.11: Zirkonyuma ait farklı sıcaklıklar için TBP referans sistemine göre Bretonnet-Silbert potansiyeli ile elde edilen $S(q)$ sonuçları.	98
Şekil 5.12: İki farklı yoğunluk modeline göre, $S(q)$ yapı faktörü (KK referans sistemine göre WH potansiyeli için).....	99
Şekil 5.13: İki farklı yoğunluk modeline göre, $S(q)$ yapı faktörü (KK referans sistemine göre Baria potansiyeli için).....	99

Şekil 5.14: Sıvı Zirkonyum ve Demir için ergime noktaları civarında paketleme kesrinin sıcaklıkla değişimi	101
Şekil 5.15: 2173K’de Zirkonyum için paketleme kesrinin fonksiyonu olarak üç farklı yöntemle göre hesaplanan S / k_B entropi değişimi.	107
Şekil 5.16: Silbert ve arkadaşları [97] tarafından hesaplanan verilere göre S / k_B entropinin paketleme kesri ile değişimi.	108
Şekil 5.17: Farklı sıcaklıklarda Zirkonyum metali için eşsıcaklık katsayısının $S(0)$ uzun dalgaboyu limiti, Thiele ve Carnahan-Starling modeline göre karşılaştırması.....	110
Şekil 5.18: Farklı sıcaklıklarda Demir metali için eşsıcaklık katsayısının $S(0)$ uzun dalgaboyu limiti, Thiele ve Carnahan-Starling modeline göre karşılaştırması.....	111
Şekil 5.19: Zirkonyum için hesaplanan yüzey gerilimi değerlerinin deneysel [105] değerlerle karşılaştırılması.....	113
Şekil 5.20: Zirkonyum için farklı yoğunluk değerlerine göre yüzey geriliminin paketleme kesrine bağlı olarak değişimi.	114
Şekil 5.21: Zirkonyum için farklı yoğunluklara göre viskozitenin sıcaklıkla değişimi.....	116
Şekil 5.22: Zirkonyum için farklı sıcaklıklara göre yüzey entropisinin sıcaklıkla değişimi.	118
Şekil 5.23: Zirkonyum için yoğunlukla yüzey entropi değişimi.	119
Şekil 5.24: Sıkıştırılabilirlik faktörünün paketleme kesrine bağlı olarak değişimi.	120
Şekil 5.25: Wu ve arkadaşları tarafından [118] yapılmış olan Z katı küre sıkıştırılabilirlik faktörünün 6 farklı simülasyon yöntemine göre değişimi.	120

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Zirkonyumun fiziksel özellikleri.	12
Tablo 2.2: OB-VS ifadesi içinde $1 \leq r_s \leq 3$ ve $3 \leq r_s \leq 5$ aralığında $D_n(r_s)$ 'in değerleri.	39
Tablo 2.3: OB-IU ifadesi içinde $1 \leq r_s \leq 5$ aralığında $D_n(r_s)$ 'in değerleri.....	39
Tablo 4.1: Hesaplamalarda kullanılan giriş verileri.	68
Tablo 5.1: Hesaplanan Kor yarıçapı R_c ve R_c/a değerleri.	86
Tablo 5.2: Birinci ve ikinci pik konumlarının değerleri.....	94
Tablo 5.3: Taşıma ve Termodinamik özellikler için hesaplanan giriş değerleri.	103
Tablo 5.4: Zirkonyum için farklı yoğunluk seçimine göre giriş verilerinin değişimi.	103
Tablo 5.5: Demir için farklı yoğunluk seçimine göre giriş verilerinin değişimi.	103
Tablo 5.6: Zirkonyum için farklı sıcaklıklardaki Elektriksel Özdirenç değerleri.	105
Tablo 5.7: 2173 K de Zirkonyum için toplam Entropi'nin değişimi.	106
Tablo 5.8: 1833 K de Demir için Toplam Entropi'nin değişimi.	106
Tablo 5.9: Sabit hacimde ısı sığası (C_v/k_B) değerleri.....	109
Tablo 5.10: Yüklü katı küre modeline göre paketleme kesrine bağlı olarak hesaplanan F_M Madelung enerjisi.	109
Tablo 5.11: Zirkonyum için Yüzey geriliminin deneysel ve teorik verilerle karşılaştırılması .	112
Tablo 5.12: Ergimiş Zirkonyum için farklı sıcaklıklarda hesaplanan viskozite değerlerinin deneysel verilerle karşılaştırılması.	115
Tablo 5.13: Zirkonyum ve Demir için hesaplanan yüzey entropisi değerleri.....	117

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
$S(\mathbf{q})$: Yapı faktörü
$\varepsilon(\mathbf{q})$: Serbest elektron enerjisi
$h(\mathbf{r})$: Toplam korelasyon fonksiyonu
$c(\mathbf{r})$: Direkt korelasyon fonksiyonu
Ω_0	: Atomik hacim
a_k	: Genleşme katsayısı
Φ	: Pseudodalga fonksiyonu
$ \mathbf{k}\rangle$: Sıfırıncı dereceden düzlem dalga durumu
$w_o(\mathbf{q})$: Elektron-iyon etkileşmesine karşılık gelen potansiyellerin toplamı
$W(\bar{\mathbf{q}})$: Perdeleme potansiyeli
$\varepsilon(\mathbf{q})$: Statik dielektrik perdeleme fonksiyonu
$G(\mathbf{q})$: Statik bölgesel alan faktörü
$F_N(\mathbf{q})$: Normalize edilmiş enerji dalga sayısına bağlı fonksiyon
$w_q^0(\mathbf{K})$: Pseudopotansiyel Form faktörü
$W_o(\bar{\mathbf{q}})$: Bölgesel Pseudopotansiyel
r_s	: Wigner-Seitz Elektron Yarıçapı
$E_{xc}(\rho_e)$: Değiş-tokuş-Korelasyon enerjisi
$f_{xc}(\mathbf{q})$: Değiş-tokuş korelasyon faktörü
$\chi(\mathbf{q})$: Statik yoğunluk yanıt fonksiyonu
p	: Momentum dağılımına sahip Lindhard yanıt fonksiyonu
q_F	: Fermi dalga vektörü
$E_C(r_s)$: Elektron başına karşılıklı etkileşme enerjisi
$g(\mathbf{r})$: Radyal dağılım fonksiyonu
$I_1(z)$: Birinci dereceden Modifiye Bessel fonksiyonu
$Z(\eta)$: Lindhard fonksiyonu
R_M	: Heine ve Abarenkov potansiyeli yarıçapı
R_C	: Boş kor yarıçapı
Z_d	: Atom başına d -elektronlarının etkin değeri
r_d	: d -hali yarıçapı,
N_c	: Koordinasyon sayısı

$\hat{f}(q)$: Perdelenmemiş iyon biçim faktörü
$\eta_l(\varepsilon)$: Faz kayması
$j_l(x)$: Bessel fonksiyonu
l	: Yörüngesel kuantum sayısı
$R_l(r)$: Potansiyel için Schrödinger denkleminin çözümünün radyal kısmı
$n_l(x)$: Neumann fonksiyonu
$S_{HS}(q)$: Katı küre referans sisteminin yapı sabiti,
ρ_i	: İyon sayı yoğunluğu
σ_i	: Etkin katı küre iyon yarıçapı
N_A	: Avagadro Sayısı
M_M	: Metalin atom ağırlığı
ρ_m	: Metalin ergime noktasındaki yoğunluğu
T_m	: Metalin ergime noktasındaki sıcaklığı
F	: Helmholtz serbest enerjisi
E	: İç enerji
S	: T sıcaklığındaki sistemin entropisi
η	: Paketleme kesri
$W_B(q)$: Baria tarafından geliştirilmiş olan q uzay formundaki iyon potansiyeli
$\varepsilon_H(q)$: Genelleştirilmiş Hartree dielektrik fonksiyonu
Γ	: Plazma parametresi
γ	: İyon-iyon kuplaj şiddeti
κ	: Debye-Hückel ters perdelenme uzunluğu
β	: Eş sıcaklık katsayısı
$S_0(q)$: Uzun dalgaboyu limitinin yapı faktörü
$\tilde{u}_{sc}(q)$: Karşılıklı etkileşme potansiyeli
$Q(q)$: Korelasyon faktörü olan Baxter matrisi
μ	: Kimyasal potansiyel enerji
δ_{ij}	: Kronecker deltası
$\rho(E)$: Elektriksel özdirenç
k_B	: Boltzmann sabiti
χ_T	: Eşsıcaklık sıkıştırılabilirlik katsayısı
γ_H	: Katı küre yüzey gerilimi
S_Ω	: Yüzey entropisi
Z	: Sıkıştırılabilirlik Faktörü

Kısaltmalar	Açıklama
KK	: Katı Küre
Zr	: Zirkonyum
Fe	: Demir
DDD	: Dikleştirilmiş Düzlem Dalga
OB	: Ortiz ve Ballone
VMC	: Varyasyonel Monte Carlo
DMC	: Difüzyon Monte Carlo
IU	: Ichimaru-Utsumi
WH	: Wills -Harrison
EÇP	: Etkin Çift Potansiyeli
BS-MP	: Bretonnet-Silbert Model Potansiyeli
YKK	: Yüklü Katı Küre
TBP	: Tek bileşenli plazma
ÖTK	: Ölçeklendirilmiş Tanecik Kuramı
GB	: Gibbs-Bogoliubov

ÖZET

DOKTORA TEZİ

SIVI ZİRKONYUM VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Sevilay UÇAR

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sehban KARTAL

II. Danışman: Prof. Dr. Turgay ARMAĞAN

Geçiş metalleri ve alaşımları günümüz teknolojisinde ilgi çeken birçok özelliğinden dolayı uzay teknolojisi, süper iletken magnet yapımı, endüstriyel uygulamalar, mühendislik ve materyal bilgisi alanlarında oldukça fazla kullanılmaktadır.

Sıvı geçiş metallerinin fiziksel özelliklerinin araştırılmasında en büyük sorun elektronik dizilimlerinin modellenmesi ile ilgilidir. 3d, 4d veya 4f kabuklarının varlığı, serbest yaklaşım içinde ele alınamamalarını ve ihmal edilemeyecek kadar büyük olmalarını sağlar. Bu çalışmada, yapılan çözümlerinin katı küre (KK) modeli yardımı ile gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

Wills-Harrison-Bretonnet-Silbert pseudopotansiyeli N. E. Dubinin ve U. Walzer yöntemi kullanılarak nümerik hesaplamalara dayalı olarak yeniden yapılandırılmış ve yarı-ampirik yöntemler kullanılarak ergime noktası civarında Zirkonyum metalinin yapı faktörü üç farklı (Katı küre, Yüklü katı küre ve Tek bileşenli plazma) referans sistemi için hesaplanmıştır. Bu yöntem ayrıca sıcaklığa bağlı olarak eşsıcaklık sıkıştırılabilirlik katsayısını ve özgül ısı değerlerini hesaplamak için kullanılmıştır.

Sıcaklıkla paketlenme yoğunluğunu (η) birbirine bağlayan basit bir bağıntı 1980 yılında Y. Waseda tarafından önerilmiştir ve bu yöntem tez çalışmasında yüzey gerilimi, yüzey entropisi, viskozite, gibi fiziksel özelliklerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplanmasında kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlardan açıkça görülmüştür ki; sıvı

metaller için genellikle deneysel verilere fit edilerek belirlenen ve sabit bir sayısal değer olarak kabul edilen paketleme kesrinin yapı üzerindeki etkisi çok büyüktür ve sıcaklık ile birlikte değeri değişmektedir.

Sıvı metallerde yüzey entropisi teorik olarak, $S_v = -(\partial\gamma/\partial T)$ denklemiyle hesaplanmaktadır. Teorik ve deneysel çalışmaları karşılaştırırken karşılaşılan en büyük sorun,

$$S_v = \frac{\pi n^2 k_B \sigma^4 (2-\eta)}{16(1-\eta^3)} \left[1 - 0.252 \frac{\sigma_m}{\sigma} \left(\frac{T_m}{T} \right)^{1/2} \right] - \frac{0.189 \pi n^2 k_B \sigma^3 \sigma_m \eta (5-2\eta)}{16(1-\eta)^4} \left(\frac{T_m}{T} \right)^{1/2} \quad (1)$$

denklemi ile hesaplanan yüzey entropisi değeri negatif iken, deneysel ölçüm sonuçlarının pozitif olmasından kaynaklanır. Bu durum deneysel sonuçlar ile teorik sonuçların güvenle karşılaştırılabilmesini olanaksız hale getirmektedir.

Bu tezde yapılmış olan en önemli yeniliklerden bir tanesi de, yüzey entropisi hesabı için yeni bir matematiksel ifade geliştirmemizdir;

$$S_v = -\frac{\partial\gamma}{\partial T} = C\sigma^4 \left\{ g(\eta) - (BT) \left[\frac{4g(\eta)}{3} + \eta \frac{\partial g}{\partial \eta} \right] \right\} \quad (2)$$

Bu matematiksel denklem ile hesapladığımız sonuçlar, levitatör yöntemi ile elde edilen deneysel çalışmalar ile karşılaştırıldığında, daha önceki teorik çalışmalardan çok daha uyumlu sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir.

Sayısal ve kuramsal hesaplamalar sıvı Zirkonyum (4d) ve Demir (3d) için uygulanmış, elde edilen sonuçlar literatürde verilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Haziran 2015, 166 sayfa.

Anahtar kelimeler: Sıvı geçiş metalleri, pseudopotansiyel, elektriksel özdirenç, yüzey gerilimi, viskozite, yüzey entropisi.

SUMMARY

Ph. D. THESIS

LIQUID ZIRCONIUM AND THEIR PHYSICAL PROPERTIES

Sevilay UÇAR

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Sehban KARTAL

Co-Supervisor: Prof. Dr. Turgay ARMAĞAN

Transition metals and alloys, today's technology attracted attention because of the many features in space technology, superconducting magnet construction, industrial applications, engineering and material information is used in a lot of areas.

The major problem for the investigation of the physical properties of the liquid transition metals concerns the modelling of electronic configurations. 3d, 4d or 4f shell of assets that enables them not to be handled in free approach and too large for ignored. In this study, we carried out analysis of the hard sphere (HS) is intended to be carried out with the help of models.

Wills-Harrison-Bretonnet-Silbert pseudopotentials based on the numerical calculations using the methods of N.E. Dubinin and U. Walzer was restructured and structure factor of Zirconium metal near melting point was calculated using semi-empirical method for the three reference system (hard sphere, charged hard sphere and one component plasma). Also this method is used to calculate the isothermal compressibility and specific heat values depending on the temperature.

A simple relation for temperature dependence of packing density (η) is suggested by Y. Waseda in 1980 and is used to calculation for physical properties such as the surface tension, surface entropy, viscosity, etc., as a function of the temperature. It has been

clearly observed from the results, the packing fraction, usually chosen by fitting to the experimental data and considered a fixed numerical value for liquid metals, has a very large effect on the structure and its value varies with temperature.

Surface entropy of liquid metals in theory calculated from $S_v = -(\partial\gamma/\partial T)$ equation. The biggest problem encountered in comparison of theoretical and experimental study of surface entropy caused by experimental measurement results have a positive value while theoretical results using equation (1) have a negative value. This situation makes it impossible to be compared with confidence theoretical results with the experimental results.

$$S_v = \frac{\pi n^2 k_B \sigma^4 (2-\eta)}{16(1-\eta^3)} \left[1 - 0.252 \frac{\sigma_m}{\sigma} \left(\frac{T_m}{T} \right)^{1/2} \right] - \frac{0.189 \pi n^2 k_B \sigma^3 \sigma_m \eta (5-2\eta)}{16(1-\eta)^4} \left(\frac{T_m}{T} \right)^{1/2} \quad (1)$$

One of the most important innovations that have been introduced in this thesis is the establishment of a new mathematical expression for surface entropy calculation;

$$S_v = -\frac{\partial\gamma}{\partial T} = C\sigma^4 \left\{ g(\eta) - (BT) \left[\frac{4g(\eta)}{3} + \eta \frac{\partial g}{\partial \eta} \right] \right\} \quad (2)$$

Compared with the results obtained from equation (2) with experimental studies which obtained from the levitation method, our results have observed that much more consistent results from previous theoretical studies.

Theoretical and numerical calculations have been executed for liquids Zirconium (4d) and Iron (3d), the obtained results were given comparatively with literature.

June 2015, 166 pages.

Keywords: Liquid transition metals, pseudopotential, electrical resistivity, surface tension, viscosity, surface entropy.

1. GİRİŞ

Metaller insan yaşamının ve kültürünün ayrılmaz bir parçasıdır. Metal özelliklerinin çoğunluğu değerlik (valans) elektronları tarafından saptanmaktadır. Bir metalin fiziksel özelliklerin hesabı, band elektronları ve iyon çekirdekleri arasındaki karşılıklı etkileşmenin bilinmesini gerektirir. Toplam kafes potansiyeli ilkesel olarak kristal biçiminde olan elektron ve çekirdeklerin karşılıklı etkileşmesinden oluşan bir sistem için Schrödinger denkleminin kesin çözümü ile hesaplanabilmektedir. Bu ise çok cisim problemini gerektirir ve kesin olarak çözümü zordur. Dolayısıyla adyabatik veya tek-elektron yaklaşımı gibi bazı yaklaşımların kullanılması kaçınılmaz hale gelmiştir.

Yirminci yüzyılda bilgisayarların gelişmesiyle birlikte birçok hesaplama yöntemleri farklı bilim alanları için geliştirilmiştir. Katı ve sıvıların fiziksel özelliklerini anlamak üzere birçok farklı kuramlar ve bilgisayar yöntemleri geliştirilmiştir. Yoğunluk fonksiyonel kuramı, integral denklemleri, pertürbasyon, moleküler dinamik ve Monte Carlo hesapları bu kuramlar/yöntemler arasında geliştirilmiştir.

Katılar kristal ya da amorf (kristal olmayan) faz olarak sınıflandırılabilirler. Kristal fazlar temelinde (iyonlar, atomlar veya moleküller) sıralı ya da düzenli dizilimleri ile karakterize edilir. Bir kristalin birim hücre atom dizilimi biliyorsa, bütün yapısı düzenli biçimde tekrar edilerek tanımlanabilir. Ancak bu durum düzensiz amorf malzemeler için geçerli değildir. Mutlak sıcaklıkta bir madde oldukça düzenli bir sistem gibi düşünülebilir. Camlar, alaşımlar, sıvı kristaller, plazmalar, jeller, yoğun gazlar ve süper-sıvılar düzensiz malzemelerden bazılarıdır.

Maddenin katı formuna karşılık, sıvı formu sabit bir yapıya sahip değildir. Katı ve gaz hali gibi ideal bir yapı kavramının bulunmaması nedeniyle, sıvı hal teorisini formüle etmek oldukça zordur. Sıvının önemli özelliklerinden biri iyonlar, atomlar veya moleküllerin hareketinin zamanla değişimden kaynaklanan, yönden bağımsız hareket edebilmeleridir. Sıvı halde uzun menzil düzeni katılara göre oldukça azalır, ancak gazların tam termal düzensizliği de sıvılar için geçerli değildir. Bir katı sıvı hale

geçtiği zaman kısa mesafe düzen karakteri gelişir. Sıvıların kısa mesafe özelliği metalürjik uygulamalarda daha önemli hale gelmesini sağlar.

Sıvı fazdaki bir atomun yapısı incelendiğinde, katı fazdaki bir atom gibi davranarak kendisini çevreleyen atomlarla etkileştiği ve bir anda gaz fazındaki atom gibi davrandığı ve serbestçe hareket etmeye başladığı görülür. Bu nedenle metal ve alaşımlarının sıvı fazlarında, katı ve gaz arasındaki özellikleri göstermeleri beklenir. Ancak düşük sıcaklıkta madde katı fazda iken yüksek sıcaklıklarda gaz fazda ve ara değerlerde sıvı fazda olduğundan dolayı bazı özellikleri katıya benzerken, bazı özellikleri de gaza daha çok benzer. Burada temel problem, sıvı metal veya alaşımlarının yapısının belirlenmesidir. Deneysel olarak kristal katıların yapısını belirlemede x-ışınları kırınım desenlerinden yararlanılırken, sıvı metal veya alaşımlarının yapısı x-ışınları veya nötron kırınımı ile elde edilen statik yapı faktörü ile incelenmektedir. Sıvı metal ve alaşımlarının statik yapı faktörünün belirlenmesi ile birçok fiziksel özelliğin teorik olarak incelenme imkanı elde edilir. Bu nedenle, teorik incelemelerde sıvı hal fiziğinde çiftler korelasyonu ve bu korelasyonun Fourier transformu olan statik yapı faktörünün tanımlanması gerekir. Ayrıca sıvı hal fiziğinde kapalılık bağıntıları kullanılarak etkileşme potansiyeli ile bir atomun uzayda herhangi bir noktada bulunma olasılığını veren çift dağılım fonksiyonu arasında bir ilişki kurulur. Bu konuda araştırmalar günümüzde de devam etmektedir.

Metal hakkındaki deneysel verileri kullanışlı hale getirmek için sıvı metalleri kristal durumundaki elektronik yapılarına göre ayırmak yararlı olacaktır. Basit metaller (Na, Al, Zn, Pb, K, Rb, Hg) serbest elektron bant yapısına, soy metaller (Cu, Ag, Au) dar ve Fermi enerji seviyesinin altında yer alan dolu *d*-bantlarına sahiptir. Geçiş metalleri (Fe, Zr, Hf) Fermi seviyesinde dolu olmayan *d*-bantlarına sahiptir.

Geçiş metalleri için iyonlar arasındaki karşılıklı etkileşmelerin model halinde ortaya konulması halen ilgi çekici bir problem olarak güncelliğini korumaktadır. Bu konuda, son yıllarda etkin ilerlemeler kaydedilmiştir [1]. Bu modellerde ortaya konan etkin çift potansiyeller, sıvı geçiş metalleri üzerine yapılan kuramsal çalışmaların başlangıç noktasını oluşturmaktadırlar [2-6].

Basit sistemler için geliştirilen pseudopotansiyel kuramı geçiş metallерinin çeşitli özelliklerinin araştırılmasında etkin bir yöntem haline getirilmiştir. Kristalin ve amorf metallерin kimyasal özellikleri gibi fiziksel özelliklerini içeren çeşitli özelliklerinin anlaşılmasında, yoğun madde kuramında yapılan temel araştırma çözümlerinde pseudopotansiyel kavramı kritik bir öneme sahiptir. Pseudopotansiyel kavram kuantum mekaniksel saçılım kuramının doğrudan doğruya bir sonucunu güvenilir hale getirilmiştir. Pseudopotansiyel yöntem tarafından üretilmiş olan bu sonuçlar birinci ilkesel tüm elektron hesapları tarafından elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılabilmektedir. Atomlar arası karşılıklı etkileşmelerinin analitik biçimleri belirgin yaklaşımlar (Percus-Yevick, Ölçeklendirilmiş tanecik kuramı gibi) ile elde edilmektedir.

Pseudopotansiyel kuramının basitliği ve güvenilirliği temel alınarak hazırlanan bu tezin amacı geçiş metallерinden Zirkonyum 'un çeşitli yapısal ve fiziksel özelliklerini yarı-ampirik modellerle araştırılması ve incelenmesidir.

Bu çalışmanın planı aşağıdaki gibi düzenlenmiştir;

II. bölümde, geçiş metallерinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, refraktori metal olan zirkonyum'un teknolojideki önemi ve kullanım alanları ayrıntılı olarak verilmektedir. Ergime noktası civarındaki geçiş metallерinin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan etkin çift potansiyel modelleri ve pseudo (model) potansiyel yöntemler gösterilmektedir.

III. bölümde, ele alınan model potansiyel kuramından hareket edilerek $S(q)$ yapı faktörü, statik bölgesel alan faktörü ve kullanılan modeller hakkında ayrıntılı bilgi verilmektedir. İki farklı model potansiyel ele alınarak geçiş metalleri için elektron-iyon karşılıklı etkileşmeleri incelenmiştir. Daha önceden farklı bilim adamları tarafından tanımlanmış olan üç farklı bölgesel alan düzeltme fonksiyonu kullanılması ile bölgesel alan düzeltme fonksiyonu üzerine çalışılmıştır. Wills-Harrison [59] çift potansiyelinde yer alan "a" yumuşatma katsayısı, N.E. Dubinin tarafından ortaya konulan d -elektronu karakteristik yardımı ile model potansiyeli parametrelerinde hesaplanarak, bilimsel olarak daha fiziksel bir yöntem haline getirmiştir. Geçiş metallерinden Zirkonyum için

ilk defa bu tez çalışması ile hesaplanarak, elde edilen sonuçlar taşıma ve termodinamik özelliklerin incelenmesinde kullanılmıştır. Ayrıca, ele alınan model potansiyel kuramından hareketle $S(q)$ yapı faktörü ve Ziman'ın genişletilmiş formülü kullanılarak geçiş metallerin taşıma özellikleri çıkarılmıştır.

IV. bölümde ise bundan önceki bölümlerde ayrıntılı olarak anlatılan yöntemlere göre elde edilen yarı-ampirik çözümlerin, literatürde elde edilen verilerle karşılaştırması yapılmıştır. Eşsıcaklık sıkıştırılabilirlik katsayısı, yüzey gerilimi, viskozite, yüzey entropisi, sıkıştırılabilirlik faktörü gibi termodinamiksel özellikler, yarı-ampirik modelimizde kullanılan yöntemler ayrıntılı olarak anlatılmıştır ve elde edilen sonuçlar ergime noktaları civarında geçiş metallerinden demir (Fe) ve zirkonyum (Zr) metali için sırasıyla sunulmaktadır.

Tartışma ve sonuç bölümünde ise, literatürde rastlanan deneysel ve kuramsal sonuçlar ile daha önceki bölümlerde ayrıntılı olarak anlatılan yöntemler ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılıp, tartışılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

İdeal bir katıda, atomlar örgü noktalarında düzenli bir şekilde, üç boyutlu ve uzun mesafeli olarak sıralanmışlardır. Bu sebeple, bir katı şekli değişmeyen ideal bir kristal yapı meydana getirir. Gazlarda ise, her bir atom bulunduğu cismin içinde serbest bir şekilde hareket edebilir. Yapıları basit olduğu için, karakteristik özelliklerini hesaplamak için geliştirilen modeller kullanışlı sonuçlar ortaya çıkarmıştır. Buna karşın bir sıvının davranışını açıklamak oldukça karmaşıktır. Sıvının sıcaklığı ara değerde olduğundan bazı yönlerden katıya, bazı yönlerden de gaza benzer. Birçok sıvı metalin hesabı deneysel olarak yapılabilmektedir. Fakat bu deneyler yüksek sıcaklıklarda yapıldığından ölçümlerde bir takım güçlükler meydana gelmektedir.

1960'lara kadar sıvı metallerin fiziksel özelliklerinin anlaşılması çok yavaş ilerlemiştir. Sıvı metal teorisi ilk kez Ziman tarafından yapılmış, daha sonra Faber tarafından 1961-1963 tarihleri arasında sıvı metallerin elektronik ve taşıma özellikleriyle ilgi olarak geliştirilmiş ve Faber-Ziman teorisi olarak adlandırılmıştır [7]. Sıvı metaller üzerine bir klasik olarak kabul edilen diğer bir çalışma ise sıvı metallere kapsamlı bir bakış sağlayan March'ın kitabıdır [8]. Sıvı geçiş metalleri gibi basit olmayan sıvı metal sistemlerinin yapısal ve termodinamik özelliklerinin anlaşılması için yapılan araştırmalar, son yıllarda literatürde önemli bir yer tutmaktadır. Endüstriyel kaplama malzemesi üretiminden tıbbi malzemelere kadar yaygın teknolojik uygulama alanları bulunmaktadır. Diğer taraftan, sıvı metaller gerçek akışkanlarda ortaya çıkabilen karmaşık özellikler göstermeksizin aynı fiziksel özelliklerin çoğunu taşıyabilmeleri nedeniyle de basit sıvılar için prototip olarak da kullanılmaktadır.

Sıvı metallerin, katı metaller gibi uzun veya orta mesafe düzeni yoktur. Kısa mesafe etkileşimleri x-ray veya nötron difraksiyon deneyleriyle belirlenebilen çift korelasyon fonksiyonundaki kuvvetli pik ile ispat edilir. Sıvılar için modelleri formüleştirmede teorisindeki temel zorluk tüm iyon çiftlerini içeren bir potansiyelin oluşturulmasıdır. Basitleştirmeler, atomların periyodik düzenlenmesini yansıtan modeli içermelidir ayrıca

gazlardaki gibi tamamen düzensiz bir yapı sıvılarda kullanılamaz. Fizik, kimya, metalürji, endüstri mühendislik ve madde bilimindeki öneminden dolayı kristal olmayan metallerin mikroskobik ve makroskobik özellikleri arasındaki ilişki üzerine birçok teorik uygulama vardır.

Metallerin genel karakteri, onlara nüfuz eden serbest elektronların yoğun akışkanlığından elde edilen sonuçlarla belirlenir. Gerçekten de saf sıvı metaller, (i) pozitif yüklü iyonların bir değişkeni ve (ii) sodyum iyonu başına bir elektron, kalsiyum iyonu için iki elektron gibi valans değerliğine göre negatif elektron içeren gaz karışımı olabilir. Bu nedenle, sistemin tamamındaki hareket edebilen valans elektronları, yaklaşık olarak 10^{28} elektron/m³, "serbest elektronlar" olarak adlandırılır. Serbest elektron gazı aynı zamanda termal iletkenlik, metalik yansıtma ve tüm diğer tipik metalik özelliklerin iletiminden sorumludur. Bir sıvı metali anlamak için gerçekten ayrı olmayan üç sorunu çözmemiz gerekir. Bu problemler iyon-iyon arasındaki kuvvetler, iyon-elektron arasındaki kuvvetler ve düzensiz bir ortamda elektronların davranışıyla alakalıdır [9, 10].

Sıvı metaller alanında sayısal ilerlemelere dikkatin tekrardan dönmesi, muhtemelen elektriksel direnç gibi fiziksel özellikler hakkında daha derin bir anlam sunmanın yanı sıra, gerçekçi sayısal simülasyonlar için bir ipucu sağlayan, pseudopotansiyel kavramının tanıtılması ile ilgili büyük başarılarla alakalıdır [11, 12, 13].

Moleküler dinamikte, gerçekten, gerçekçi bir model potansiyel seçimi, klasik Newton denklemlerinin entegrasyonu yoluyla sistemin dinamiklerinin belirlenmesine olanak sağladığından önemlidir. Pseudopotansiyel teorisini kullanarak, etkili bir etkileşime bağımlı yoğunluk ile yönetilen ikili etkileşimlerin toplamı olarak atomik etkileşimi ifade etmek mümkün olmuştur [14].

Bir iyonun etrafında yığılmış olan elektron bulutu, iyon perdeleme bulutu olarak adlandırılır ve pseudopotansiyel ve perdeleme bulutunun yakınında olan elektrona toplam etkisi perdelenmiş pseudopotansiyel olarak adlandırılır. Bundan dolayı sıvı metal boyunca geçen bir elektron, iyonun perdeleme potansiyeli ile karşılaşır ve iyonlar tarafından dağıtılır. Bütün elektronlar üzerindeki zayıf perdeleme pseudopotansiyeli ile

hareket eden tüm iyonların oluşturdukları toplam etki iyonları perdeleyerek elektronları üretmek içindir. Bu fikir sıvı metal fiziği hakkındaki geçerli olan düşüncenin temelini oluşturur. Pseudopotansiyel iyonların bilinen doğası gibi temel prensiplerden hesaplanabilir ve bunlar verilen iletkenlik veya diğer elektronik özelliklerin tutarlı bir şekilde hesaplanmasına olanak sağlar [15].

Tüm bu uygulamalarda, pseudopotansiyel yaklaşımı kullanılarak sıvı metallerin statik yapı faktörünü hesaplamak için daha iyi bir referans sistemi araştırmalarına önemli miktarda odaklanılmıştır. Buradan anlaşılacağı gibi referans sisteminin seçimi çok önemlidir. En iyi referans sisteminin seçimi için temel, en düşük serbest enerjiyi veren ve hesaplamalar için gereken ifadeleri bir analitik form içinde ifade edebilmesidir. Bu yüzden literatür araştırmaları; düzenli bir potansiyel model kurarken çeşitli fiziksel özelliklerin iyi bir açıklaması olan daha iyi bir referans sistemi araştırmasının tercih edilmesini önerir [16-19].

Böylece düzgün bir potansiyel model kombinasyonu ve referans sistemi sıvı metallerin çeşitli fiziksel özelliklerinin araştırılmasında en temel gereksinimlerden biridir.

2.1. GEÇİŞ METALLERİNİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Periyodik sistemin üzerinde en çok çalışılan elementleri *d*-bloğu geçiş metalleridir. Demir ve bakır, taş devrinden itibaren uygarlığın gelişimine yardımcı olmuş ve günümüzde de en önemli endüstriyel metallere dendir. *d*-bloğunun diğer elementleri de teknolojide en çok kullanılan metallere dendir. Mesela, Titanyum uzay araçları endüstrisinde, vanadyum petrokimya endüstrisinde katalizör olarak yaygın şekilde kullanılır. Değerli metallere platin ve altın az bulunmaları ve bazı yönleri ile dayanıklı oluşları nedeniyle önem kazanırlar.

Geçiş elementlerinin hepsi, elektron konfigürasyonunda, en dışta her zaman *d*-orbitalinde elektron taşırlar. Bu metallerin kısmen dolu *d*-orbitalleri mevcuttur. Geçiş metalleri en dıştaki bu *d*-orbitali elektronlarından dolayı çok çeşitli fiziksel özelliklere sahiptirler. Geçiş metalleri; sertlikleri, yüksek yoğunlukları, iyi ısı iletkenlikleri ve

yüksek erime-kaynama sıcaklıkları gibi bazı karakteristik özellikleri ile periyodik tablodaki diğer elementlerden ayrılırlar.

d-bloğu element atomları, elektron diziliş kuralı gereği olarak, *d* orbitallerinin en sonra dolduğu elektron dizilişlerine sahiptirler. *d* orbitali beş orbitalden oluşur. Her orbital, iki elektronla dolduğundan, *d*-bloğunun her sırasında 10 geçiş elementi vardır. *d*-bloğu elementleri, *s*-bloğunun aktifliği yüksek metalleri ile aktifliği düşük metalleri arasında yani 2A grubu ile 3A grubu arasındaki metaller arasında bir geçişi temsil ettiklerinden dolayı geçiş metali olarak adlandırılırlar.

Geçiş metalleri, *d* ve *f* orbitallerine elektronların girmesine karşılık gelen metallerdir. *d* orbitallerine dolması ile gösterilen metallere, temel geçiş metalleri diğer bir ifadeyle birinci sıra geçiş metalleri; *f* orbitallerinin dolması ile gösterilenlere ise iç geçiş metalleri denir. Bu elementlerin tümü metaldir ve elektriği iyi iletirler. 3B-7B, 1B, 2B gruplarında bulunan birinci sıra geçiş metalleri A gruplarında olduğu gibi, bir birine benzerler. 8B grubu metalleri, periyodik cetvele göre düşey sırada değil yatay sırada birbirine benzerler. 8B grubunda birinci sırada bulunan, demir, kobalt ve nikel demir grubu; osmiyum, iridyum ve platin, platin grubu olarak, üçlü gruplar halinde birbirlerine benzerler. Geçiş metalleri, sert ve kırılğan yapıda olup, yüksek erime ve kaynama noktalarına sahiptirler.

İç merkezli kübik ve en sık paketleme olan hekzagonal sistemde kristallendiklerinden, geçiş metallerinin koordinasyon sayıları diğer metallere göre yüksektir. Elektrik iletkenliğinin iyi olması, *s* orbitallerindeki elektronlarının, A grubu elementlerde olduğu gibi, belli bir yerde bulunmaması, elektronların atomlar üzerinden kolaylıkla kaymasından kaynaklanır. Geçiş metallerinin sert, kırılğan, erime noktalarının yüksek olması, dolmamış *d* orbitallerinin birbirine yaklaşarak, kovalent bağlar oluşturmasından meydana gelmektedir. Kimyasal özellikleri değişiktir. Altın ve platin yükseltgenmeye karşı dayanıklıdır. Geçiş metallerinin yükseltgenme basamakları sabit değildir.

Tablo 2.1'de de görüldüğü gibi, her sıranın ortalarındaki metallerin yükseltgenme basamakları en yüksektir. Örneğin birinci sıra geçiş metallerinden skandiyumun yükseltgenme basamağı +3 iken, sağa doğru gidildiğinde artarak Manganda en yüksek

+7 basamağını alır. Sonra azalarak çinkoda +2 değerlikli olur. Aynı özellik, ikinci ve üçüncü sıra geçiş metallere de gözlenir. Yükseltgenme basamaklarının belli bir gruptan sonra azalmasının nedeni d orbitallerinin enerjisinin s orbitali enerjisinden daha düşük olmasından kaynaklanır. Bunun sonucu olarak, bağlanmaya katılan d orbitali sayısı arttığından, elektron vermesi oldukça zorlaşır.

Geçiş metallere gruplarında aşağıya doğru inildiğinde de yükseltgenme sayıları artar. Örneğin, 8B grubu birinci sırasında bulunan demir grubu metallere +2, +3 yükseltgenme basamağında bulunurken, üçüncü sıra platin grubu elementlerinde +8 yükseltgenme basamağına kadar çıktığı görülmektedir. Çünkü aşağı doğru gelirken, s orbitali elektronları sabit kalırken, d orbitali elektronlarının sayısının artması, daha fazla elektron verilmesine neden olur.

Beyaz ışığın bazı kısımlarını absorbladıklarından geçiş metallere renkli metallere dir. Bunun nedeni absorblanan ışığın tamamlayıcısı olan diğer renklerin göz tarafından görülür olmasından kaynaklanır. Mesela beyaz ışığın mavi kısmını absorplayan bir madde, onun tamamlayıcısı olan kırmızı rengi de sağlar. Bunun nedeni d orbitalinden alınıp verilen elektronlarla ilgilidir.

İyon metalin yük yoğunluğunu etkilediğinden, d orbitalleri enerji bakımından yarırlar. Yani iki farklı enerji seviyesine ayrılırlar. Düşük enerji seviyesinde bulunan elektron, enerji aldığı anda, yüksek enerji seviyesindeki orbitale geçiş yapar. Buradan tekrar eski seviyesine dönerken, absorpladığı enerjiyi ışık enerjisi olarak geri verir. Eğer ki birden fazla d orbitali elektronu bu olaya dahil oluyorsa, birden fazla renk bandı meydana geldiği gözlemlenir. Bu sebepten geçiş metallere nin bileşiklere genellikle renkli olurlar.

Geçiş ve iç geçiş elementlerinin iyonlaşma enerjileri ile atom yarıçapları arasındaki ilişki, genel modellerden daha farklıdır. Geçiş elementlerinde elektronlar, en dış enerji seviyesindeki orbitalleri değil, bir içteki d orbitallerini doldururlar. Böylece çekirdek yükünün, atom yarıçapını belirleyen en dıştaki elektronlar üzerindeki etkisi, içteki elektronların perdeleme etkisi ile azaltılır. Bu sebeple, geçiş elementlere serisinde atom yarıçapında oluşan küçülme hızı duraklar. Serinin sonuna doğru d alt kabuğunun dolması tamamlanırken yarıçap tekrar artmaya başlar.

Geçiş elementlerinin iyonlaşma enerjileri, bir periyot boyunca baş grup elementlerinin kadar hızlı artmaz. İç geçiş elementlerinin iyonlaşma enerjileri ise hemen hemen sabit kalır. Çünkü elektronlar iki alt tabakaya yerleşirler.

Geçiş metali bileşikleri hem iyonik hem kovalent karakterli olabilmektedirler. Ancak geçiş metalleri; basit iyon bileşiklerinden ziyade kovalent molekülerde veya makro moleküler yapılarda yüksek değerliklere sahip olmaktadır. Geçiş metallerinin d^0 ve d^{10} yapısına sahip iyonları hariç diğer iyonları genellikle renklidir. Renkli iyonlara örnek olarak gök mavisi $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, soluk pembe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, soluk yeşil $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, pembe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, yeşil $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ ve soluk mavi $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ verilebilir. Renkli olan geçiş metali bileşikleri kimyasal üretimlerde genellikle katalizör olarak kullanılırlar. Geçiş metal bileşiklerinin renkli olmaları d orbitallerindeki elektron geçişlerinden ileri gelmektedir. Elektron geçişleri ile ilgili dalga boyunun, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesine (720-400 nm) rastlaması halinde bileşikler renkli olarak görünmektedir. Zn elektron dizilişinde tam dolu d -orbitaline sahip olduğu için $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ renksizdir.

Elektron geçişleri başlıca iki türdür: birincisinde metalin d orbitallerinin birindeki elektronu yine metalin diğer bir d orbitaline geçiş yapar, atomdan atoma elektron geçişinin söz konusu olmadığı bu tür geçişler $d-d$ geçişi olarak adlandırılır. Atomdan atoma elektron geçişinin olduğu durumlara ise yük transferi geçişleri denir. Yük transferi geçişlerinde atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerinde önemli ölçüde değişiklik meydana gelir [20-21].

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+3	+2 +3 +4	+2 +3 +4 +5	+2 +3 +4 +5	+2 +3 +4 +5 +6 +7	+2 +3 +4 +6	+2 +3 +4	+2 +3	+1 +2	+2
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
+3	+4	+3 +5	+3 +4 +5 +6	+4 +6	+3 +4 +5 +6 +7 +8	+3 +4 +6	+2 +3 +4	+1 +2 +3	+2
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
+3	+4	+4 +5	+2 +3 +4 +5 +6	+3 +4 +5 +6 +7	+2 +4 +5 +6 +7	+2 +3 +4 +6	+2 +3 +4	+1 +3	+1 +2

Şekil 2.1: Geçiş Elementlerinin Yükseltgenme basamakları.

2.1.1. Zirkonyum ve Özellikleri

Zirkonyum periyodik cetvelin IV-B grubunda titanyum ve hafniyum ile birlikte yer alır. Zirkonyum metalini ilk olarak 1789 yılında Martin Heinrich Klaproth tarafından keşfedilmiştir. 1797'de Vauquelin, zirkonya adı verilen bu yeni elementi incelemiş ve bileşikleriyle ilgili bazı özelliklerini yayımlamıştır. 1824'de Berzelius, ilk ham zirkonyum metalini (siyah toz) kapalı bir kap içinde potasyum ve potasyum hekzaflorozirkonatı ısıtarak hazırlamıştır. 1914 yılında, ilk saf zirkonyum, zirkonyum tetraklorürün sodyum ile indirgenmesi sonucu hazırlanmıştır. Yüksek saflıkta zirkonyum ise ilk kez Van Arkel ve de Boer tarafından 1925 yılında üretilmiştir.

Zirkonyum görünüşte paslanmaz çeliğe benzeyen sert, parlak ve çekilebilir bir metaldir. Kalın parçalar, çubuk ve halka oluşturmak için sıcak çalışılabilir. Ayrıca

zir-konyum ile soğuk çalışılarak folyo, çubuk-tel ve tüp oluşturulur. Bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Zir-konyumun fiziksel özellikleri.

Özellik	Değer
Atomik ağırlığı	91.22
Erime Noktası, °C	1900 °C
Kaynama Noktası, °C	3650 °C
Yoğunluk, g cm ⁻³	6.51
Sertlik, Vickers, kg mm ⁻²	110
Özısı, cal g ⁻¹ °C ⁻¹	0.67
Elektriksel direnç, µΩ cm ⁻¹	41.40

Doğada bulunuşu ve oluşumu

Zir-konyum doğada geniş bir şekilde dağılmıştır. Yer kabuğundaki zir-konyum içeriği %0.022’dir. Zir-konyum element olarak oluşmaz oksit, baddeleyite, zir-kon ve diğer kompleks oksitler halinde bulunur. Literatürlerde zir-konyum ile ilgili; Zir-konyum, Zir-kon ve Zir-konya terimleri bulunmaktadır. Zir-konyum elementin adıdır. Bilinen mineralleri zir-konyum silikat (ZrSiO₄) ve zir-konyum dioksit (ZrO₂)’tir. Zir-kon; Zir-konyum silikat’ın diğer adıdır. Zir-konya ise; zir-konyum oksit ve baddeleyit terimleriyle birlikte Zir-konyum oksit’in diğer adları olarak kullanılır. Zir-kon (ZrSiO₄) ve zir-konya (ZrO₂) kelime yapısıyla benzeyen, ama birbirlerinden farklı iki kimyasal bileşiktir. Zir-konyumun zir-kon (ZrSiO₄) madenlerinden elde edilir. Zir-kon içerisinde hafnium (Hf) elementi de bulunur. Zir-konyum heksagonal kristal kafes yapısına sahiptir. Dolayısı ile kelime yapısı itibarı ile benzeşen, ancak farklı kimyasal kompozisyonlar olan zir-kon ve zir-konya birbirlerine karıştırılmamalıdır.

Zir-konyumun başlıca elde edildiği kaynak zir-kon (ZrSiO₄) madenleridir ve ZrCl₄ bileşiğinin magnezyum veya kalsiyum indirgenmesi ile elde edilir. Bu madenler Avustralya, Brezilya, Hindistan, Rusya ve ABD’dedir. Zir-konyum metli sıcaklığa ve korozyona karşı çok dirençlidir. Doğada birçok farklı bileşik halinde bulunabilir.

Bunların en önemlisi zirkonya (ZrO_2) bileşimidir. Çok reaktif bir maddedir, havada ve sıvı içerisinde hemen oksitle kaplanır ve korozyona karşı dirençli olur.

Metal olarak dökümü esnasında havadaki oksijen ve azot ile etkileşmeye girmemesi gerekmekte ve bu nedenle titanyum teknolojisinde olduğu gibi özel fırınlarda işlenilebilmektedir. Zirkonyum metali bombaların yapısında, flaşlarda ve nükleer endüstri gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Diş hekimliğinde ise zirkonyum minerali olan zirkonyadan elde edilen zirkonya seramiği formu kullanılmaktadır.

Son yıllarda zirkonyum ve bileşiklerinin tüketimi oldukça artmıştır. Tüketilen zirkonyumun %95'i zirkon, zirkonyum oksit ve diğer zirkonyum bileşikleri halinde, %5'i ise zirkonyum metali olarak kullanılmaktadır. Zirkon; kum, öğütülmüş (-200 ya da -300 mesh) ve mikronize edilmiş toz (1, 5 ya da 10 mikron) şeklinde olmak üzere 3 şekilde kullanılmaktadır.

Toplam dünya zirkon üretiminin %50'si çeşitli seramik mamullerinin üretiminde kullanılmaktadır. Seramik endüstrisi zirkonun; renk ayarlayıcı, beyazlatıcı özelliğinden ve opaklaştırıcı etkisinden yararlanmaktadır. Zirkon ve zirkonia esaslı pigmentler, seramik renklendiriciler içinde önemli bir gruptur ve seramik pigment pazarının %50'sini teşkil etmektedir. Zirkon esaslı üç pigment (vanadyum zirkon mavi, praseodmiyum zirkon yeşil ve demir zirkon mercan) renk şiddeti, parlaklık ve $1380^{\circ}C$ 'nin üzerinde duyarlılığı ile yüksek sıcaklık uygulamalarında pazarın lideri durumundadır. Bu üç pigmentin karıştırılması ile geniş bir yelpazede yüksek sıcaklığa duyarlı renkler üretilebilmektedir.

Zirkon pigmentlerinin, sofrta takımı, duvar ve yer karoları, sağlık malzemeleri, emaye, tuğlalar, çatı kiremitleri, plastikler, boyalar ve baskı mürekkeplerinde uygulamaları vardır. Zirkon bazlı pigmentlerin yüksek sıcaklık ve kimyasal duyarlılık özellikleri, kurşun, krom ve kadmiyum pigmentleri üzerindeki çevresel kanunların etkisi nedeniyle özellikle Orta Doğu ve Asya olmak üzere zirkon pazarının dünya genelinde artmasına neden olmuştur.

Zirkon aşağıdaki özelliklerinden dolayı döküm sanayi için ideal bir hammaddedir:

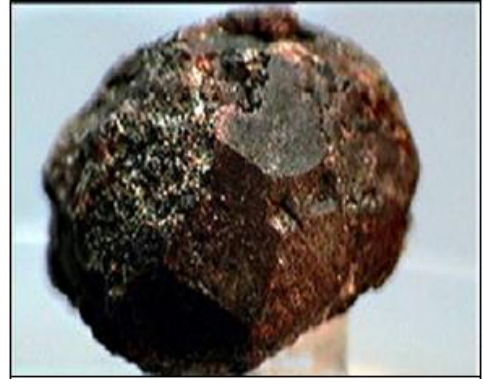
- Isıtma ile çok düşük termal genişleme,
- ergimiş metallerle ıslanmama,
- metallerle kimyasal reaksiyona girmeme,
- temiz yuvarlanmış yüzeyler,
- diğer kumlara göre daha az bağlayıcı gerektirmesi,
- proses sırasında ısıtma ile gazların uzaklaşması
- yükselen sıcaklıklarda termal duyarlılık.

Aşınmaya dayanıklı yüksek ergime noktası ve ağır nötronları absorbe etmeye az da olsa yatkınlığından dolayı zirkonyum; nükleer reaktör dizaynlarında en çok aranan malzeme durumundadır. Atom sanayinde kullanılan zirkonyumun ise tamamen hafniyumdan arındırılmış olması gerekmektedir. Bir diğer kullanım alanı kaplama maddesi olarak kullanıldığı su soğutmalı reaktörlerdir. Zirkonyum, alkaliler, toprak alkaliler ve civa hariç olmak üzere hemen hemen bütün metallerle alaşım yapmaktadır. Zirkonyum; alüminyum ve magnezyumun tane yapısını incelttiğinden bu metallere ve alaşımlara ilave edilmektedir. Zirkonyum alaşımlara ve metallere genel olarak, klorozirkonat veya florozirkonat şeklinde ilave edilmektedir. %12'den daha az zirkonyum ilavesi magnezyum metali, magnezyum-çinko, magnezyum-nadir toprak ve magnezyum-toryum alaşımlarının dayanım ve şekil verilebilme özelliğini artırmaktadır. Kolombium bazlı alaşımlara %1'den daha fazla zirkonyum ilavesi yükselen sıcaklıklarda alkali sıvı metallerin korozyon direncini sağlamak için büyük önem taşımaktadır.

Zirkonyum metali %99.99 saflıktadır ve çubuk, madeni levha, saç, ince saç ve tel yapımında kullanılmaktadır. Zirkonyum metalinin şekillendirilmesi zordur ve genellikle 900 °F sıcaklıklarda çalışılmaktadır. Bu metal nitrik, sülfürik ve hidroklorik asitlerden etkilenmemekte ama hidroflorik asit ile erimektedir. Küçük miktarlardaki zirkonyum çelikte kullanıldığında çeliğe, güçlü deoksidant, denitrifikatör ve şekil verilebilirlik özelliği vermektedir. Az miktarda zirkonyum içeren çelikler ince taneli, iyi derecede şok ve yorgunluk direncine sahiptir Ayrıca iri ve parlak zirkon kristalleri işlenerek mücevher olarak değerlendirilmektedir [20-22].



(a)



(b)

Şekil 2.2: Zirkonyum mineralleri (a) Zirkon, (b) Baddeleyite.

Kullanım alanları

- Zirkonyum metali korozyona dayanıklılığı ve nötron absorplama özelliğinin az olması nedeniyle nükleer reaktörlerin yapı malzemesi olarak,
- Yanıcı özelliğinden dolayı savunma sanayiinde,
- ZrO_2 , erime noktasının yüksek olması nedeniyle ateşe dayanıklı malzemelerin yapımında, cam ve seramik endüstrisinde,
- Düşük sıcaklıklara süper iletken özelliği nedeniyle zirkonyum-niyobyum alaşımları süper iletken mıknatısların yapımında,
- Korozyona dayanıklılığı nedeniyle birçok aletin yapımında,
- Rengi dolayısıyla estetik diş hekimliği uygulamalarında altyapı malzemesi olarak kullanılmaktadır.
- Çok yüksek sıcaklıklara kadar yapısını korumasından dolayı ısı derecelerine tabi tutulan ve ısı değişikliklerine sık maruz kalan tuğlalar, potalar ve fırın içi astarlamasında, laboratuvar kaplarında, yağlı boyalarda, X-Ray'de soğurucu olarak vs. kullanılır.

2.1.2. Demir ve Özellikleri

Demir, atom numarası 26 olan kimyasal bir elementtir. Simgesi Fe'dir. Yerkabuğunda en çok bulunan metallerin başında gelmektedir. Yerkürenin merkezindeki sıvı çekirdeğin de tek bir demir kristali olduğu tahmin edilmekle birlikte, demir nikel alaşımı olma ihtimali daha yüksektir. Dünyanın merkezindeki bu kadar yüksek

miktardaki yoğun demir kütlesinin dünyanın manyetik alanına etki ettiği düşünülmektedir.

Demir metali, demir cevherlerinden elde edilir ve doğada çok nadir olarak elementel halde bulunur. Metalik demir elde etmek için, cevherdeki katışıkların kimyasal indirgenme yoluyla uzaklaştırılmaları gerekir. Demir, büyük ölçüde karbonlu bir alaşım olarak kabul edilen çelik yapımında kullanılır.

Demir, karbonla birlikte 1420–1470 K sıcaklığa kadar ısıtıldığında oluşan sıvı ergiyik %96,5 demir ve %3,5 karbon içeren bir alaşımdır ve dökme demir veya pik olarak adlandırılır. Bu ürün ince detaylı şekiller halinde dökülebilirse de, içerdiği karbonun çoğunu uzaklaştırmak amacıyla dekarbürize edilmediği sürece, işlenebilmek için fazlasıyla kırılmalıdır.



Şekil 2.3: Demir elementi.

Kullanım alanları

Demir, tüm metaller içinde en çok kullanılan metaldir ve dünyada üretilen metallerin ağırlıkça %95'ini oluşturmaktadır. Düşük fiyatı ve yüksek mukavemet özellikleri sayesinde demir; otomotiv, gemi gövdesi yapımı ve binaların yapısal bileşeni olarak

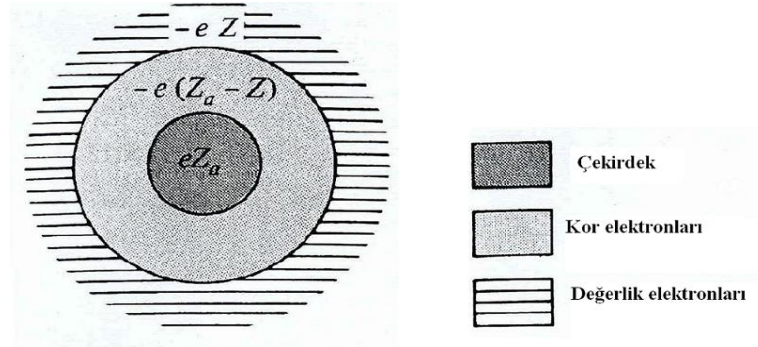
kullanımında vazgeçilmez bir malzemedir. Çelik, en çok bilinen demir alaşımı olup, demirin diğer kullanım formları şunlardır:

- Pik demir: %4–%5 karbon ve değişen oranlarda katkı (S, Si, P gibi) içerir. Demir cevherinden dökme demir ve çeliğe giden yolda bir ara ürün olarak değerlendirilebilir.
- Dökme demir: %2–%4 arasında karbon, %1–%6 silisyum, ve az miktarda manganez içerir. Pik demirde bulunan ve malzeme özelliklerini olumsuz etkileyen, kükürt ve fosfor gibi katkıları, kabul edilebilir seviyelere düşürülmüştür. 1420–1470 K arasındaki ergime sıcaklığı, her iki bileşenin ergime sıcaklığından daha düşüktür ve bu özelliği ile demir ve karbon birlikte ısıtılmaları durumunda ilk ergiyen ürün olur. Mekanik özellikleri, büyük ölçüde, bileşiminde bulunan karbonun aldığı forma bağlıdır. Beyaz dökme demirlerde karbon sementit veya demir karbür şeklinde bulunur. Bu sert ve kırılgan bileşik, beyaz dökme demirleri sertleştirir fakat darbelere karşı dayanıksız olmasını sağlar. Öte yandan, 'gri' dökme demirlerde karbon, serbest ince grafit pulcukları halindedir ve bu da, keskin kenarlı grafit pulcuklarının gerilim artırma karakterinden dolayı malzemeyi kırılgan hale getirir. Gri dökme demirin daha yeni bir türü olan 'sünek demir'de ise, malzemenin tokluk ve mukavemetini arttırmak için, dökme demirin az miktarda magnezyum ile muamele edilip grafit pulcuklarının şeklinin küresel veya nodüler hale dönmesi sağlanır.
- Dövülebilir dökme demir: %0.2' den daha az karbon içerir, tok ve dövülebilir bir üründür.
- Alaşımli çelik: değişen miktarlarda karbonun yanı sıra, krom, vanadyum, molibden, nikel, tungsten gibi diğer metalleri de içerir ve daha çok yapısal alanlarda kullanılır. Demirçelik metalürjisindeki son ilerlemeler, çok çeşitli mikro alaşımlandırılmış çeliklerin ('HSLA' veya 'yüksek mukavemet, düşük alaşım' çelikleri) ortaya çıkmasını sağlamıştır. Bu çelik alaşımlarının en büyük özelliği, çok küçük miktarlardaki alaşım elementi ilavesi ile çok yüksek mukavemet ve tokluğun elde edilebilmesidir.
- Demir(III) oksit: bilgisayarlarda manyetik depolama ünitelerinin yapımında kullanılır [23, 24].

2.2. ELEKTRON GEÇİŞ METALLERİ İÇİN MODEL POTANSİYELLER

Basit metallerin davranışı, değerlik elektronları ve metal iyonları arasındaki etkileşimler çok küçük olduğu için serbest elektron sistemine benzer. İletkenlik iyonları dalga fonksiyonları genelde iyon merkezlerinden uzakta düzgün ama iyonlar civarında karmaşık bir düğüm yapısına sahiptir. İyon merkezinden uzakta, iletkenlik elektronuna etkileyen enerji zayıftır. Coulomb potansiyeli diğer iletkenlik elektronların perdeleme etkisiyle zayıf kalır ve dış bölgedeki enerjiyi serbest elektronların enerjisi gibi $\varepsilon(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$ yazabiliriz. Fakat aynı elektronları iyon merkezi civarında düzlem dalga gibi davranmadıkları için bu şekilde inceleyemeyiz. Bu özellik iç bölgedeki gerçek potansiyel yerine, dış bölgede aynı dalga fonksiyonunu veren etkin bir potansiyel enerji kullanılabilir düşüncesini getirir. Bu koşulu sağlayan etkin potansiyel **pseudopotansiyel**' dir.

Bir metaldeki elektron-iyon etkileşmesinin oluşturduğu net etkin potansiyelin belirlenmesinde pseudopotansiyel yaklaşımı çok önemlidir. Drude modeline göre bir metalin yapısı şematik olarak aşağıdaki şekilde gösterilmiştir [25].



Şekil 2.4: Drude Modeline göre yüksüz atomun yapısı.

Kor (öz) elektronları dışında Coulomb potansiyeli ile ayrılan ve model alınan bir kor yarıçapı içindeki yoğun bir fazda iyonun pseudopotansiyel formu analitik biçimde belirlenebilir. Bu yaklaşımdan faydalanarak sıvının çeşitli özelliklerini tartışmak mümkün olmaktadır. Sıvı metallerde elektronik özellikleri hesaplayabilmek için Ziman formülünün iskeletini oluşturan model potansiyel yöntemi, ilginç bir teknik olarak

kanıtlanmıştır [26]. Model potansiyellerin ilk ilkesi bölgesel olmamasıdır. Ayrıca parametreleri enerjiye bağlıdır. Çünkü alışımelerde etkin kütle, Fermi enerjisi, kor kayması gibi parametreler enerjiye bağlı olduğundan hesaplamalarda enerjiyi göz önünde tutmalıyız.

Pseudopotansiyel ile bir atomun uzayda herhangi bir noktada bulunma olasılığını veren radyal dağılım fonksiyonu arasında ilişki mevcuttur. Hangi model potansiyel kullanılırsa kullanılsın Ornstein-Zernike [27] denklemini sağlamalıdır. Eğer model potansiyel Ornstein-Zernike denklemini sağlıyorsa buradan radyal dağılım fonksiyonunun ters Fourier dönüşümü olan statik yapı faktörü tanımlanabilir. Ancak kristal yapılı materyaller için kurulan tek bir model potansiyelden materyalin fiziksel özellikleri belirlenebilirken, aynı materyalin sıvı fazı için bütün fiziksel özelliklerini veren tek bir model potansiyel teori olmadığı gibi maddenin fiziksel özelliklerini elde ettiğimiz statik yapı faktörünü veren de tek bir yaklaşım yoktur. Bu nedenle halen sıvı metallerde yaklaşım yöntemleri geliştirilmektedir. Genelde iki temel yaklaşım kullanılmaktadır. Bunlar Bilgisayar Benzetim Yöntemleri ve Yarı Analitik Yöntemlerdir.

2.3. ORNSTEİN-ZERNİKE DENKLEMİ

Toplam korelasyon fonksiyonunun tanımını veren Ornstein-Zernike denkleminin tek bileşenli plazmada ki formu aşağıda gösterildiği gibidir [28].

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|\vec{r} - \vec{r}'|) h(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.3.1)$$

Burada, $h(r)$, toplam korelasyon fonksiyonu ve $c(r)$, direkt korelasyon fonksiyonudur. Bu denklemde 1 molekülünün 2 molekülü üzerine direkt etkisi, $c(r)$ direkt korelasyon fonksiyonuyla, 1 molekülünün diğer tüm moleküllerle indirekt etkilerinin toplamıdır. (2.3.1) denkleminin her iki tarafında Fourier dönüşümü alınırsa;

$$\tilde{h}(q) = \tilde{c}(q) + \rho \tilde{c}(q) \tilde{h}(q) \quad (2.3.2)$$

ifadesi bulunur. Burada

$$\tilde{h}(q) = \int h(r) \exp[-i\vec{q}\vec{r}] d\vec{r} \quad (2.3.3)$$

$$\tilde{c}(q) = \int c(r) \exp[-i\vec{q}\vec{r}] d\vec{r} \quad (2.3.4)$$

formunda ifade edilebilir.

Ayrıca ileriki bölümlerde ayrıntılı olarak anlatılacak olan $S(q)$ yapı faktörü toplam korelasyon fonksiyonu $h(r)$ 'nin Fourier dönüşümü cinsinden ifadesi,

$$S(q) = 1 + \rho \int \exp(i\vec{q}\cdot\vec{r}) h(r) d\vec{r} \quad (2.3.5)$$

şeklinde verilmektedir. Bu denklemi (2.3.3) denkleminde yerine koyarsak;

$$S(q) = 1 + \rho \tilde{h}(q) \quad (2.3.6)$$

(2.3.2) denklemini yeniden düzenlersek;

$$\tilde{h}(q) = \frac{\tilde{c}(q)}{1 - \rho \tilde{c}(q)} \quad (2.3.7)$$

bu bulunan $\tilde{h}(q)$ değerini (2.3.6) denkleminde yerine yazarsak;

$$S(q) - 1 = \tilde{h}(q) = \frac{\rho c(q)}{1 - \rho c(q)} \quad (2.3.8)$$

şeklinde $S(q)$ yapı faktörünü direkt korelasyon fonksiyonu cinsinden elde etmiş oluruz.

$$S(q) = \frac{1}{1 - \rho c(q)} \quad (2.3.9)$$

2.4. PSEUDOPOTANSİYEL YÖNTEMİ

Pseudopotansiyel terimi “elektronları çevreleyen bulut ve komşu iyonların içerisindeki bir elektron tarafından görülen yapay ama fiziksel olarak doğruluğu ispat edilebilir zayıf etkili potansiyel” olarak tanımlanır.

Metallerin elektronik yapı teorisinde, kullanılan kavramlardan biri de pseudopotansiyel teoridir [29]. Her iyonun iletim elektronları, bağlı olduğu alan içinde serbest davrandıkları söylenebilir. İyon korlarının içindeki elektrostatik terim, kor durumlarında hızlı osilasyon yapmayan gerçek dalga fonksiyonlarının olduğu bölgede, hızlı osilasyonlarla ilişkili olan büyük kinetik enerji değerlerinde ihmal edebilir, bu nedenle gerçek etki; pseudopotansiyel dalga fonksiyonuna etkileyen, zayıf pseudopotansiyelden gelmektedir. Bütün elektronik durumlarında $W(q)$ fonksiyonu pseudopotansiyeli (form faktörü) temsil etmektedir.

Pseudopotansiyel potansiyel terimi, ilk defa Fermi [30] tarafından, düşük enerjili çekirdek-çekirdek saçılım probleminin bağlantısında ele alınmıştır. Fermi'nin tekniği birinci dereceden pertürbasyon teorisi çalışmalarında düşük sıcaklık N-cisim saçılma problemini tanımlamak için halen kullanılmaya devam etmektedir. "Pseudopotansiyel" ilk olarak Phillips ve Kleinman [29] tarafından Katıhal Fiziğine tanıtılmıştır. Antonick [31] ise, Yarı iletkenlerin enerji bant yapısı çalışmalarında kullanma fikrini genişletmiştir.

Pseudopotansiyel bir anlamda, pseudo-dalga fonksiyonlarının doğru biçimde verilmesiyle ve pertürbasyon serilerinin yakınsamasıyla en iyi şekilde kullanılabilir. Basit metaller için ilk yöntem Harrison tarafından geliştirilmiştir. Pseudopotansiyel yöntemin başlangıç noktası olarak bir kor elektron durumları ele alınır. Buradaki kor atomların dağılımı serbest atomdakine benzetilebilir. Atomun s ve p orbitallerinde değerlik elektronlarından iletim elektronlarına doğru bir artış olur. Bu da elektron-iyon etkileşmesinin tanımlanması ile tek elektronun toplam potansiyel enerjisinden türetilir [32]. Daha sonra bu yöntem; çok değerlikli [33] ve tek değerlikli [34] metallerin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmak için birleştirilmiştir.

Pseudopotansiyel iki genel kuralla ifade edilebilir:

- Gerçek atomik potansiyel ve ilgili kor dalga fonksiyonları açıkça potansiyele dahil edilecek,
- Pseudopotansiyel basit bir analitik/deneysel biçime sahip bir model potansiyel ile değiştirilebilir olmalıdır.

Genellikle, pseudopotansiyel tamamen küre içinde geliştirilmiş olan temel parametreleri içeren yalın iyon potansiyelindeki bir model formda ayarlanır. Bu şekilde, kor durumunun gereksinimi ve gerçek potansiyelin tam formu değiştirilebilir. Genel olarak, itici potansiyellerin formu tüm pseudopotansiyelerde farklıdır. Herring (1940) tarafından, iletim band durumlarının, kor durumlarına dik olduğunu kaydetmiştir, bu nedenle; kor durumlarına dik olan düzlem dalgalarda bir açılım yapılabilmektedir. Bu şekilde, çekirdek hakkında bölgelerin şiddetlerini elde edebiliriz.

Pseudopotansiyel yöntemin kabul ettiği üç temel fiziksel yaklaşım vardır. Bu yaklaşımların her biri geliştirilebilir fakat bunlardan herhangi biri tamamen yok sayılamaz. Bu temel yaklaşımlara ek olarak, her zaman hesabı yapılabilen sayısal yaklaşımlar vardır fakat bu yaklaşımların sandığımız kadar kesin hesapları yapılamayabilir.

İlk temel yaklaşım, kendi içinde tutarlı alan yaklaşımıdır. Bu yaklaşım elektronlar arasındaki etkileşmenin, ortalama bir potansiyel ile değiştirilmesi anlamına gelir. Bu potansiyel elektronlar tarafından oluşan durumlara bağlıdır ve bu durumlar ise potansiyele bağlıdır; dolayısıyla potansiyelinin hesabı kendi içinde tutarlı olacak şekilde olmak zorundadır. Elektronlar arasındaki önemli etkileşme; Coulomb itmesidir ve bu itme üç ayrı katkıya bölünerek incelenebilir. Birinci katkı, Hartree potansiyelidir; bu potansiyel, elektron dağılımının zaman ortalaması hesabı ile elde edilir ve daha sonra karşı gelen potansiyeli belirlemek için Poisson denklemi kullanılır. İkincisi; Pauli prensibinden dolayı bir elektronun gördüğü potansiyel için düzeltilmedir. Eğer bir elektron r durumunda bir spine sahipse, dalga fonksiyonlarının antisimetrikliğinden dolayı başka bir elektron bu noktada aynı spinli bulunamaz. Bu, etkin şekilde elektron dağılımında bir hol (hole) verir ve değiş-tokuş etkileşimine sebep olur. Üçüncü katkı ise; elektronların birbirleriyle ilişkili hareketinin neden olduğu korelasyon enerjisidir.

İkinci temel yaklaşım, kor durumları ve iletim bant durumları içindeki elektron enerji seviyelerinin ayrıştırılmasıdır ve bu yaklaşımda kor durumlarının yerel ve küçük olduğu kabul edilir. Bu durumlar dolu d kabukları içermediği sürece, son kabukları dolu asal gaz kabukları arasındaki tüm durumları iletim bandı olarak adlandırılır. Bu durumda dolu d kabukları, kor düzeyleri olarak ele alınır. Bütün en düşük düzeyler kor

seviyeleridir. Küçük kor yaklaşımı üç farklı varsayım içinde kullanılır. İlk varsayım; yakın komşuluktaki korlar üst üste gelmediği için Coulomb itmesi dışında iyonlar arasında direkt etkileşme olmayacağı kabul edilir. İkinci olarak; iletim elektronları ve komsu iyonlardan dolayı, potansiyellerin kor üzerindeki değişimi ihmal edilir. Üçüncü varsayım ise, kor dalga fonksiyonları ve pürüzsüz fonksiyonların oluşumunun tamamlanmasında, iyonlar üzerindeki pürüzsüz fonksiyonların değişimi ihmal edilebilir olmasıdır. Bu yaklaşım alkali metallerde iyi sonuç verir ve kayda değer hatalar gözlenmez. *d*-kabuğu dolu olan soy metallerde bu yaklaşım uygun olmakla beraber, durumlar çok büyüktür. Geçiş metallinde, bu durumlar çok büyür ve kullanılan çerçevede bu durumlar henüz iletim band durumu olarak incelenemez. Böylece; küçük kor yaklaşımı, incelenebilen metaller için kayda değer hatalar ortaya koymamasına rağmen, sadece belli metallere sınırlandırılmış olması yönünden önemlidir.

Üçüncü temel yaklaşım; iletim bant durumlarının hesaplanmasında pertürbasyon teorisini kullanmaktadır. Burada dikleştirilmiş (ortogonalleştirilmiş) düzlem dalgası formülasyonuna dayanan pseudopotansiyel yöntemi kullanılacaktır. Pertürbasyon açılımındaki gerçeklik, bulunan küçük değerli matris elemanlarıyla desteklenmiştir. Hesaplamalarla elde edilen enerjideki ve yük yoğunluğundaki değerler oldukça küçüktür ve bunların pertürbasyonunda ele alınış tarzı son derece mantıklıdır [32].

2.4.1. Dikleştirilmiş Düzlem Dalga Yöntemi (DDD)

Elektron durumuna potansiyel etkisini karakterize etmek için, enerji bant hesaplamalarına benzer yakınsama sorunu ortaya çıkar. Yine, daha uygun bir çekirdek kümesindeki genişleme ile düzlem dalga genişlemesinin değiştirilmesi gereklidir. Bant hesaplamaları yapmak için birçok yol olduğu gibi, formüle edilebilir pseudopotansiyel için de birçok yol vardır. Burada, formülasyon dikleştirilmiş düzlem dalga (DDD) yöntemine dayandırılacaktır [10, 36].

Pseudopotansiyel pertürbasyon teorisi, serbest elektron sisteminde zayıf bir pertürbasyon potansiyelini ele alır. Pseudopotansiyel, itici ve çekici terimlerden oluşur. Bu terimler uzun menzilde birbirlerini yok ederler ve bu durum birbirini götürme teoremi olarak adlandırılır ve pseudopotansiyel küçük bir pertürbasyon ile türetilir.

Öz enerji durumlarında olmayan elektronların davranışlarının, zamana nasıl bağlı olduğu incelenecektir. Öncelikle Hartree yöntemiyle zamana bağlı Schrödinger denklemi yazılacaktır. $V(r)$, her elektronun gördüğü Hartree potansiyeli olmak üzere her enerji özfonksiyonu; pseudopotansiyel kavramında zamandan bağımsız Schrödinger denklemi,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_k = E_k \psi_k \quad (2.4.1.1)$$

şeklindedir. Burada $-\hbar^2 \nabla^2 / 2m$ kinetik enerji ve $V(\vec{r})$ birbirinden farklı iyonların potansiyellerinin toplamı şeklinde yazılabilen, kendisi ile uyumlu bir potansiyeldir. İç kabuk durumları için özdeğer denklemi,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{e,i} + V(\vec{r}) \psi_{e,i} = E_{e,i} \psi_{e,i} \quad (2.4.1.2)$$

şeklinde yazılır. Burada e ve i ; kabuk elektronlarını ve ele alınan iyonu gösterir.

Kor dalga fonksiyonu boyunca kor enerjisinden farklı olarak burada, kor dalga fonksiyonlarının serbest atom ile aynı olduğu varsayılır, fakat çekirdek enerjilerinin genel olarak aynı olmadığı not edilmelidir. Çekirdekler küçük olduğundan, bu katkılar çekirdek üzerinde neredeyse sabit olacaktır. Böylece dalga fonksiyonu değil enerji kaymaları olarak adlandırılır.

Kor durumları bilindiği için buradaki esas problem, iletim bant durumlarının elde edilmesidir. Böyle bir problemde takip edilecek yöntemlerden biri, metali büyük sayıda hücrelere bölmek, her hücre için diferansiyel denklemi çözmek ve hücreden hücreye olan bu çözümleri birleştirmektir. Her hücre için, terimleri pertürbasyon yaklaşımında formüle etmek mümkündür. Bu yöntem kristalin kusursuz olmaması nedeniyle hücre seçiminde belirsizlik yüzünden sıkıntılar yaratmaktadır [32].

Daha verimli bir yaklaşım; dalga fonksiyonunu düzlem dalgalar durumlarının tam seti olarak seriye açmaktır. Bu durum, Schrödinger denkleminde uygulandığında; açılım katsayılarına göre lineer eşzamanlı denklemler elde edilir. Bu şekilde çözülecek olan

diferansiyel denklem köşegenleştirilmiş matris problemi olacaktır. Karşılaşılabilecek zorluklardan birisi, dalga fonksiyonu açılımı için, düzlem dalgaların seçimidir. Dalga fonksiyonunun tanımının doğru olarak verilebilmesi için çok fazla sayıda düzlem dalgaya ihtiyaç vardır ve bunların çoğu birbirleriyle karşılaştırılabilir sayılar içermesi gerekmektedir. Bu yüzden matris çözümü zor hale gelmektedir.

Herring problemi basitleştirmek için kor dalga fonksiyonlarının kullanımını önermiştir [35]. İletim band durumlarının, kor durumlarına dik olduğunu kaydetmiştir, bu nedenle; kor durumlarına dik olan düzlem dalgalarda bir açılım yapılabilmektedir. Bu, düzlem dalgalarda aranan bazı durumların özelliklerini verecek olan ipuçlarının ortaya koyacaktır.

İlk olarak, kor durumlara dikleştirilerek inşa edilen temel fonksiyon terimleri içerisinde elektron dalga fonksiyonunu açıklayacağız. Harrison [32] un notasyonları takip edilerek;

1. Dikleştirilmiş düzlem dalga $|k\rangle = \Omega^{\frac{1}{2}} \exp(ik.r)$
2. r_i iyon pozisyonundaki dikleştirilmiş kor fonksiyonu; $|e,i\rangle = \psi_e(r-r_i)$ ve
3. $\langle e,i|k\rangle = \Omega^{\frac{1}{2}} \int d^3r \psi_e^*(r-r_i) \exp(ik.r)$ olarak alınır.

Dikleştirilmiş düzlem dalga;

$$|DDD_k\rangle = |k\rangle - \sum_{e,i} |e,i\rangle \langle e,i|k\rangle$$

şeklinde tanımlanabilir. Burada $|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N\Omega_0}} e^{ik\vec{r}}$ ve Ω_0 , atomik hacmi göstermektedir.

Kor durumları üzerine herhangi bir fonksiyon olan P izdüşüm operatörünün terimlerinde DDD' yi yazarsak;

$$P = \sum_{e,i} |e,i\rangle \langle e,i| \quad (2.4.1.3)$$

Burada P , herhangi bir fonksiyonu kor durumları üzerine izdüşürür. Buradan DDD'yi aşağıdaki formda yeniden yazmak mümkün olabilir;

$$|DDD_k\rangle = (1-P)|k\rangle \quad (2.4.1.4)$$

ve iletim-band durumları DDD'nin genel lineer kombinasyonu ile şu formu alır;

$$\psi = (1-P) \sum_k a_k |k\rangle \quad (2.4.1.5)$$

burada a_k genişleme katsayısıdır. k üzerinden toplam, k 'nın göreceli olarak küçük değerleri için önemli bir katkı olabilir ve fonksiyon;

$$\Phi = \sum_k a_k |k\rangle \quad (2.4.1.6)$$

şeklinde bir düz fonksiyona dönüşür. Φ , Pseudodalga fonksiyonudur. Böylece (2.4.1.5) denklemi

$$\psi = (1-P)\Phi \quad (2.4.1.7)$$

şekline dönüşür.

Burada Φ ayrıca serbest elektron durumu genişlemesidir ve izdüşüm operatörünün kor bölgesi dışında sıfır olmasından dolayı iç kabuk dışındaki asıl dalga fonksiyonunun ψ ile normalizasyonuna eşdeğer olacak şekilde tanımlanır $\Phi = \psi$.

Elde edilen sonuçlar Schrödinger denkleminde yerine konulursa,

$$\begin{aligned} T_e (1-P)\Phi + V(\vec{r})(1-P)\Phi &= E(1-P)\Phi \\ T_e \Phi + V(\vec{r})\Phi - [T_e + V(\vec{r})]P\Phi + EP\Phi &= E\Phi \end{aligned} \quad (2.4.1.8)$$

Böylece,

$$T_e \Phi + V\Phi = E\Phi \quad (2.4.1.9)$$

denklemini ile operatörü tanımlarsak;

$$V = V(\vec{r}) - [T_e + V(\vec{r})]P = EP \quad (2.4.1.10)$$

elde edilen (2.4.1.10) denklemi “pseudopotansiyel operatörü” olarak adlandırılır.

$$[T_e + V(\vec{r})]P = \sum_{e,i} E_{e,i} |e,i\rangle \langle e,i|$$

denklemini kullanılarak,

$$V = V(\vec{r}) + \sum_{e,i} (E - E_{e,i}) |e,i\rangle \langle e,i|$$

pseudopotansiyel denklemi elde edilir. Pseudopotansiyel denklemi tanımlanan denklemlerin bir araya getirilmesi ile

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + W \right] \psi_k = E_k \psi_k \quad (2.4.1.11)$$

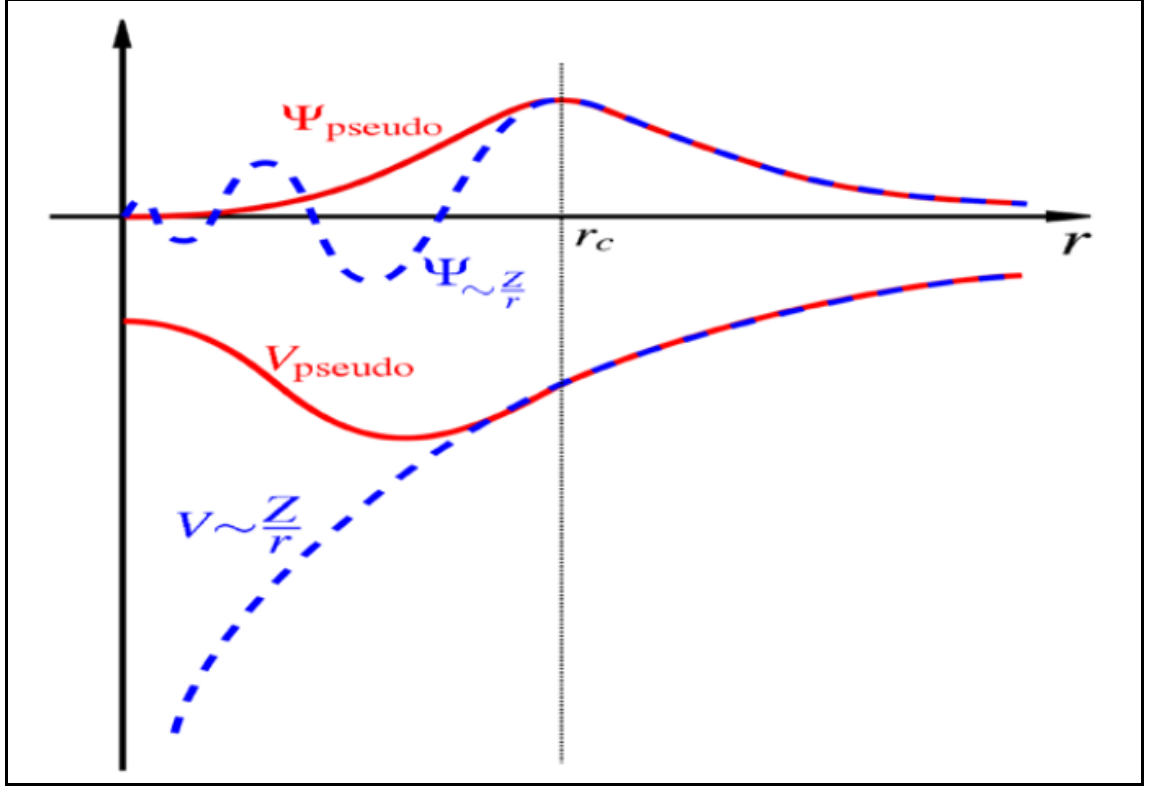
şeklinde yazılabilir. Burada W ,

$$W = V(\vec{r}) - \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] P + EP \quad (2.4.1.12)$$

$$W = V(\vec{r}) + \sum_{e,i} [E - E_{e,i}] |e,i\rangle \langle e,i|$$

denklemini ile verilen pseudopotansiyel'dir. P diklik terimi itici, $V(\vec{r})$ terimi çekicidir.

Bu da yukarıda tanımladığımız gibi birbirini götürme teoremi olarak adlandırılır. Eğer verilen açısız momentum kuantum sayısına sahip iyon durumları yoksa kuantum sayılı elektron tüm potansiyeli görecektir. Çünkü bu durumda birbirini götürme yoktur. Gerçek negatif potansiyelle, pozitif bir terim eklendiği için W , gerçek potansiyelden daha küçük olacaktır. Birbirini götürme teoreminin anlamı W 'nin küçük ve bir pertürbasyon ile türetiler olmasıdır.



Şekil 2.5: Pseudopotansiyel (mavi) ile Coulomb potansiyelinin (kırmızı) dalgaboylarının karşılaştırılması. Gerçek ve pseudo dalga fonksiyonu ile potansiyeller r_c noktasında eşleşirler.

Bu metod basit metallere uygulanabilir. Pseudopotansiyel bir düzlem dalga baz setinde hızlı yakınsamaya sahip olduğu bulunduğundan, değerlik bölgesinde hiçbir d ve f bantları bulundurmayan metaller gibi, yarı iletkenlerin çoğunu tanımlamak için kullanılabilir.

Herhangi bir r noktasında bir elektron r_i latis konumlarına yerleşmiş tüm iyonlarla etkileşebilir ve böylece pseudopotansiyel $W(r)$ küresel simetrik özgün iyon pseudopotansiyel toplamı veya süper pozisyonu olarak yazılabilir.

$$W(\vec{r}) = \sum_i v(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (2.4.1.13)$$

Birinci-Born yaklaşığında gerekli matris elemanları kullanılarak aşağıdaki denklem elde edilir;

$$\langle k' | W(r) | k \rangle = \frac{1}{\Omega} \int \exp(ik'.r) \sum v(\vec{r} - \vec{r}_i) \exp(-ik.r) dr \quad (2.4.1.14)$$

Toplamdaki değişiklikler ve integral sonucunda;

$$\langle k' | W(r) | k \rangle = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N} \sum_i \exp[-i(k' - k) \cdot \vec{r}_i] \\ \times \frac{1}{\Omega_0} \int \exp[-ik' \cdot (\vec{r} - \vec{r}_i)] v(\vec{r} - \vec{r}_i) \exp[-ik \cdot (\vec{r} - \vec{r}_i)] d\vec{r} \end{array} \right\} \quad (2.4.1.15)$$

denklemini elde edilir. Burada $\Omega = N\Omega_0$ bağıntısını kullanılmıştır.

(2.4.1.15) denklemindeki son integral tek bir potansiyeli ve iyonun tüm konumlarından ölçülen tüm konumlarla beraber bir düzlem dalgayı içerir.

Bu ifade aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$\langle k + q | W(r) | k \rangle = S(q) \langle k + q | W(r) | k \rangle$$

Burada;

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_i \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_i) \text{ yapı faktörü ve}$$

$$\langle k + q | W(r) | k \rangle \text{ form faktörüdür.}$$

Basit metaller için saçılma matrisini sadece iyonların konumuna bağlı olan yapı faktörünün çarpımı ve form faktörünü de sadece iyon çeşidine bağlı olarak yazabileceğimizi bulmuş olduk. İleriki bölümlerde ayrıntılı olarak anlatılacak olan form faktörü genellikle pseudopotansiyel olarak adlandırılacaktır. Eğer potansiyel operatörü W sadece çarpma operatörü ise, form faktör q ya bağlıdır ve **bölgesel pseudopotansiyel** olarak adlandırılır. Eğer ki potansiyel operatörü W , q ve açısız momentum l' ye veya enerjiye bağlı ise, **bölgesel olmayan pseudopotansiyel** olarak adlandırılır.

İleriki bölümlerde ayrıntılı olarak anlatılacak olan Yapı faktörü $S(q)$, sıvı halinde iyonların düzenlenmesi ve bir katı halinde atomların düzenlenmesi ile inşa edilen

geometrik bir faktördür. Sıvılar ve katı maddeler için yapı faktörün analizi farklıdır. Biz sadece Fermi yüzeyindeki elektron durumlarıyla ilgilendiğimizden, bu durumda form faktörü bölgesel potansiyel gibi alındığında tek bir sürekli eğri olarak verilir ve sadece q/k_F 'e bağlıdır. İleriki bölümlerde ayrıntılı olarak anlatılacak olan Perdeleme, değiş-tokuş ve korelasyon etkileri dielektrik fonksiyonunun form faktörüne bölümü ile basitçe denklemlere dahil edilebilmektedir.

2.4.2. Model Potansiyelin Seçimi

Bir önceki bölümde tanımlanan pseudopotansiyel ifadesi seçiminde oldukça büyük bir serbestlik bulunmaktadır. Daha önceden belirtildiği gibi, eğer pseudopotansiyel denklemi tam olarak çözümlerse, bütün seçimler doğru öz değerlere yol açmalıdır. Fakat burada W ikinci mertebeye kadar çözülmektedir.

Pseudopotansiyeli en verimli şekilde kullanabilmek için Cohen ve Heine [37] tarafından ortaya konan yöntem kullanıldığında pseudopotansiyel yapısı

$$\int |\nabla \phi|^2 d\tau / \int |\phi|^2 d\tau$$

şeklinde minimize edilerek verilebilir. Bunun da, aşağıdaki şekilde verilen pseudopotansiyele yol açtığı temel denklemlerle bulunur.

$$W = V + \sum_e |e\rangle \langle e| \left(-\frac{\eta^2 \nabla^2}{2m} + \langle k | W(r) | k \rangle - E_e \right) \quad (2.4.2.1)$$

Burada $|k\rangle$ sıfıncı dereceden düzlem dalga durumudur. $|k\rangle$ 'nin önemi lineer olmayan bir operatör oluşturmaktan ziyade başlangıç durumunda model potansiyele bağlılığıdır. Hesaplanmak istenilen her durum için; (2.4.2.1) denklemi iyi tanımlı ve belirgin bir lineer operatör vermektedir.

Yapılan işlemler sırasında, sıfıncı dereceden dalga fonksiyonu seçildiği için, bu dalga fonksiyonunun, gerçek model dalga fonksiyonuna olabildiğince yakın çıkması beklenebilir. W , gerçek pseudopotansiyel üzerine uygulandığında, $V + (E_k - H)P$ kere

gerçek pseudopotansiyel dalga fonksiyonunu vermelidir. Bu anlamda, pseudodalga fonksiyonuna karşı gelen Harrison [32] tarafından tanımlanan pseudopotansiyel, herhangi bir pseudopotansiyel ile kullanılarak sıfırıncı derece düzlem dalgaya yaklaşacaktır. Diğer taraftan; bu seçimler arasındaki sonuçlar fazla değişmemiştir, böylece o önemli bir nokta olmayabilir. Farklı incelemelerde E_e 'ye farklı yaklaşımlar yapılabilmektedir.

Eğer pseudopotansiyel denklemi kesin olarak çözülsüydi veya metalin bazı özellikleri kesin olarak hesaplanabilseydi, özel pseudopotansiyeller cinsinden yanıt; Schrödinger denkleminin kesin çözümünü verecek ve pseudopotansiyel seçiminden bağımsız olacaktır. İlgili pseudopotansiyelin seçimindeki en basit ve kullanışlı potansiyel, bölüm 2.5.3'te ayrıntılı olarak anlatılan Ashcroft tarafından önerilen boş küre potansiyelidir.

2.4.3. Elektron Perdelemesi

Elektronlar, iyonlar ve diğer elektronlar ile etkileşirler. Metallerin fiziksel özelliklerinin büyük bir bölümü serbest elektron modeliyle açıklanabilir. Bu modele göre atomların valans elektronları kristal ortamında iletkenlik elektronlarına dönüşür ve metal içinde serbestçe hareket edebilirler.

Pozitif yüklü parçacık düzenli olmayan elektron gazı içinde yerleşmiş olsun. Pozitif yük çekimi ile kendi etrafında, elektronik yük birikimi oluşturur. Bu pozitif yük, etrafında oluşan elektron bulutu ile perdelenme etkisine sahip olur. $w_o(q)$ potansiyeli bir elektron-iyon etkileşme potansiyeli olarak tanımlanır. Fakat buna ek olarak elektronlar yük yoğunluklarından türetilen bir potansiyel ile Coulomb etkileşmesi yaparlar. Eğer Pauli dışarlama ilkesinden kaynaklanan değiş-tokuş etkileşmeleri önemsenmezse (Hartree Yaklaşımı), toplam etkileşme potansiyeli,

$$W(\vec{q}) = W_o(\vec{q}) + W'(\vec{q}) \quad (2.4.3.1)$$

denklemi ile verilir. Kristal durumunda $w_o(q)$ elektron-iyon etkileşmesine karşılık gelen potansiyellerin toplamı olarak,

$$W_0(\vec{q}) = \sum w_o(\vec{q} - \vec{q}_j) \quad (2.4.3.2)$$

şeklinde yazılır. Şimdi problem $W(\vec{q})$ perdeleme potansiyelini $W_o(\vec{q})$ terimiyle ifade etmektir. Çizgisel perdeleme teorisinde yük yoğunluklarının hesaplanması ve Poisson denkleminde yerleştirilmesiyle,

$$W(\vec{q}) = W_o(\vec{q}) / \varepsilon(\vec{q}) \quad (2.4.3.3)$$

denklemini ile elde edilir [32, 38]. Burada $\varepsilon(q)$, dielektrik perdeleme fonksiyonudur. Dielektrik perdeleme elektron gazlarının perdelemesinden dolayı oluşan istikrarlı potansiyelin değerlendirilmesinde çok önemli bir rol oynar. Başlangıçta elektron-elektron etkileşimi hesaba katılmadan sadece statik dielektrik fonksiyonu incelenmiştir. Bu terim statik Hartree dielektrik fonksiyonu olarak adlandırılır. Daha sonra anti simetrik dalga fonksiyonu için Pauli dışarlama ilkesinin gerektirdiği ekstra terim olan “değiş-tokuş” terimi hesaba katılmıştır. Aynı zamanda dielektrik fonksiyonunu anlamak için korelasyon etkilerini de hesaba katmak gerekir. Böylece potansiyele değiş-tokuş ve korelasyon etkilerinin dahil edilmesiyle, değiştirilmiş dielektrik fonksiyonu,

$$\varepsilon(\vec{q}) = 1 + [\varepsilon_H(\vec{q}) - 1][1 - G(\vec{q})] \quad (2.4.3.4)$$

şeklinde yazılır. Burada $\varepsilon_H(\vec{q})$ serbest elektron için Hartree dielektrik fonksiyonudur ve $G(\vec{q})$ bölgesel alan düzeltme fonksiyonudur. Hartree dielektrik fonksiyonu;

$$\varepsilon_H(\vec{q}) = 1 + \frac{me^2}{2\pi k_F \hbar^2 \eta^2} \left[\frac{1 - \eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| + 1 \right] \quad (2.4.3.5)$$

şeklinde yazılır. Burada $\eta = \frac{\vec{q}}{2k_F}$ olarak alınmıştır. Lindhard fonksiyonu $\vec{q} = 2k_F$

noktasında türevini sonsuza götüren zayıf bir singülariteye sahiptir.

Perdelemede değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini içeren bölüm bölgesel alan düzeltme fonksiyonudur ve bölgesel pseudopotansiyelin belirlenmesinde çok önemli bir faktördür. İyonların Coulomb potansiyelini de içeren $W_o(\vec{q})$ bölgesel pseudopotansiyel

boyunca her bir iyonla elektronlar etkileşimde bulunur. İyonlar üzerinden potansiyelin toplamı ve toplam potansiyel (2.4.3.1) ve (2.4.3.2) denklemleri ile verilmiştir. Burada $W'(\vec{q})$ kendi içinde tutarlı alan yöntemi (self consistent field method) ile belirlenir.

2.4.4. Bölgesel Alan Düzeltme Fonksiyonu

Bölgesel alan düzeltme fonksiyonu değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini birleştirmek için kullanıldığını söylemiştik. Hareket denkleminde veya diyagramdaki tekniklere dayanan çeşitli kuramlar sayesinde, önemli bir nicelik olan, $G(q)$, durgun bölgesel alan fonksiyonunun çeşitli biçimlerine ulaşılmıştır. Tek biçimli (uniform) dikleştirilmiş temel biçimde elektronların bir ideal sistemi olan elektron gazı veya Jelyum, $\rho_e = 3/(4\pi r_s^3)$ (r_s ; atomik birimde Wigner-Seitz elektron yarıçapı) ortalama elektron yoğunluğu parametresi yardımı ile karakterize edilir ve Elektron korelasyonu olarak adlandırılan olayların açıklanmasında kullanılan önemli bir modeldir.

Tanım olarak, Elektron Korelasyon terimi, kesin bir fiziksel sistem ile bağımsız tanecik modeli (yani kendiliğinden oluşan alan veya Hatree-Fock yaklaşımı) arasındaki farkların tümünü yansıtan bir nitelik olarak verilmektedir ve yarı-tanecikleri, perdelemeyi, yoğunluk kaymalarını ve paramagnetik bir Fermi sıvısından feromagnetik bir Wigner kristaline faz geçişini kapsamaktadır [39]. Tüm pratik Yoğunluk Fonksiyonel hesaplamaları [40], homojen bir elektron gazının özellikleri teriminde, homojen olmayan çok elektronlu sistemlerin, $E_{xc}(\rho_e)$, değiş-tokuş-korelasyon enerjisinin saptanmasında yoğunlaşmıştır. Elektron gazı vasıtası ile bir dış yükün doğrusal perdelemesi probleminde ortaya çıkan değiş-tokuş ve korelasyon etkilerinin uygun bir ölçümü olan $G(q)$, Statik bölgesel alan düzeltme faktörü olarak bilinir ve $V_c(q) = 4\pi/q^2$ Coulomb etkileşmesi olmak üzere $f_{xc}(q)$ değiş-tokuş -korelasyon faktörü ile tanımlanır;

$$f_{xc}(q) = -V_c(q)G(q) \quad (2.4.4.1)$$

Gerçek bir uzayda E_{xc} ve f_{xc} doğrudan doğruya,

$$f_{xc}(|r-r'|) = \left[\frac{\delta^2 E_{xc}[\rho_e]}{\delta \rho_e(\vec{r}) \delta \rho_e(\vec{r}')} \right]_{\rho_e=\rho_0} \quad (2.4.4.2)$$

bağıntısı ile verilmektedir [41].

Statik bölgesel alan faktörü $G(q)$, $\chi(q)$ statik yoğunluk yanıt fonksiyonuna bağımlı olarak hesaplanabilir. Değiş-tokuş ve korelasyon faktörü $f_{xc}(q)$ tarafından sağlanmakta olan değiş-tokuş ve korelasyon etkilerinin direkt olarak ölçümü, $\chi(q)$ yanıt fonksiyonunda bir sapmaya yol açar. Yani;

$$\chi_0(q) = -\frac{1}{\pi^2 q} \int_0^\infty n^0(q) p \ln \left| \frac{q+2p}{q-2p} \right| dp \quad (2.4.4.3)$$

karşılıklı etkileşme halinde olmayan p momentum dağılımına sahip Lindhard yanıt fonksiyonu olmak üzere,

$$-f_{xc}(q) = \frac{1}{\chi(q)} - \frac{1}{\chi_0(q)} + V_c(q) \quad (2.4.4.4)$$

olur. (2.4.4.3) denkleminde,

$$n^0(q) = \begin{cases} 1 & q \leq q_F \\ 0 & q > q_F \end{cases} \quad (2.4.4.5)$$

dır [42]. Burada, $q_F = (3\pi^2 \rho_e)^{1/3}$ Fermi dalga vektörü olarak tanımlanmaktadır. Dış bir yük etrafında lineer bir perdeleme söz konusu olduğunda, dielektrik fonksiyonunun,

$$\frac{1}{\varepsilon(q)} = 1 + V_c(q) \chi(q) \quad (2.4.4.6)$$

kesin tanımından hareketle (2.4.4.1) ve (2.4.4.4) denklemleri göz önünde tutularsa, statik dielektrik fonksiyonu bağıntısı elde edilir [43].

$$\varepsilon(q) = 1 - \frac{V_c(q) \chi_0(q)}{1 + V_c(q) G(q) \chi_0(q)} \quad (2.4.4.7)$$

Elektron gazının tanımlanması, sıvı metallerin özelliklerinin önceden tahmin edilmesinde yararlı olduğu, daha önceden birçok biçimde gösterilmiştir [1].

Elektrostatik etkiler, (2.4.4.3) denklemiyle gösterilen Lindhard yanıt fonksiyonu sayesinde, perdelenme formalizmi ile belirlenirken değiş-tokuş ve korelasyon etkileri de, sıvı metallerin yapısının ve termodinamiğinin belirlenmesinde temel olarak ortaya çıkan $G(q)$ bölgesel alan faktörü sayesinde göz önüne alınmaktadır [44]. Bundan dolayı, $G(q)$ sıvı metallerin yapısının belirlenmesinde, önemli bir büyüklüktür. Statik bölgesel alan faktörü $G(q)$, birçok farklı yazar tarafından belirlenmiştir. Tezimizde kullanmış olduğumuz yöntemler aşağıda verilmiştir.

2.4.4.1. Utsumi-Ichimarü Modeli

Utsumi-Ichimarü (IU) tarafından önerilen statik bölgesel alan faktörü,

$$G_{IU}(q) = A \left(\frac{q}{q_F} \right)^4 + B \left(\frac{q}{q_F} \right)^2 + C \left[A \left(\frac{q}{q_F} \right)^4 + \left(B + \frac{8}{3} A \right) \left(\frac{q}{q_F} \right)^2 - C \right] \times \frac{4q_F^2 - q^2}{4q_F q} \ln \left| \frac{2q_F + q}{2q_F - q} \right| \quad (2.4.4.1.1)$$

biçiminde verilmektedir [45]. Burada, q_F Fermi dalga sayısıdır ve kullanılan parametreler;

$$A = 0.029 \quad (0 \leq r_s \leq 15)$$

$$B = \frac{9}{16} \gamma_0 - \frac{3}{64} [1 - g(0)] - \frac{16}{15} A \quad (2.4.4.1.2)$$

$$C = -\frac{3}{4} \gamma_0 + \frac{9}{16} [1 - g(0)] - \frac{16}{5} A$$

ile verilmektedir. A, B ve C parametrelerinde ki γ_0 değeri elektron başına karşılıklı etkileşme enerjisi $E_C(r_s)$ ile birleştirilen bir katsayıdır,

$$\gamma_0 = \frac{1}{4} - \frac{\pi\alpha}{24} r_s^5 \frac{d}{dr_s} \left[r_s^{-2} \frac{d}{dr_s} E_C(r_s) \right] \quad (2.4.4.1.3)$$

Burada $\alpha = \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3}$ değerine eşittir ve karşılıklı etkileşme enerjisinin r_s 'e göre türevi yerine x yazılarak aşağıdaki gibi ifade edilmiştir.

$$r_s \frac{dE_c(r_s)}{dr_s} = b_0 \frac{1 + b_1 x}{1 + b_1 x + b_2 x^2 + b_3 x^3} \quad (2.4.4.1.4)$$

Burada $b_0 = 0.0621814$, $b_1 = 9.81379$, $b_2 = 2.82224$ ve $b_3 = 0.736411$ 'dir. Ichimaru ve Utsumi' nin ifade ettiği gibi $G(q)$ 'nin kısa dalga boyundaki davranışı radyal dağılım fonksiyonu $g(r)$ ile aşağıdaki gibi ilişkilendirilmiştir [46,47].

$$\lim_{q \rightarrow \infty} G(q) = 1 - g(0) \quad (2.4.4.1.5)$$

$$g(0) = \frac{1}{8} \left[\frac{z}{I_1(z)} \right]^2 \quad (2.4.4.1.6)$$

Burada $I_1(z)$ birinci dereceden Modifiye Bessel fonksiyonu ve $z = 4(\alpha r_s / \pi)^{1/2}$ 'dir.

2.4.4.2. Sarkar Modeli

Sarkar ve arkadaşları tarafından önerilen, bir elektron gazının dielektrik perdelenme kuramında ortaya çıkan $G_{SAR}(q)$, statik bölgesel alan faktörü, üç parametrelili bir ifade yardımı ile

$$G_{SAR}(q) = A \left\{ 1 - \left[1 + B \left(\frac{q}{q_F} \right)^4 \right] \exp \left[-C \left(\frac{q}{q_F} \right)^2 \right] \right\} \quad (2.4.4.2.1)$$

biçimde verilmektedir [48]. Burada kullanılan A ve C katsayıları, $G_{SAR}(q)$ 'nin

$$\lim_{q \rightarrow 0} G(q) = \gamma_0 \left(\frac{q}{q_F} \right)^2 \quad (2.4.4.2.2)$$

$$\lim_{q \rightarrow 0} G_{SAR} = 1 - g(0) \quad (2.4.4.2.3)$$

iki limit davranışı ile $[\gamma_0, (2.4.4.1.3)$ denklemi ile ve $g(0), (2.4.4.1.6)$ denklemi ile verilmiştir.] B ise,

$$B(r_s) = a + br_s + cr_s \log_e r_s + d \log_e \frac{r}{r_s^2} + \frac{e}{r_s^2} \quad (2.4.4.2.4)$$

$$\left(\begin{array}{l} a = 0.0301412, \quad b = -0.00847224176, \\ c = 0.0016291083, \quad d = -0.2386599 \\ \text{ve} \quad e = -0.27960609 \end{array} \right)$$

ile saptanmıştır. Ayrıca, Ceperley ve Alder'in [49], Kuantum Monte Carlo hesaplamalarından, korelasyon enerjisi için,

$$E_c^{SAR}(r_s) = \frac{1 + a_0 r_s + a_1 r_s^2 + a_2 r_s^3 + a_3 r_s^4}{b_0 + b_1 r_s + b_2 r_s^2 + b_3 r_s^3 + b_4 r_s^4 + b_5 r_s^5} mRyd \quad (2.4.4.2.5)$$

bulunmuştur. Bu denklemde kullanılan katsayılar,

$$\begin{array}{ll} a_0 = 0.24837857 & a_1 = 0.00611973 \\ a_2 = 0.00069664 & a_3 = 3.63367823 \cdot 10^{-6} \\ b_0 = 0.00450109 & b_1 = 0.00540115 \\ b_2 = 0.00035051 & b_3 = 0.00002577 \\ b_4 = 9.88887829 \cdot 10^{-7} & b_5 = 5.1105284 \cdot 10^{-9} \end{array}$$

olarak verilmiştir.

2.4.4.3. OB-IU ve OB-VS Modeli

Ortiz ve Ballone [50] (OB) Varyasyonel Monte Carlo (VMC) ve Difüzyon Monte Carlo (DMC) yöntemlerini kullanarak bölgesel alan düzeltme fonksiyonunu hesaplarını gerçekleştirmişlerdir.

Hareketin denklemi biçimselliği içerisinde, Singwi ve arkadaşları [51] (STLS), $S_e(q)$ durgun elektron yapı faktörünün bir fonksiyoneli olarak $G(q)$ 'yu elde etmişlerdir. Bretonnet ve Boulahbak [52], bu fonksiyoneli ve OB Monte Carlo sonuçlarını kullanarak $G(q)$ için, yarı analitik bir ifadeyi elde etmişlerdir. Kendi orijinal yazısında

ve sıvı metallere uygulamalarında, matematiksel bir yaklaşım kullanmışlar ve $G(q)$ 'da yer alan spin paralel ($(\uparrow\uparrow)$ ve $(\downarrow\downarrow)$) katkısını ihmal etmişlerdir.

Hellal ve arkadaşları [53], Vashista-Singwi [54] (VS) ve Utsumi-Ichimarū [55] (IU) tarafından önerilen orijinal formalizmindeki gelişmeleri dikkate alarak yeni bir $G(q)$ bölgesel alan fonksiyonunu sayısal olarak hesaplamışlardır.

OB Monte Carlo verilerinden STLS şeması içerisinde ortaya çıkarılan durgun bölgesel alan fonksiyonunun (OB-STLS) ifadeleri [56] çok karışıktır ve OB-VS veya OB-IU şemaları ile $G(q)$ fonksiyonları sayısal olarak elde edilmiştir. Bu zorluktan dolayı metalik yoğunluklar için ve q menzilinün değişmesi içerisinde kesin bir şekilde tekrar üretilen çok basit bir analitik ifade verilmiştir. Bu ifade;

$$Z(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{4-\eta^2}{8\eta} \ln \left| \frac{2+\eta}{2-\eta} \right|, \quad \eta = \frac{q}{q_F} \quad (2.4.4.3.1)$$

ile verilmektedir. $Z(\eta)$ bilinen Lindhard fonksiyonunun terimlerinde $G(q)$ için aşağıdaki denklem elde edilmiştir;

$$G(q) = [1 - Z(\eta)] \times \sum_n D_n(r_s) Z(\eta)^n \quad (2.4.4.3.2)$$

Burada; $D_n(r_s)$ açılım yoğunluğuna bağlı katsayılarıdır ve (2.4.4.3.2) denkleminin sağ tarafındaki $[1 - Z(\eta)]$ ise η 'nın sıfır olduğu yerde $G(q)=0$ koşulunu sağlamak için konulmuştur. Bu denklem içerisinde gösterilen n indeksi pozitif olarak varsayılmıştır.

(2.4.4.18) denkleminde tanımlanan $D_n(r_s)$ kesin fitting parametreleri OB-VS durumu için Tablo 2.2'de ve OB-IU durumu için Tablo 2.3'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2: OB-VS ifadesi içinde $1 \leq r_s \leq 3$ ve $3 \leq r_s \leq 5$ aralığında $D_n(r_s)$ 'in değerleri.

$1 \leq r_s \leq 3$	
$D_0(r_s)$	$=0.59334+0.10489r_s -0.00491r_s^2 +1.74007 \times 10^{-4}r_s^3 -8.95027 \times 10^{-5}r_s^4$
$D_1(r_s)$	$=-0.32951-0.21230r_s+0.00965r_s^2+130.44007 \times 10^{-4}r_s^3-145.95027 \times 10^{-5}r_s^4$
$D_2(r_s)$	$=5.30593+1.31679r_s+0.21208r_s^2+1684.25993 \times 10^{-4}r_s^3+1560.04973 \times 10^{-5}r_s^4$
$D_3(r_s)$	$=-15.07056-3.26070r_s-1.37773r_s^2+7830.94007 \times 10^{-4}r_s^3 - 7529.95027 \times 10^{-5}r_s^4$
$D_4(r_s)$	$=22.02554+4.48947r_s+2.61918r_s^2-13727.75993 \times 10^{-4}r_s^3+13490.04973 \times 10^{-5}r_s^4$
$D_5(r_s)$	$=-9.81589-2.40712r_s-1.47717r_s^2+7868.54007 \times 10^{-4}r_s^3-8063.95027 \times 10^{-5}r_s^4$
$3 \leq r_s \leq 5$	
$D_0(r_s)$	$=0.64995+0.09479r_s-0.01191r_s^2+16.30000 \times 10^{-4}r_s^3-0.12052 \times 10^{-3}r_s^4$
$D_1(r_s)$	$=3.29115-2.55653r_s+0.43412r_s^2+6.94645 \times 10^{-4}r_s^3-2.39052 \times 10^{-3}r_s^4$
$D_2(r_s)$	$=224.77987+21.24814r_s-3.78282r_s^2+747.24645 \times 10^{-4}r_s^3+11.70948 \times 10^{-3}r_s^4$
$D_3(r_s)$	$=116.18740-88.97349r_s+15.72466r_s^2-3562.35355 \times 10^{-4}r_s^3-41.95052 \times 10^{-3}r_s^4$
$D_4(r_s)$	$=-211.65547+156.15424r_s-27.61189r_s^2+7240.34645 \times 10^{-4}r_s^3+63.13948 \times 10^{-3}r_s^4$
$D_5(r_s)$	$=136.96029-97.22916r_s+17.26022r_s^2-4878.05355 \times 10^{-4}r_s^3-38.08052 \times 10^{-3}r_s^4$

Tablo 2.3: OB-IU ifadesi içinde $1 \leq r_s \leq 5$ aralığında $D_n(r_s)$ 'in değerleri.

$1 \leq r_s \leq 5$	
$D_0(r_s)$	$=0.57353+0.15100r_s -0.01472r_s^2 -0.510009 \times 10^{-3}r_s^3+1.17066 \times 10^{-4}r_s^4$
$D_1(r_s)$	$=-0.28578-0.78691r_s-0.12015r_s^2+71.52999 \times 10^{-3}r_s^3-69.12934 \times 10^{-4}r_s^4$
$D_2(r_s)$	$=12.50176+3.83749r_s+1.11258r_s^2-554.48001 \times 10^{-3}r_s^3+531.37066 \times 10^{-4}r_s^4$
$D_3(r_s)$	$=-61.25749-11.63239r_s-4.21829r_s^2+2035.03999 \times 10^{-3}r_s^3 -1952.62934 \times 10^{-4}r_s^4$
$D_4(r_s)$	$=167.31876+20.85378r_s+7.66303r_s^2-3744.64001 \times 10^{-3}r_s^3+3608.57066 \times 10^{-4}r_s^4$
$D_5(r_s)$	$=-186.10675-18.83851r_s-6.79233r_s^2+3367.47999 \times 10^{-3}r_s^3-3256.52934 \times 10^{-4}r_s^4$
$D_6(r_s)$	$=70.45671+6.56586r_s+2.34771r_s^2-1173.68001 \times 10^{-3}r_s^3+1137.67066 \times 10^{-4}r_s^4$

2.4.5. Pseudopotansiyel Form Faktörü

Homojen bir elektron gaz ortamı, bu gaz içerisindeki elektronlar arasında Coulomb etkileşmesinin olduğu bir ortam olarak tanımlanmaktadır. Bölgesel olarak çok kuvvetli etkileşmeler söz konusudur. Coulomb etkileşmesinden kaynaklanan spinleri farklı olan elektronlar arasındaki karşılıklı etkileşme korelasyon enerjisidir. Spinleri aynı olan elektronlar arasındaki etkileşme takas enerjisidir. Homojen elektron gazı yani jelyum modelinde toplam yük sıfırdır. Biz buna “tek boyutlu plazma modeli” diyoruz. Plazma modelinde yük dengesi korunur.

İyonlar arası potansiyel, iyon tanecikleri arasındaki direkt Coulomb etkileşmesi ile her bir iyonu perdeleyen iletken elektronların oluşturduğu dolaylı etkileşmenin toplamı olarak yazılabilir.

İyonlar arası potansiyel= Direkt (Coulomb) etkileşme+ Dolaylı etkileşme

$$V(r) = V_d(r) + V_{ind}(r) \quad (2.4.5.1)$$

Direkt etkileşme terimi olan Coulomb potansiyeli, aşağıda verilen elektrostatik enerji formülünden;

$$V_d(r) = \frac{(Ze)^2}{r} \quad (2.4.5.2)$$

elde edilir. Dolaylı etkileşme, pseudopotansiyel form faktörü ile değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme terimlerine bağlıdır. İyonlar arası potansiyelin gerçek uzayda, normalize dalga sayısı ve atomik birimde ifadesi aşağıdaki gibi verilmektedir [27].

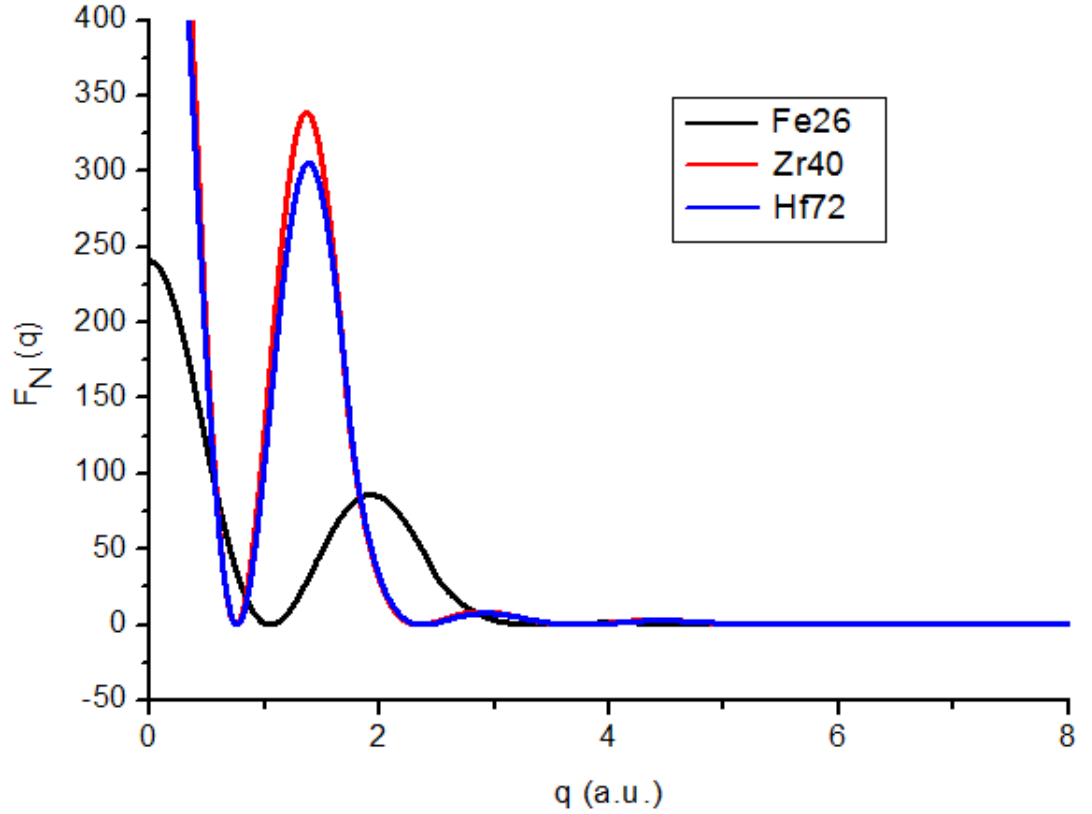
$$V_{ii}(r) = \frac{Z^2}{r} \left[1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F_N(q) \frac{\sin qr}{q} dq \right] \quad (2.4.5.3)$$

Burada Z etkin valans değeri, $F_N(q)$ ise normalize edilmiş enerji dalga sayısına bağlı fonksiyondur. $F_N(q)$ aynı zamanda değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme terimleri ile pseudopotansiyel biçim faktörünü içeren bir fonksiyondur. (2.4.5.3) denklemi ile verilen iyonlar arası etkin çiftli potansiyel bir iyon ile ikinci iyon ve r uzaklıktaki

perdeleme elektron bulutu arasındaki elektrostatik etkileşmeyi temsil eder. Birinci terim doğrudan iyon-iyon Coulomb itmesidir ve ikinci terim dolaylı çekici iyon perdeleme bulutu etkileşmesidir.

$$F_N(q) = \left(\frac{q^2}{4\pi Z\rho} \right) (w_q^0(K))^2 \left[\frac{1}{1-G(q)} \right] \left[1 - \frac{1}{\varepsilon(q)} \right] \quad (2.4.5.4)$$

$w_q^0(K)$ pseudo potansiyel form faktör ve daha önceki bölümlerde anlatılmış olan $\varepsilon(q)$ ve $G(q)$ sayesinde diyebiliriz ki $F_N(q)$ sadece saçılma momentum uzayı olan q uzayına bağlıdır ve geçiş metalleri için gösterimi Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6: 2200 K'de Demir, Zirkonyum ve Hafniyum elementine ait Form Faktörü.

2.5. PSEUDOPOTANSİYELLER

2.5.1. Heine ve Abarenkov'un Model Potansiyeli

Heine ve Abarenkov 1964 yılında model potansiyeli ℓ açıl momentum olmak üzere R_M yarıçapını içine alan kare kuyu potansiyeli formunda almışlardır [10]. Bu kuyunun

derinliği enerjiye ve ℓ açısai momentuma bağlı olarak $A_\ell(E)$ biçiminde ifade edilmektedir. $\ell > 2$ olan tüm değerleri için $A_\ell = A_2$ alınır. A_ℓ burada ℓ 'ye bağlı normalizasyon sabitidir.

$$w_b(r) = \begin{cases} -\sum A_\ell(E) P_\ell & \text{için } r < R_M \\ -\frac{Z|e|^2}{r} & \text{için } r \geq R_M \end{cases} \quad (2.5.5.1)$$

Burada, P_ℓ izdüşümü operatörüdür. Bu model potansiyel bölgesel değildir ve enerjiye bağlıdır. Kuyu derinliği A_ℓ ve Fermi enerjisinde yani $r = R_M$ noktasında potansiyel $w_b(r) = -Z|e|^2/R_M$ olmaktadır. Tam bu noktada ufak bir süreksizlik söz konusudur.

2.5.2. Optimize Model Potansiyel

Shaw 1968 de, Animalu ve Heine' in model potansiyellerinde R_M yarıçapına göre belirledikleri A_ℓ değerlerini yeniden düzenlemiş ve R_M yarıçapını ℓ ye bağlı olarak yeniden aşağıdaki biçimde ifade etmiştir [56].

$$R_{M\ell} = \frac{Z|e|^2}{A_\ell|E|} \quad (2.5.2.1)$$

Bu düzenleme ile Shaw, $r = R_M$ noktasındaki süreksizliği ortadan kaldırmıştır ve kor potansiyelini yalnızca $\ell \leq \ell_0$ için modellemiştir. Burada ℓ_0 maksimum açısai momentum sayısıdır. $\ell > \ell_0$ için kor potansiyeli çok küçük bir değerdedir. Appapillai ve Williams [57] ise 1973 de optimize model potansiyeli; bölgesel olmayacak ve efektif kütle ile değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini içerecek şekilde geliştirmişlerdir.

2.5.3. Ashcroft Model Potansiyeli

Eğer Heine ve Abarenkov' un model potansiyelinde R_M kor yarıçapına eşit seçilirse A_ℓ sifıra yaklaşır. Böylece Ashcroft' un boş kor modeline ulaşırız.

$$V_b(r) = \begin{cases} 0 & r < R_c \\ -\frac{Ze^2}{r} & r > R_c \end{cases} \quad (2.5.3.1)$$

Burada R_c boş kor yarıçapıdır. Temelde boş kor potansiyeli bölgesel potansiyeldir. Çünkü; $r < R_c$ bölgesinde gerçek potansiyel ihmal edilmiştir. (2.5.3.1) denkleminin Fourier dönüşümü alınarak

$$V(q) = -\frac{4\pi Ze^2}{q^2} \cos(qR_c) \quad (2.5.3.2)$$

değeri bulunur. Bu değer Thomas-Fermi yaklaşımı kullanılarak $\varepsilon(q)$ 'ya bölünürse perdelenmiş pseudopotansiyel elde edilir.

2.5.4. Genelleştirilmiş Will-Harrison Model Potansiyeli

Tez çalışmasının özgünlüğünü sağlayan 2 model potansiyelden biri, N.E. Dubinin [58] tarafından sıvı geçiş metallerde atomlar arası etkileşmeler için doğruluğu test edilmiş olan genelleştirilmiş Wills-Harrison çift potansiyelidir. Wills-Harrison [59] çift potansiyelinde yer alan “ a ” yumuşatma katsayısı, Dubinin tarafından ortaya konulan d -elektronu karakteristik yardımı ile bölgesel model potansiyelin parametrelerini hesaplayarak bilimsel olarak daha fiziksel bir yöntem haline getirmiştir.

Kurumsal çalışmaların çoğu Wills ve Harrison'un (WH) modeline dayandırılmaktadır. Bu yazarlar, s ve d elektronlarının ayrı ayrı ele alındığı s - d karışımını içeren bir şema önermişler ve sıvı hal hesapları için yararlı olan etkin çift potansiyelinin (EÇP) bir gösterimine aynı zamanda, sıvı hali kıvamının çeşitli yöntemleri ile bağlantısında kullanılan [60, 61], iç enerjinin basit bir ifadesine ulaşmışlardır. Katı hal içerisindeki uygulamalarındaki başarısına rağmen, $4d$ -metallerinin güvenilebilir bir $S(q)$ yapı faktörünün elde edilmesinde, WH modelinin yetersiz kaldığı C. Hausleitner ve arkadaşları [62] tarafından ortaya konmuştur.

Fakat diğer taraftan rastladığımız ilgi çeken ayrı bir nokta, geçiş metallere yapı sabitlerinin bulunması yönünde atılan kuramsal adımların, alüminyum gibi basit

metaller üzerinde uygulanmış olan metal kuramları (Örneğin Doğrusal yanıt yöntemleri) ile sürpriz bir benzerlik taşınmasıdır [63]. Bu bize, diğer metaller üzerinde uygulanmış olan kuramsal yöntemlerin, aynı zamanda, geçiş metalleri üzerinde de uygulanabileceğini göstermiştir. Son yıllarda, kuvvetli saçılma özelliği gösteren sistemlere uygulanan doğrusal yanıt yöntemlerine ek bir seçenek olarak, yeni bir yöntem geliştirilmiştir; sp , d halleri ve $sp-d$ hibridizasyonu (karışımı) ayrı ayrı ele alınmıştır. Bu yaklaşımlar, sıvı geçiş metalleri için yeterli bir derecede basit olan, etkin bir çift potansiyelinin doğmasına neden olmuştur. Bu yönde yapılan ilk çalışma, Wills-Harrison tarafından gerçekleştirilmiştir. Sabit hacimde, iyonik yapılandırmanın bir fonksiyonu olan, bir geçiş metalinin kohesif enerjisinden hareketle, Wills-Harrison, Geçiş metallerinin d -bandlarının etkilerini içeriğine alacak şekilde, basit bir metalin en yakın serbest elektron kuramını genişleterek elde etmişlerdir. Bu yaklaşım, d -elektron bandı için Friedel Modelinin [64] ve $d-d$ köşegenel matris elemanlarının bir atomik küre yaklaşımında kullanılarak başarılmıştır. Ve ayrıca, d -bandın genişliği ile oluşan bağlı bir terim ile, d -bandının ağırlık merkezinin kaymasından oluşan itici bir terim ile orantılı olduğu görülmektedir.

Böylece, geçiş metalleri ve alaşımları için etkin çift potansiyeli, iki terimin bir toplamı olarak gösterimlenmiştir. Birinci terim d -elektronları tarafından oluşurken, ikinci terim, en yakın serbest elektron kuramından oluşmuştur.

$$V_{WH}(r) = V_d(r) + V_{NFE}(r) \quad (2.5.4.1)$$

WH potansiyelinin d -elektronuna bağımlı kısmı, iki terimden oluşmaktadır: d -bandı genişliğinden dolayı $V_b(r)$ katkısı ile tekil bir atomun d -seviyesine göre, ağırlık merkezinin kaymasından dolayı oluşan $V_c(r)$ katkısı [58] (birim olarak atomik birimler (a.u.) kullanılmıştır);

$$V_d(r) = V_b(r) + V_c(r) \quad (2.5.4.2)$$

$$V_b(r) = -K_b \left(\frac{10 - Z_d}{10} \right) \left(\frac{12}{N_c} \right)^{1/2} Z_d \frac{r_d^3}{r^5} \quad (2.5.4.3)$$

$$V_c(r) = K_c Z_d \frac{r_d^6}{r^8} \quad (2.5.4.4)$$

Bu denklemlerde, Z_d , atom başına d-elektronlarının etkin değeri ($Z_d = Z - Z_s$), r_d , d-bandı yarıçapı, N_c , koordinasyon sayısı (Zr için 8), Z_s , atomların s- elektronlarının etkin değeri sayısı ve K_b , K_c ise sabitlerdir.

Wills-Harrison, m manyetik kuantum sayısına göre, farklı atomların d-elektron halleri arasında yalnız tek başına köşegenel kuplajı veren d hali radyal fonksiyonunun küçük argümentli açılımını kullanmıştır. Bu durumda, $l = 2$ yörüngesel kuantum sayısı için,

$$K_b = \left(\sum_{m=-2}^2 \frac{y_m^2}{5} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.5.4.5)$$

$$K_c = -2 \sum_{m=-2}^2 \frac{x_m y_m}{5} \quad (2.5.4.6)$$

burada, y_m ve x_m , kombinatorik katsayıları olarak tanımlanırlar.

$$y_m = -\frac{(-1)^m 180}{\pi(2+m)!(2-m)!} \quad (2.5.4.7)$$

$$x_m = -\frac{1}{8} \left(1 + \frac{4m^2 - 1}{9} \right) y_m \quad (2.5.4.8)$$

(2.5.4.5) ve (2.5.4.8) denklemlerinden,

$$K_b = \frac{28.06}{\pi} \quad (2.5.4.9)$$

$$K_c = \frac{225}{\pi^2} \quad (2.5.4.10)$$

denklemleri elde edilirler. Tek başına, köşegenel kuplajın mümkün olmadığı olasılığı p ile işaret edelim. Buradan, tek başına köşegenel kuplajın mümkün olma olasılığı, $(1-p)$ olacaktır. K_b ve K_c için sonuç denklemleri aşağıdaki gibi ele alınabilir [65-71].

$$K_b = \left\{ \frac{1}{5} \left[\left(1 - \frac{4p}{5} \right) y_0^2 + \left(2 - \frac{6p}{5} \right) (y_1^2 + y_2^2) + \frac{4p}{5} y_0 (y_1 + y_2) + \frac{8p}{5} y_1 y_2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.5.4.11)$$

$$K_c = -\frac{2}{5} \left\{ \left[\left(1 - \frac{4p}{5} \right) y_0 x_0 + \left(2 - \frac{6p}{5} \right) (x_1 y_1 + x_2 y_2) \right] \right. \\ \left. \left[+ \frac{2p}{5} [y_0 (x_1 + x_2) + x_0 (y_1 + y_2)] + \frac{4p}{5} (y_1 x_2 + y_2 x_1) \right] \right\} \quad (2.5.4.12)$$

(2.5.4.11) ve (2.5.4.12) denklemlerinin yardımı ile,

$$D_d = -K_b Z_d \left[1 - \frac{Z_d}{10} \right] \sqrt{\frac{12}{N_c}} r_d^3 \quad (2.5.4.13)$$

ve

$$D_{dd} = K_c Z_d r_d^6 \quad (2.5.4.14)$$

katsayılarını tanımlarsak, (2.5.4.3) ve (2.5.4.4) denklemleri,

$$V_b(r) = \frac{D_d}{r^5} \quad (2.5.4.15)$$

$$V_c(r) = \frac{D_{dd}}{r^8} \quad (2.5.4.16)$$

biçimine dönüşürler.

2.5.5. Bretonnet – Silbert Model Potansiyeli ve Wills – Harrison Yaklaşıklığı

Önceki bölümlerde kısa bir biçimde değinilmiş Wills-Harrison yaklaşımı [59], s ve d elektron hallerinin birbirinden ayrı olarak alınabileceğini önermiştir. s elektron halleri, en yakın komşu elektro kuramı ile ele alınırken, d hallerinin tamamı ile bölgesel olduğu kabul edilmiştir. Bu çalışmada 4d sıvı geçiş metalleri için, $S(q)$, yapı faktörü, F , serbest enerjisi ve S , entropisi, katı küre modeli ile hesaplanmıştır. Bretonnet ve Derouiche (1991), 3d, 4d ve 5d metalleri için serbest enerjii, katı küre varyasyonel yöntemi ile hesaplamışlardır [61].

Daha sonraları, Bretonnet ve Silbert, Oli'nin bölgesel pseudopotansiyelini [72] sıvı geçiş metalleri için kullanmışlardır ve Bretonnet-Silbert Model potansiyeli (BS-MP) olarak bilinen yeni bir potansiyel yaratmışlardır [56, 67].

Bu model ortaklaşa olarak, (i) Ashcroft' un boş-kor modeline göre en yakın serbest elektron katkısını [73] ve (ii) ters bir saçılma yaklaşımı sayesinde kor bölgesinin iç kısmındaki s-d karışımını göz önünde tutmaktadır. Analitik biçim faktörü; bu EÇP' nin elde edilmesinde, ikinci mertebeden pertürbasyon kuramı içerisinde gösterilmektedir ve yüklü bir katı küre referans sistemi ile doğrusal perdelenme kuramının kullanılması vasıtasıyla Gibbs-Bogoliubov varyasyonel yönteminin uygulanması sayesinde sıvı geçiş metallerinin yapı sabitlerinin araştırılmasında test edilmektedir [56]. Oli Model potansiyeli, r_c ,iyon çekirdeği yarıçapının iç kısmında var olurken, r_c nin dış kısmında ise, bilinen Coulomb elektron–iyon potansiyeli hüküm sürmektedir, yani;

$$w_{BS}(r) = \begin{cases} \sum_{n=1}^2 B_n \exp\left(-\frac{r}{nr_c}\right) & r \leq r_c \\ -Z_s/r & r \geq r_c \end{cases} \quad (2.5.5.1)$$

Geçiş metallerinin temeli, birbirlerine çok yakın serbest elektronlar ile aynı zamanda, birbirlerine sıkı bir biçimde bağlanmış d -elektronları ile hibridize olmalarından oluşmuştur ve d -bandı Fermi enerjisini kesecek şekilde kısmen doldurulmuş olur. d -bandının varlığı, böyle sistemler için, model potansiyelin pertürbasyon kuramının seri bir biçimde uygulanmasına engel olmaktadır.

Bretonnet ve Silbert, R_c küre yarıçapı ile karakterize edilen, Ashcroft tipi boş küre model potansiyelini genişleterek yeni bir potansiyel tanımı yapmışlardır. Bu potansiyel, R_c , küre yarıçapının dış kısmında, $s-p$ hallerine etki eden uzun menzilli bir potansiyele eşdeğer, kürenin iç kısmında ise, $s-d$ karışımını yönlendiren ve kısa menzilli bir potansiyelin tanımı ile (2.5.5.1) bağıntısında gösterilmiştir. Serbest bir atomda, Z_s , iyon başına iletken elektronların (s - elektronlarının) etkin sayısıdır ve geçiş metalleri için, değeri 1.5'a eşittir. d – tabakasındaki elektronların sayısı, Z_d olmak üzere, toplam tanecik sayısı

$$Z_i = Z_s + Z_d \quad (2.5.5.2)$$

ile verilmektedir.

(2.5.5.1) potansiyelindeki B_n terimi, q – uzayında aşağıdaki şekilde tanımlanır,

$$B_1 = \left(\frac{Z_s}{r_c} \right) \left(1 - \frac{2a}{r_c} \right) \exp\left(\frac{r_c}{a} \right) \quad (2.5.5.3)$$

$$B_2 = \left(\frac{2Z_s}{r_c} \right) \left(\frac{a}{r_c} - 1 \right) \exp\left(\frac{0.5r_c}{a} \right)$$

Burada, B_1 ve B_2 Dirichlet katsayıları olarak bilinmektedirler. BS-MP’inde, Dirichlet serisinde kullanılan r_c iyon yarıçapı yörüngesel olarak bir a parametresi ile yer değişmektedir. Dolayısıyla B_1 ve B_2 katsayıları, (2.5.5.1) denkleminde $r = r_c$ ’de süreklilik koşullarından hareketle tanımlanırlar.

BS MP perdelenmemiş iyon biçim faktörü olarak bilinen ve

$$\hat{f}(q) = \frac{4\pi}{q} \int_0^\infty r \sin(qr) f(r) dr$$

şeklinde formülize edilen denklemin Fourier dönüşümünden yararlanarak, (2.5.5.1) denklemini,

$$\omega_{BS}(q) = 4\pi\rho_i a^3 \left[\frac{B_1 J_1(q)}{(1+a^2 q^2)^2} + \frac{8B_2 J_2(q)}{(1+4a^2 q^2)^2} \right] - \left(\frac{4\pi Z_s \rho_i}{q^2} \right) \cos(qr_c) \quad (2.5.5.4)$$

olarak yazabiliriz. Burada, ρ_i , iyonların sayısal yoğunluğu ve $J_1(q)$ ve $J_2(q)$ katsayılarının açık hali aşağıdaki gibidir;

$$J_1(q) = 2 - \exp\left(-\frac{r_c}{a}\right) \left\{ \left[r_c \frac{1+a^2q^2}{a} + 1 - a^2q^2 \right] \frac{\sin(qr_c)}{aq} + \left[2 + \frac{r_c(1+a^2q^2)}{a} \right] \cos(qr_c) \right\} \quad (2.5.5.5)$$

$$J_2(q) = 2 - \exp\left(-\frac{r_c}{2a}\right) \left\{ \left[r_c \frac{1+4a^2q^2}{2a} + 1 - 4a^2q^2 \right] \frac{\sin(qr_c)}{2aq} + \left[2 + \frac{r_c(1+4a^2q^2)}{2a} \right] \cos(qr_c) \right\}$$

Burada a katsayısı, potansiyelin Wills-Harrison yumuşatma parametresi olarak bilinmekte ve R_c 'nin değişimine şiddetle bağlıdır, yani, $a = f(R_c)$ 'dir. Bundan dolayı çalışmamızın özgün kısımlarından bir tanesi de, a 'nın ve aynı zamanda R_c 'nin duyarlı bir biçimde sayısal olarak hesaplanabilmiş olmasıdır. Prensipite R_c ve a model parametreleri bazı deneysel parametrelere fit edilerek veya faz değişimini verebilecek şekilde seçilmektedir. $3d$ ve $4d$ metalleri için, $4 < R_c/a < 5$ olması için yumuşatma parametresi a 'nın değeri sınırlandırılmıştır. Bunun nedeni de sadece bu değerler arasında d -band bir kısa itici bölüm ve çekici kuyruk yönünde potansiyel sonuçları verir, diğer türlü sadece itici potansiyeldir. Yumuşatma parametresi daha geniş değerlerinde titreşim hareketini sönmüldürdüğü daha önceki çalışmalarda gösterilmiştir [57,73].

2.5.6. Model Potansiyel ile d -Elektron Karakteristikleri Arasındaki Bağlılıklar

Genel bir biçimde, $\omega(r)$, rasgele bir küresel potansiyel için, enerjisi ε olan bir elektron için $\eta_l(\varepsilon)$, faz kayması,

$$\eta_l(\varepsilon) = -\sqrt{\varepsilon} \int_0^\infty j_l(r\sqrt{\varepsilon}) R_l(r) \omega(r) r^2 dr \quad (2.5.6.1)$$

denklemleri ile verilmektedir [74]. Burada, $j_l(x)$, Bessel fonksiyonu, l , yörüngesel kuantum sayısı ve $R_l(r)$, ele alınan bir potansiyel için, Schrödinger denkleminin çözümünün radyal kısmı olarak tanımlanmaktadır; $n_l(x)$, Neumann fonksiyonu olmak üzere,

$$R_l(r) = j_l(r\sqrt{\varepsilon}) - \tan \eta_l(\varepsilon) n_l(r\sqrt{\varepsilon}) \quad (2.5.6.2)$$

(2.5.6.1) ve (2.5.6.2) denklemlerinden, aşağıdaki denklemleri elde ediyoruz:

$$\tan \eta_l(\varepsilon) = \frac{X}{1-Y} \quad (2.5.6.3)$$

$$X = -\sqrt{\varepsilon} \int_0^\infty j_l^2(r\sqrt{\varepsilon}) \omega(r) r^2 dr \quad (2.5.6.4)$$

$$Y = \sqrt{\varepsilon} \int_0^\infty j_l(r\sqrt{\varepsilon}) n_l(r\sqrt{\varepsilon}) \omega(r) r^2 dr \quad (2.5.6.5)$$

$l=2$ için (d - elektron hali):

$$j_2(x) = \left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x} \right) \sin(x) - \frac{3}{x^2} \cos(x) \quad (2.5.6.6)$$

$$n_2(x) = -\left(\frac{3}{x^2} - \frac{1}{x} \right) \cos(x) - \frac{3}{x^2} \sin(x) \quad (2.5.6.7)$$

Diğer taraftan WH yaklaşımında,

$$\tan \eta_2(\varepsilon) = \frac{W_d}{2(\varepsilon - \varepsilon_d)} \quad (2.5.6.8)$$

(2.5.6.3) denkleminde, rezonans saçılımı $Y = 1$ e karşı gelirken, (2.5.6.8) denkleminde ise bu hal $\varepsilon = \varepsilon_d$ 'ye karşı gelmektedir. Böylece, (2.5.6.5) denklemleri,

$$\sqrt{\varepsilon_d} \int_0^\infty j_2(r\sqrt{\varepsilon_d}) n_2(r\sqrt{\varepsilon_d}) \omega(r) r^2 dr = 1 \quad (2.5.6.9)$$

denklemine dönüşür. Bundan sonraki yapacağımız hesaplar için,

$$j_2(x)n_2(x) = \sin(x)\cos(x)\left[\frac{9}{x^4} - \left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x}\right)\right] + [\cos^2(x) - \sin^2(x)]\frac{3}{x^2}\left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x}\right) \quad (2.5.6.10)$$

ve bunun yaklaşımı olan

$$j_2(x)n_2(x) = -\frac{1}{5x}, \quad x^2 < 2 \quad (2.5.6.11)$$

bağıntısını kullanacağız.

Daha önce (2.5.5.1) denklemini ile yazdığımız BS potansiyelini

$$\omega_{BS}(r) = \begin{cases} B_1 \exp(-r/a) + B_2 \exp(-0.5r/a) & r \leq r_c \\ -Z_s/r & r \geq r_c \end{cases} \quad (2.5.6.12)$$

biçiminde yazıp, (2.5.6.10) ve (2.5.6.11) denklemlerini kullanarak, (2.5.6.9) denkleminin sol tarafının yerine, iki denklem elde ederiz:

$$Y_1 = \frac{Z_s a^2}{5r_c^2} \left\{ (r_c - 2a) \exp(r_c/a) + 8(a - r_c) \exp(0.5r_c/a) - 6a + 5r_c + 3r_c^2/a \right\} \quad (2.5.6.13)$$

ve

$$Y_2 = -\frac{Z_s}{\sqrt{\varepsilon_d}} \left\{ \frac{3}{\varepsilon_d r_c^2} \sin(2r_c \sqrt{\varepsilon_d}) \left(1 - \frac{3}{8\varepsilon_d r_c^2} \right) + \frac{9}{2\varepsilon_d^{3/2} r_c^3} \cos(2r_c \sqrt{\varepsilon_d}) + Si(2r_c \sqrt{\varepsilon_d}) - \frac{\pi}{2} \right\} \quad (2.5.6.14)$$

veya (2.5.6.9) denklemini,

$$Y_1 + Y_2 = 1 \quad (2.5.6.15)$$

biçimine dönüşür. Bu denklem ise ancak sayısal olarak çözülebilir. Bu denklemin çözümü, demir elementi için, ilk defa N.E. Dubinin tarafından yapılmıştır [58]. Tez çalışmamızda bu sayısal yöntem kullanılarak pseudopotansiyel değerleri hesaplanmıştır.

ε_d d -bandının ağırlık merkezi olarak tanımlanmaktadır. Bu parametre, referans [65]'te verilen makale de,

$$\langle \varepsilon_d \rangle = \frac{225}{\pi^2} \left\{ \frac{2\pi\rho_i r_d^6}{5\sigma_i^5} + \frac{r_d^6}{\pi} \int_0^\infty [S_{HS}(q) - 1] q dq \int_{\sigma_i}^\infty \frac{\sin(qr)}{r^7} dr \right\} \quad (2.5.6.16)$$

denklemini ile katı küre referans sistemi üzerinden ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Burada, $S_{HS}(q)$, katı küre referans sisteminin yapı sabiti, ρ_i ve σ_i , iyon sayı yoğunluğu ve etkin katı küre iyon yarıçapıdır.

ρ_i , sayı yoğunluğu, tezimizin ilk başlangıcında T sıcaklığına bağımlı olarak hesapladığımız $\rho(T)$ yoğunlukları yardımı ile,

$$\rho_i(T) = \frac{N_A \rho(T)}{M_M} \quad (2.5.6.17)$$

bağıntısı ile hesaplanmaktadır [26], burada, N_A , Avagadro Sayısı ve M_M , ele aldığımız metalin atom ağırlığıdır. $\sigma_i(T)$, Protopapas ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma ile ortaya çıkarmış oldukları

$$\sigma_i(T) = 1.288 \left(\frac{M_M}{\rho_m} \right)^{1/3} \left[1 - 0.112 \left(\frac{T}{T_m} \right)^{1/2} \right] \quad (2.5.6.18)$$

bağıntı ile hesaplanmaktadır [75] (ρ_m ve T_m , metalin ergime noktasındaki yoğunluğu ve sıcaklığıdır).

2.5.7. Baria Model Potansiyeli

Baria ve Jani [76-78] d ve f kabuk metallere fiziksel özelliklerini belirlemede oldukça başarılı olan bir model potansiyel önermişlerdir. Sıvı metallere fiziksel özelliklerini belirleme de ilk adım F , Helmholtz serbest enerjisinden başlar. Serbest enerji ile termodinamik arasındaki bağıntı;

$$F = E - TS \quad (2.5.7.1)$$

denklemleri ile verilir. Burada E iç enerji, S , T sıcaklığındaki sistemin entropisidir. Genel pertürbasyon teorisi şartları altında E iç enerji;

$$E = E_{iyon} + E_{elektron} + E_{elektron-iyon} \quad (2.5.7.2)$$

denklemleri ile verilir [79, 80]. Burada E_{iyon} , genellikle Madelung katkısı olarak bilinen, iyon-iyon etkileşiminden dolayı ortaya çıkan itici iyonların $\{(3/2)k_B T\}$ kinetik enerjilerinden oluşur.

$$E_{iyon} = \frac{3}{2} k_B T + \left(\frac{Z^2}{\pi} \right) \int_0^\infty \{S(q) - 1\} dq \quad (2.5.7.3)$$

Z , değerlik elektronudur. Sıvı metallere için yapı faktörü, σ katı küre yarıçapının veya η paketleme kesrinin bir fonksiyonu olarak karakterize edilen katı küre sıvıları için Percus-Yevick [81] çözümü ile hesaplanır.

(2.5.7.2) denklemindeki $E_{elektron}$ terimi, homojen elektron gazı için elektronların kinetik enerjisi, değiş-tokuş enerjisi, korelasyon enerjisi ve elektron gazı için düşük sıcaklıklardaki spesifik ısı katkısının toplamı olan enerjidir [79,80].

$$E_{elektron} = NZ \left\{ \left(\frac{3}{10} \right) q_f^2 - \left(\frac{3}{10} \right) q_f - 1.0474 - 0.0155 \ln q_f - \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{\pi k_B}{q_f} \right)^2 T^2 \right\} \quad (2.5.7.4)$$

q_f Fermi dalga vektörü ve N , toplam atom sayısıdır. 3. terim olan $E_{elektron-iyon}$, pseudopotansiyelin ikinci mertebeden pertürbasyon teorisidir ve

$$E_{elektron-iyon} = \lim_{q \rightarrow 0} \left\{ W_B(q) + \frac{8\pi Z}{q^2} \right\} \left(\frac{Z}{\Omega} \right) + \frac{1}{16\pi^3} \int_0^\infty \{W_B(q)\}^2 S(q) \frac{\varepsilon_H(q)}{\{1 + [\varepsilon_H(q) - 1][1 - G(q)]\}} q^4 dq \quad (2.5.7.5)$$

denklemleri ile ifade edilir. Denklemin sağ tarafındaki birinci terim birinci mertebeden enerjiyi, ikinci terim band yapı enerjisini verir. $W_B(q)$, Baria tarafından geliştirilmiş olan q uzay formundaki iyon potansiyelidir ve (2.5.7.6) denklemleri ile verilmiştir.

$$W_B(q) = -\frac{8\pi Z}{\Omega_0 q^2} \left\{ \frac{4(\cos(qr_c) - 1)}{q^2 r_c^2} + \frac{4\sin(qr_c)}{qr_c} + \frac{\sin(qr_c)}{(1 + q^2 r_c^2)} [5qr_c - 4q^3 r_c^3 - q^5 r_c^5] + \frac{\cos(qr_c)}{(1 + q^2 r_c^2)^3} [11q^2 r_c^2 + 4q^4 r_c^4 + q^6 r_c^6] + \frac{2eq^2 r_c^2 (q^2 r_c^2 - 3)}{(1 + q^2 r_c^2)^3} - \cos(qr_c) \right\} \quad (2.5.7.6)$$

Burada r_c potansiyelin yarıçapı, $\varepsilon_H(q)$ genelleştirilmiş Hartree dielektrik fonksiyonu ve $G(q)$ bölgesel alan düzeltme fonksiyonudur. Baria model potansiyelini kullanırken, Sarkar ve arkadaşları tarafından yapılmış olan bölgesel alan düzeltme fonksiyonu kullanılmıştır [48].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. SICAKLIĞA BAĞIMLI SIVI ZİRKONYUM YOĞUNLUĞUNUN DENEYSEL OLARAK SAPTANMASI

Sıvı hal fiziğinin en önemli hedeflerinden bir tanesi, yukarıda bahsedildiği gibi yoğunlukların deneysel olarak sıcaklığa bağımlı olarak saptanmasıdır. Bu konuda yaptığımız araştırmalarda ikisi deneysel ve diğeri kuramsal olmak üzere, kendine özgü özelliklerinden dolayı, üç kaynak göz önünde tutulmuştur:

- 1- Korobenko ve arkadaşları tarafından yapılmış olan deneysel çalışma [82],

$$\rho_L = 6844.51 - 0.609898T + 2.05008 \times 10^{-4}T^2 - 4.47829 \times 10^{-8}T^3 + 3.26469 \times 10^{-12}T^4$$

Bu yayından alınan sıcaklığa bağlı deneysel yoğunluk değerleri 4.cü dereceden bir polinoma, en küçük kareler yöntemi ile fitting yapılarak elde edilmiştir. Aynı zamanda, internet üzerinden yapmış olduğumuz taramada, Zirkonyum için, deneysel amacın dışında kuramsal olarak tasarlanmış herhangi bir model üzerinde uygulanmadığını saptamış bulunmaktayız.

- 2- Iida-Guthrie [83] tarafından 1988 yılında yazılmış olan sıvı metallerin fiziksel özellikleri isimli kitabı.

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

- 3- Sung ve arkadaşlarının [84] metal ve alaşımları üzerine yapmış oldukları çalışma.

Bu çalışmada, geçiş metalleri için herhangi bir veri dışarıdan alınmaksızın, metallerin ergime noktasında bulmuş oldukları sıcaklık katsayısı olan

$$\frac{d\rho}{dT} = -3n \left(\frac{\alpha_m}{1 + \alpha_m} \right) \left(\frac{\rho_m}{T_m} \right)$$

denkleminde, en küçük hatanın minimize edildiği $\alpha_m = 0.0385$ ve $n = 2.23$ değerleri ile yoğunluğun sıcaklığa bağımlılığı, $\rho = \rho_m + \frac{d\rho}{dT}$ denklemi ile hesaplanmıştır.

3.2. SIVI GEÇİŞ METALLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ

3.2.1. $S(q)$ Yapı Sabiti

Sıvı bir metalin bir yapısal özelliğinin incelenmesinde, başvuru (referans) sistemi olarak, farklı modellerden yararlanılması, ilgi çekici bir nokta olarak halen gündemde kalmıştır. Sıvı halde bulunan bir materyalin değişken elektronik, manyetik, statik ve dinamik özelliklerinin belirlenmesinde, $S(q)$, yapı faktörü, önemli bir parametre olmaktadır. $S(q)$, bir Fourier uzayında, tanecik ilişkilerinin bir ölçümü olarak tanımlanmakta ve kendisinin grafik olarak sunumu, bir faz geçişi esnasında, materyalin hangi yapısal özelliğinin değiştiği sorusuna iyi bir yanıt olmaktadır ve bu nitelik hakkında kesin bir bilginin elde edilmesi, sıvı metallerin sayısız özelliklerinin araştırılması konusunu daima canlı tutmaktadır. Yapı faktöründen elde edilen başka bir fonksiyon olan atomik dağılım, kristalize olmayan sistemlerin yapısının tartışılmasında kullanılmaktadır. Kristalize olmayan materyallerdeki atomik dağılımın betimlenmesi, dağılım fonksiyonu kavramının sık sık kullanılmasına olanak vermektedir. Özellikle, atomun merkezinden r - uzaklığında diğer bir atomun bulunma olasılığına karşı gelen $g(r)$, çift dağılım fonksiyonu kullanılmaktadır.

Sıvı metallerin yapısı, katı kürelerin bir karışımından oluşan bir model yardımı ile daha kolay anlaşılabilir. Diğer taraftan, ele alınan bir model potansiyel kullanılarak oluşturulmuş pertürbasyon kuramına dayanan iyon ve elektron akışkanını, sıvı metalin iki- bileşenli bir akışkan modeli olarak ele alabiliriz. Böylece, iki bileşenli bir modelde, yapı faktörü, elektron-elektron, elektron-iyon ve iyon-iyon yapı faktörleri terimlerinde, sıvı bir metalin araştırılması daha kolay bir hale gelir.

Bu bölümde farklı referans sistemi kullanarak yapı faktörü hesabı için geliştirilmiş olan matematiksel formüller açıklanmıştır. Bu doğrultuda yapılan çalışmalarda, çift potansiyel ve radyal dağılım fonksiyonu arasında yaklaşım denklemleri kurulmuştur.

Born-Green, Percus-Yevick ve Hypernetted-Chain denklemleri literatürde sıkça kullanılmaktadır.

Percus-Yevick katı küre referans sistemi sadece σ katı küre yarıçapı terimiyle analitik olarak sunulur. Bu potansiyelde ele alınan genel yaklaşıklık, potansiyelin σ katı küre yarıçapı içerisinde sonsuz, dışında ise sıfır olduğudur.

Bir diğer yöntem olan Yüklü Katı Küre (YKK) modelinde sıvı metaller, etkileşen elektronların zemininde yüklü katı küre olarak kabul edildiğinden çekici özellikleri vardır. Palmer-Weeks tarafından kor içinde ortalama küresel yaklaşıklık ile çözülmüştür. Referans olarak bu modelin etkisi, yanıt elektronlarının etkisiyle lineer yanıt yaklaşıklığında hesaba katılır. Yapı faktörü için ortaya çıkan ifade sadece serbest parametre olan YKK çapını içerir. Eğer katı küre üzerindeki yük sıfır alınırsa, bu terim Ashcroft- Lekner'in katı küre modeline dönüşür.

Tek bileşenli plazma (TBP) modeli, alkali metaller gibi Coulomb sıvılarındaki yumuşak potansiyeli içeren yoğun akışkanları anlamak için en basit ve etkili yöntemdir. Yüklü katı küre modelinin aksine, tek bileşenli plazma modelinde dejenere elektron gazı homojen ve sert bir arka plan olarak kabul edilir ve böylece bir bütün halinde sıvı nötralesini sağlar. Bu özelliği sayesinde TBP, bir tek T plazma parametresi ile tüm sistemi karakterize edilebilen homojen elektron denizine dalmış iyonların ideal sistemi olarak tanımlanabilir. Plazma parametresi parçacık başına ortalama kinetik enerjilerinin oranının ölçüsüdür.

3.2.2. Yüklü Katı Küre referans sistemi (Palmer-Weeks Yöntemi)

YKK referans sistemi, sıvı metallerin yapılarının araştırılmasında başarılı bir biçimde kullanılmaktadır. YKK' ye göre, referans sistem, elektronların tek biçimli bir temelinde, Coulomb potansiyelinin etkisi altında karşılıklı etkileşmelerde bulunan pozitif olarak yüklü nokta yüklerinden oluşmaktadır. Bu model içerisinde, σ , yüklü katı kürelerin etkin yarıçapı olarak tanımlanmak üzere, $C_0(x)$ direkt korelasyon fonksiyonu ($x = r/\sigma$);

$$C_0(x) = \begin{cases} A + Bx + Cx^2 + Dx^3 + Ex^5 & x < 1 \\ -\frac{\gamma}{x} & x > 1 \end{cases} \quad (3.2.2.1)$$

olarak hesaplanmaktadır. (3.2.2.1) eşitliğindeki katsayılar, uygun boyutsuz değişkenlerin terimlerinde yazılabilir,

$$\gamma = \beta \frac{Z_i^2}{\varepsilon_0 \sigma}, \quad \kappa = (24\eta\gamma)^{1/2}, \quad \eta = \frac{\pi}{6} \rho_i \sigma^3 \quad (3.2.2.2)$$

burada, ρ_i ve T sırasıyla sistemin iyonik sayısal yük yoğunluğu ve sıcaklığı olmak üzere, η , paketleme kesrini, γ , iyon-iyon kuplaj şiddetini, κ , Debye-Hückel ters perdelenme uzunluğunu, ayrıca $\beta = (k_B T)^{-1}$ eş sıcaklık katsayısını ve ε_0 , sistemin statik dielektrik sabitini vermektedir. SI birim sisteminde ε_0 doğrudan doğruya 1 olarak alınmaktadır. (3.2.1.1) denkleminde verilen katsayılar;

$$A = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} + \frac{Q^2}{4(1-\eta)^2} - \frac{(1+\eta) Q\kappa}{12\eta} - \frac{(5+\eta^2)}{60\eta} \quad (3.2.2.3a)$$

$$B = 6\eta M^2, \quad C = \kappa^2 / 6 \quad (3.2.2.3b)$$

$$D = \frac{1}{2} \eta (A + \kappa^2 U) \quad (3.2.2.3c)$$

ve

$$E = \eta \kappa^2 / 60 \quad (3.2.2.3d)$$

Burada,

$$Q = \frac{1+2\eta}{1-\eta} \left[1 - \left(1 + \frac{2(1-\eta)^3 \kappa}{(1+2\eta)^2} \right)^{1/2} \right] \quad (3.2.2.4a)$$

$$M = \frac{Q^2}{24\eta} - \frac{1+\eta/2}{(1-\eta)^2} \quad (3.2.2.4b)$$

ve

$$U = -\frac{(1+\eta-\eta^2/5)}{12\eta} - \frac{(1-\eta)Q}{12\eta\kappa} \quad (3.2.2.4c)$$

olarak verilmektedir.

Referans sisteminin $S_0(q)$ statik yapı faktörü $C_0(q)$, direkt korelasyon fonksiyonu yardımıyla,

$$S_0(q) = \frac{1}{1-\rho_i C_0(q)} \quad (3.2.2.5)$$

bağıntısı ile tanımlanır. q, σ^{-1} 'in birimlerinde ifade edilmek üzere, (3.2.2.1) eşitliğinin Fourier dönüşümü,

$$\begin{aligned} \rho_i C_0(q) = & \frac{24\eta}{q^6} \{ Aq^3 (\sin q - q \cos q) \\ & + Bq^2 [2q \sin q - (q^2 - 2) \cos q - 2] \\ & + Cq [(3q^2 - 6) \sin q - (q^2 - 6)q \cos q] \\ & + D [(4q^2 - 24)q \sin q - (q^4 - 12q^2 + 24) \cos q + 24] \\ & + E [6(q^4 - 20q^2 + 120)q \sin q - (q^6 - 30q^4 + 360q - 720) \cos q \\ & - 720] / q^2 - \gamma q^4 \cos q \} \end{aligned} \quad (3.2.2.6)$$

şeklinde tanımlanır [85].

Statik yapı faktörü için pseudopotansiyel hesaplamaları homojen bir elektron gazı tarafından her bir iyonun doğrusal perdelenmesi sayesinde etkin bir iyon-iyon potansiyelinin inşasına gereksinim duyulmaktadır [32]. Kuramın bu aşamasında yapılan temel varsayım, elektron-iyon arasındaki kuplajın zayıf olduğu ve farklı iyonlar arasındaki perdeleme bulutları birbirleri ile hiçbir zaman için kesişmemesidir. Bu

varsayımın güncel olarak genişletilmesinde ulaşılan en son sonuç, sıvı metalin yapısının doğrudan doğruya homojen bir elektron gazı tarafından iyonik bir plazmanın lineer olarak perdelenmiş olduğunun elde edildiği bir elektron-iyon plazma yaklaşımına eşdeğer olduğunu ortaya koymaktadır [60]. Bu ise,

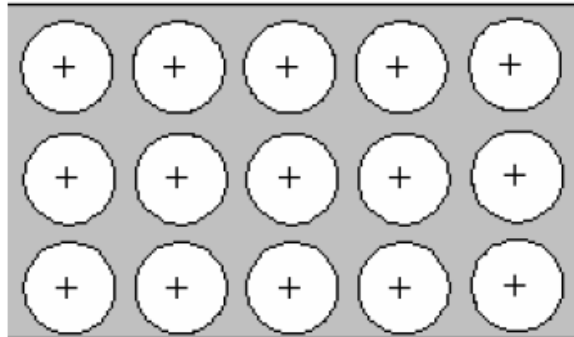
$$S(q) = \frac{S_0(q)}{1 + \rho_i \tilde{u}_{sc}(q) S_0(q)} \quad (3.2.2.7)$$

Burada $S_0(q)$ katı bir nötralleşme üzerinde uzun dalgaboyu limitinin yapı faktörüdür ve aşağıdaki denklem ile verilen $\tilde{u}_{sc}(q)$ etkin iyon-iyon potansiyeline, elektronik perdelenmenin katkısı için elde edilen karşılıklı etkileşme potansiyelini vermektedir.

$$\tilde{u}_{sc}(q) = -\left(4\pi Z_s^2 / q^2\right) F_N(q) \quad (3.2.2.8)$$

3.2.3. Tek Bileşenli Plazma modeli (Parrinello-Tosi Yöntemi)

Diğer bir basit iyonik model, iyonlar sisteminin idealleştirilmiş bir hali olan klasik tek bileşenli plazmadır. Bu modelde, sistemi oluşturulan iyonlardan biri, düzenli olarak sıralanmış bir zemin oluştururken zıt yüklü diğer iyonlar bu zemine dağıtılmıştır ve daha yüksek bir hareket yeteneğine sahiptir (Şekil 3.1). Tüm sistem elektriksel olarak nötrdür. İyonlar arasındaki etkileşme uzun menzilli etkileşmedir ve sistem Coulomb plazma parametresi Γ ile nitelendirilir.



Şekil 3.1: Tek Bileşenli Plazma Modeli.

σ_i çaplı, $Z_i e$ yüklü, n bileşenli plazmayı düşünürsek, toplam yük yoğunluğu;

$$\rho = \sum_{i=1}^N \rho_i Z_i \quad (3.2.3.1)$$

iken tek bileşenli plazmada ortam tamamen nötr olması sebebiyle, toplam yük yoğunluğu $\rho = 0$ olur. Denge halinde tek bileşenli plazma için $\rho \rightarrow 0$ olarak alınır.

$S_0(q)$, referans yapı faktörü aşağıda verilmiştir [86, 87].

$$S_0(q) = [Q(q)Q(-q)]^{-1} \quad (3.2.3.2)$$

Burada $Q(q)$ korelasyon faktörü olan Baxter matrisidir. Parrinello ve Tosi çalışmalarında çok bileşenli plazmayı aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$Q_{ij}(q) = \delta_{ij} + (\rho_i \rho_j)^{1/2} \left[- \int_{\lambda_{ij}}^{\sigma_{ij}} dr Q_{ij}(r) e^{iqr} + A_{ij} \int_{\sigma_{ij}}^{\infty} dr e^{i(q-\mu).r} \right] \quad (3.2.3.3)$$

Burada integralin sınır koşulu olan $\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)$ ve $\lambda_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i - \sigma_j)$ ifadelerini tek bileşenli plazma için, $\sigma_i = \sigma_j$ olduğundan dolayı $\sigma_{ii} = \sigma$ ve $\lambda_{ii} = 0$ şeklinde tanımlayabiliriz. Ayrıca limit durumunda kimyasal potansiyel enerji $\mu \rightarrow 0$ olarak belirlenir. δ_{ij} , Kronecker deltası olmak üzere aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (3.2.3.4)$$

Tek bileşenli plazma için $i = j$ 'dir ve $\delta_{ij} = 1$ olur. Bu durumda (3.2.3.3) denklemini tek bileşenli plazma için yeniden düzenlenirse;

$$Q(q) = 1 + \rho \left[- \int_0^{\sigma} Q(r) e^{iqr} dr + A \int_{\sigma}^{\infty} e^{iqr} dr \right] \quad (3.2.3.5)$$

ifadesi elde edilir. Burada $A = Z_i a$ ve $Q(r)$ ise referans [86] de ifade edildiği gibi iyonik halde üçüncü dereceden bir polinomdur.

$$Q(r) = \frac{1}{3}\pi\rho a(r-\sigma)^3 + \frac{1}{2}Q''(r-\sigma)^2 + Q'(r-\sigma) - Z_i a \quad (3.2.3.6)$$

(3.2.3.5) denklemi (3.2.3.6) denkleminde yerine konup bir takım analitik işlemlerden sonra $Q(q)$ 'yi aşağıdaki formda yazabiliriz.

$$Q(q) = 1 - \rho \left\{ \frac{A}{iq} + Q'\varphi_1(q) + Q''\varphi_2(q) + \pi\rho A\varphi_3(q) \right\} \quad (3.2.3.7)$$

Korelasyon faktörü $Q(q)$ 'nin içindeki fonksiyonlar sırasıyla;

$$\begin{aligned} \varphi_1(q) &= \frac{1}{(iq)^2} (1 + iq\sigma - e^{iq\sigma}) \\ \varphi_2(q) &= \frac{1}{-(iq)^3} \left(1 + iq\sigma + \frac{1}{2}(iq\sigma)^2 - e^{iq\sigma} \right) \\ \varphi_3(q) &= 2 \left(\frac{1}{iq} \right)^4 \left[1 + iq\sigma + \frac{1}{2}(iq\sigma)^2 + \frac{1}{6}(iq\sigma)^3 - e^{iq\sigma} \right] \end{aligned} \quad (3.2.3.8)$$

olarak tanımlanmıştır. (3.2.3.6) denkleminde geçen $A = Z_i a$ ifadesindeki a değeri,

$$a = \frac{\alpha^2 Z^* - (\pi/2\Delta)\sigma^2 P_n}{2\Gamma \quad 1 + \Gamma\sigma} \quad (3.2.3.9)$$

Şeklinde tanımlanır. Burada geçen ifadeler sırasıyla;

$$Z^* = Z_i - \eta = Z_i - \frac{1}{6}\pi\rho\sigma^3 \quad (3.2.3.10)$$

Burada η paketleme kesri veya istifleme yoğunluğudur ve (3.2.2.2) denklemine verilmiştir.

$$\alpha^2 = \frac{4\pi\beta e^2}{\varepsilon_0} \quad (3.2.3.11)$$

'dir. σ ise etkin iyon katı küre çapıdır.

$$\Delta = 1 - \frac{1}{6}\pi\zeta_3 \quad (3.2.3.12)$$

$$\zeta_3 = \rho\sigma^3 \quad (3.2.3.13)$$

Tek bileşenli plazma için;

$$P_1 = \Omega^{-1} \left[\frac{\rho Z^* \sigma}{1 + \Gamma \sigma} \right] = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{z \rho \sigma}{1 + \Gamma \sigma} \right) = \frac{z \rho \sigma \Delta}{3\eta + (1 + \Gamma \sigma) \Delta} \quad (3.2.3.14)$$

tanımlanmaktadır ve M. Parrinello ve M.P. Tosi [89] tarafından verilen aşağıdaki ifadeler tek bileşenli plazma için düzenlenmiştir,

$$\Omega = 1 + \frac{\pi}{2\Delta} \left[\frac{\rho\sigma^3}{1 + \Gamma\sigma} \right] = 1 + \frac{3\eta}{(1 + \Gamma\sigma)\Delta} = \frac{(1 + \Gamma\sigma)\Delta + 3\eta}{(1 + \Gamma\sigma)\Delta} \quad (3.2.3.15)$$

Blum, n - bileşenli bir akışkanın özelliklerinin, yukarıdaki denklemlerde kullanılan Γ plazma parametresi ile hesaplanabileceğini yapmış olduğu çözümle göstermiş ve bu parametre, Blum parametresi veya bilinmeyen ayrılma sabiti olarak bilinen parametre ile birleştirilmiştir.

$$\Gamma\sigma = -\frac{1}{2} \frac{1 + 2\eta}{1 - \eta} \left\{ 1 - \left[1 + 2\kappa \frac{(1 - \eta)^3}{(1 + 2\eta)^2} \right]^{1/2} \right\} \quad (3.2.3.16)$$

$$2\Gamma = \alpha\rho^{1/2} \left[\frac{Z^* - (\pi/2\Delta)\sigma^2 P_1}{1 + \Gamma\sigma} \right] \quad (3.2.3.17)$$

(3.2.2.16) denkleminde verilen $\kappa = \rho Z_i \lambda^2 \sigma^2$ 'dır ve bu ifadede geçen $\lambda^2 = 4\pi e^2 \beta$ olarak verilir. Referans [88]'de verilen Q' ve Q'' ifadelerini yine tek bileşenli plazma için aşağıdaki forma getirilir;

$$Q' = \frac{2\pi\sigma}{1 - \eta} + \frac{\pi^2}{2(1 - \eta)^2} \rho\sigma^4 - \frac{2\Gamma^2 a^2}{\alpha^2} \quad (3.2.3.18)$$

$$Q'' = \frac{2\pi}{1 - \eta} + \frac{\pi^2}{(1 - \eta)^2} \rho\sigma^3 + \frac{\pi}{1 - \eta} P_1 a + \pi\rho\sigma a \quad (3.2.3.19)$$

Bulunan bu ifadeleri (3.2.3.7) denkleminde yerine yazarsak $Q(q)$ ve $Q(-q)$ değerleri elde edilir. $Q(q)$ değeri bulunduktan sonra (3.2.3.2) denklemiyle $S_0(q)$ referans yapı faktörü

bulunur. Bulunan (3.2.3.3) ve (3.2.3.4) denklemleri $S(q)$ denkleminde yerine konarak $S(q)$ yapı faktörüne ulaşılır.

$$S(q) = \frac{1}{|Q|^2} \quad (3.2.3.20)$$

3.2.4. Percus-Yevick Katı Küre Modeli

Nötr katı küre referans sistemi için çözülmüş olan Percus-Yevick teorisi deneyle uyum içerisinde olan bir kuramdır. Ashcroft-Lekner tarafından yapılmış olan $S(q)$ yapı faktörü verilerine fit edilmesiyle bulunan katı küre çapı σ için Percus-Yevick denkleminin tam çözümü ile elde edilen model, deneysel verilerle en iyi sonucu veren yöntem olduğundan sıvı metaller için kullanılır [90]. Bu modelde etkin çift potansiyel

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$

şeklinde genel olarak tanımlanır. Direk korelasyon fonksiyonu ile $S(q)$ yapı faktörü arasındaki bağıntı;

$$S(q) = \frac{1}{1 - \rho c(q\sigma)} \quad (3.2.4.1)$$

denklemleri ile verilir. Burada, $c(q\sigma)$ momentum uzayında direk korelasyon fonksiyonudur ve aşağıdaki formül ile ifade edilir.

$$c(q\sigma) = -4\pi\sigma^3 \int_0^1 s^2 \frac{\sin(sq\sigma)}{sq} (\alpha + \beta s + \gamma s^2) ds \quad (3.2.4.2)$$

α , β ve γ katsayıları, η paketleme yoğunluk parametresinin bir fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır;

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho_i \sigma^3, \quad \alpha = \left(\frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} \right), \quad (3.2.4.3)$$

$$\beta = \left(\frac{-6\eta \left(1 + \frac{2}{\eta} \right)}{(1-\eta)^4} \right), \quad \gamma = \left(\frac{\frac{1}{2} \eta (1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} \right)$$

Küre hacmi üzerinden integral alınırsa, $S(q)$ yapı faktörü aşağıdaki şekilde elde edilir;

$$S(q) = \left[1 + \left[\frac{24\eta}{(1-\eta)^4 (q\sigma)^6} \right] \left[\begin{array}{l} (1+2\eta)^2 (q\sigma)^3 (\sin(q\sigma) - \cos(q\sigma)) \\ -6\eta \left(1 + \frac{\eta}{2} \right)^2 q^2 \sigma^2 \left\{ \begin{array}{l} 2q\sigma \sin(q\sigma) - \\ ((q\sigma)^2 - 2) \sin(q\sigma) - 2 \end{array} \right\} \\ + \frac{\eta}{2} (1+2\eta)^2 \left\{ \begin{array}{l} (4(q\sigma)^3 - 24q\sigma) \sin(q\sigma) - \\ ((q\sigma)^4 - 12q\sigma + 24) \cos(q\sigma) + 24 \end{array} \right\} \end{array} \right] \right] \quad (3.2.4.4)$$

Sıvı Zirkonyum için genişletmiş olduğumuz fortran kodumuzda η paketlenme kesri Waseda [63] tarafından önerilmiş olan aşağıdaki denklem ile belirlenmiştir ve tezin özgün kısımlarından birini oluşturmuştur;

$$\eta = A \exp(-BT) \quad (3.2.4.5)$$

A ve B katsayıları Waseda'nın "The structure of non-crystalline materials" isimli kitabında geçiş metalleri için verilen değerlerinden alınmıştır [63].

3.2.5. Uzun Dalgaboyu Limitli $S(q)$ Yapı Sabiti

Sıvı metaller üzerine $S(q)$ yapı faktörünün $S(0)$ uzun dalga boyu limitinin belirlenmesi için yapılan teorik çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Derouiche ve Bretonnet [61], TBP referans sistemini kullanarak rasgele faz yaklaşıklığı ile alkali metallerin uzun dalga boyu limitini hesaplamışlardır. Yaptıkları çalışmada varyasyonel yaklaşıklık kullanılarak çıkarılan plazma parametresinin değeri elde edilirse, doğrudan bir

korelasyon fonksiyonunun analitik ifadesi, sıvı geçiş metallerin $S(q)$ uzun dalga boyu limitinin doğru tanımını verme kapasitesine sahip olduğu sonucuna varmışlardır.

$S(0)$ çalışmalarına ait diğer bir araştırma Akinlade [91], tarafından YKK referans sistemi kullanılarak polivalent ve alkali metaller için donma noktasında hesaplanmıştır. Elektron-iyon etkileşimi özelliklerini açıklamasındaki rolünü araştırmak amacıyla, Ashcroft boş çekirdekli modeli potansiyeli ve yüksek mertebeden pertürbasyon düzeltmeleri içeren yerel olmayan pseudopotansiyel kullanılmıştır.

Rastgele faz yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar ortalama yoğunluk yaklaşımı kullanarak bu karşılaştırılmıştır. $S(0)$ için yapıları hesaplamalar, mevcut çerçeve içinde doğru bir açıklama elde etmek için elektron-iyon pseudopotansiyel ile ilgili iyi bir yöntem seçmenin esas olduğunu göstermektedir.

Percus-Yevick Katı Küre Referans Sistemi için $S(0)$

Percus-Yevick yapı faktörü η paketleme kesrine bağlı, potansiyel katkısından ise bağımsızdır. $S(0)$ Yapı faktörünün uzun dalga boyu limiti, paketleme kesrinin bir fonksiyonudur ve aşağıdaki denklem ile verilir;

$$S(0) = \frac{(1-\eta)^4}{(1+2\eta)^2} \quad (3.2.5.1)$$

Yüklü Katı Küre Modeli için $S(0)$

(3.2.1.7) denklemi ile elde edilen $S(0)$ yapı faktörünün uzun dalga boyu limiti yüklü katı küre modelinde Palmer-Weeks yöntemine dayalı olarak aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$S(0) = \lim_{q \rightarrow 0} S(q) = \left[4\pi\rho a\Gamma \left\{ \begin{array}{l} \frac{5}{3}r_a^2 + \frac{4}{3}\frac{r_a^3}{r_a} - 2\exp\left(\frac{r_i}{r_a} - 1\right) \\ (2r_a^2 - 2r_a r_i + r_i^2) \\ -\frac{\sigma^2(\alpha-1)}{12\eta^{\frac{2}{3}}\Gamma} + \frac{\pi}{4q_F} + \frac{\gamma_0}{q_F^2} \end{array} \right\} \right] \quad (3.2.5.2)$$

ve

$$\alpha = 24\eta \left[\frac{A}{3} + \frac{B}{4} + \frac{C}{5} + \frac{D}{6} + \frac{E}{8} + \frac{\gamma}{2} \right] \quad (3.2.5.3)$$

Diğer tüm katsayı değerleri $S(q)$ yapı faktöründe verilmiştir.

Tek bileşenli plazma modeli için $S(0)$

Tek bileşenli plazma modeli Γ plazma parametresine bağlı olarak aşağıdaki denklem ile elde edilir;

$$S(0) = \lim_{q \rightarrow 0} S(q) = \left[\begin{array}{l} 1 - \frac{\Gamma}{20\alpha_2^2} (5\alpha_2^4 + \alpha_1^4) \\ + 4\pi Z^2 e^2 \beta \rho \left\{ \begin{array}{l} \frac{5}{3} r_a^2 + \frac{4}{3} \frac{r_a^3}{r_a} \\ - 2 \exp\left(\frac{r_i}{r_a} - 1\right) (2r_a^2 - 2r_a r_i + r_i^2) \\ + \frac{\pi}{4q_F} + \frac{\gamma_0}{q_F^2} \end{array} \right\} \end{array} \right] \quad (3.2.5.4)$$

4. BULGULAR

4.1. ELEKTRONİK TAŞIMA ÖZELLİKLERİ

Tez konusu olan Zirkonyum'un ergime sıcaklığının çok yüksek olmasından dolayı taşıma ve termodinamik özellikleri üzerine literatürde yapılmış olan deneysel çalışma sayısı oldukça azdır, ayrıca $S(q)$ yapı faktörü hesabında kullanmış olduğumuz a yumuşatma parametresi hesabına dayanan sayısal yöntem Dubinin [58] tarafından Demir elementi için uygulanmış olduğundan, geliştirilen fortran koduna ait verilerin doğruluğunu test edebilmek ve deneysel verilerle karşılaştırma yapabilmek için tüm hesaplamalar ergimiş demir elementi için de uygulanmıştır.

Fortran programında kullanmış olduğumuz tüm kodlamalar, herhangi bir hazır programdan alınmamış, her hesaplama için uygun çalışmalarda verilen denklemleri kullanarak tez çalışması için yazılmıştır ve Ekler bölümde ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Hesaplamalarda kullanılan başlangıç verileri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Hesaplamalarda kullanılan giriş verileri.

Sıvı Metal	T (K)	ρ (gm/cm ³)	m (gm)	r_i (Å)	r_a (Å)	Z_i
Demir	1823	7,03	55.8450	0.64	1.3412	3
Zirkonyum	2173	5,93	91.2240	0.7903	1.5905	4

4.1.1. Elektriksel Özdirenç

Evans ve arkadaşlarının [92] yapmış oldukları yaklaşımda, Ziman'ın [93] ortaya koyduğu çalışmanın genişletilmiş bir biçiminde, elektriksel özdirenç;

$$\rho(E) = \frac{3\pi m_e^2 \Omega_0}{4e^2 \hbar^3 q_F^6} \int_0^{2q_F} q^3 dq |\Upsilon|^2 \quad (4.1.1.1)$$

olarak tanımlanmaktadır. Burada Y ,

$$|Y|^2 = S(q)|t(q, E)|^2 \quad (4.1.1.2)$$

olarak verilmektedir ve $\Omega_0 = \frac{V}{N}$ atomik hacimdir. (4.1.1.1) denkleminde, tezin her bölümünde olduğu gibi atomik birim sistemi kullanılmıştır, yani, $e = \hbar = m_e = 1$ 'dir. $|Y|^2$, iyonların doğasını belirleyen $S(q)$ statik yapı faktörü ve elektron-iyon karşılıklı etkileşmesini ifade eden t-matris biçim faktörünün çarpımından oluşmaktadır. $t(q)$ matrisi, bir sıvıda tekil bir muffin-tin potansiyeli etkisinde, bir q_F halinden, bir diğer q_F haline geçişi esnasında bir elektron saçılmasını göstermektedir ve aşağıdaki bağıntı ile verilmektedir.

$$t(q, E) = -\frac{2\pi}{m\sqrt{3mE\Omega_0}} \sum_l (2l+1) \sin\eta_l(E) \cdot \exp(i\eta_l(E) P_l(\cos\theta)) \quad (4.1.1.3)$$

l .inci kısmi dalğanın η_l faz kayması, bir $w(y)$ model potansiyel ile bağlanarak (4.1.1.4) denklemi ile verilmektedir.

$$\eta_l = \frac{q_F \Omega_0}{4\pi} \int_0^2 W(y) y P_l(\cos\vartheta) dy \quad (4.1.1.4)$$

burada, $y = q/2 q_F$, $\cos\vartheta = 1 - \frac{q^2}{2q_F^2}$ ve $P_l(\cos\vartheta)$ Legendre polinomudur.

4.1.2. Eşsıcaklık Sıkıştırılabilirlik Katsayısı Hesabı

Kısa menzilli karşılıklı iyonik etkileşmede bulunan tek bileşenli bir sıvıda $S(q)$ yapı faktörü ve $g(r)$ yoğunluk fonksiyonu birbirine bağlıdır. $S(q)$ ile $g(r)$ arasında aşağıdaki denklemle ifade edildiği gibi bir ilişki vardır.

$$S(q) = 1 + \rho \int [g(r) - 1] \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r \quad (4.1.2.1)$$

Burada ρ , atomik sayı yoğunluğu ve $\exp(-i\vec{q}\cdot\vec{r})$ ise r pozisyonundan saçılan x -ışınlarının faz faktörüdür. (4.1.2.1) denkleminin sıfırdan sonsuza kadar Fourier integrali alınırsa deneysel verilerde ki q_{min} 'dan daha yüksek ve q_{max} 'dan daha düşük bir değer arasında limite ulaşır. $q \rightarrow 0$ 'a giderken $S(q)$ termodinamik büyüklüklere bağlanmaktadır [94].

$$\lim_{q \rightarrow 0} S(q) = S(0) = \rho \chi_T k_B T \quad (4.1.2.2)$$

Burada k_B Boltzmann sabiti, χ_T belirlenen bir sıcaklıkta eşsıcaklık sıkıştırılabilirlik katsayısıdır. Eşsıcaklık sıkıştırılabilirlik katsayısı;

$$\chi_T = \frac{S(0)}{\rho k_B T} \quad (4.1.2.3)$$

denklemleri ile verilir. $S(0)$ uzun dalga boyu limitli yapı faktörü için Palmer-Weeks modeli kullanılmıştır.

Kullanmış olduğumuz model potansiyellerle elde edilen eşsıcaklık sıkıştırılabilirlik katsayısına ek olarak aşağıda verilmiş olan 5 farklı katı küre modeli ile sıvı sistemler için teorik sıkıştırılabilirlik katsayısının değerleri η paketleme kesrine bağlı olarak hesaplanabilir. Bu tezde, Thiele Lebowitz [95] modeli ve Carnahan-Starling [96] modeli ile sıkıştırılabilirlik katsayısı Waseda'nın yöntemine göre η paketleme kesrine bağlı olarak zirkonyum ve demir metalleri için hesaplanmıştır.

a-) Thiele Lebowitz modeli:

$$\chi_T = \frac{V}{RT} \frac{(1-\eta)^4}{(1+2\eta)^2}$$

b-) Thiele modeli:

$$\chi_T = \frac{V}{RT} \frac{(1-\eta)^3}{(1+5\eta+9\eta^2-3\eta^3)}$$

c-) *Carnahan-Starling modeli:*

$$\chi_T = \frac{V}{RT} \frac{(1-\eta)^4}{(1+4\eta+4\eta^2-4\eta^3+\eta^4)}$$

d-) *Guggenheim modeli:*

$$\chi_T = \frac{V}{RT} \frac{(1-\eta)^5}{(1+3\eta)}$$

e-) *Hoover- Ree modeli:*

$$\chi_T = \frac{V}{RT} \left(1+8\eta+30\eta^2+73.44\eta^3+141\eta^4+272.04\eta^5\right)^{-1}$$

Burada V , R , T ve η sırasıyla hacim, gaz sabiti, mutlak sıcaklık ve paketleme kesridir.

4.1.3. İç Enerji, Entropi ve Sabit Hacimde Isı Sığası

Bölüm 2.5.7'de kısaca değinilmiş olan Helmholtz serbest enerjisi, sıvı metallerin fiziksel özelliklerini belirlemede kullanılan pseudopotansiyel pertürbasyon hesabının temelini oluşturur. Serbest enerji ile termodinamik arasındaki bağıntı (2.5.7.1) denklemi ile verilmiştir.

$$F = E - TS$$

Burada E iç enerji, S , T sıcaklığındaki sistemin entropisidir. Genel pertürbasyon teorisi şartları altında E iç enerji;

$$E = \frac{3}{2} k_B T + F_1 + F_{EG} + F_{BS} + F_M \quad (4.1.3.1)$$

denklemi ile verilir. Burada F_1 , iyon potansiyelinin Coulombik olmayan kısmı ile değerlik elektronlarının etkileşiminden meydana gelen birinci mertebeden elektronik terimdir.

$$F_1 = \lim_{q \rightarrow 0} \left\{ W_B(q) + \frac{4\pi Z}{q^2} \right\} \frac{Z}{\Omega} \quad (4.1.3.2)$$

F_{EG} homojen elektron gazı için elektronların kinetik enerjisi, değiş-tokuş enerjisi, korelasyon enerjisi ve elektron gazı için düşük sıcaklıklardaki spesifik ısı katkısının toplamı olan enerjidir [79, 80];

$$F_{EG} = Z \left\{ \frac{3}{10} q_F^2 - \frac{3}{4\pi} q_F - 0.0474 - 0.0155 \ln q_F - \frac{1}{12} k_B^2 T^2 N(E_F) \right\} \quad (4.1.3.3)$$

Burada $N(E_F)$ Fermi enerjisinde birim hacimdeki sayı yoğunluğu, q_f Fermi dalga vektörü ve N , toplam atom sayısıdır. F_{BS} pseudopotansiyelin ikinci mertebeden pertürbasyon teorisidir ve aşağıdaki denklem ile verilir;

$$F_{BS} = -\frac{Z^2}{\pi} \int_0^\infty S(q) F_N(q) dq \quad (4.1.3.4)$$

$S(q)$ ve $F_N(q)$ daha önceden ayrıntılı olarak anlatılmış olan yapı faktörü ve form faktörüdür.

F_M , iyon-iyon etkileşimden dolayı ortaya çıkan itici iyonların $\{(3/2)k_B T\}$ kinetik enerjilerinden oluşan Madelung enerjisidir ve ele alınan üç farklı referans sistemine göre ifadesi aşağıdaki gibidir,

a-) Percus Yevick Katı Küre Modeli için F_M

$$F_M = \frac{Z^2 \pi \sigma^2}{(1+2\eta)\Omega} \left(1 - \frac{\eta}{5} + \frac{\eta^2}{10} \right) \quad (4.1.3.5)$$

b-) Tek bileşenli Plazma Modeli için F_M

$$F_M = k_B T \left(\frac{\Gamma^* - \Gamma}{\Gamma} \right) \left(A\Gamma + B\Gamma^{\frac{1}{4}} + C\Gamma^{-\frac{1}{4}} + D \right) \quad (4.1.3.6)$$

Buradaki A , B , C ve D katsayıları sırasıyla -0.89752 , 0.94544 , 0.17954 ve -0.80049 . Γ^* , efektif plazma parametresidir ve $\Gamma^* = Z^2 e^2 \beta / r_s$ ile verilir.

c-)Yüklü Katı Küre Modeli için F_M

$$F_M = k_B T \left(\frac{\Gamma^* - \Gamma}{2\eta^{1/3}} \right) \left(1 + \eta - \frac{\eta^2}{5} - \frac{1 + 2\eta}{k} \left\{ \sqrt{1 + 2k\xi} - 1 \right\} \right) \quad (4.1.3.7)$$

$k = (12\eta^{2/3}\Gamma)^{1/2}$, $\xi = (1-\eta)^3 / (1+2\eta)^2$ şeklinde verilir.

Elektron gazının, özgül ısı katkısından dolayı elde edilen sıvı metallerin entropisi

$$S = S_{gaz} + S_\eta + S_i \quad (4.1.3.8)$$

olarak ifade edilir. Burada; S_{gaz} ideal gaz terimi, S_η paketleme yoğunluk terimi ve S_i küçük düzeltme terimi olarak tanımlanır ve genel olarak aşağıdaki denklemler ile ifade edilirler.

$$S_{gaz} = \frac{5}{2} k_B + k_B \ln \left\{ \Omega \left(\frac{k_B T}{4\pi} \right)^{1/2} \right\} \quad (4.1.3.9)$$

$$S_i = \left(\frac{\pi^2 k_B^2 T}{q_F^2} \right)$$

S_η teriminin Percus-Yevick, TBP ve YKK referans sistemlerine göre ifadesi;

Percus-Yevick katı küre modeli için;

$$S_{PYHS} = k_B \left(\frac{3}{2} \ln(1-\eta) - \frac{6\eta}{1-\eta} - \frac{9}{2} \frac{\eta^2}{(1-\eta)^2} + \frac{1-\eta^3}{(1-\eta)^3} \right) \quad (4.1.3.10)$$

TBP Modeli için;

$$S_{TBP} = -3B\Gamma^{1/4} + 5C\Gamma^{-1/4} - D \ln \Gamma + D [A + 4(B-C)] + 0.420 \quad (4.1.3.11)$$

YKK Modeli için;

$$S_{YKK} = \frac{(1+2\eta)k_B}{72\xi\eta} \left\{ \begin{array}{l} \left\{ 3k\xi \left[\sqrt{1+2k\xi} + 1 \right] - 2 \left[(1+2k\xi)^{3/2} - 1 \right] \right\} \\ -k_B \left[\frac{6\eta}{1-\eta} + 2\ln(1-\eta) \right] \end{array} \right\} \quad (4.1.3.12)$$

şeklinde verilir.

Bu çalışmalara ek olarak Silbert ve arkadaşları [97] tarafından yapılmış olan çalışmada, $S(\eta)$ entropi sadece paketleme kesrine bağlı olarak, Percus-Yevick katı küre referans sisteminin tam çözümü alınarak sıkıştırılabilirlik katsayısı (S_{PY}) ve katı küre basıncına (S_b) bağlı olarak hesaplamışlar ve Carnahan-Starling [96] denkleminin sonuçlarıyla karşılaştırmışlardır. Silbert ve arkadaşları çalışmalarında paketleme kesri değerini, deneysel verilere fit edilerek sabit 0.46 almışlardır ve toplam entropi $S(\eta)$, aşağıdaki gibi tanımlamışlardır;

$$S(\eta) = S_{kk} + S_s \quad (4.1.3.12)$$

Burada S_{kk} katı küre referans sistemi için, Percus-Yevick çözümünü içeren genel ifadedir. Sıkıştırılabilirlik katsayısına ve basınca bağlı olan kısmı içeren denklemler (4.1.3.13) ve (4.1.3.14)'te verilmiştir. S_s , atomlar arası kuvvetlerin yumuşaklığından kaynaklanan entropi katkısıdır.

$$\frac{S_{PY}(\eta)}{k_B} = \ln(1-\eta) + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{1}{(1-\eta)^2} \right) \quad (4.1.3.13)$$

$$\frac{S_b(\eta)}{k_B} = -2\ln(1-\eta) + 6 \left(1 - \frac{1}{(1-\eta)^2} \right) \quad (4.1.3.14)$$

Carnahan-Starling denklemi ise;

$$\frac{S_{cs}(\eta)}{k_B} = 3 - \frac{2}{(1-\eta)} - \frac{1}{(1-\eta)^2} \quad (4.1.3.15)$$

Sabit hacimde ısı sığası ise aşağıdaki denklem ile verilir;

$$\frac{C_V}{k_B} = \frac{T}{k_B} \frac{\partial S}{\partial t} \quad (4.1.3.16)$$

$$C_V = k_B \left[\frac{3}{2} - \left(\frac{3}{2} \frac{1}{1-\eta} + \frac{6}{(1-\eta)^2} - \frac{3(1-2\eta)}{(1-\eta)^3} \right) T \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right) \right] \quad (4.1.3.17)$$

4.2. TERMODİNAMİK ÖZELLİKLER VE FAZ GEÇİŞLERİ

4.2.1. Yüzey Gerilimi

Yüzey boyunca oluşan, birim uzunluğuna bağlı olan ve denge halinde olmayan moleküller arası çekim kuvveti yüzey gerilimi olarak ifade edilir. Yüzey gerilimi, bir sıvının yüzeyini 1 cm² artırmak için birim uzunluğa uygulanması gereken kuvvettir. Yüzey geriliminden dolayı akışkan yüzeydeki moleküllerin enerjisi akışkanın içindeki enerjiden daha yüksektir. Yüzey gerilim hareketi akışkanın yüzeyindeki enerjinin diğer bölgelere oranla daha yüksek olmasından meydana gelmektedir. Yüzey gerilimi bir akışkanın yüzeyinin gerilmiş elastik bir deri gibi davranmasını sağlar. Akışkanlar doğal olarak yüzey alanlarını minimize etme eğilimindedir. Yüzey gerilimi ve ara yüzey gerilimi γ ile gösterilmekte, sıcaklıkla değişmekte ve sıcaklık arttıkça düşme göstermektedir [98].

Akışkandaki yüzey hareketleri, akışkan yüzeyinde bulunan akışkan molekülleri üzerine etki eden ve denge halinde olmayan kuvvetlere bağlıdır. Akışkan bünyesinde yer alan moleküller, birbirine eşit şekilde çekme kuvveti uygulayan moleküllerle çevrelenmiştir. Akışkanların moleküler düzeyde önemli özelliklerinden birisi iç çekim kuvveti (kohezyon), diğeri ise dış çekim kuvveti (adezyon)'dir. Akışkanın molekülleri arasındaki çekme kuvvetine iç çekim kuvveti denir. İç çekim kuvvetinden dolayı akışkanlar çekme gerilmesi sahip olurlar. Bir akışkanla bir katı cismin molekülleri arasındaki çekim kuvvetine ise dış çekim kuvveti denir. Akışkan yüzeyinde bulunan moleküller, akışkanın iç çekim kuvvetine karşı oluşacak net bir kuvvete bağımlı olarak hareket ederler. Akışkanın kaymaya karşı gösterdiği direnç viskozite olup, sıcaklığın doğrudan

fonksiyonudur. Yüzey gerilimi ise viskoziteye bağlı olarak değişir. Yüzey gerilimi akışkanın fiziksel özelliklerine bağlı bir değişkendir. Akışkandaki sıcaklık farkından dolayı, akışkanın sıcak bölgesinden soğuk bölgesine doğru akış hareketi gerçekleşir. Bu hareket akışkanın sıcak bölgesinde viskozite değeri azalması sebebiyle soğuk bölgedeki viskozite tarafından çekilmesi ile gerçekleşir [99].

Katı küre modeline göre yüzey geriliminin hesabı Ölçeklendirilmiş Tanecik Kuramı'na (ÖTK) dayanır. Termodinamiksel hal denklemi, σ katı küre yarıçaplı tanecikler için,

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 + 4\eta g(\sigma) \quad (4.2.1.1)$$

biçiminde verilmektedir. $g(\sigma)$, σ yarıçapında radyal dağılım fonksiyonunun değeridir. Bundan dolayı, bu değeri hesaplamakla, ele aldığımız akışkanın termodinamik özellikleri hakkında kesin bilgi elde etmiş oluruz. Bu gerçeğe dayanarak, Reiss ve arkadaşları, basit fakat kesin bir yöntem olan, Ölçeklenmiş Tanecik Kuramı adı altında yeni bir kuram geliştirmişlerdir [100] ve bu yöntem sayesinde $g(\sigma)$ ve basınç p hesaplanabilmektedir.

$p_0(r)$, r yarıçapında bulunan bir daire de, bazı özgün noktaların içerdiği, fakat merkezinde tek bir taneciğin bulunmama olasılığını veren fonksiyon olsun. Böylece $-dp_0/dr$, r ve $r+dr$ yarıçapları arasında yer alan içi boş bir kürenin bulunma olasılığını vermektedir. Bu ise, $p_0(r)$ olasılığı ile $4\pi\rho_i G(r)r^2 dr$, koşullu olasılığın çarpımına eşittir ve

$$-\frac{dp_0}{dr} = p_0 4\pi\rho_i r^2 G(r) \quad (4.2.1.2)$$

veya

$$p_0(r) = e^{-\beta W(r)} \quad (4.2.1.3)$$

olarak bulunmaktadır. (4.2.1.3) denkleminde,

$$\frac{dp_0}{p_0} = -\beta dW \quad (4.2.1.3a)$$

veya, (4.2.1.2) denklemi ile beraber,

$$\frac{dp_0}{p_0} = -\beta dW = -4\pi\rho_i G(r) r^2 dr \quad (4.2.1.4)$$

şeklinde elde edilir. (4.2.1.3) denkleminde, $W(r)$, akışkan da, r yarıçapında bir deliğin oluşabilmesi için gerekli tersinir iş miktarıdır ve sırası ile, γ yüzey gerilimi, S sistemin yüzey alanı ve V sistemin hacmi olarak tanımlanırsa, buradan

$$dW = pdV + \gamma dS = k_B T \rho_i G(r) dV \quad (4.2.1.5)$$

olur. Burada $G(r)$,

$$G(r) = (k_B T \rho_i)^{-1} \left(p + \frac{2\gamma}{r} \right) \quad (4.2.1.6)$$

şeklinde tanımlanır. r 'nin büyük değerlerinde $G(\infty)$ ifadesinde yüzey gerilimi,

$$\gamma(r) = \gamma_H \{1 + \delta(\sigma/r)\} \quad (4.2.1.7)$$

şeklinde ifade edilir ve yeniden (4.2.1.4) denklemi ile verilen $p_0(r)$ ifadesine geri dönmemiz gerekir. $r < \sigma/2$ için, küre merkezinde birden fazla taneciğin bulunmama olasılığını veren fonksiyon aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$p_0(r) = 1 - (4\pi/3)r^3 \rho_i \quad r < \sigma/2 \quad (4.2.1.8)$$

$r > \sigma/2$ değerleri için $g(r)$ 'nin değeri bilinmeden $p_0(r)$ ve $G(r)$ değerlerini belirlemek imkansızdır. ÖTK'nın temel yaklaşımı budur ve (4.2.1.6) denkleminde her r değeri için geçerli olduğunu öne sürülür ($G(\sigma) = g(\sigma)$). Buradan yaklaşık olarak;

$$G(r) = \frac{p}{\rho_i k_B T} + A \left(\frac{\sigma}{r} \right) + B \left(\frac{\sigma}{r} \right)^2 \quad (4.2.1.9)$$

elde edilir ve A ve B katsayıları, (4.2.1.6) denkleminde çıkarılmıştır.

$$A = 2\gamma_H / k_B T \rho_i \sigma, \quad B = 4\delta\gamma_H / k_B T \rho_i \sigma^2$$

$$G(\infty) = pV / Nk_B T = 1 + 4\eta G(\sigma) \quad (4.2.1.10)$$

denklemleri ile (4.2.1.8) denklemleri birleştirilirse;

$$Z = \frac{p}{\rho_i k_B T} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad (4.2.1.11)$$

ve ÖTK'ye göre

$$g(\sigma^+) = \frac{4 - 2\eta + \eta^2}{4(1 - \eta)^3} \quad (4.2.1.12)$$

elde edilir. (4.2.1.9) denkleminde A katsayısının belirlenmesiyle γ_H katı küre yüzey gerilimi ifadesi yoğunluğa bağlı olarak elde edilir.

$$\gamma_H = -\frac{1}{8} \pi \rho^2 k_B T \sigma^4 + \dots \quad (4.2.1.12)$$

Buradaki eksi işareti ele alınan katı kürede çekici kuvvetlerin bulunmamasından kaynaklıdır ve sadece dış kaynaklı bir basınç vasıtasıyla sınırlı hacim için geçerlidir. Bu ise deneysel olarak gözlemlenen yüzey geriliminin teorik hesaplanmasını olanaksız hale getirmektedir [101].

(4.2.1.12) denklemleri sağ tarafındaki eksi işareti nedeniyle teorik hesaplamalar içeren katı küre modelinde kullanılamaz. 1967 yılında Mayer, bu sorunu çözebilmek için ölçeklendirilmiş parçacık teorisini kullanarak, sıkıştırılabilirlik katsayısı ile yüzey gerilimi arasındaki bağıntıyı önermiştir [102].

$$\chi_T \cdot \gamma_H = \sigma_i \left[\frac{2 - 3\eta + \eta^2}{4(1 + 2\eta^2)} \right] \quad (4.2.1.13)$$

Burada σ_i , efektif katı küre yarıçapıdır ve η paketleme kesridir. Bu bağıntının sıvı metaller üzerine kullanılabilir olduğu Egelstaff ve arkadaşları tarafından ispatlanmıştır [103].

Bu tezde yüzey gerilimi, daha önceki çalışmalardan farklı olarak η paketleme kesri deneysel verilerine fit edilerek bulunmak yerine Waseda [63] tarafından verilmiş olan sayısal hesaba dayanarak hesaplanmıştır. Yüzey gerilimi için kullanılan eşsıcaklık sıkıştırılabilirlik katsayısı yine Waseda'nın değerlerine göre sadece η paketleme kesrine bağlı olarak, Carnahan-Starling modeli ile elde edilen sonuçlara göre hesaplanmıştır [104]. Elde edilen sonuçlar Paradis ve arkadaşları [105] tarafından yapılmış olan deneysel veriler ve Aqra- Ayyad [106] tarafından yapılmış olan teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

4.2.2. Viskozite

Viskozite bir sistemin akışa karşı gösterdiği direnç demektir ve iç sürtünmenin bir ölçüsüdür. Dinamik viskozite değerleri sıcaklığın bir fonksiyonudur ve sıcaklık arttıkça viskozite değeri azalmaktadır [107].

Viskozite olayı mikroskobik açıdan incelenirse, ergime noktasında sıvı haldeki en yakın komşu uzaklıkları ve koordinasyon sayılarının katı hal yapısına çok benzemesine rağmen, iki haldeki atomların dinamik davranışları tamamen farklıdır. Mikroskobik açıdan bir sıvının en belirleyici özelliği sıvının tek tek atomların yüksek mobilitesidir. Bununla birlikte bir sıvıdaki atomların hareketi en yakın komşuları tarafından meydana getirilen sürtünme kuvvetiyle engellenir. Bu nedenle, viskozite atomlar arasındaki sürtünmelerinde bir etkisidir. Sonuç olarak, bir sıvının viskozitesinin hem teknolojiye hem de sıvı metal davranışları teorisinde büyük önemi vardır.

Pratik olarak viskozite sıvı akış davranışındaki nicel problemlerin çözümünde anahtar rol oynamakla beraber, metalürjik (metal bilimi) işlemlerdeki reaksiyonların kinetikleriyle bağlantılarında da önemli rol oynar. Teorik açıdan sıvının diğer özellikleri, örneğin difüzyon katsayısı temel bir büyüklük olarak viskozite katsayısını içerir. Birkaç teorisyen sıvıların viskozitesi için istatistik kinetik teorileri ve dengede olmayan istatistik mekaniğe dayalı denklemler önermiştir. Sonuç olarak, bilim adamları tek atomlu maddelerin en basit yapılarını gösteremediklerinden, sıvı metallerin viskozitesine büyük ilgi duyarlar. Son 100 yıldır sıvı metallerin viskozitelerinin çok sayıda deneysel ölçümleri yapılmıştır. Böyle olmasına rağmen doğru ve kullanılabilir

bilgiler yine de çok fazla değildir. Bazı sıvı metaller özellikle Fe, Al, Zr için elde edilen deneysel viskoziteler arasında oldukça büyük farklar vardır. Bu farklılıklar metalik sıvıların yüksek reaktiviteleri ve yüksek sıcaklıklarda ölçüm yapma işleminin zorluğundan kaynaklanmaktadır.

Özet olarak; viskozite akışkan katmanlarının birbiri üzerinden kaymaya çalışması sırasında moleküller arası kuvvetlerin etkimesiyle oluşur. Dinamik, kinematik, kesim ve bulk viskozite gibi çeşitleri vardır. Bu çalışmada da dinamik viskozite incelenmiştir [108].

Viskozite ve yüzey gerilimi arasındaki bağıntı Fowler [109] ve Born-Green [110] tarafından geliştirilen denklemlerin bir arada kullanılmasına dayanır. Fowler tarafından sıvı metallerin yüzey gerilimi için türettiği formül aşağıdaki gibidir;

$$\gamma = \frac{\pi\rho^2}{8} \int_0^\infty R^4 \frac{d\varphi(R)}{dR} g(R) dR \quad (4.2.2.1)$$

burada ρ parçacık sayı yoğunluğu, $\varphi(R)$ kısmi potansiyel ve $g(R)$ kısmi korelasyon fonksiyonudur. Buradaki tüm nicelikler sıcaklığın fonksiyonudur. Fowler'den birkaç yıl sonra çok benzer bir şekilde, Born ve Green kinetik enerji teorisini kullanarak viskozite için bir bağıntı türetmişlerdir;

$$\kappa = \sqrt{\frac{m}{k_B T}} \frac{2\pi n^2}{15} \int_0^\infty R^4 \frac{d\varphi(R)}{dR} g(R) dR \quad (4.2.2.2)$$

Böylece bu iki denklemin oranı ile

$$\frac{\gamma}{\kappa} = \frac{15}{16} \sqrt{\frac{k_B T}{m_e}} \quad (4.2.2.3)$$

denklemini elde edilir. Burada m_e elektron kütedir. Bu iki denklem katı küre modelinde kullanılabilir. Fowler'in formülünde yüzeyde oluşan sonlu kalınlığın gerçeğe uygun yoğunluk profili, Born-Green formülünde ise potansiyelin uzun menzilli kısmından gelen katkı ihmal edilir. Bu ihmaller bu formüllerin sadece sıvı metaller gibi kısa menzilli basit sistemlere uygulanabileceği kısıtlamalarını ortaya koymaktadır [111].

4.2.3. Yüzey entropisi

(4.2.2.1) denkleminin sağ tarafındaki eksi işaretinden dolayı katı küre modelinde kullanılamayacağını daha önceden söylemiştik. Burada yapılan yaklaşıklık yüzey gerilimi için 1974 yılında Evans [92] tarafından yapılmış olan istatistiksel mekanik çalışmasına dayanır. Evans'ın makalesindeki (46) numaralı denklem;

$$\gamma = -\frac{1}{2} L_e n n_e \frac{d\phi_g(n_e)}{dn_e} + \gamma_H \quad (4.2.3.1)$$

şeklindedir. Denklemin sağ tarafında verilen ilk terim yüzey enerjisini ifade eder ve sadece sıcaklığa bağlıdır. Negatif bir değer olan enerji katı küre yüzey geriliminden oldukça küçüktür ve bu sayede;

$$\partial\gamma / \partial T = \partial\gamma_H / \partial T = -\frac{1}{8} \pi n^2 k_B \frac{\partial}{\partial T} \{T \sigma^4 g(\eta)\} \quad (4.2.3.2)$$

şeklinde yazılır. Sıvı metallerde yüzey entropisi teorik olarak;

$$S_V = -(\partial\gamma / \partial T) \quad (4.2.3.3)$$

$$S_V = \frac{\pi n^2 k_B \sigma^4 (2-\eta)}{16(1-\eta^3)} \left[1 - 0.252 \frac{\sigma_m}{\sigma} \left(\frac{T_m}{T} \right)^{1/2} \right] - \frac{0.189 \pi n^2 k_B \sigma^3 \sigma_m \eta (5-2\eta)}{16(1-\eta)^4} \left(\frac{T_m}{T} \right)^{1/2} \quad (4.2.3.4)$$

denklemleri ile hesaplanmaktadır.

Bu denklem ile elde edilen sonuçlar negatif değere sahip olduğundan, pozitif olan deneysel verilerle ancak mutlak değeri üzerinden karşılaştırma yapılmasına olanak sağlar. Bu tezde yapmış olduğumuz yeniliklerden bir tanesi de, yüzey entropisini paketleme kesrinin bir fonksiyonu olarak tanımlayıp, yeni bir matematiksel ifade geliştirmiş olmamızdır. Burada başlangıç noktamız (4.2.3.2) denkleminin sağ tarafını Waseda'nın [63] önermiş olduğu paketleme kesrinin fonksiyonu olarak ele alıp, tüm terimlerin türevini almamızdır.

(4.2.2.1) denkleminde $\varphi(R)$ 'ye basit katı küre potansiyeline uygulanarak aşağıdaki denklem elde edilir;

$$\gamma_H = -\frac{1}{8}\pi\rho^2k_B T\sigma^4 g(\eta) \quad (4.2.3.5)$$

σ katı küre yarıçapıdır. $g(\sigma)$ 'nin değeri birçok farklı yöntemle elde edilebilir, biz burada Carnahan ve Starling'in [96] 1969 da yapmış oldukları denklemi kullanıyoruz.

$$g(\eta) = \frac{(2-\eta)}{2(1-\eta)^3} \quad (4.2.3.6)$$

(4.2.3.5) denkleminde yüzey gerilimi için katsayıları sabit tutularak her iki tarafın türevini aldığımızda S_Ω yüzey entropisi;

$$S_V = -\frac{\partial\gamma}{\partial T} = -C \frac{\partial}{\partial T} (\sigma^4 g(\eta)T) \quad (4.2.3.7)$$

şeklinde ifade edilir. $C = \frac{1}{8}\pi\rho^2k_B$ katsayısı tanımlanarak, tüm terimlere paketleme kesrine bağlı olarak türev uygulandığında aşağıdaki denklemler elde edilir;

$$\frac{\partial g}{\partial \eta} = \frac{3}{1-\eta} g(\eta) - \frac{1}{2(1-\eta)^3} \quad (4.2.3.8)$$

$$\eta = \pi\sigma^3 \rho_i / 6$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \sigma} = \frac{3}{\sigma} \eta \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma} \quad (4.2.3.9)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} = \frac{\sigma}{3\eta} \frac{\partial \eta}{\partial T}$$

ve ayrıca Waseda'nın önermiş olduğu yöntemle dayalı olarak alınan paketleme kesri hesabı ile;

$$\eta = A \exp(-BT)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial T} = -B\eta$$

bağıntıları elde edilir. (4.2.3.6) denkleminde bu denklemleri yerine yazarsak;

$$S_v = -\frac{\partial \gamma}{\partial T} = C\sigma^4 \left\{ g(\eta) - (BT) \left[\frac{4g(\eta)}{3} + \eta \frac{\partial g}{\partial \eta} \right] \right\} \quad (4.2.3.10)$$

denklemini yüzey entropisi için yeni bir hesaplama yöntemi olarak elde etmiş oluruz. Bu yöntemin sağlamış olduğu başlıca katkı, yüzey entropisi değerlerini pozitif olarak hesaplamamıza olanak sağlaması ve bu sayede elde edilen sonuçlar üzerinde hiçbir uyarılama yapılmasına gerek duymadan, deneysel sonuçlar ile birebir karşılaştırma yapılabilmesine olanak sağlamasıdır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Sıvı metaller üzerine bugüne kadar yapılmış birçok çalışma olmasına rağmen, geçiş metallere ergime sıcaklıklarının çok yüksek olması deneysel çalışma olanağını büyük ölçüde kısıtlı hale getirmektedir. *4d* geçiş metallere Zirkonyum'un özellikle yüksek teknoloji ile nükleer ve seramik sanayiinde yaygın olarak kullanılması, zirkonyum alaşımları üzerine birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen saf Zirkonyum metali üzerine teorik yeterli ve kapsamlı bir araştırma yapılmamış olması bu alanda çalışılmasının başlıca nedenidir.

Bu tezde elde edilen sonuçlar temel olarak iki kısımda incelenebilir. Birinci kısımda sıvı zirkonyum hakkında genel bilgiler ve bu konuda yapılmış olan teorik ve deneysel çalışmalar hakkında kısaca bilgi verilmiştir. İkinci kısımda ise zirkonyum metalinin termodinamik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmanın en önemli kısmı olan ikinci kısım η paketleme kesrinin değişimine bağlı olarak taşıma ve termodinamik özelliklerin incelenmesidir.

Sıvı metallerin taşıma ve termodinamik özellikleri üzerine yapılmış olan deneysel ölçümlerin kuramsal çalışmalarla tam olarak tutarlı olmamasının başlıca nedeni, yüksek ergime noktası civarında meydana gelen kimyasal tepkimelerin ölçüm işlemine tam olarak dâhil edilememesinden kaynaklanır. İida ve Gutrie, sıvı metallerin yüzey gerilimlerini deneysel olarak incelemişler ve daha önceden yapılmış olan çalışmalar ile karşılaştırmışlardır. Basit metallerin yüzey gerilimi deneysel olarak kolaylıkla ve büyük ölçüde doğru olarak ölçülebilmesine rağmen, geçiş metalleri, toprak alkali metaller gibi yüksek ergime noktasına sahip metaller veya alaşımlar da, yüksek sıcaklıklarda yüzeylerinin kirletilmeden muhafaza edilmesinin çok zor olduğundan dolayı kesin sonuçlar almanın kolay olmadığını göstermişlerdir [82].

Zirkonyum elementinin kaynama noktası (4682 K), ergime noktasından (2173 K) çok yüksek olduğundan dolayı buharlaşma gibi fiziksel etkiler ergime sırasında devam

etmektedir, bu etkiler güvenilir ve sağlıklı deneysel ölçüm sonuçları alınmasını oldukça zorlaştırır. Ayrıca ergime noktasına ulaşmak için kullanılması gereken fırınlar, daha düşük ergime noktasına sahip olan demir ve çelik tabanlı olduğundan mevcut şartlarda deneysel ölçüm almamızı olanaksız hale getirmektedir.

Tez çalışmasının ilk başlangıç noktası, sıvı metallerin yapısal ve termodinamik özelliklerini belirlemek için uygun yoğunluk değerlerinin belirlenmesidir. Kullanmış olduğumuz Fortran programımızda yoğunluk giriş değerleri, en küçük kareler yöntemi kullanılarak deneysel parametrelerin kodlanması ile elde edilmiştir. Böylece bu parametreler için herhangi bir sayısal uyarılama yapmadan daha gerçekçi sonuçlara ulaşılmıştır. Kullanılan Fortran programına ait temel hesaplama kodları Ekler bölümünde verilmiştir.

Sıvı Zirkonyum için daha önceki çalışmalardan yola çıkılarak Bretonnet-Silbert tarafından genişletilmiş Wills-Harrison potansiyeli ve Baria potansiyeli çalışmada temel alınmıştır. Basit metal sistemlerinden farklı olarak geçiş metallere elektron-iyon etkileşmesi zayıf pertürbasyon etkisi olarak alınmaz. Wills-Harrison s ve d elektronlarının ayrı ayrı ele alındığı $s-d$ karışımını içeren bir şema önermişler ve sıvı hal hesapları için yararlı olan etkin çift potansiyelinin (EÇP) bir gösterimine aynı zamanda, sıvı hali kıvamının çeşitli yöntemleri ile bağlantısında kullanılan iç enerjinin basit bir ifadesine ulaşmışlardır [60, 61].

Ölçeklendirilmiş parçacık kuramı kullanılarak elde edilen (4.2.1.4) denkleminde σ_i , efektif katı küre yarıçapı, diğer çalışmalardan farklı olarak deneysel verilere fit edilerek değil, paketleme kesrine bağlı olarak Zirkonyum ve Demir için nümerik olarak hesaplanmıştır. Bretonnet-Silbert geliştirmiş oldukları pseudopotansiyelde sp ve d band katkılarını potansiyele dâhil etmişlerdir.

Buradaki asıl sorun R_c iyon kor yarıçapının kullanımındaki keyfilikten kaynaklanır. R_c iyon kor yarıçapının değeri s -korelasyon enerjisine ve kristal yapısına zayıf, göz önüne alınan (denge basıncı veya Bulk modulu gibi) hacim özelliklerine kuvvetle bağlıdır ve bu davranış basit metallere tamamen farklıdır. Ele alınan potansiyelde çekici kuyunun derinliği ve konumu kor yarıçapı R_c' ye bağlıdır. Tezimizde kor yarıçapı R_c ,

referans [59] ve [113]' de verilmiş olan yöntemle göre hacme bağlı olarak hesaplanmıştır.

Önceki bölümlerde ayrıntılı olarak açıklanan ve literatürde zirkonyum için bugüne kadar yapılmış olan çalışmalardan farklı olarak, R_c iyon-kor yarıçapı değerine karşılık a yumuşatma parametresi Dubinin tarafından önerilen ve denklem 2.5.6.12-15 ile verilen sayısal yöntem ile hesaplanmış ve geçiş metalleri için literatürde verilmiş olan $4 < R_c/a < 5$ değerine uygun olarak $R_c/a = 4.165$ olarak bulunmuştur. Dubinin tarafından geliştirilen yöntem literatürde sadece Demir, Nikel ve Kobalt metalleri için sunulduğundan, Zirkonyum için yapmış olduğumuz hesaplamalar güvenilirliği karşılaştırma amacıyla Demir metali için de hesaplanmıştır. Tablo 5.1'de R_c ve R_c/a değerleri, Zirkonyum ve Demir metali için verilmiştir.

Tablo 5.1: Hesaplanan R_c , Kor yarıçapı ve R_c/a değerleri.

Metal	R_c Hesaplanan	R_c Teorik	R_c/a Hesaplanan	R_c/a Teorik [58]
Zirkonyum	2.08	2.12	4.165	-
Demir	1.43	1.37	4.78	4.80

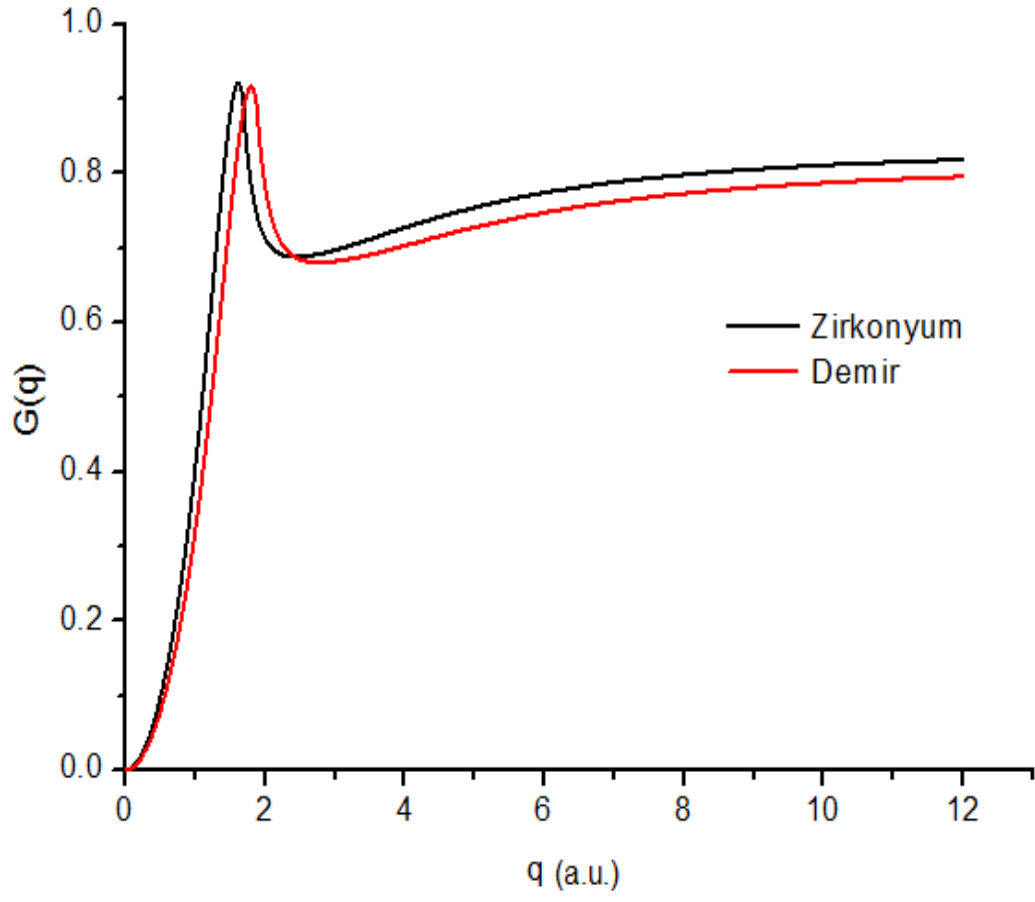
Bölgesel alan düzeltme fonksiyonu $G(q)$, değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini birleştirmek için kullanılır. Bu çalışmada Ichimaru-Utsumi(IU), Vashista-Singwi (VS) ve Sarkar'ın bölgesel alan düzeltme fonksiyonları kullanılmıştır.

Geliştirilen model potansiyel modellemesinde d -elektron etkileşmesi ve $s-d$ karışımı dâhil edilmiş, basit iyon-metal teorisine göre azalan elektron-iyon etkileşmesi ihmal edilmiştir. Karşılaştırılan iki farklı pseudopotansiyel için üç farklı (Percus-Yevick, Tek bileşenli plazma ve Yüklü katı küre) referans sistemi kullanılmış, elde edilen $S(q)$ yapı faktörleri karşılaştırılmıştır.

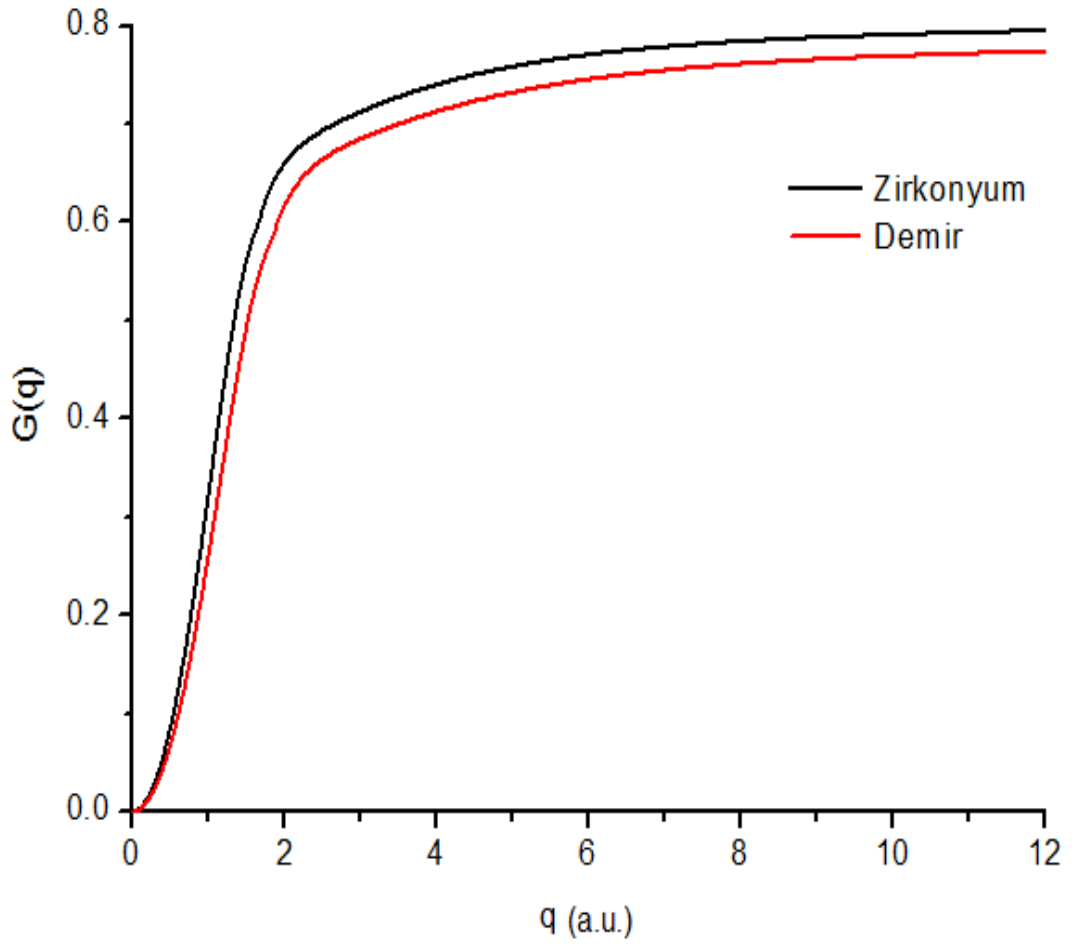
Ele alınan yönteme göre $S(q)$ yapı faktörü değerlerinde kaymalar gözlemlenmiş ve bunların nedenleri daha önce yapılmış olan birçok çalışmada ele alınmıştır. Ele alınan her çalışmada r_c boş kor yarıçapı hesabı farklılık gösterdiğinden, farklı modellerde $r \rightarrow \infty$ 'a giderken 1'e sönümlenmesi dışında yapı faktörü değerlerinin farklı olması beklenen bir sonuçtur. Sadece aynı yönteme göre yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde, deneysel ortam sıcaklığı ve kristal fazın sıcaklığının değişimine bağlı olarak ilk maksimum pikin grecesinde değişiklik olması beklenir. Farklı potansiyel modeli ve yöntemlerine göre $S(q)$ yapı faktörü için elde edilen grafikler deneysel yöntemlerle karşılaştırmalı olarak Şekil 5.1-13'de verilmiştir. Ayrıca BS-WH pseudo potansiyelinde Utsumi-Ichimarü bölgesel alan düzeltme fonksiyonuna göre hesaplanmış $S(q)$ yapı faktörüne ait birinci ve ikinci pik değerleri referans [63]'de verilen deneysel sonuçlarla karşılaştırılmalı olarak tablo 5.2'de verilmiştir. Piklerin konumlarında görülen farklılık sıvı geçiş metallerin kısmi dolu olan d kabuğuyla alakalıdır çünkü deneysel olarak elde edilen yapısal bilgi, dış kabuğun elektronik yapısından dolayı az veya çok etkilendiği görülür. Bu sonuç Zirkonyum gibi kısmen boş d kabuğuna sahip olan metaller için bir atomun başka bir atom ile üst üste binme ilkesine nitel olarak destek vermektedir.

Şekil 5.1-13'den görüleceği üzere $S(q)$ yapı faktörü sonuçlarımız, Tek Bileşenli Plazma referans sistemi ve Percus-Yevick referans sistemine kıyasla Yüklü katı küre referans sisteminde deneysel sonuçlarla daha uyumlu sonuçlar vermiştir. Yapı faktörünün birinci piki değerleri sıvı geçiş metalin manyetik, elektrostatik ve yapısal özellikleri gibi fiziksel özelliklerini hesaplamada kullanılır. Bu yüzden uygun pseudopotansiyel seçimi yapılırken $S(q)$ yapı faktörü değeri büyük öneme sahiptir.

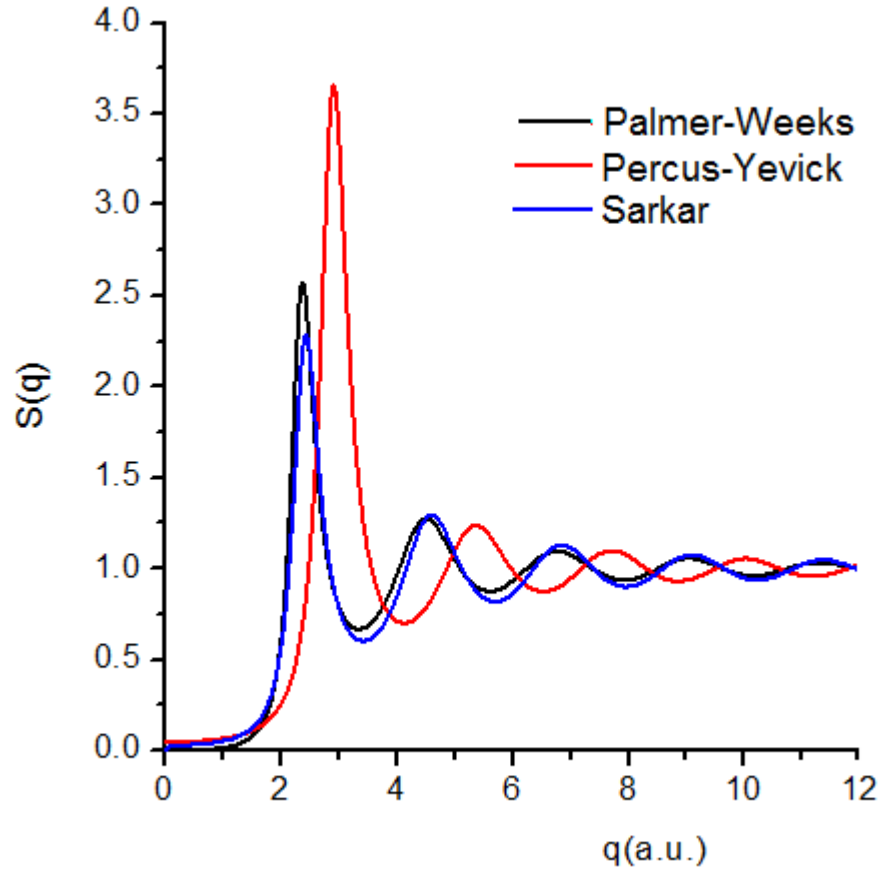
Sıcaklık arttıa birinci ve ikinci pik değerleri artar veya sabit kalır. Yapı faktörünün sıcaklıkla değişiminden elde edilen ikinci pik değerleri, Yüklü katı küre referans sisteminde diğer referans sistemlerine göre daha uygundur. Burada dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta sıvı metallerin sıcaklıkla değişimi incelenirken katı küre yarıçapı σ' nın sıcaklığın bir fonksiyonu olduğudur. Katı küre yarıçapı hesaplanırken, iki temel nicelik (paketleme kesri ve sıvı metalin yoğunluğu) sıcaklığın fonksiyonu olarak alınır. Hesaplamalarımızda yoğunluk değerleri için Iida [83] ve Korobenko [82]'nin değerleri kullanılmıştır.



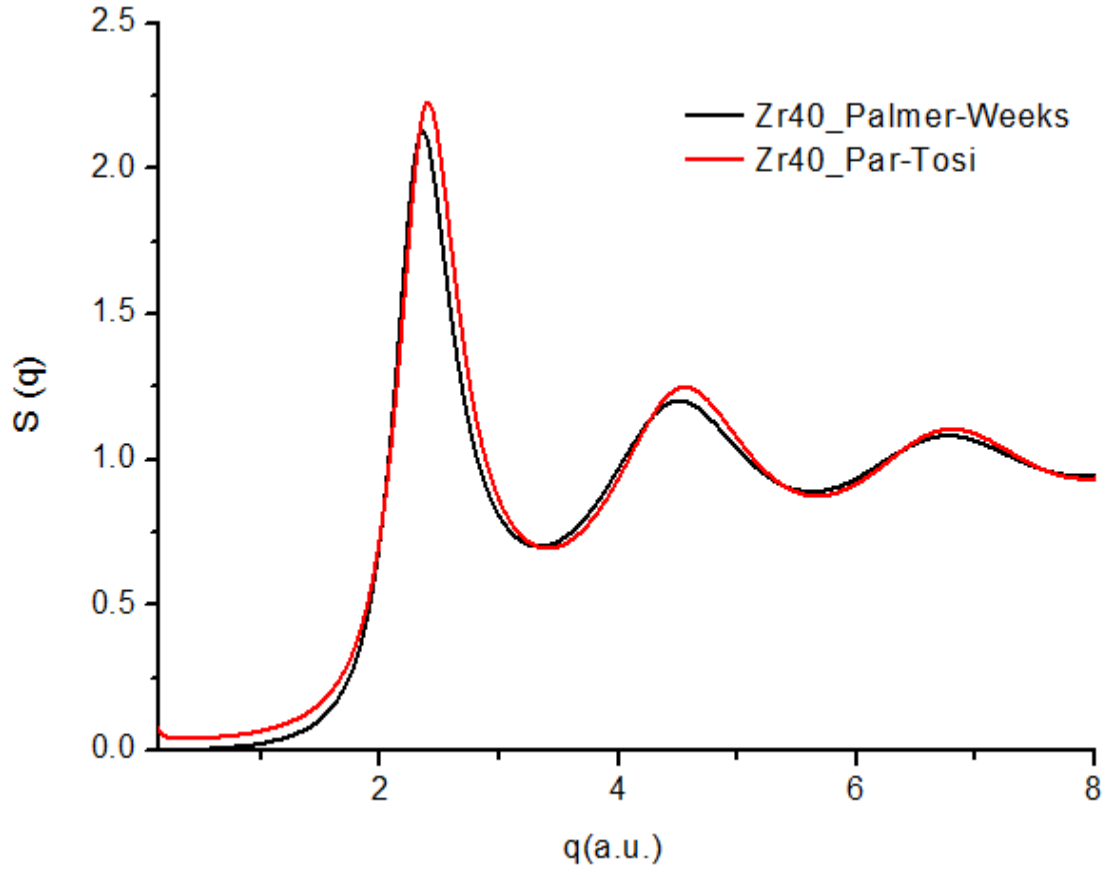
Şekil 5.1: Utsumi-Ichimaruru modeline göre $G(q)$ bölgesel alan düzeltme fonksiyonu.



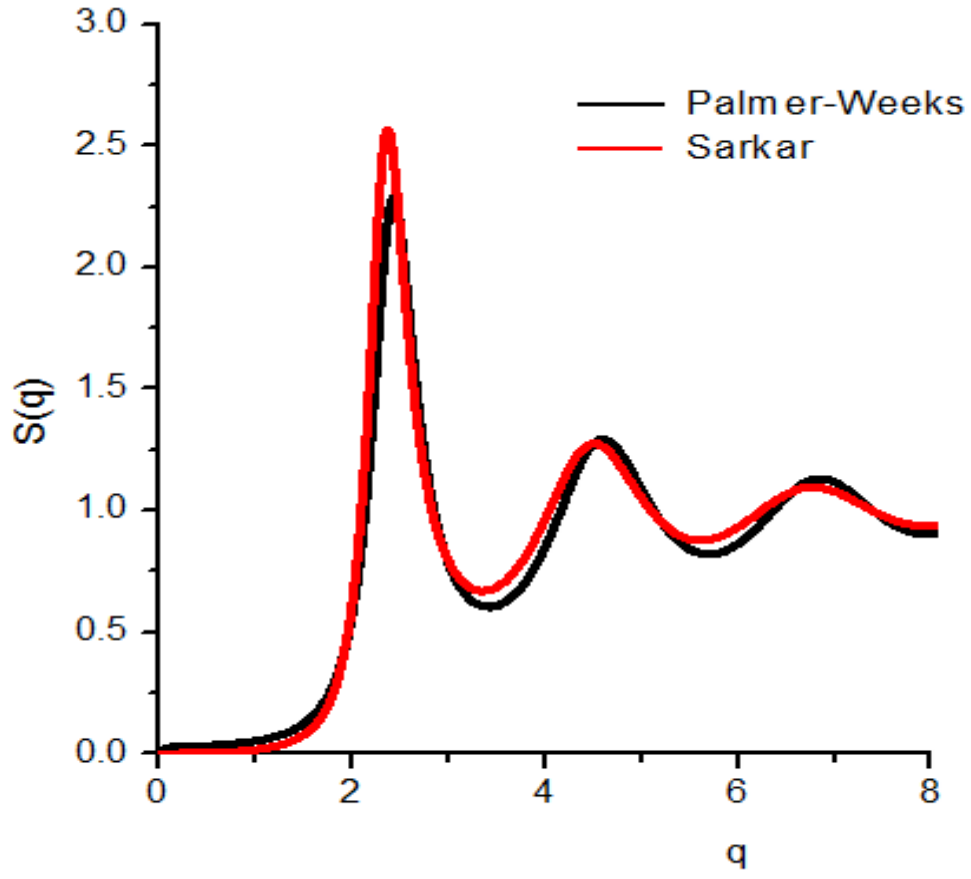
Şekil 5.2: Vashista-Singwi modeline göre $G(q)$ bölgesel alan düzeltme fonksiyonu.



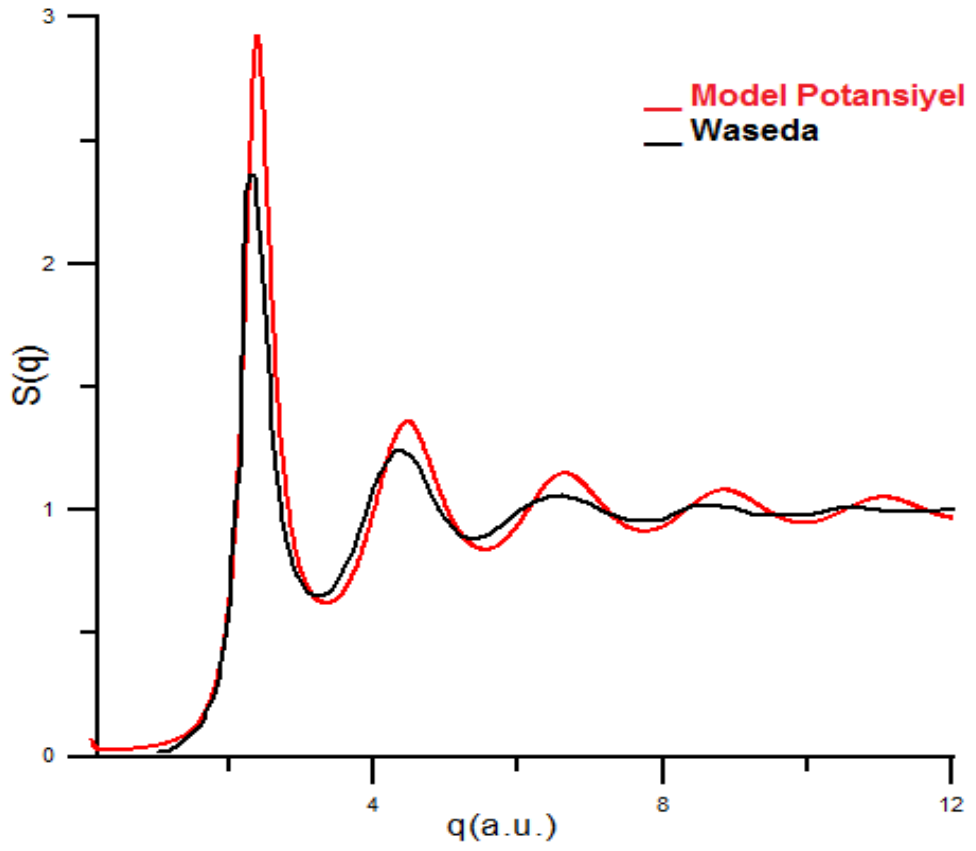
Şekil 5.3: 2173 K’de Zirkonyum metali için WH potansiyeli (Percus-Yevick ve Palmer-Weeks yöntemi) ve Baria potansiyeli (Sarkar yöntemi) ile elde edilen $S(q)$ yapı faktörü.



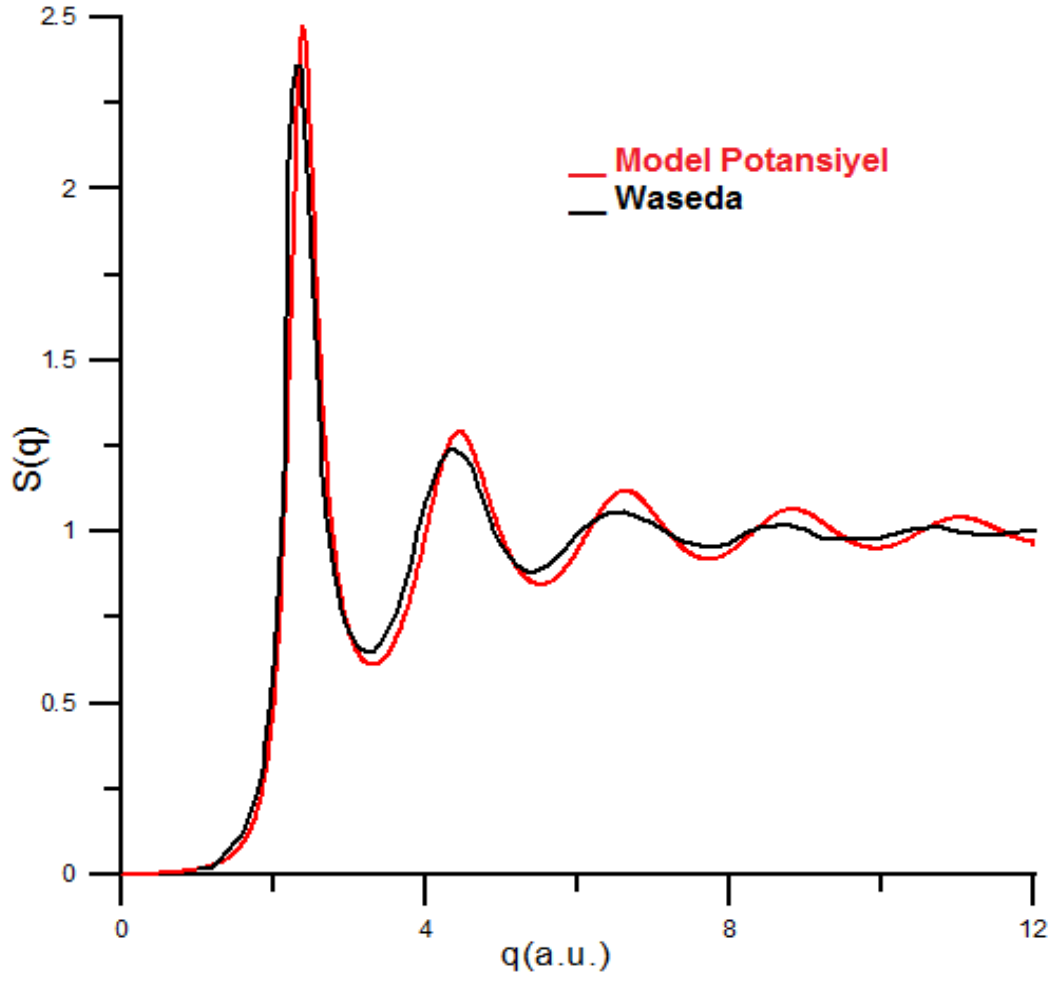
Şekil 5.4: 2173 K'de Zirkonyum için IU-bölgesel alan düzeltme fonksiyonuna göre iki farklı referans sistemi için $S(q)$ yapı faktörü.



Şekil 5.5: 2173 K’de Zirkonyum için VS- bölgesel alan düzeltme fonksiyonuna göre iki farklı referans sistemi için $S(q)$ yapı faktörü.



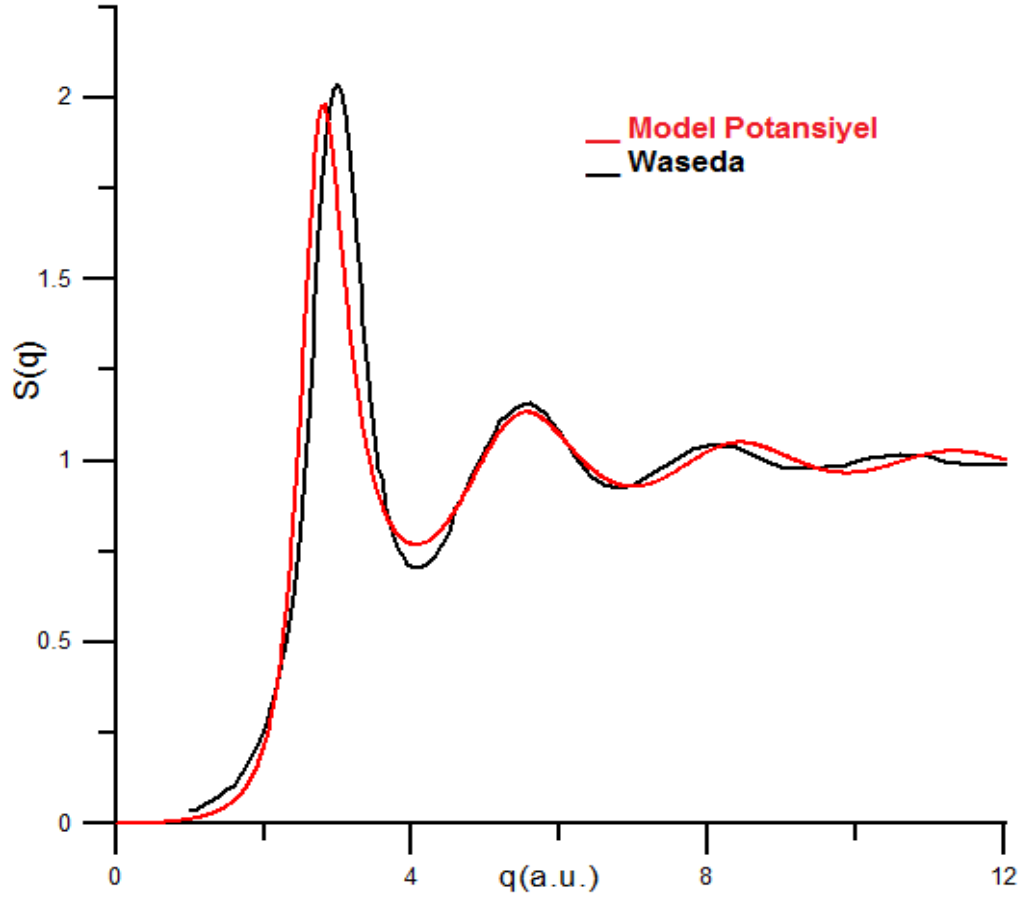
Şekil 5.6: 2173 K'de Zirkonyum için uygulanan model potansiyel (TBP referans sistemine göre WH potansiyeli) ile deneysel verilerin [63] karşılaştırılması.



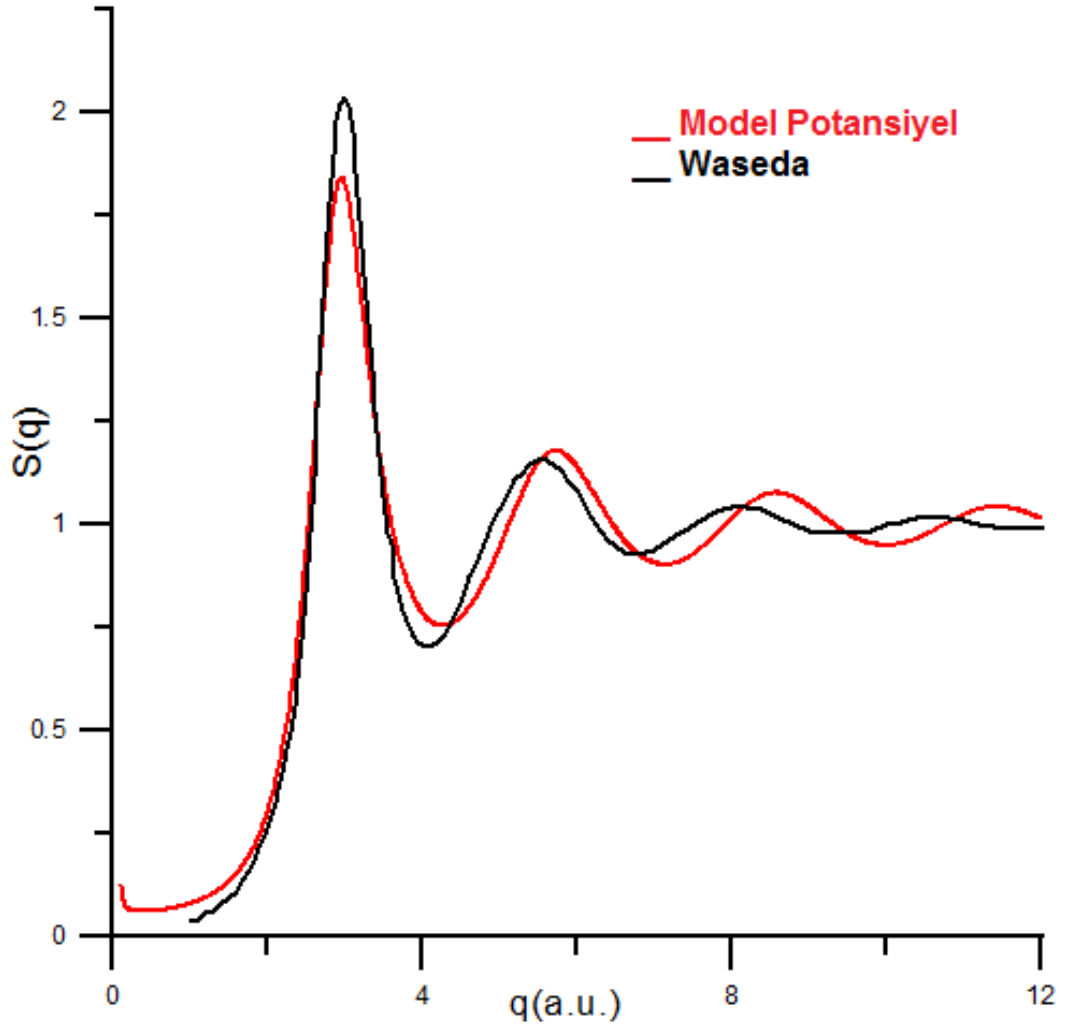
Şekil 5.7: 2173 K’de Zirkonyum için uygulanan model potansiyel (YKK referans sistemine göre WH potansiyeli) ile deneysel verilerin [63] karşılaştırılması.

Tablo 5.2: Birinci ve ikinci pik konumlarının değerleri.

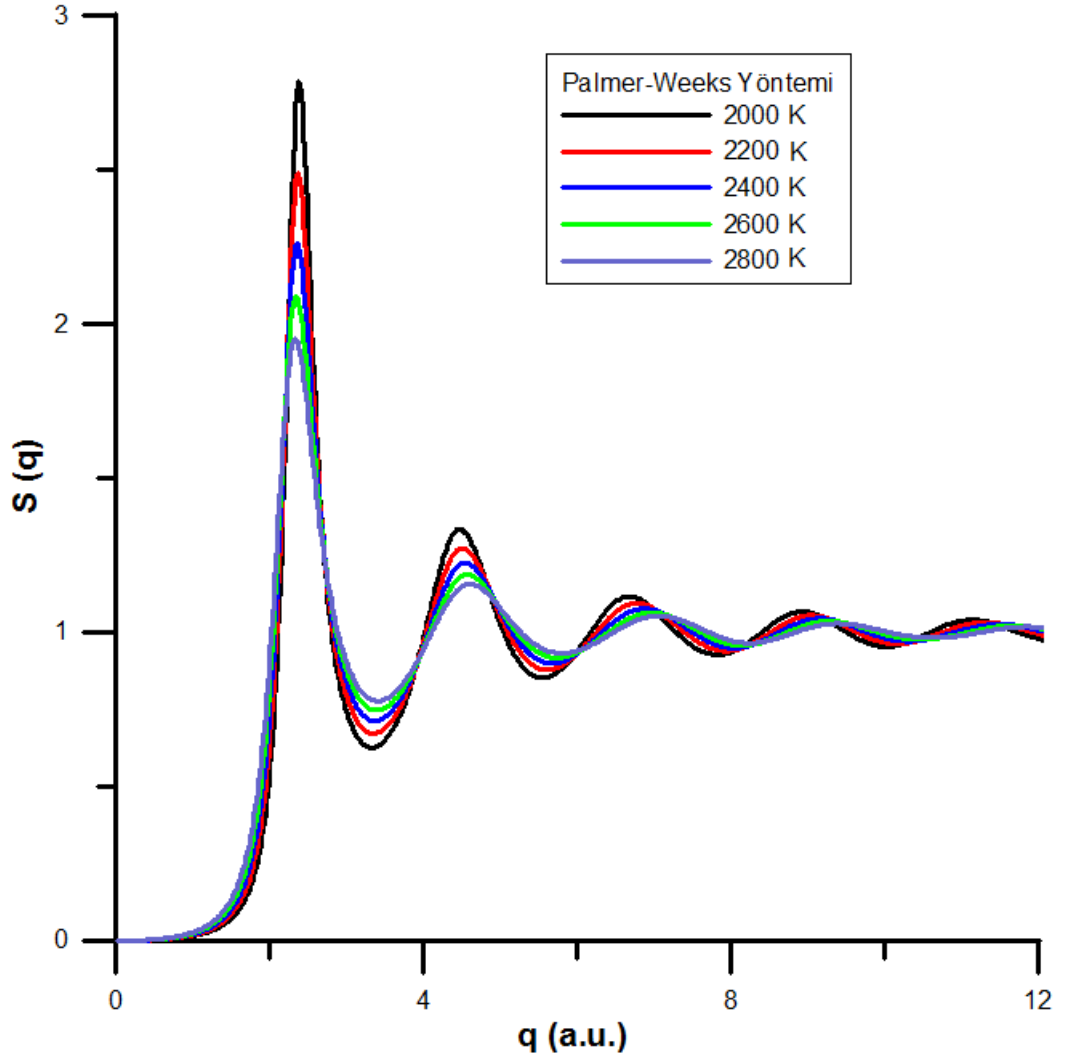
Metal	T (C)	Birinci pik (a.u) (Hesaplanan)	Birinci pik (a.u) (Deneysel)	İkinci pik (a.u) (Hesaplanan)	İkinci pik (a.u) (Deneysel)
Fe	1600	2.23	2.20	1.28	1.19
Fe	1750	2.056	2.036	1.23	1.158
Zr	1900	2.567	2.361	1.275	1.239



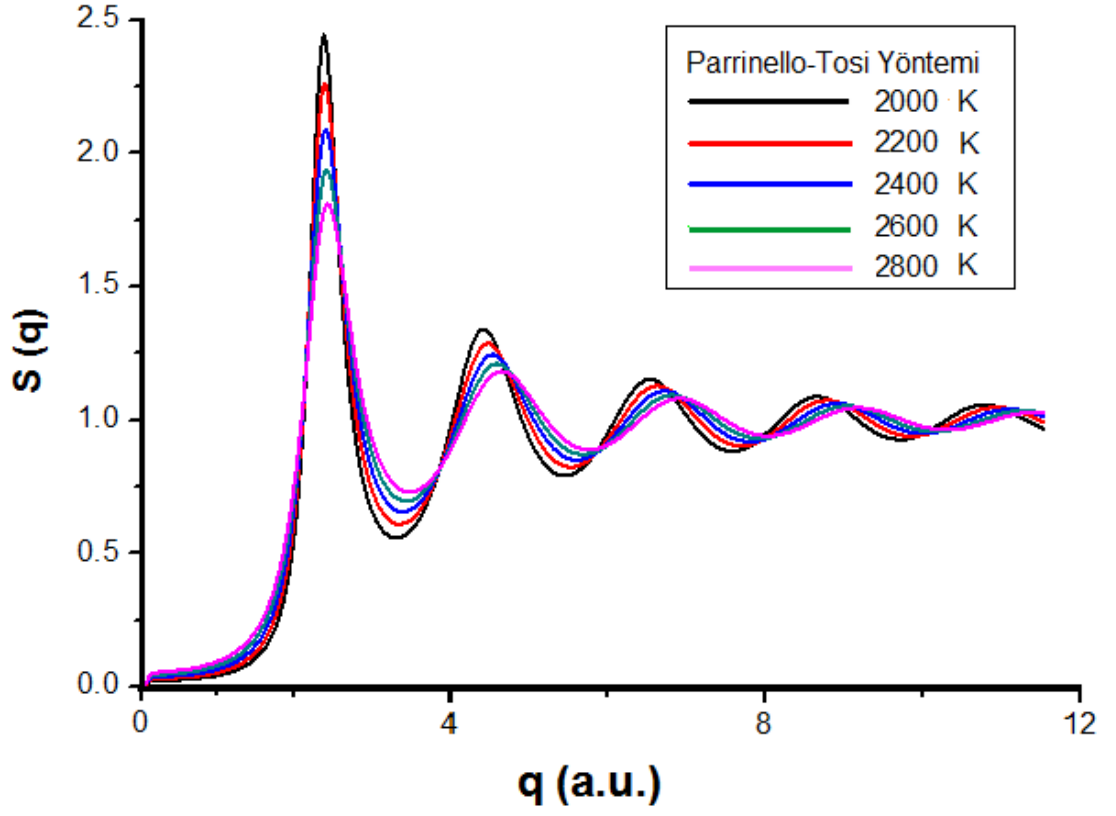
Şekil 5.8: 1873 K'de Demir için uygulanan model potansiyel (YKK referans sistemine göre WH potansiyeli) ile deneysel verilerin [63] karşılaştırılması.



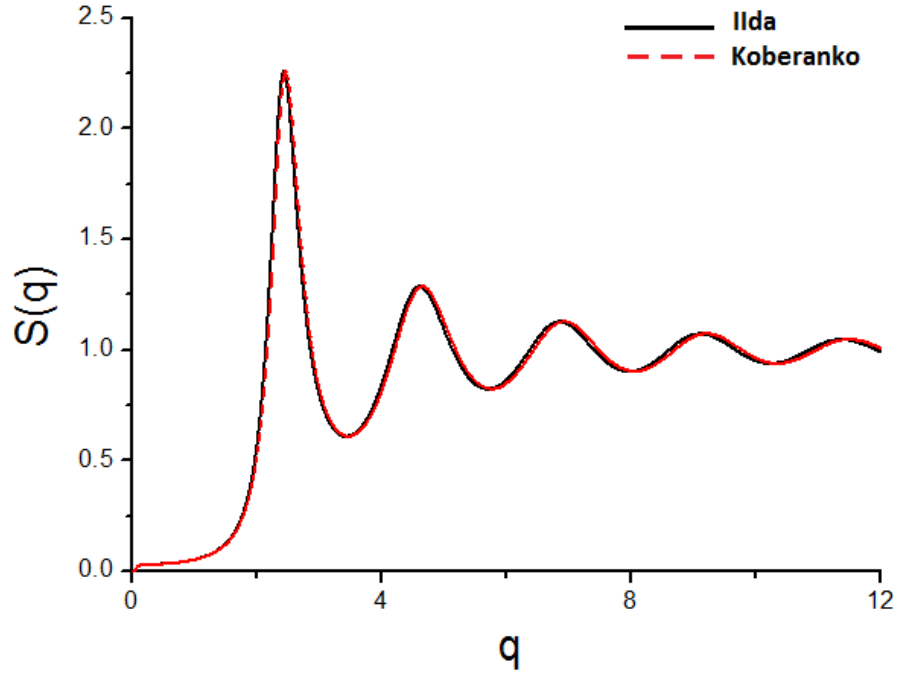
Şekil 5.9: 1873 K’de Demir için uygulanan model potansiyel (TBP referans sistemine göre WH potansiyeli) ile deneysel verilerin [63] karşılaştırılması.



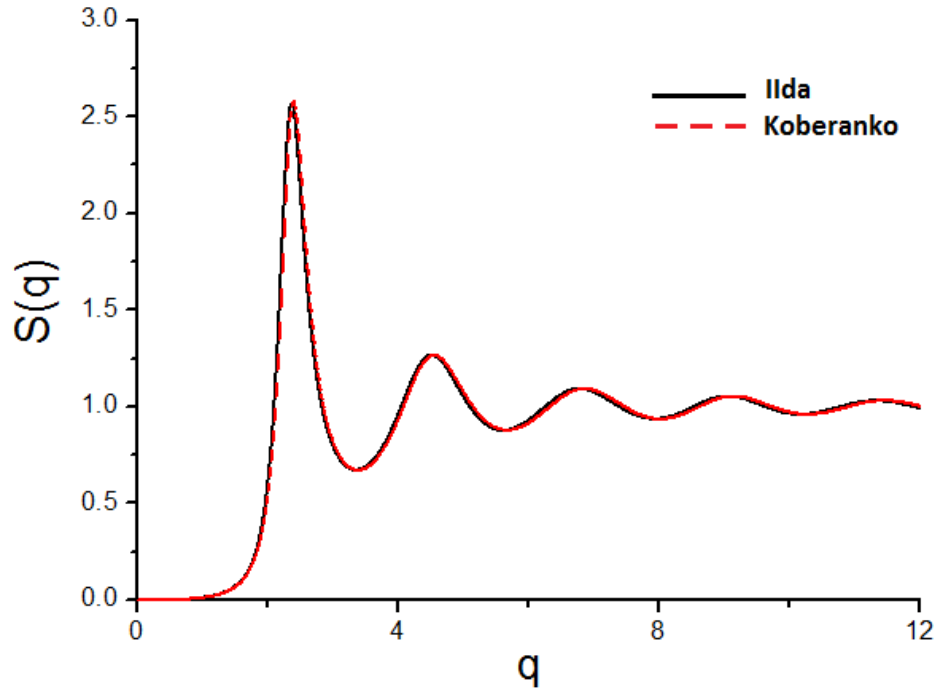
Şekil 5.10: Zirkonyuma ait farklı sıcaklıklar için YKK referans sistemine göre Bretonnet-Silbert potansiyeli ile elde edilen $S(q)$ sonuçları.



Şekil 5.11: Zirkonyuma ait farklı sıcaklıklar için TBP referans sistemine göre Bretonnet-Silbert potansiyeli ile elde edilen $S(q)$ sonuçları.



Şekil 5.12: İki farklı yoğunluk modeline göre, $S(q)$ yapı faktörü (KK referans sistemine göre WH potansiyeli için).



Şekil 5.13: İki farklı yoğunluk modeline göre, $S(q)$ yapı faktörü (KK referans sistemine göre Baria potansiyeli için).

η paketleme kesri aşağıdaki denklem ile elde edilmiştir [63];

$$\eta = A \exp(-BT)$$

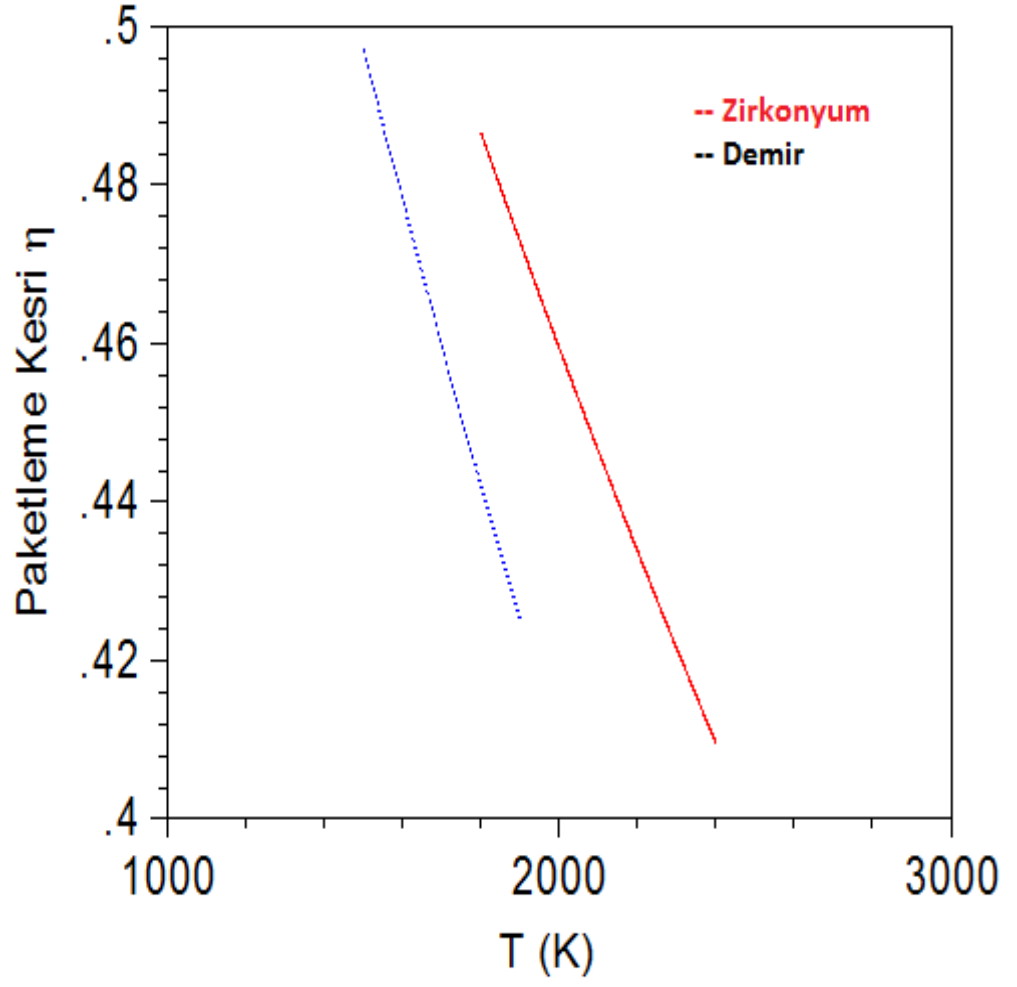
Burada T mutlak sıcaklık ve A ve B katsayıları sıvı Zirkonyum ve Demir için Waseda [63]'nın kitabından alınmıştır. Bu denklem, Percus-Yevick katı küre modeli kullanılarak deneysel verilerin ilk pike fit edilmesiyle elde edilmiştir.

Sıvı Zirkonyum için, elde etmiş olduğumuz sonuçlar incelendiğinde, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ele alınan η paketleme kesri ve nümerik olarak hesapladığımız a yumuşatma parametresi kullanılarak elde edilen $S(q)$ yapı faktörü için en iyi sonucu veren yöntem Yüklü katı küre referans sistemi ile oluşturulan genelleştirilmiş Wills-Harrison pseudopotansiyelidir.

Dubinin [58] tarafından uygulanmış olan yumuşatma parametresi ve Walzer [113] tarafından geliştirilen R_c kor yarıçapı hesabını birleştirerek yeniden yapılandırılmış olduğumuz model potansiyelin sıvı geçiş metallerinin farklı özellikleri üzerine yapılacak olan çalışmalarda yeni bir yöntem olarak kullanılacağına inanmaktayız.

Bölüm 3'te ayrıntılı olarak anlatılmış olan $S(q)$ yapı faktörü ve $S(0)$ uzun dalgaboyu limitinin η paketleme kesrine sıkı bağılı olduğundan yola çıkarak daha önceki çalışmalarda kullanılmamış olan bir yöntem ile termodinamik özellikleri paketleme kesrine bağılı olarak hesaplanmış ve elde edilen veriler deneysel ve kuramsal çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Paketleme kesrinin sıcaklık ile değişimi Şekil 5.14'de verilmiştir.

Sıcaklık arttıkça paketleme kesrinin üstel olarak azalması denklemden beklenir, Şekil 5.14 incelendiğinde her iki element içinde azaldığı gözlemlenmektedir. Sıcaklık değişiminin yapı üzerindeki asıl etkisi yapı faktörü ve radyal dağılım fonksiyonunda titreşim hareketinin sistemin sabitliğini korurken, genliğini değiştirmesidir, yani pik etrafında bir yerde azalış olurken başka bir yerde artış gözlemlenir.



Şekil 5.14: Sıvı Zirkonyum ve Demir için ergime noktaları civarında paketleme kesrinin sıcaklıkla değişimi.

Birçok metalin sıvı haldeki elektriksel özdirençleri, katı haldeki elektriksel özdirençlerinden daha büyüktür. Bu, sıvı metallerin iyonlarının, kristal katı maddelerin düzenli yapılarına göre daha düzensiz yerleşmelerinden kaynaklanmaktadır. Elektronlar, düzensiz bir yapıda olan sıvılarda hareket ederken, elektronların ortalama serbest yolu kısalır ve bu da elektriksel iletkenliğin azalarak elektriksel özdirençin artmasına neden olur.

Sıvı Zirkonyum ve Demir'in termodinamiksel özellikleri hiçbir ayarlanabilir parametre eklemesi yapılmadan incelenmiştir. Tablo 5.3'te taşıma ve termodinamik özellikleri için hesaplanan temel parametreler (ρ_i sayısal yoğunluk, η paketleme kesri, Γ plazma parametresi ve σ katı küre yarıçapı) verilmiştir. Ayrıca bu parametrelerin yoğunluk seçimine duyarlılığı ve literatür karşılaştırılması tablo 5.4 ve 5.5'te verilmiştir.

3. Bölümde ayrıntılı olarak anlatılan potansiyelin ve yapı faktörünün σ katı küre yarıçapına bağlılığı dikkate alındığında, yapısal ve termodinamik özelliklerine ait değerlerin doğruluğu için yoğunluk hesabının seçimi büyük önem kazanmaktadır. İida [83]'nın yoğunluk hesabının, elektronik levitatör yöntemine göre hesaplanan deneysel çalışmaya dayanan Korobenko [82]'nin çalışmaları ile karşılaştırıldığında sıvı Zirkonyum ve Demir için yoğunluk değerleri açısından, İida'nın değerlerinin literatür değerleriyle daha uyumlu olduğu, buna karşılık yüzey özelliklerinin incelenmesinde, levitatör yöntemine dayanan Korobenko yönteminin deneysel değerlere daha yakın sonuçlar verdiği görülmektedir.

Zirkonyum için yapılandırılan model potansiyel çalışması, sıvı geçiş metallerinin farklı elektronik taşıma özelliklerinin anlaşılmasında kullanılabilecek yeni bir katkıdır. Γ plazma parametresinin belirlenmesinde Zirkonyum için şu ana kadar literatürde sunulmuş olan bir deneysel veri olmadığından, Waseda'nın teorik verileri ile karşılaştırması yapılmıştır. Fortran programımızda değerlerimizi yapılmış olan değerlere fit etmek yerine gerçek sayısal hesaplamalara dayandığımız için, teorik verilerle karşılaştırma daha güvenilirdir. Demir ve Zirkonyum için verilerimiz plazma parametresi için karşılaştırıldığında $4d$ metallerinin neredeyse boş olan d -bandından dolayı $3d$ metallerinden daha düşük değerlere sahip olduğu görülmektedir. Bu açıkça

hiçbir zıt bağlanma içermeyen bağların oluştuğunda meydana gelen kuvvetli bağlanma ile ilgilidir.

Tablo 5.3: Taşıma ve Termodinamik özellikler için hesaplanan giriş değerleri.

Metal	T (K)	ρ_i (gm/cm ³)	η	Γ	σ (A)
Demir	1873	6.8892	0.425	89.179	2.218
Zirkonyum	2173	5.9156	0.4365	62.35	2.775

Tablo 5.4: Zirkonyum için farklı yoğunluk seçimine göre giriş verilerinin değişimi.

Parametre	Osiloskop (hesaplanan)	Levitatör (hesaplanan)	Teorik [63]	Deneyisel [114]
ρ_i (gm/cm ³)	5,9156	6,10052	5.93	6.21
η	0,4365	0,4365	0,44	0,444
Γ	62,35	62,99	64	-
σ (A)	2,775	2,7467	2,67	3,10

Tablo 5.5: Demir için farklı yoğunluk seçimine göre giriş verilerinin değişimi.

Parametre	Osiloskop (hesaplanan)	Levitatör (hesaplanan)	Teorik [63]	Deneyisel [114]
ρ_i (gm/cm ³)	6,8892	6,16116	7.01	7
η	0,425	0,425	0,43	0,426
Γ	89,1795	85,9204	88	90
σ (A)	2,21892	2,30309	2,516	2,208

Atomik korelasyonların davranışını belirlemede, bilgisayar simülasyonlarının çok küçük sayısal hatalarla sınırlı olan başarısına rağmen, termodinamik özelliklerin eğilimlerine odaklanıldığında güvenilir teoriler hala serbest enerjinin modellenmesine dayanır. Bu yöntemlerin en basit ve kullanışlı olanı Gibbs-Bogoliubov (GB) yaklaşıklığıdır [91].

Denklem (4.1.1.1) den açıkça görüldüğü üzere, Elektriksel özdirencin hesabı; yapı faktörü, bölgesel alan düzeltme fonksiyonu ve potansiyel seçimine şiddetle bağlıdır. Elektriksel özdirenç, seçilmiş olan $S(q)$ yapı faktörü ve pseudopotansiyel form faktörünün doğruluğunu test etmek için en duyarlı yöntemdir.

Sıvı zirkonyumun elektriksel özdirenci, Ziman denklemi kullanılarak UI bölgesel alan düzeltme fonksiyonunu içeren Yüklü katı küre referans sistemine göre hesaplanan $S(q)$ yapı faktörü ile hesaplanmıştır. Yapmış olduğumuz çalışmada farklı bölgesel alan düzeltme fonksiyonu seçiminin özdirenç hesabını değiştirmedeği, Özdirenç hesabının bölgesel alan düzeltme fonksiyonu seçiminden bağımsız olduğu da gözlemlenmiştir. Baria potansiyeli ile elektriksel özdirenç değerleri hesaplandığında, deneysel verilerden çok büyük değerler elde edilmiştir. Sıvı geçiş metalleri için WH-BS pseudopotansiyeline ait sonuçların daha güvenilir olduğu yaptığımız çalışma ile belirlenmiştir ve bundan sonraki hesaplamalarda WH-BS pseudopotansiyeline göre yapılandırdığımız potansiyel baz alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

Farklı sıcaklıklarda Zirkonyum için elde edilen elektriksel özdirenç değerleri Tablo 5.6'da verilmiştir. Deneysel veriler Referans (82) ile verilmiş olan V. N. Korobenko'nun verileriyle karşılaştırılmıştır. $S(q)$ statik yapı faktörüne bağlı olan elektriksel özdirenç sonuçlarının, sıcaklığın fonksiyonu olarak hesaplanan deneysel verilerle oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 5.6: Zirkonyum için farklı sıcaklıklardaki Elektriksel Özdirenç değerleri.

T (K)	ρ ($\mu\Omega.cm$) (hesaplanan)	ρ ($\mu\Omega.cm$) (deneysel)
2000	146.246	-
2200	147.887	147.89
2400	149.362	149.36
2600	150.811	150.80
2800	152.336	152.33
3000	154.00	154.00
3200	155.828	155.84

Basit sıvı metallerin, sıvı geçiş metallerinin, sıvı toprak alkali metallerinin ve alaşımlarının yapısal ve termodinamik özelliklerinin anlaşılması üzerine yapılan çalışmalar son 40 yıldır önemi korumaktadır. Basit metallerin atomlararası potansiyelleri neredeyse tamamıyla araştırılmış ve termodinamik özelliklerinin belirlenmiş olmasına rağmen, sıvı geçiş metallerinin *d*-elektronlarıyla *s*-elektronlarının karışımı, yapılarını oldukça karmaşık hale getirmektedir. Elde edilen değerlerin güvenilirliği kullanılan modele ve iyonlar arası potansiyelin geçerliliğine bağlıdır.

Seçilen referans sistemine göre entropideki değişim, 4.1.3.8-11 denklemleri kullanılarak hesaplanmış, sıvı Zirkonyum ve Demir için sırasıyla Tablo 5.7 ve 5.8’de verilmiştir. Elde ettiğimiz sonuçlar, teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığında, Baria pseudopotansiyeli kullanılarak hesaplanmış olan teorik çalışma göre deneysel sonuçlara daha yakındır. Bunun nedeninin, Percus-Yevick tarafından önerilmiş olan denklem η paketleme kesrine bağlı iken, TBP referans sisteminde Γ plazma parametresine bağlı olmasından kaynaklandığını düşünüyoruz. Deneysel sonuçlara en yakın yöntem PY referans sistemidir.

Aynı zamanda Percus-Yevick çözümüne ve Carnahan-Sterling yöntemine göre sadece paketleme kesrine bağlı olarak hesaplanan entropi hesaplamasında deneysel değerlere fit etmek yerine nümerik olarak Zirkonyum için tanımlanan paketleme kesrine göre hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 5.15’de gösterilmiştir.

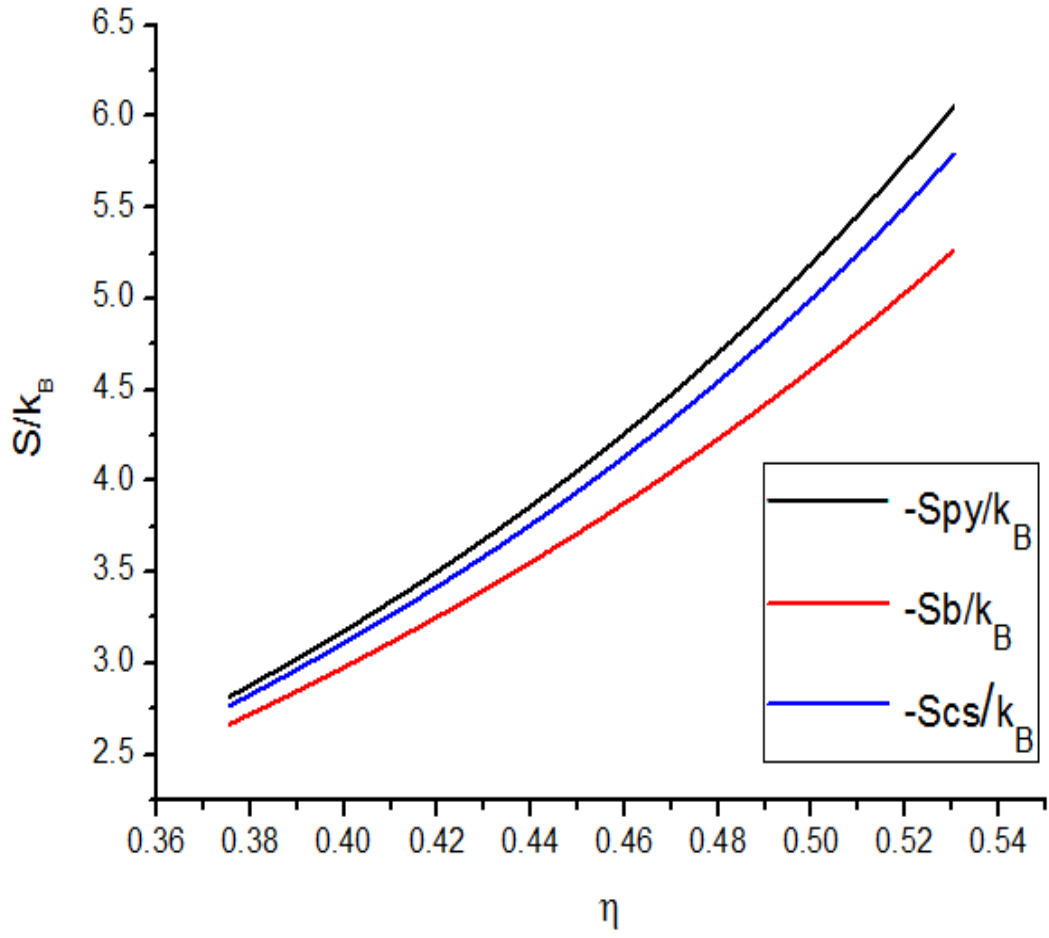
Silbert ve arkadaşlarının [97] deneysel verilere fit ederek sabit paketleme kesrine göre elde etmiş oldukları grafik Şekil 5.16’de verilmiştir. Grafikler karşılaştırıldığında Waseda’nın sayısal değerlerine göre nümerik hesaplama ile elde edilen verilerin deneysel çalışmalar ile tam olarak uyduğu görülmektedir. İleride yapılacak çalışmalarda paketleme kesrini her metal için gerekli katsayıları ayrı ayrı belirleme imkanı vermesinden dolayı, daha gerçeğe yakın ve güvenilir değerler elde etmek için bu yöntemin kullanılmasının daha faydalı olacağı düşünülmektedir.

Tablo 5.7: 2173 K de Zirkonyum için toplam Entropi’nin değişimi.

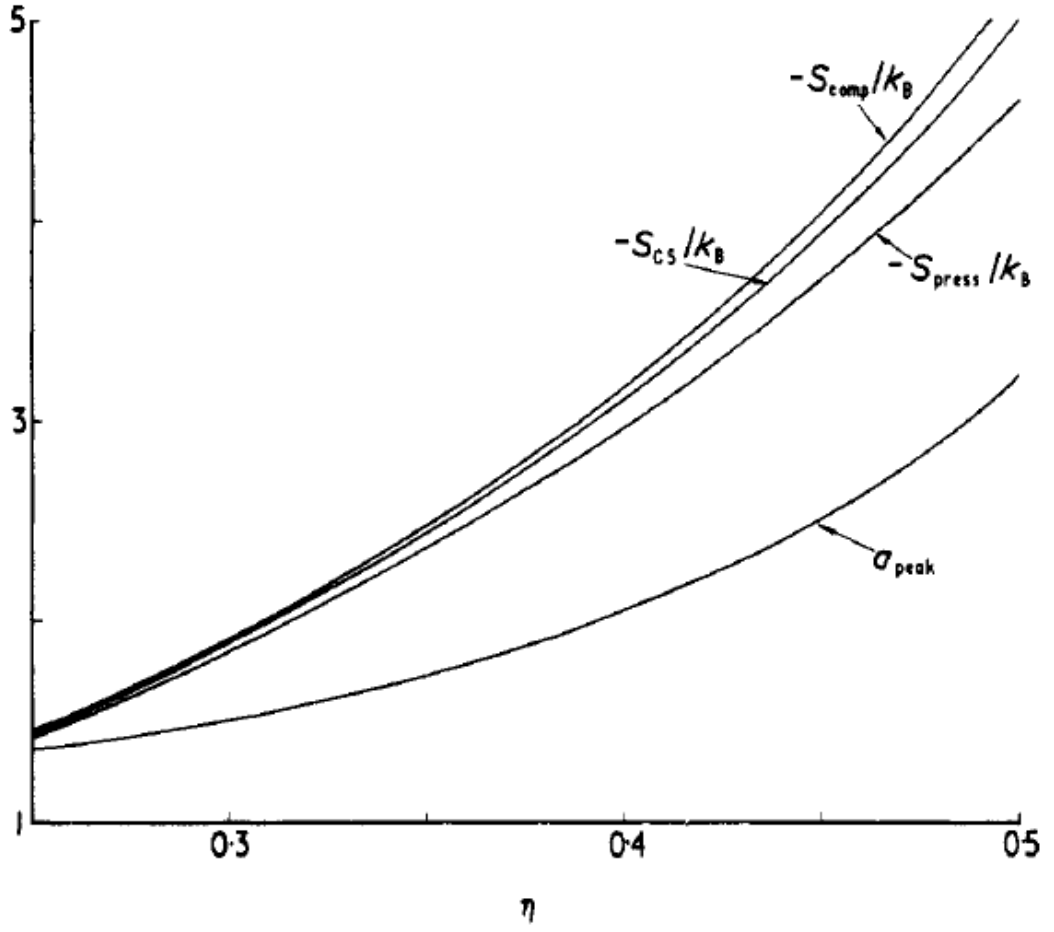
	$-S_{\eta}/k_B$ (J/K)	S/k_B (J/K)		
		Hesaplanan	Teorik [116]	Deneysel [115]
$S_{\text{Carnahan-Sterling}}$	3.708	13.75	-	13.12, 13.24
S_{TBP}	3.932	13.97	14.00	
S_{PY}	3.095	13.14	12.40	

Tablo 5.8: 1833 K de Demir için Toplam Entropi’nin değişimi.

	$-S_{\eta}/k_B$ (J/K)	S/k_B (J/K)		
		Hesaplanan	Teorik [116]	Deneysel [115]
$S_{\text{Carnahan-Sterling}}$	3.693	12.44	-	12.11
S_{TBP}	4.243	12.99	11.90	
S_{PY}	3.078	11.82	9.84	



Şekil 5.15: 2173 K'de Zirkonyum için paketleme kesrinin fonksiyonu olarak üç farklı yöntemle göre hesaplanan S/k_B entropi değişimi.



Şekil 5.16: Silbert ve arkadaşları [97] tarafından hesaplanan verilere göre S/k_B entropi'nin paketleme kesri ile değişimi.

Percus-Yeviks katı küre referans sistemine göre hesaplanan sabit hacimde ısı sığası (C_v/k_B) değerleri ve Madelung enerjisi paketleme kesrine bağlı olarak hesaplanmış ve elde edilen veriler deneysel verilerle karşılaştırmalı olarak Tablo 5.9-10'da verilmiştir.

Tablo 5.9: Sabit hacimde ısı sığası, (C_v/k_B), değerleri.

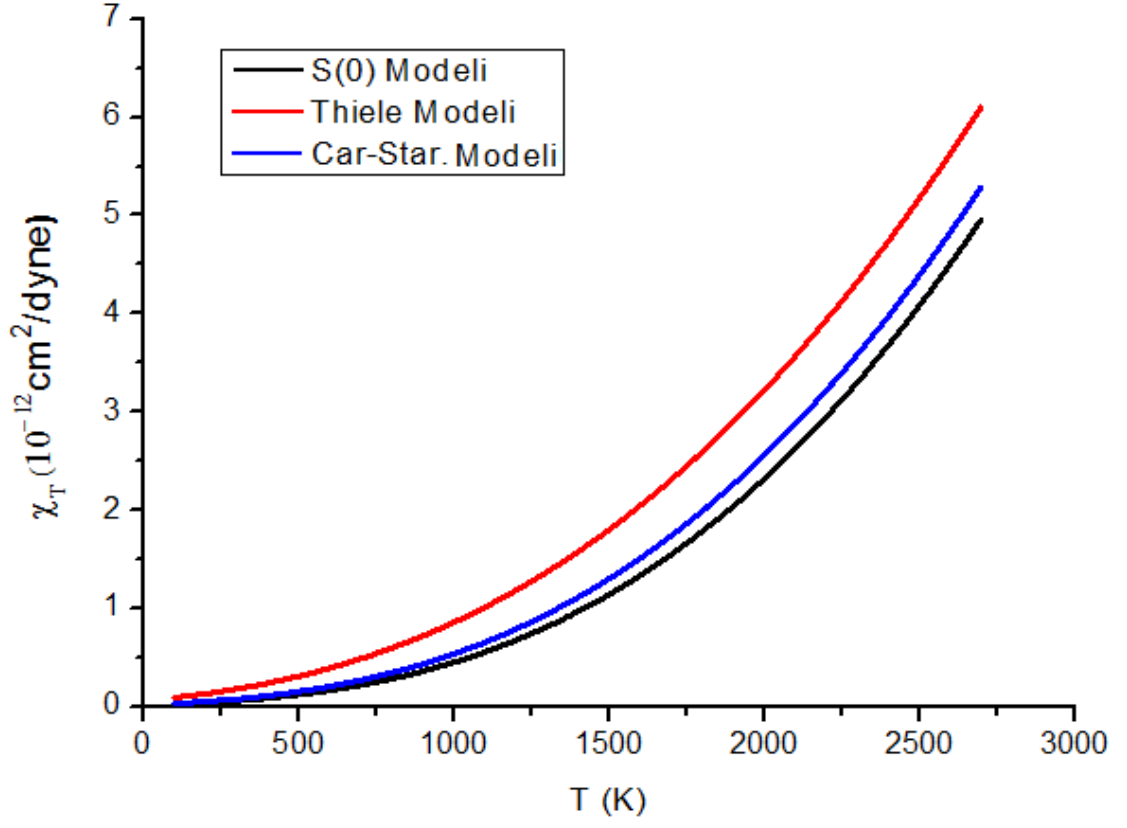
	C_v/k_B (J/g.K)		
	Hesaplanan	Teorik [116]	Deneysel [117]
Zirkonyum	3.608	3.54	-
Demir	3.602	3.76	4.38
Vanadyum	3.591	3.58	4.15

Tablo 5.10: Yüklü katı küre modeline göre paketleme kesrine bağlı olarak hesaplanan F_M Madelung enerjisi.

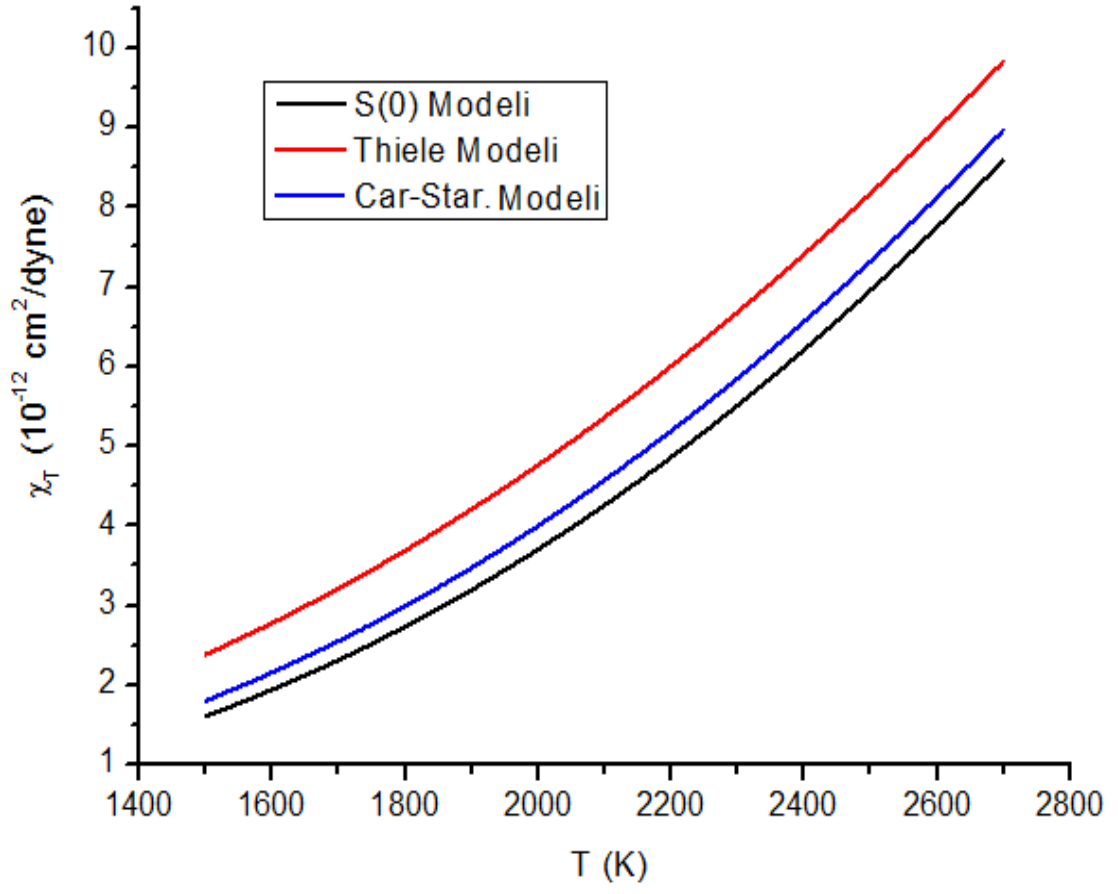
Metal	T (K)	F_M (Hesaplanan)	F_M (Deneysel) [116]
Demir	1900	-1.5074	-1.5109
Zirkonyum	2173	-1.1603	-1.1656

Eşsıcaklık sıkıştırılabilirlik katsayısının χ_T , Thiele modeli ve Carnahan-Starling modeline göre sıcaklıkla değişimi Zirkonyum ve Demir elementi için uygulanmış ve Şekil: 5.17 ve Şekil 5.18'de gösterilmiştir. η Paketleme kesrine bağlı olarak elde edilen verilerin sıcaklık arttıkça artması beklenmektedir.

Deneysel çalışmalarla karşılaştırıldığında seçilen potansiyel modele sıkı bir şekilde bağlı olan χ_T sonuçlarının uyumlu olması, seçilmiş olan model potansiyelin ve uygulanan yöntemin uygunluğunu vermektedir.



Şekil 5.17: Farklı sıcaklıklarda Zirkonyum metali için eşsıcaklık katsayısının $S(0)$ uzun dalgaboyu limiti, Thiele ve Carnahan-Starling modeline göre karşılaştırması.



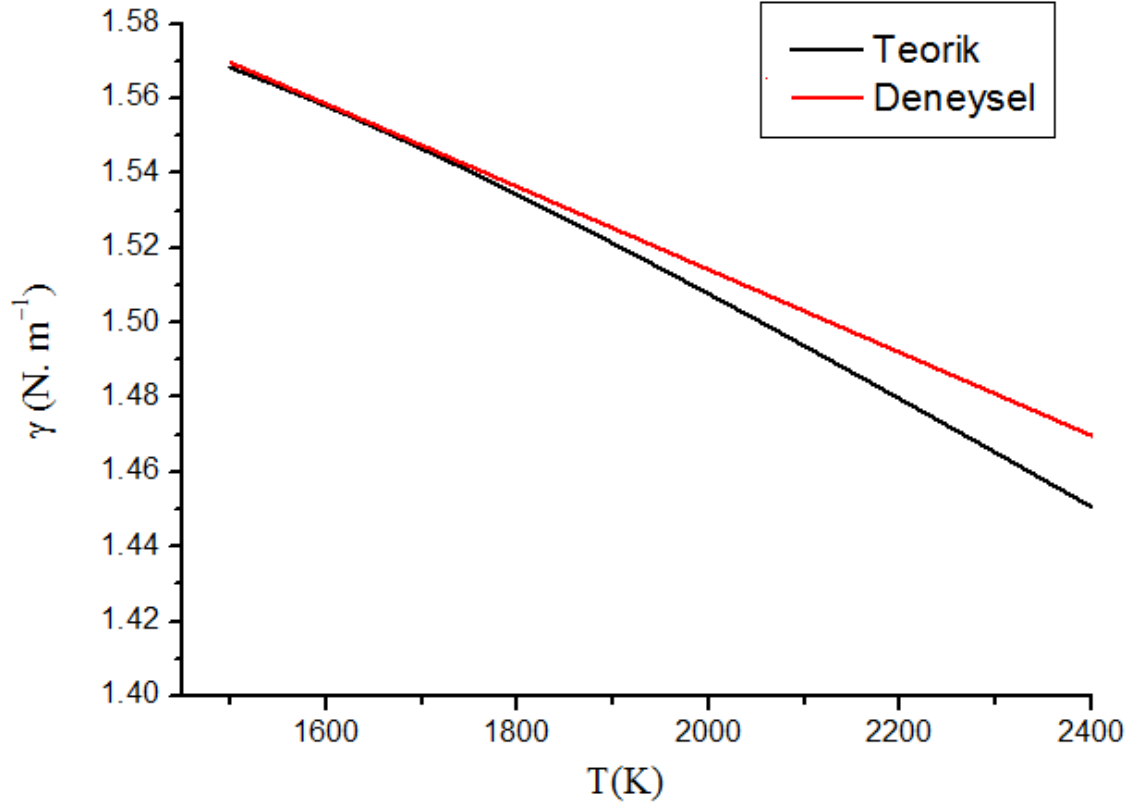
Şekil 5.18: Farklı sıcaklıklarda Demir metali için eşsıcaklık katsayısının $S(0)$ uzun dalgaboyu limiti, Thiele ve Carnahan-Starling modeline göre karşılaştırması.

Endüstriyel olarak en fazla seramik ve diş yapımında kullanılan Zirkonyumun yüzey gerilimi, viskozitesi ve yüzey entropisi değerleri de 3. Bölümde ayrıntılı olarak anlatılmış olan yöntemlerle hesaplanmıştır. Eşsıcaklık sıkıştırılabilirlik katsayısına bağlı olarak elde edilen yüzey gerilimi değerlerinin yoğunlukla değişimi incelendiğinde, paketlenme kesrine bağlı olarak hesaplanan yüzey gerilimi değerlerinin değiştiği, deneysel verilerin ise sabit kaldığını gözlemlenmiştir. Deneysel ölçüm sonuçlarının her sıcaklık için aynı olmasının temel nedeni geçiş metalleri için taşıma katsayılarını hesaba katılmamasından kaynaklanmaktadır.

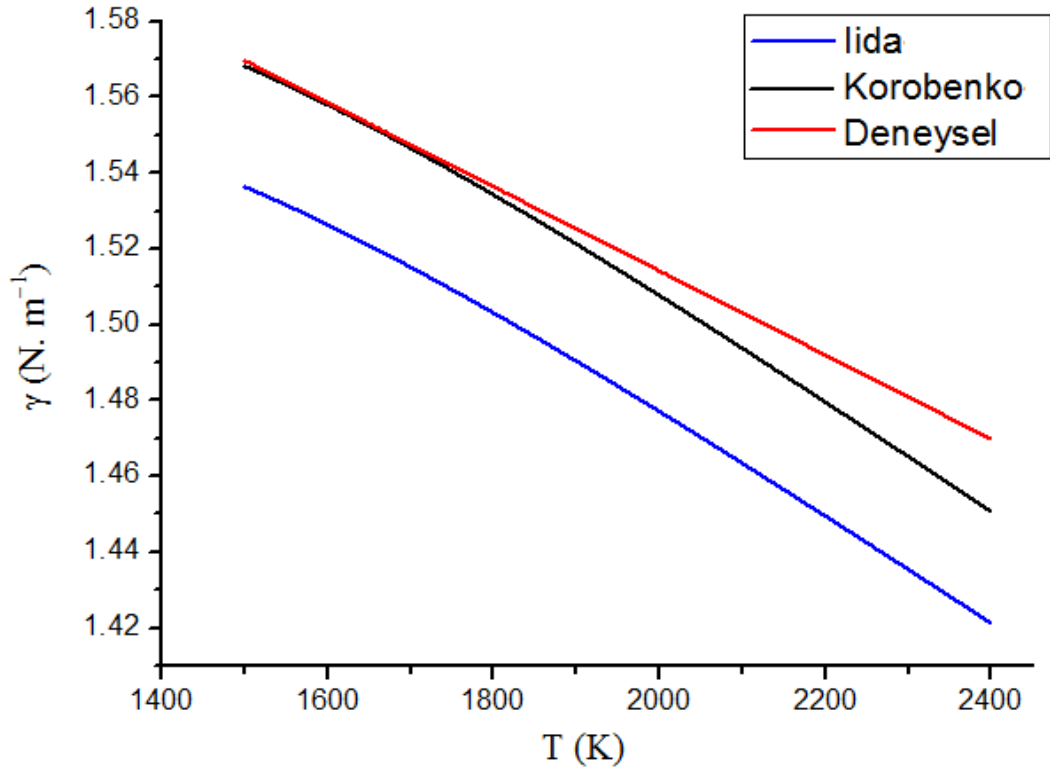
Referans [104-105]'te sabit olarak alınan paketlenme kesri ile elde edilen verilerle sonuçlar karşılaştırılmış ve Tablo 5.11'de verilmiştir. Tablo 5.11 incelendiğinde, elde ettiğimiz sonuçların deneysel verilere daha önce (2013 yılında) yapılmış olan teorik çalışmalardan daha yakın sonuçlar ulaşıldığı görülmektedir. Katı küre yarıçapı ele alınan potansiyelin ilk pikinin maksimum değeri ile radyal dağılım fonksiyonuna bağlı olarak değişim göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, yapılandırılan potansiyelin geçiş metalleri için uygunluğunu doğrular yöndedir.

Tablo 5.11: Zirkonyum için Yüzey geriliminin deneysel ve teorik verilerle karşılaştırılması.

	Sıcaklık T (K)	Yüzey Gerilimi γ_H (N.m ⁻¹)			
		Hesaplanan Değer	Kuramsal Değer [104]	Deneysel değer [105]	Deneysel değer [83]
Zirkonyum	2173	1.4834	1.34	1.4949	1.48
Demir	1833	1.8823	1.78	1.67	1.87



Şekil 5.19: Zirkonyum için hesaplanan yüzey gerilimi değerlerinin deneysel [105] değerlerle karşılaştırılması.



Şekil 5.20: Zirkonyum için farklı yoğunluk değerlerine göre yüzey geriliminin paketleme kesrine bağlı olarak değişimi.

Sıkıştırılabilirlik katsayısına bağlı olarak hesaplanan yüzey geriliminin yoğunluk hesabına duyarlılığı incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.20’ de verilmiştir. Şekil 5.20’den görüleceği gibi yüzey gerilimi, yoğunluk seçimine şiddetle bağlıdır. Levitör yöntemine göre hesaplanan Korobenko ve arkadaşlarının yapmış olduğu yoğunluk hesabı kullanılarak elde ettiğimiz değerler, deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar vermiştir.

Bir akışkanın viskozitesi, onu bir boru içerisinde nakletmek için gerekli pompalama gücü veya bir cismi bu akışkan içerisinde hareket ettirmek için gerekli olan kuvvetle doğrudan ilişkilidir. Bir sıvı için, moleküller yüksek sıcaklıkta daha fazla enerji taşır ve daha büyük moleküller arası kohezif kuvvetlere karşı koyabilirler. Böylece enerji kazanmış moleküller daha rahat hareket ederler.

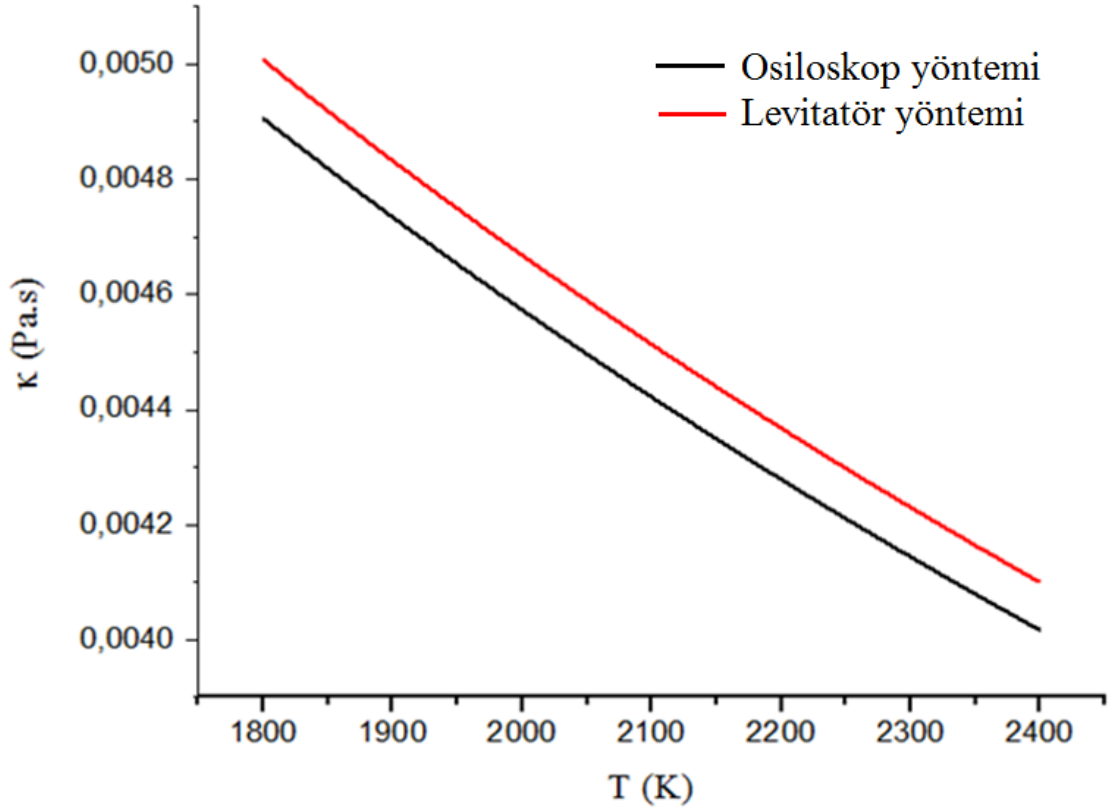
Hesaplanan yüzey gerilimini kullanarak elde edilen viskozite değerleri Tablo 5.12’de deneysel verilerle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Viskozite değerleri sıcaklıkla doğru orantılı olarak azalmaktadır. Yapmış olduğumuz çalışmada, Zirkonyum’un ergime noktası olan 2173 K’den düşük sıcaklıklarda hesaplanan viskozite değerleri deneysel sonuçlardan çok büyük olmasına rağmen, ergime noktası sıcaklığından büyük değerlerde, deneysel verilerle uyumlu sonuçlar vermektedir.

Tablo 5.12: Ergimiş Zirkonyum için farklı sıcaklıklarda hesaplanan viskozite değerlerinin deneysel verilerle karşılaştırılması.

Sıcaklık T (K)	Viskozite κ (Pa.s)		
	Hesapladığımız değerler*	Hesapladığımız değerler**	Deneysel değerler [107]
2100	0.00451	0.0044	0.0047
2173	0.00441	0.00432	0.00442
2200	0.00437	0.00428	0.00433
2220	0.00434	0.00425	0.00426
2250	0.00431	0.00420	0.00419

* Levitatör yöntemi ile hesaplanan değerler.

** Nükleer osiloskop yöntemi ile hesaplanan değerler.



Şekil 5.21: Zirkonyum için farklı yoğunluklara göre viskozitenin sıcaklıkla değişimi.

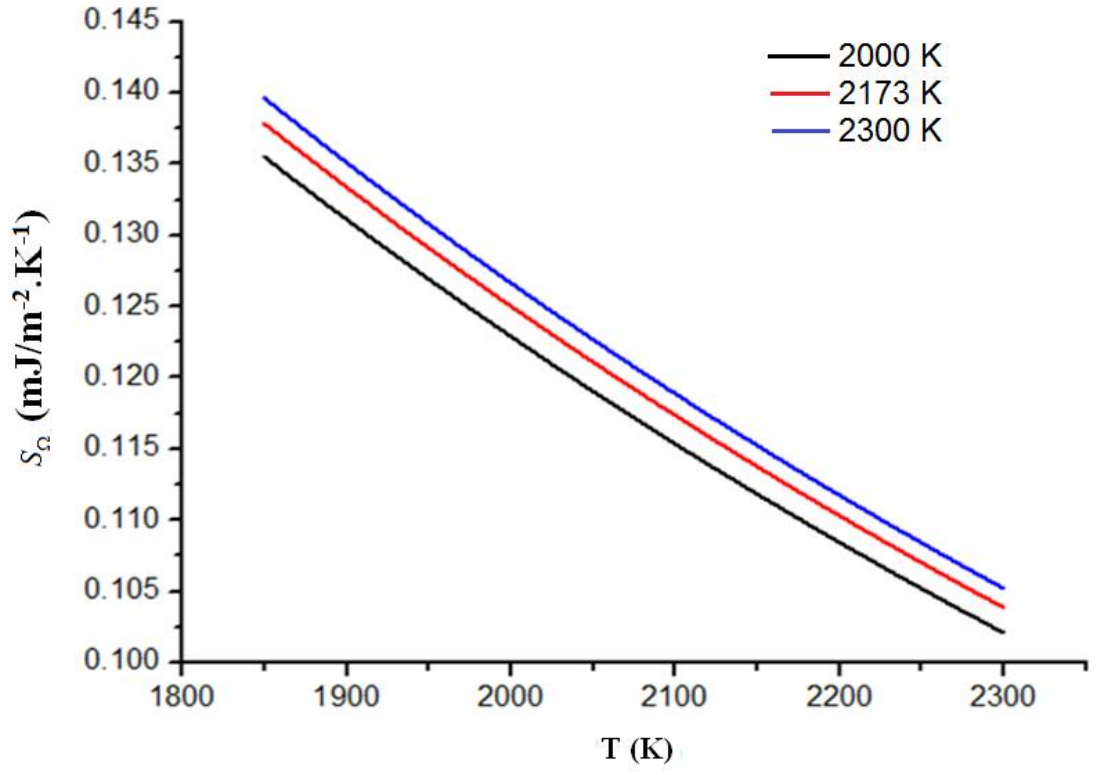
Viskozite değerlerinin belirlenmesinde, yoğunluk seçiminin etkileri incelendiğinde, ele alınan yoğunluk yöntemine göre viskozite değerlerinin değiştiği gözlemlenmiştir. Deneysel çalışmalarda, genellikle giriş verisi kabul edilerek, literatürde yapılmış olan çalışmalar baz alınarak sabit bir değer kabul edilen yoğunluk hesabının önemi yaptığımız hesaplamalar ile belirlenmiştir.

Yüzey geriliminin sıcaklıkla değişimine bağlı olarak hesaplanan yüzey entropisi, sıvı zirkonyum ve demir için daha önceki çalışmalardan farklı olarak, yeni bir matematiksel yaklaşıklık ile hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalarda farklı sıcaklık değerleri için sonuçları incelediğimizde, yüzey entropisi değerlerinin daha önceki çalışmalarla uyumlu sonuçlar verdiği farklı geçiş metalleri için de test edilmiş (titanyum, vanadyum, nikel) ve deneysel sonuçlara yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu yaklaşıklık ile elde etmiş olduğumuz yüzey entropisi değerlerinin, bundan sonra yapılacak olan teorik çalışmalara yol gösterici olacağını ve her sıcaklık değeri için deneysel çalışmalarla daha uyumlu sonuçlar verdiğini düşünüyoruz.

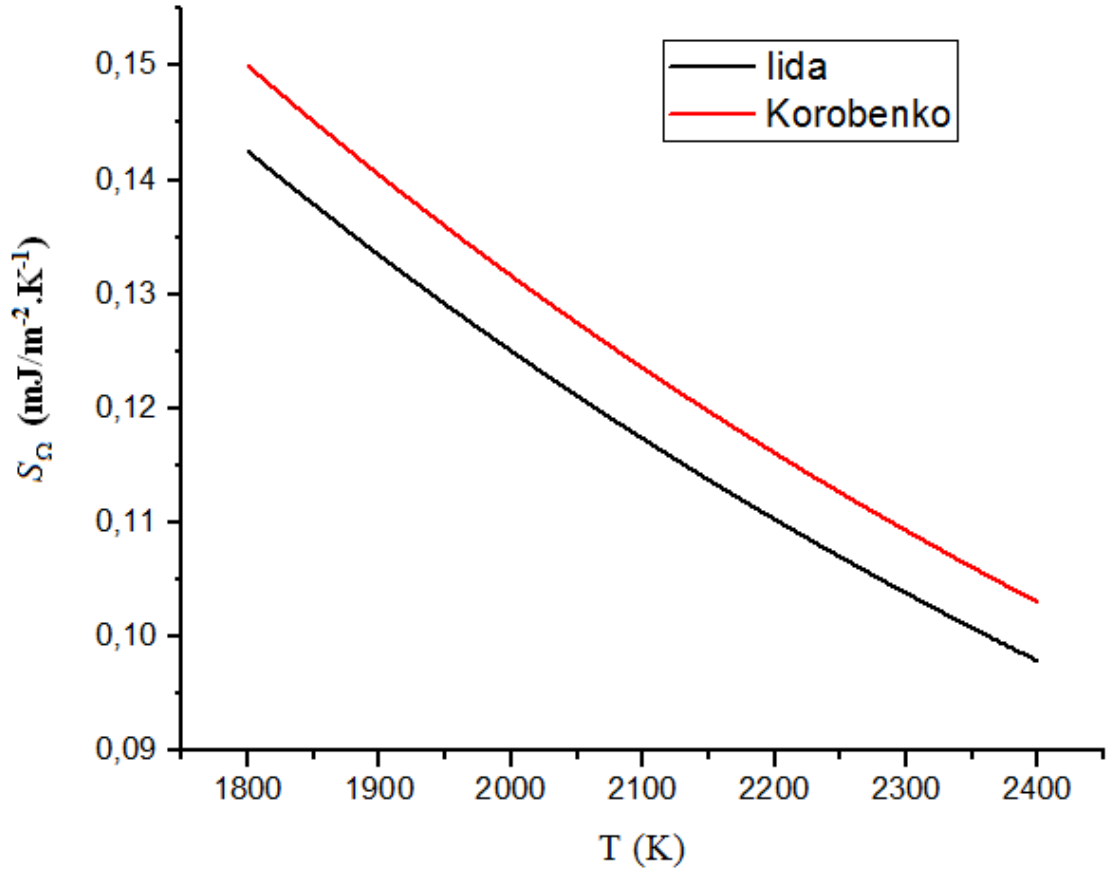
Paketleme kesrinin yapı üzerindeki etkisini gözlemlemek için, fortran programımızı zirkonyum metali için ergime sıcaklığı değerini üç farklı sıcaklık (2000K, 2173K ve 2300K) için çalıştırdık. Ergime noktası değeri arttıkça yüzey entropisi değerinin arttığı gözlemlenmiştir. Yoğunluk seçiminin yüzey entropisi üzerindeki etkini incelemek için iki farklı yöntemle göre sonuçlar incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.22-23'de gösterilmiştir.

Tablo 5.13: Zirkonyum ve Demir için hesaplanan yüzey entropisi değerleri.

	Sıcaklık T (K)	Yüzey entropisi S_{Ω} (mJ/m ² .K ⁻¹)		
		Hesaplanan değer	Teorik değer [106]	Deneysel değer [83]
Zirkonyum	2128	0.115	0.16	0.111
Demir	1833	0.44	0.22	0.49



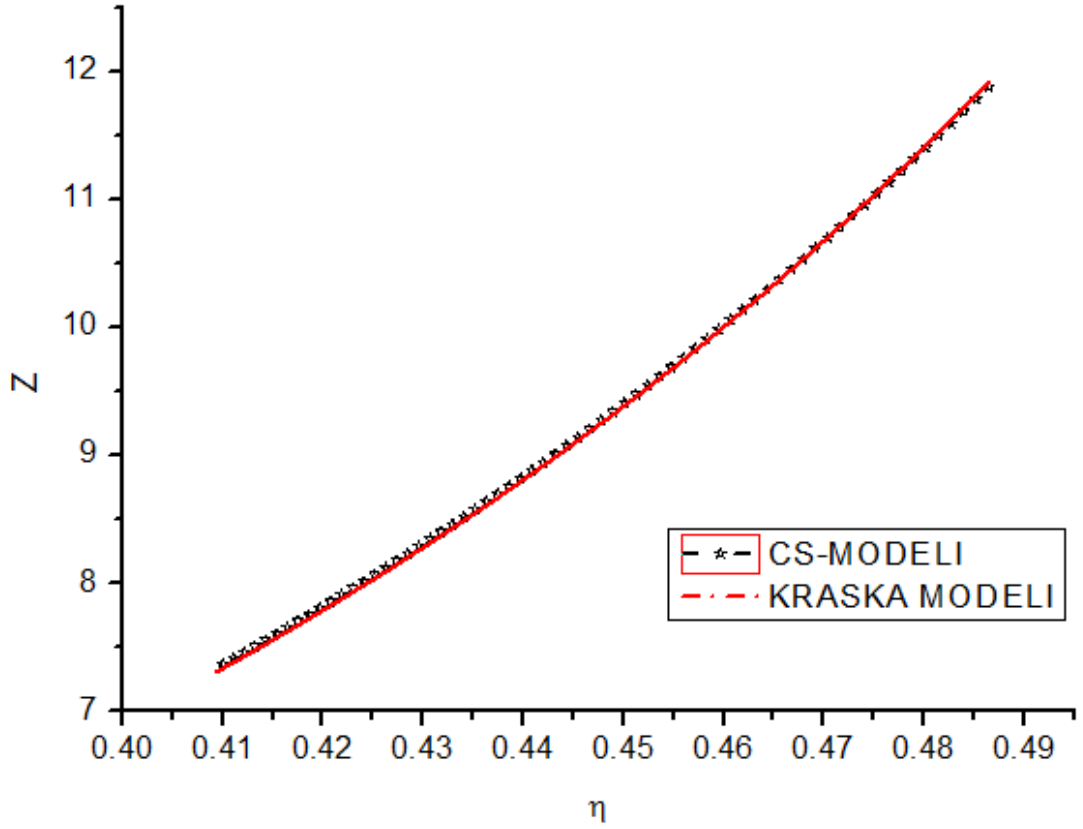
Şekil 5.22: Zirkonyum için farklı sıcaklıklara göre yüzey entropisinin sıcaklıkla değişimi.



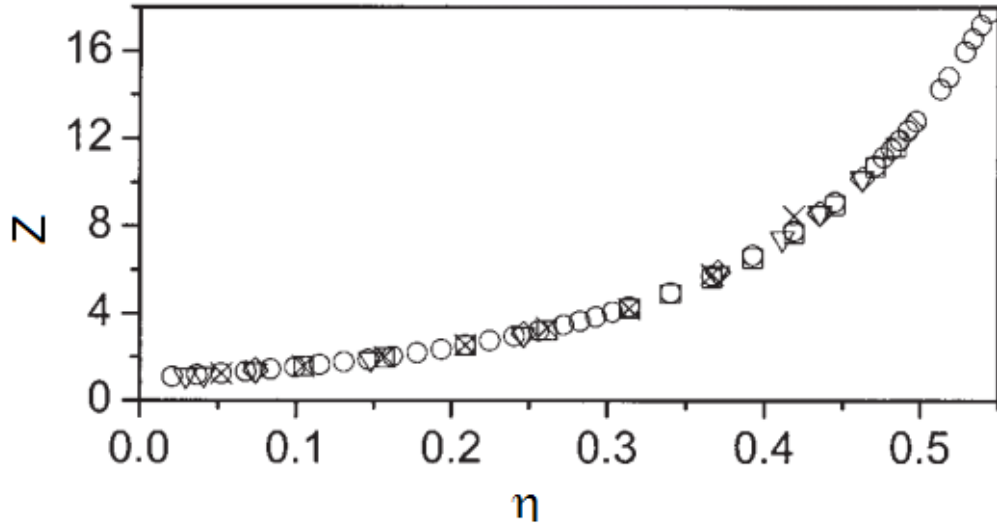
Şekil 5.23: Zirkonyum için yoğunlukla yüzey entropi değişimi.

Son olarak sıvı metaller için kullanılan katı küre modelinin sıkıştırılabilirlik faktörü hesaplanmıştır. Burada amaç, kullanılan parametrelerin daha önceden yapılmış çalışmalarla uygunluğunu ve değişim eğrisinin teoriyle uygun olup olmadığını kontrol etmektir.

Z katı küre sıkıştırılabilirlik faktörünü belirlemek için şüana kadar geliştirilmiş birçok farklı simülasyon yöntemi mevcuttur [118]. Paketleme kesrine bağlı olarak hesaplanabilen Carnahan- Sterling modeli (1969) ve Yelash-Kraska modeli (2001) kullanarak elde edilen sonuçlar şekil 5.24'te, Wu ve arkadaşları [118] tarafından, simülasyon hesaplarına göre elde edilmiş olan grafik, karşılaştırma amaçlı olarak şekil 5. 25'te verilmiştir.



Şekil 5.24: Sıkıştırılabilirlik faktörünün paketleme kesrine bağlı olarak değişimi.



Şekil 5.25: Wu ve arkadaşları tarafından [118] yapılmış olan Z katı küre sıkıştırılabilirlik faktörünün 6 farklı simülasyon yöntemine göre değişimi.

Bu tez pseudopotansiyel teori kullanılarak geçiş metali olan sıvı Zirkonyum'un fiziksel özelliklerini araştırmak için yapılan yarı-ampirik çalışmayı kapsamaktadır. Tezin son kısmında yapılan çalışmanın amacı ve bundan sonraki çalışmalara genişletilmesi içinde olası nedenler verilecektir.

Geçiş metalleri üzerine yapılan çalışmalar da incelendiğinde, paket programların sıvı sistemler üzerine yüksek sıcaklıklarda gözlemlenen faz geçişleri, kristal yapı değişimleri gibi etkileri modelleme de yetersiz kalması, deneysel ölçümlerde ise metallerin kaynama noktalarının, ergime noktalarından yüksek olmasından dolayı ortaya çıkan etkilerin tamamen yok edilememesinden ve yüksek maliyetlerinden dolayı bu metaller üzerine yapılan çalışma imkanı oldukça kısıtlıdır. Bu zorluklar araştırmacıları teorik veya yarı-ampirik çalışmalar üzerine yoğunlaşmaya mecbur kılmaktadır.

Bu tezin temel kilit noktası pseudopotansiyel formülasyonu ve ikinci dereceden pertürbasyon teorisi kullanılarak yeniden yapılandırılan pseudopotansiyelin sıvı zirkonyum için fiziksel, yapısal ve taşınım özelliklerini deneysel sonuçlarla karşılaştırıp doğruluğunu test etmektir. Pseudopotansiyel yönteminin en önemli avantajı kor durumlarını tamamen ihmal etmeye olanak sağlaması ve değerlik dalga fonksiyonunu küre içinde homojen dağılmış gibi ele alarak dış atom potansiyelini yapılandırmasıdır. Uygun pseudopotansiyel seçimi çalışmanın temel başlangıç noktasıdır. Geçiş metalleri, yapılarında bulunan kısmen dolu d bandından dolayı sp ve d etkileşmelerini de içeren bir potansiyele ihtiyaç duyarlar.

Temel olarak ele alınan model potansiyel Ashcroft' un boş kor modeline dayanır. Elektron tarafından hissedilen zayıf potansiyel, boş kor potansiyeli ve uzun menzilli Coulomb potansiyeli arasında sıkıştırılmıştır.

Bretonnet-Silbert tarafından genişletilen Wills-Harrison pseudopotansiyel hesabında iyonlar etrafında oluşan zayıf etkileşmelerde dahil edilmiştir. Bu potansiyelin bir diğer önemli özelliği parametre seçiminin serbest olmasıdır.

Sıvı zirkonyumun fiziksel ve yapısal özellikleri Yüklü katı küre, Tek bileşenli plazma ve Katı küre referans sistemiyle birlikte Dubinin yöntemine göre yapılandırılan a yumuşatma parametresi ve Walzer yöntemine göre R_c kor yarıçapı ilk defa tezimizde bir arada kullanılarak, yeniden yapılandırılan BS-WH pseudopotansiyeline göre incelenmiştir.

Farklı bölgesel alan düzeltme fonksiyonlarının yapı faktörü üzerinde ayırt edici bir özelliği olmadığı gözlemlenmiştir. Bu yüzden yapısal özellikler üzerinde önemli bir etkisi yoktur.

Elektronik taşıma özellikleri ise farklı bölgesel alan düzeltme form faktörüne, yapı faktörü ve farklı değerlik elektronları değerleri seçimine göre değişmektedir. Ayrıca referans sistemi seçimine göre elektronik taşıma özellikleri (örneğin entropi) değişmektedir.

Yapılan tez çalışmasının temeli katı küre temelli üç farklı (katı küre, tek bileşenli plazma ve yüklü katı küre) referans sistemi üzerine denemesidir. Bundan sonraki adımda yumuşak küre, rasgele faz yaklaşımı gibi diğer referans sistemleri ile farklı sıvı metaller üzerine çalışma devam ettirilebilir. Bu çalışma sadece d kabuk yapısını içeren geçiş metallere, Demir ve Zirkonyum için incelendiğinden diğer geçiş metallere, nadir toprak metallere, soy metallere ve alaşımlarına genişletilebilir.

Paketleme kesrinin sıvı metaller üzerindeki etkisi incelenmiş ve teorik çalışmalarda genellikle sabit bir değer olarak alınmış olmasına rağmen, sıcaklığa çok fazla duyarlı olduğu ve ele alınan metalin yüzey özelliklerini değiştirdiği belirlenmiştir.

Yapı faktörü hesabına sıkıca bağlı olan elektriksel özdirenç Percus-Yevick yöntemine göre hesaplanmıştır. Tablo 5.6' da verilen sonuçlardan görüleceği üzere, ergime noktası civarında elde ettiğimiz sonuçlarımız levitatör yöntemi ile hesaplanan değerlerle sadece %0.6'lık hata payı içermektedir. Bu sonuçlar, ele alınan pseudopotansiyel yönteminin sıvı geçiş metalleri için uygun bir yöntem olduğunu ispatlar yöndedir.

Teorik çalışmalarda genellikle sabit olarak alınan yoğunluk hesabı, levitatör yöntemi ve nükleer osiloskop yöntemine göre sıcaklığa bağlı olarak hesaplanmıştır. Yoğunluğun termodinamik ve taşıma özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki levitatör yöntemine göre hesaplanan yoğunluk değerleri, deneysel verilere daha yakın sonuçlar vermektedir.

Sıkıştırılabilirlik katsayısına ve paketleme kesrine bağlı olarak hesaplanan yüzey gerilimi sonuçları, levitatör yöntemi ile hesaplanan deneysel sonuçlarla uyum içerisindedir.

Yüzey entropisi hesabı için ele alınan matematiksel ifade ile paketleme kesrinin bir fonksiyonu olarak ilk defa tezimizde hesaplanmıştır. Daha önceki yapılan teorik çalışmalarda kullanılan yüzey entropisi (4.2.3.4) denkleminde farklı bir şekilde, (4.2.3.10) denklemi ile yüzey geriliminin paketleme kesrine göre türevi ile hesaplanabileceği ve deneysel çalışmalarla uyumlu sonuçlar elde edildiği gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar Zirkonyum metali ile beraber Titanyum, Nikel ve Vanadyum içinde hesaplanmış ve geliştirilen matematiksel yaklaşıklığın geçiş metalleri için uygun olduğu gözlemlenmiştir.

Tez çalışması süresince sadece geçiş metalleri üzerine uygulanan bu matematiksel denklemin tüm sıvı metaller için de uygulanabileceğini ve bundan sonraki teorik çalışmalarda, tüm sıcaklık değerleri için hesaplama olanağı sunduğundan dolayı, araştırmacılara büyük kolaylık sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. March, N.H., 2005, Liquid Metals: Concepts and Theory, *Cambridge University Press*, Cambridge, England.
- [2]. Foiles, S.M., 1985, Application of the Embedded-Atom Method to Liquid Transition Metals, *Physical Review B*, 32, 3409.
- [3]. Adams, J.B. ve Foiles, S.M., 1990, Development of an Embedded-Atom Potential for a bcc Metal: Vanadium, *Physical Review B*, 41,3316.
- [4]. (a) Holender, J.M., 1990, Molecular Dynamics Studies of Solid and Liquid Copper Using the Finnis-Sinclair Many-body Potential, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2, 1291.

(b) Holender, J.M., 1990, Molecular-Dynamics Studies of the Thermal Properties of the Solid and Liquid fcc Metals Ag, Au, Cu ve Ni Using Many-Body Interactions, *Physical Review B*, 41, 8054.
- [5]. Phuong, L.D., Pasturel, A. ve Manh, D.N., 1993, Effect of s-d Hybridization on Interatomic Pair Potentials of the 3d Liquid Transition Metals, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5, 1901.
- [6]. Kresse, G. ve Hafner, J., 1993, Ab Initio Molecular Dynamics for Open- Shell Transition Metals, *Physical Review B*, 48, 13115.
- [7]. Ziman, J., 1960, Electrons and Phonons: the Theory of Transport Phenomena in Solids, *Oxford University Press*, Oxford.
- [8]. Faber, T.E., 1972, Theory of Liquid Metals, *Cambridge University Press*, Cambridge.
- [9]. Cusack, N.E., 1987, The Physics of Structurally Disordered Matter, *IOP Publication Ltd*.
- [10]. Shimoji, M., 1977, Liquid Metals, *Academic Press*, London.
- [11]. Harrison, W.A., 1966, Pseudopotentials in the Theory of Metals, *Benjamin*, New York.
- [12]. Harrison, W.A., 1999, Elementary Electronic Structure, *World Scientific*, Singapore.
- [13]. Heine, V., 1973, The Pseudopotential Concept, *Solid State Physics*, 24, 1.

- [14]. Scopigno, T., Ruocco, G. ve Sette, F., 2005, Microscopic Dynamics in Liquid Metals: The Experimental Point of View., *Reviews of Modern Physics*, 77, 881.
- [15]. Addison, C., 1986, The Chemistry of the Liquid Alkali Metals, *Wiley*, New York.
- [16]. Thakor, P.B., Gajjar, P.N. ve Jani, A.R., 2009, Phonon dispersion relation of liquid metals, *Pramana Journal of Physics*, 72, 1045.
- [17]. Thakor, P.B., Gajjar, P.N. ve Jani, A.R., 2006, Structure of Some 4f Rare Earth Liquid Metals - A Charged Hard Sphere Approach, *Communications in Theoretical Physics*, 46, 337.
- [18]. Denton, A.R., Kahl, G. ve Hafner, J., 1999., Freezing of Simple Liquid Metals, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 250, 15.
- [19]. Vora, A.M., 2009, Study of Electron Dispersion Curves in Liquid Alkalis, *Physics Chemical Liquid*, 47, 663.
- [20]. Erkol, A.Y., Öztürk, S., Yılmaz, Y.Z., Göçer, B., Kopuz, B., Apak, V., 1988, Sahil Kumlarının Zirkonyum Açısından Değerlendirilmesi, *ÇNAEM*, İstanbul.
- [21]. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı, 1991, Refrakter Sanayi Hammaddeleri, T.C. Başbakanlık Alt Komisyon Raporu, *D.P.T.*, yayın no:2287-Ö.İ.K.:399.
- [22]. Tüfekçi, S., 1994, Zirkonyum ve hafniyum, *İ.T.Ü*, İstanbul.
- [23]. Read, H.H., 1962, Rutley's Elements of Mineralogy, *Murphy*, London, 26. Edition.
- [24]. Bagavan, N.V., 2002, Medical Biochemistry, *Jones and Bartlett Publishers*, London.
- [25]. Kenneth, B., Periodic Table of Elements-Hafnium-Hf, Web-adres: EnvironmentalChemistry.com, 1995-2015, online erişim: 11/11/2014 <http://EnvironmentalChemistry.com/yogi/periodic/Hf.html>.
- [26]. Ashcroft, N.W. ve Mermin, N.D., 1976, Solid State Physics, *Saunders College Press*, United State of America, Chapter 1.
- [27]. Koubaa, N. ve Gasser, J.G., 1990, Analytical Screened Form Factor Obtained from Bachelet, Hamann and Schluter Pseudopotential I, *Journal of Non-Crystalline Solids* 117/118, 308.
- [28]. Alonso, J.A. ve March, N.H., 1989, Electrons in Metal and Alloys, *Academic Press*.
- [29]. Phillips, J.C. ve Kleinman, K., 1959, New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules, *Physical Review*, 116, 287, 880.
- [30]. Fermi, E., 1936, Motion Of Neutrons İn Hydrogenous Substances, *Ricerca Science.*, 7, 13.

- [31]. Antonick, E., 1959, Approximate Formulation of the Orthogonalized Plane-Wave Method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10, 314.
- [32]. Harrison, W. A., 1966, Pseudopotential in the Theory of Metals, *Benjamin*, New York, 335.
- [33]. Hafner, J. ve Schmuch, P., 1974, Lattice Dynamics of Aluminium: an investigation of Exchange and Correlation Effects, *Physical Review B*, 9, 4138.
- [34]. Hafner, J., 1976, Structural, Thermochemical, and Thermomechanical Properties of Binary Alloys, *Journal of Physics: F: Metal Physics*, 6, 1243, 57.
- [35]. Herring, C., 1940, A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals, *Physical Review*, 57, 1169.
- [36]. Heine, V., Cohen M.H. ve Weire, D., 1970, Solid State Physics, Advance in Research and Applications, Edited by H. Ehrenreich, F. Seit and D. Turnbull, *Academic Press*, New York, 24.
- [37]. Cohen, M. H. ve Heine, V., 1961, Cancellation of Kinetic and Potential Energy in Atoms, Molecules, and Solids, *Physical Review*, 122, 1821.
- [38]. Kittel, C., 1976, Introduction to Solid State Physics, *Wiley & Sons Press*, 5.Edition.
- [39]. Ziesche, P., 2002, Momentum Distribution of the Uniform Electron Gas and its Proper Parametrization, *Physics Status Solidi (b)*, 232, 231.
- [40]. Gross, E.K.U. ve Dreizler, R.M., 1993, Density Functional Theory, *Nato ASI series B*, 337.
- [41]. Moroni, S., Ceperley, D.M. ve Senatore, G., 1995, Static Responce and Local Field Factor of the Electron Gas, *Physical Review Letter*, 75, 689.
- [42]. Senatore, G., Moroni, S. ve Ceperley, D.M., 1996, Local Field Factor and Effective Potentials in Liquid Metals, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 205-207, 851.
- [43]. Senatore, G. ve March, N.H., 1964, Recent Progress in the Field of Electron Corelation, *Reviews of Modern Physics*, 66, 445.
- [44]. Wax, J.F. ve Bretonnet, J.L., 1999, Influence of the Asymptotic Behaviour of $G(Q)$ on the Structure of Simple Liquid Metals, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 250-252, 30.
- [45]. Ichimaru S. ve Utsumi, K., 1981, Analytic Expression for Dielectric Screening Function of Strongly Coupled Electron Liquids at Metallic and Lower Density, *Physical Review B*, 24-12, 7385.
- [46]. Kimball, J.C., 1973, Short-Range Correlation and Electron-Gas Response Function, *Physical Review A*, 7, 1648.

- [47]. Yasuhara, H., 1972, Short-Range Correlation in Electron Gas, *Solidi State Communication*, 11, 1481.
- [48]. Sarkar, A., Sen, D., Haldar, S. ve Roy, D., 1998, Static Local Field Factor for Dielectric Screening Function of Electron Gas at Metallic and Lower Densities, *Modern Physics Letters*, 12, 639.
- [49]. Ceperley, D.M. ve Alder, B.J., 1980, Ground State of The Electron Gas by a Stochastic Method, *Physical Review Letter*, 45, 566.
- [50]. Ortiz, G. ve Ballone, P., 1994, Correlation Energy, Structure Factor, Radial Distribution Function, and Momentum Distribution of the Spin-Polarized Uniform Electron Gas, *Physical Review B*, 50, 1391.
- [51]. Singwi, K.S., Tosi, M.P., Land, R.H. ve Sjölander, A., 1968, Electron Correlations at Metallic Densities, *Physical Review*, 176, 589.
- [52]. Bretonnet, J.L. ve Boulahbak, M., 1996, Semianalytical Form for the Local-Field Correction, *Physical Review B*, 53, 6859.
- [53]. Hellal, S., Gasser, J.G. ve Issolah, A., 2003, Static Local-Field Correction from Monte Carlo Studies of The Homogenous Electron Gas, *Physical Review B*, 68, 094204.
- [54]. Vashista, P. ve Singwi, K.S., 1972, Electron Correlations at Metallic Densities. V, *Physical Review B*, 6, 875.
- [55]. Ichimaru S. ve Utsumi, K., 1980, Dielectric Formulation of Strongly Coupled Electron Liquids at Metallic Densities. II. Exchange Effects and Static Properties, *Physical Review B*, 22, 5203.
- [56]. Bretonnet, J.L., Bhuiyan, G.M. ve Silberlt, M., 1992, Gibbs-Bogoliubov Variational Scheme Calculations for the Liquid Structure of 3d Transition Metals, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4, 53594, 370.
- [57]. Appapillai, M. ve Williams, A.R., 1973, The Optimized Model Potential for Thirty-Three Elements, *Journal of Physics: F: Metal Physics*, 3, 759-71.
- [58]. Dubinin, N.E., 2009, Interatomic Pair Interaction in Liquid Transition Metals, *Acta Physica Polonica A*, 115, 783.
- [59]. Wills, J.M. ve Harrison, W.A., 1983, Interionic Interactions in Transition Metals, *Physical Review B*, 28, 4363.
- [60]. Hausleitner, C., ve Hafner, J., 1988, Soft-Sphere Reference System in Thermodynamic Variational Calculations. II Liquid Transition Metals, *Journal of Physics: F: Metal Physics*, 18, 1025.
- [61]. Bretonnet, J.L. ve Derouiche, A., 1991, Variational Thermodynamic Calculations for Liquid Transition Metals, *Physical Review B*, 43, 8924.

- [62]. Hausleitner, C., Kahl, G. ve Hafner, J., 1991, Liquid Structure of Transition Metals: Investigations Using Molecular Dynamics and Perturbation and Integral Equation Techniques, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3, 1589.
- [63]. Waseda, Y., 1980, The Structure of Non-Crystalline Materials, *McGraw-Hill Publishing Company*, New York.
- [64]. Friedel, J., 1969, The Physics of Metals, *Cambridge Univ. Press*, New York.
- [65]. Dubinin, N.E., Son, L.D. ve Vatinin, N.A., 2009, The Wills-Harrison Approach to the Thermodynamics of Binary Liquid Transition-Metal Alloys, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 114111.
- [66]. Dubinin, N.E., 2009, Thermodynamics of liquid Fe-Ni alloys: Calculations of different temperatures, *Journal of Physics: Conference Series*, 144, 012115.
- [67]. Bretonnet, J.L. ve Silbert, M., 1992, Interionic Interactions in Transition Metals: Application to Vanadium, *Physics and Chemistry of Liquids*, 24, 169.
- [68]. Dubinin, N. E., 2012, Account of Non-Diagonal Coupling Between d- Electrons at Describing the Transition-Metal Pair Potentials, *Journal of Physics: Conference Series*, 338, 012004.
- [69]. Dubinin, N.E., 2013, Probabilities of Diagonal and Non-Diagonal Couplings between d Electrons in Transition metal, I. the d-band Energy, *Advanced Studies in Theoretical Physics*, 7, 455.
- [70]. Dubinin, N.E., 2013, Probabilities of Diagonal and Non-Diagonal Couplings between d Electrons in Transition Metal, II. The d-band-Center-Shift Energy, *Advanced Studies in Theoretical Physics*, 7, 457.
- [71]. Kartal, S. ve Armagan, T., 2000, Structural and Thermodynamical Properties of Molten Scandium, *Balkan Physics Letter*, 8, 165.
- [72]. Oli, B. A., 1988, An Inverse-Scattering Approach To The Physics Of Transition Metals, *Il Nuovo Cimento D*, 10, 891.
- [73]. Ashcroft, N.W., 1966, Electron-Ion Pseudopotentials in Metals, *Physics Letters.*, 23, 48.
- [74]. Yastrebov, L. I., Katsnelson, A. ve Nauka, A., 1982, The Base of the One-Electron Solid State Theory, *Moscow*, p:320.
- [75]. Protopapas, P., Andersen, H. C. ve Parlee, N.A.D., 1973, Theory of Transport in Liquid Metals. I. Calculation of Self- Diffusion Coefficients, *The Journal of Chemical Physics*, 59, 15, 1.
- [76]. Baria, J.K. ve Jani, A.R., 2003, Comprehensive Study of Lattice Mechanical Properties of Some FCC Transition Metals, *Physica B*, 328, 317.

- [77]. Baria, J.K. ve Jani, A.R., 2003, Lattice Mechanical Properties of Some Fcc f-Shell Metals, *Pramana Journal of Physics*, 60, 1235.
- [78]. Baria, J.K., 2006, Lattice Mechanical Properties of Alkali Metals, *Physica B*, 371, 280.
- [79]. Hafner, J., 1977, Structure and Thermodynamics of Liquid Metals and Alloys, *Physical Review A*, 16, 351
- [80]. Singh, S. ve Singh, R.N., 1994, Effect of Core-Ion Potentials on Thermodynamic Properties of Liquid Alkali Metals and Alloys, *Physics and Chemistry of Liquids*, 24, 203.
- [81]. Percus, J.K., ve Yevick, G.J., 1958, Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates, *Physical Review*, 110, 1.
- [82]. Korobenko, V.N. ve Savvatimsky, A. I., 2003, Liquid Zirconium Properties up to 4100 K (Density, Enthalpy, Heat Capacity, Emissivity and Resistivity), *Russian Journal of Physical Chemistry*, 77, 1564.
- [83]. Iida, T. ve Gutrie, R.I.L., 1988, The Physical properties of Liquid metals, *Clarendon Press*, Oxford (GB).
- [84]. Sung, P.K., Poirier, D.R. ve McBride, E., 1997, Estimating Densities of Liquid Transition Metals and Ni-base Super Alloys, *Materials Science and Engineering*, A 231, 189.
- [85]. Thakor, P.B., Gajjar, P.N. ve Jani, A.R., 2007, Structural study of some d- Shell liquid metals, *Indian J. Pure and Applied Physics*, 45, 509.
- [86]. Singh, H.B. ve Holz, A., 1983, Structure Factor of Liquid Alkali Metals, *Physical Review B*, 28-2, 1108.
- [87]. Cevizci, C., Hekimoğlu, M.D., Öcal, M. ve Armağan, T., 2000, Investigation of the Static Properties in Liquid V, Nb and Ta, *Bulgarian Journal of Physics*, 27, Supl.2, 125.
- [88]. Heine, V. ve Abarenkov, I., 1964, A New Method for the Electronic Structure of Metals, *Philosophical Magazine*, 9, 459.
- [89]. Parrinello, M. ve Tosi, M.P., 1979, Analytic Solution of the Mean Spherical Approximation for a Multi Component Plasma, *Chemical Physics Letters*, 64, 3.
- [90]. Ashcroft, N. W. ve Lekner, J., 1966, Structure and Resistivity of Liquid Metals, *Physical Review*, 145, 83.
- [91]. Akinlade, O., 1993, Long-Wavelength Limit of the Structure Factor of Liquid Metals from the Charged Hard-Sphere Reference System, *Physica status solidi (b)*, 177, 37.
- [92]. Evans, R., Greenwood, D.A. ve Lloyd, P., 1971, Calculations of the Transport Properties of Liquid Transition Metals, *Physics Letters*, 35A, 57.

- [93]. Ziman, J.M., 1961, A Theory of the Electrical Properties of Liquid Metals. I: The Monovalent Metals, *Philosophical Magazine*, 6, 1013
- [94]. Ucar, S. ve Armağan, T., 2015, Investigation of the Structural and Thermodynamic Properties of Liquid Rare-Earth Metals, *Balkan Physics Letters*, 23, 231007, 55–69.
- [95]. Thiele, E.J., 1963, Equation of State for Hard Spheres, *The Journal of Chemical Physics*, 39, 474.
- [96]. Carnahan, N.H. ve Starling, K.E., 1969, Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres, *The Journal of Chemical Physics*, 51, 635.
- [97]. Silbert, M., Umar, I.H., Watabe, M. ve Young, W.H., 1975, Entropies and Structure factors of Liquid Metals, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5, 1262.
- [98]. Alaçam, T., 2012, Kök Kanallarının İrrigasyonu, *Endodonti'de 1. Baskı*, Ankara, Özyurt Matbaacılık, 529-586.
- [99]. Reiss, H., Frisch, H.L. ve Lebowitz, J.L., 1959, Statistical Mechanics for Rigid Spheres, *The Journal of Chemical Physics*, 31, 369.
- [100]. Munson, B.R., Young, D.F. ve Okushi, T.H., 1994, *Fundamental of Fluid Mechanics*, USA.
- [101]. Kirkwood, J. G., 1935, Statistical Mechanics of Fluid Mixtures, *The Journal of Chemical Physics*, 3, 300.
- [102]. Mayer, S. W., 1967, A Molecular Parameter Relationship Between Surface Tension and Liquid Compressibility, *The Journal of Physical Chemistry*, 63, 216.
- [103]. Egelstaff, P.A. ve Widom, B., 1970, Liquid Surface Tension Near the Triple Point, *The Journal of Chemical Physics*, 53, 2667.
- [104]. Amin, M.R., Gosh, R. C. ve Bhuian, G.M., 2013, Surface Tension Of Liquid Transition And Noble Metals, *Journal of Non - Crystalline Solids*, 380, 42.
- [105]. Paradis, P.F., Ishikawa, T ve Yoda, S., 2002, Non-Contact Measurements Of Surface Tension And Viscosity Of Niobium , Zirconium And Titanium Using An Electrical Levitation Furnace, *International Journal of Thermophysics*, 23, 825.
- [106]. Aqra, F. ve Ayyad, A., 2011, Surface Energies of Metals in Both Liquid and Solid States, *Applied Surface Science*, 257, 6372–6379.
- [107]. Kaptay, G., 2005, A Unified Equation for the Viscosity of Pure Liquid Metals, *Zeitschrift Fur Metallkunde*, 96, 1.
- [108]. Shimoji M., 1977, *Liquid Metals: Introduction to the Physics of Metals in a Liquid State*, Academic Press Inc., England.

- [109]. Fowler, R. H., 1937, A Tentative Statistical Theory of Macleod's Equation for Surface Tension, and The Parachor, *Royal Society of Edinburgh, Proceedings*, A159, 229-46.
- [110]. Born, M. ve Green, H.S., 1946, A General Kinetic Theory of Liquids. I. The Molecular Distribution Functions, *Royal Society of Edinburgh, Proceedings*, A188, 10.
- [111]. Ucar, S., Armağan, T. ve Kartal, S., 2015, Calculation of Surface Tension and Viscosity of Liquid Transition Metals, *International Journal of Basic Sciences and Applied Computing*, 7, 1, 1-4.
- [112]. McGowan, J. C., 1966, Variation of the Isothermal Compressibilities of Liquids with Temperature, *Nature*, London, 210, 1255-1256.
- [113]. Walzer, U., 1987, Cohesion in d- State Metals at High Pressure, *Physica Status Solidi (B)*, 140, 377.
- [114]. Gosh, R.C., Amin, M.R., Ziauddin, A.Z., Syed, I.M. ve Byuiyan, G.M., 2012, Calculation of Surface Entropy of Liquid Transition and Noble Metals, *Applied Surface Science*, 258, 5527-5532.
- [115]. March, N.H. ve Alanso, J.A., 2009, Transcending Lindemann's Predictions for the Melting Temperatures of Metals and for the Long-Wavelength Limit of Their Liquid Structure Factors, *Philosophical Magazine Letters*, 89, 300.
- [116]. Sonvane, Y.A., Thakor, P.B. ve Jani, A.R., 2012, Theoretical Investigation of Thermodynamical and Structural Properties of 3d Liquid Transition Metals Using Different Reference Systems, *International Scholarly Research Network*, 17.
- [117]. Joarder, R. N. ve Das, T., 1988, Thermodynamics of liquid metals based on charged hard sphere (CHS) model, *Physica Scripta*, 37, 5, 762.
- [118]. Wu, G.W. ve Sadus, R.J., 2005, Hard Sphere Compressibility Factors for Equation of State Development, *Wiley InterScience*, 51, 1.

EKLER**Ek 1. Bretonnet-Silbert-Wills-Harrison Model Potansiyel İçin Fortran Kodu**

```

C *****
C *   CALCULATION OF THE FORM FACTOR           *
C *   FOR THE WILLS - HARRISON PSEUDOPOTENTIAL *
C *****
      DOUBLE PRECISION FUNCTION WFN (QK)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A - H,O - Z)
      COMMON /DNSTR/ XE,XI,RS,QF
      COMMON /LPI/ PI
      COMMON /ZV/  ZI , ZS , ZD
      COMMON /CORE/ RC
      EXTERNAL EPHM , GOBVS , WHS
      WFN=(QK*QK/(4.D0*PI*XI*ZS))**2*(DABS(WHS(QK)))**2*
+   (1.D0 - 1.D0/EPHM(QK))/(1.D0 - GOBVS(QK,RS))
      RETURN
      END
C *****
C *   MODIFIED HARTREE DIELECTRIC FUNCTION     *
C *****
      DOUBLE PRECISION FUNCTION EPHM(QK)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A - H,O - Z)
      COMMON /DNSTR/ XE,XI,RS,QF
      EXTERNAL EPHS , GOBUI
      EPHM= 1.D0 + ( EPHS(QK) + 1.D0)*(1.D0 - GOBUI(QK,RS))
      RETURN
      END
C *****
C *   HARTREE DIELECTRIC FUNCTION             *

```

C *****

DOUBLE PRECISION FUNCTION EPHS (QK)

IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A - H,O - Z)

COMMON /DNSTR/ XE,XI,RS,QF

COMMON /LPI/ PI

COMMON /ZV/ ZI , ZS , ZD

COMMON /CORE/ RC

EXTERNAL HWIN , BIN

YY= 0.5D0*QK/QF

E1=0.5D0/(PI*QF*YY*YY)

EP1= 0.5D0*(1.D0 - YY*YY)/YY

EP2= DLOG(DABS((1.D0 + YY)/(1.D0 - YY)))

EPHS= 1.D0 + E1*(1.D0 + EP1*EP2)

RETURN

END

C * PSEUDOPOTENTIAL FOR LIQUID TRANSITION METALS

C * BRETONNET AND SILBERT MODEL POTENTIAL REFERENCES:

C * 1- J. M. WILLS - W. A. HARRISON

C "INTERIONIC POTENTIALS IN TRANSITION METALS"

C * PHYS. REV. B 28, 4363 (1983)

C * 2- J. L. BRETONNET, G. M. BHUIYAN AND M. SILBERT

C * "GIBBS-BOGOLIUBOV VARIATIONAL SCHEME CALCULATIONS FOR

C THE LIQUID STRUCTURE OF 3d TRANSITION METALS"

C * J. PHYS.: CONDENS. MATTER 4, 5359 (1992)

C * 3- J. L. BRETONNET AND M. SILBERT

C * "INTERIONIC INTERACTIONS IN TRANSITION METALS.

C * APPLICATION TO VANADIUM"

C * PHYS. AND CHEM.OF LIQUIDS, 24,137 (1992), 4- N. E. DUBININ

C * "INTERIONIC PAIR INTERACTIONS IN LIQUID TRANSITION METALS"

C * ACTA PHYSIKA POLONICA A 115, 783 (2009)

C * 5- O. AKINLADE, A. M. UMAR AND L. A. HUSSAIN

C *"STRUCTURE OF SOME LIQUID TRANSITION METALS USING INTEGRAL
EQUATION THEORY"

C * PRAMANA J. OF PHYSICS, 47 271 (1996)

C *****

C * THE WILLS - HARRISON PSEUDOPOTENTIAL

C *****

DOUBLE PRECISION FUNCTION WHS (QK)

IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A - H,O - Z)

COMMON /DNSTR/ XE,XI,RS,QF

COMMON /LPI/ PI

COMMON /WHCOEF/ AWH

COMMON /ZV/ ZI , ZS , ZD

COMMON /CORE/ RC

EXTERNAL HWIN , BIN

CALL BIN(B1,B2)

W1=4.D0*PI*XI*AWH**3

WP1= B1*HWIN(QK,1)/(1.D0 + (AWH*QK)**2)**2

WP2= 8.D0*B2*HWIN(QK,2)/(1.D0 + (2.D0*AWH*QK)**2)**2

WP3= (4.D0*PI*ZS/QK**2)*DCOS(QK*RC)

WHS= W1*(WP1 + WP2) - WP3

RETURN

END

DOUBLE PRECISION FUNCTION HWIN(QK , IN)

IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A - H,O - Z)

COMMON /ZV/ ZI , ZS , ZD

COMMON /CORE/ RC

COMMON /WHCOEF/ AWH

A1= DEXP(- RC/(IN*AWH))

A2=RC/(IN*AWH)

A3=1.D0+(IN*AWH*QK)**2

A4=1.D0-(IN*AWH*QK)**2

AP1=(A2*A3 + A4)*DSIN(QK*RC)/(IN*AWH*QK)

AP2=(2.D0 + A2*A4)*DCOS(QK*RC)

HWIN= 2.D0 - A1*(AP1 + AP2)

RETURN

END

SUBROUTINE BIN(B1,B2)

IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A - H,O - Z)

COMMON /ZV/ ZI , ZS , ZD

COMMON /CORE/ RC

COMMON /WHCOEF/ AWH

B1=(ZS/RC)*(1.D0 - 2.D0*AWH/RC)*DEXP(RC/AWH)

B2=(2.D0*ZS/RC)*(AWH/RC - 1.D0)*DEXP(RC/(2.D0*AWH))

RETURN

END

DOUBLE PRECISION FUNCTION VDD(QK)

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

EXTERNAL VBB , VRR

VDD= VBB(QK) + VRR(QK)

RETURN

END

DOUBLE PRECISION FUNCTION VBB(QK)

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

COMMON /SGRAD/ SG , ETA

COMMON/LPI/ PI

CALL VCOEF(C1 , C2)

XX= QK*SG

CALL CISIB(XX,CI,SI)

A= - (2.D0*PI*C1/3.D0/XX/SG**2)

B1= (2.D0 - XX*XX)*DSIN(XX)

B2= XX*DCOS(XX)

B3= XX*XX*XX*CI

B= B1 + B2 + B3

VBB= A*B

RETURN

END

DOUBLE PRECISION FUNCTION VRR(QK)

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

COMMON /SGRAD/ SG , ETA

COMMON/LPI/ PI

CALL VCOEF(C1 , C2)

XX= QK*SG

CALL CISIB(XX,CI,SI)

A= PI*C2/(180.D0*XX*SG**5)

B1= (120.D0 - 6.D0*XX*XX + XX**4)*DSIN(XX)

B2= XX*(24.D0 - 2.D0*XX*XX + XX**4)*DCOS(XX)

B3= XX**6*SI

B= B1 + B2 + B3

VRR= A*B

RETURN

END

SUBROUTINE VCOEF(C1 , C2)

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

COMMON /CRDD/ RD , CN

COMMON /ZV/ ZI , ZS , ZD

COMMON /CORE/ RC

COMMON/LPI/ PI

A1= 28.06D0*DSQRT(12.D0)/PI

A2= ZD*(1.D0 - ZD/10.D0)*RD**3/DSQRT(CN)

C1= A1*A2

B= 225.D0/PI/PI

C2= ZD*RD**6*B

RETURN

END

C * P. B. THAKOR, P. N. GAJJAR & A. R. JANI
 C * "DIFFERENT REFERENCE SYSTEMS IN THE STUDY OF STRUCTURAL
 C * PROPERTIES OF SOME SIMPLE LIQUID METALS"
 C * FIZIKA A (ZAGREB) , 15 , 165 (2006)

C * PART A : PERCUS YEVIK HARD SPHERE MODEL (PYHS)
 C * N. W. ASHCROFT AND J. LEKNER
 C * "STRUCTURE AND RESISTIVITY OF LIQUID METALS"
 C * PHYSICAL REVIEW, 140 , A935 (1965)

DOUBLE PRECISION FUNCTION SPYHS(QK,TT)
 IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A - H , O - Z)
 CALL SIGMA(TT,SG,ETA)
 YY=QK*SG
 A= 24.D0*ETA/((1.D0 - ETA)**4*YY**6)
 AA1= (1.D0 + 2.D0*ETA)**2*YY**3*(DSIN(YY) - YY*DCOS(YY))
 B= 6.D0*ETA*(1.D0 + 0.5D0*ETA)**2*YY*YY
 B1= 2.D0*YY*DSIN(YY) - (YY*YY - 2.D0)*DCOS(YY) - 2.D0
 BB1= - B*B1
 C= 0.5D0*ETA*(1.D0 + 2.D0*ETA)**2
 C1= (4.D0*YY**3 - 24.D0*YY)*DSIN(YY) -
 + (YY**4 - 12.D0*YY*YY + 24.D0)*DCOS(YY) + 24.D0
 CC1=C*CC1
 DD= 1.D0 + A*(AA1 + BB1 + CC1)
 SPYHS= 1.d0/DD
 RETURN
 END

C *****

C * Local Pseudopotential By J. K. Baria Et All.References:
 C * 1- P. B. Thakor , P. N. Gajjar & A. R. Jani
 C * "Structural Study Of Some D- Shell Metals"

- C * Indian Journal Of Pure & Applied Physics , 45 , 509 (2007)
 C * 2- J. K. Baria & A. R. Jani
 C "New Criteria For The Selection Of Exchange And Correlation Function"
 C * Digest J. Of Nanomaterials And Biostructures , 5, 23 (2010)
 C * 3- J. K. Baria, P.,N. Gajjar & A. R. Jani
 C * "Equation Of State,Binding Energies,Bulk Modulus And Grüneisen
 C Constants of 3d, 4d And 5d Transition Metals" Fızıka B, 12 , 23 (2003)

DOUBLE PRECISION FUNCTION WTGJ (QK)

IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A - H,O - Z)

COMMON /DNSTR/ XE,XI,RS,QF

COMMON /LPI/ PI

COMMON /RADIUS/ RI , RA

COMMON /ZV/ ZI , ZS , ZV

X= QK*RA

Y= QK*RI

W1= 2.D0*(1.D0 + 2.D0*X*X)*DSIN(X)-X*(1.D0 + 3.D0*X*X)*DCOS(X)

W2= 2.D0*(1.D0 + X*X)*(Y*DCOS(Y) - DSIN(Y))

W31= (- 2.D0*X*X*X + X*X*Y + X**4*Y)*DCOS(Y)

W32= (- X*X + X**4 + X**3*Y + X*Y)*DSIN(Y)

W3= DEXP((X/Y) -1.D0)*(W31 - W32)

W= (W1 + W2 - W3)/(X*QK*QK*(1.D0 + X*X)**2)

WCOEF= - 4.D0*PI*ZS * XI

WTGJ= WCOEF*W

RETURN

END

C *****

C * CALCULATION OF THE FORM FACTOR

C * FOR THE THAKOR GAJJAR JANI PSEUDOPOTENTIAL

C *****

DOUBLE PRECISION FUNCTION WFNTG (QK)

IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A - H,O - Z)

COMMON /DNSTR/ XE,XI,RS,QF

```

COMMON /LPI/ PI
COMMON /ZV/  ZI , ZS , ZD
COMMON /CORE/ RC
EXTERNAL EPHM , GOBUI , WTGJ
WFNTG=(QK*QK/(4.D0*PI*XI*ZS))**2*(DABS(WTGJ(QK)))**2*
+ (1.D0 - 1.D0/EPHM(QK))/(1.D0 - GOBUI(QK,RS))
RETURN
END

```

Ek 2. Yumuşatma Parametresinin Hesabı için fortran kodu

```

SUBROUTINE AAFCN(AWH)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
COMMON /CORE/ RC
COMMON/LPI/ PI
COMMON /EDER/ ED
COMMON /ZV/  ZI , ZS , ZD
DATA X1,X2/0.10D0,0.5D0/
CALL XYFCN(X1 , X2 , XR)
AWH= RC*XR
      WRITE(*,75) RC, AWH
75  FORMAT(2(E12.6,2X))
RETURN
END

DOUBLE PRECISION FUNCTION FCDD(Y)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
COMMON /CORE/ RC
COMMON /ZV/  ZI , ZS , ZD
COMMON/LPI/ PI
CALL CISIB(2.D0*Y,CI,SI1)
FCDD=- (ZS*RC/(2.D0*Y))*((3.D0/Y**2)*DSIN(2.D0*Y)*
+ (1.D0-(3.D0/(8.D0*Y**2)))+(9.D0/(2.D0*Y**3))*
+ DCOS(2.D0*Y)+SI1-0.5D0*PI)-1.D0

```

```

RETURN
END

```

```

DOUBLE PRECISION FUNCTION FCD1(X)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
COMMON /CORE/ RC
COMMON /ZV/ ZI , ZS , ZD
FCD1=(ZS*X**2*RC/5.D0)*((1.D0-(2.D0*X))*EXP(1.D0/X)+
      + 8.D0*(X-1.D0)*EXP(0.5D0/X)-(6.D0*X-5.D0)+(3.D0/X))

```

```

RETURN
END

```

```

SUBROUTINE XYFCN(X1 , X2 , XR)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DATA XTOL,FTOL,NLIM/ 1.D-2,1.D-4,1000/
EXTERNAL FCN, MDLNIN
CALL MDLNIN (FCN , X1 , X2 , XR , XTOL , FTOL , NLIM ,I)
RETURN

```

```

END
DOUBLE PRECISION FUNCTION FCN(X)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
COMMON /CORE/ RC
COMMON /EDER/ ED
Y=RC*DSQRT(ED)
FCN=FCD1(X)+FCDD(Y)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE MDLNIN (FCN , X1 , X2 , XR , XTOL , FTOL ,NLIM ,I)
IMPLICIT REAL*8 (A-H , O-Z)
REAL XERR , FSAVE , F1 , F2 , FR
INTEGER J
LOGICAL OUTPUT
INTRINSIC ABS

```

```
EXTERNAL FCN
OUTPUT= .TRUE.
IF ( I.NE. 0 ) OUTPUT= .FALSE.
F1= FCN(X1)
F2= FCN(X2)
IF ( F1*F2 .GT. 0.D0 ) THEN
    I= -2
RETURN
END IF
FSAVE= F1
DO J=1,NLIM
XR= X2 - F2*(X2 - X1)/(F2 - F1)
FR= FCN(XR)
XERR = ABS(X1 - X2) / 2.D0
IF (OUTPUT) THEN
END IF
IF ( XERR .LE. XTOL) THEN
    I = 1
    RETURN
END IF
IF ( ABS(FR) .LE. FTOL ) THEN
    I = 2
    RETURN
END IF
IF ( FR*F1 .GE. 0.D0 ) THEN
    X1 = XR
    F1 = FR
    IF ( FR*FSAVE .GT. 0.D0 ) F2 = F2 / 2.D0
    FSAVE = FR
ELSE
    X2 = XR
    F2 = FR
    IF ( FR*FSAVE .GT. 0.D0 ) F1 = F1 / 2.D0
```



```

COMMON /DNN/ AMASS
DATA AVO/0.602214199D0/ ! AVOGADRO CONSTANT [1/MOL]
DATA BR /0.529177D0/
CALL XXD(TX,NRO,XD)
XI = AVO*XD/AMASS
XE = XI*ZI
RS=(3.D0/(4.D0*PI*XE))**(1.D0/3.D0)/BR
ALF=(4.D0/(9.D0*PI))**(1.D0/3.D0)
QF=1.D0/(ALF*RS)
EFERMI =0.5D0*QF**2
Q0=(18.D0*PI**2*XI)**(1.D0/3.D0)*BR
RETURN
END

```

Ek 4. Yüzey Gerilimi Hesabı İçin Fortran Kodu

```

C <===== >
C < THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM MEASURED >
C < USING ELECTROSTATIC LEVITATION >
C < P.-F. PARADIS AND W.-K. RHIM >
C < PUBLISHED IN SPIE PROCEEDINGS VOL. 3792: MATERIAL RESEARCH >
C < IN LOW >
C < GRAVITY II , DENVER, USA. JULY 19 (1999) >
C <===== >
DOUBLE PRECISION FUNCTION PWR(TTT)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A - H , O - Z)
COMMON/TEMP/ TM ! UNITS N/M
DATA SCC , TCC /1.459D0 , 0.244D-3/ ! TEMPERATURE RANGE 1400 - 2100 K
PWR= SCC - TCC*(TTT - TM)
RETURN
END
C <===== >
C < NON-CONTACT MEASUREMENTS OF SURFACE TENSION AND >
C < VISCOSITY >
C < OF NIOBIUM , ZIRCONIUM AND TITANIUM >
C < USING AN ELECTRICAL LEVITATION FURNACE >

```

C < P.-F. PARADIS, T. ISHIKAWA AND S. YODA

C < INTERNATIONAL JOURNAL OF THERMOPHYSICS, 23 , 825 (2002)

C <=====>

DOUBLE PRECISION FUNCTION PIY(TTT)

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A - H , O - Z)

COMMON/TEMP/ TM

DATA SCC,TCC /1.500D0, 0.111D-3/ ! Temperature Range 1800 - 2400 K

PIY= SCC - TCC*(TTT - TM)

RETURN

END

C <=====>

C <SURFACE TENSION OF LIQUID TRANSITION AND NOBLE METALS >

C < M. R. AMIN , R. C. GOSH , G. M. BHUIAN >

C < JOURNAL OF NON - CRYSTALLINE SOLIDS , 380 , 42 (2013) >

C < RELATIONSHIPS BETWEEN SURFACE TENSION , COMPRESSIBILITY >

C < AND MOLECULAR PARAMETER >

C < R. TAHERY AND H. MODARRESS >

C < 9-TH IRANIAN CHEMICAL ENGINEERING CONGRESS >

C < IRAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY >

C < 23 - 25 NOVEMBER 2004 >

C <=====>

DOUBLE PRECISION FUNCTION RMA(TTT)

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A - H , O - Z)

COMMON /SGRAD/ SG , ETA

COMMON /AAA/ ACOF

DATA BC/1.380648813D0/

COMMON /DNSTR/ XE,XI,RS,QF

ACOF=1.D-3* BC*SG*XI*TTT

RMA=(CARN(TTT)/RIC(TTT))*acof

RETURN

END

```

DOUBLE PRECISION FUNCTION RIC(TTT)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A - H , O - Z)
COMMON /DNSTR/ XE,XI,RS,QF
DATA A , B /0.817D0 , 2.88 D-4/
EW= A* DEXP(-B*TTT)
XX=EW
      PRIC= (1.D0 - XX)**4/((1.D0 - XX)**4 + 2.D0*XX*(4.D0 - XX))
RIC= PRIC
      RETURN
      END

```

Ek 5. Viskozite İçin Fortran Kodu

```

C <===== >
C <          THIELE LEBOWITZ MODEL          >
C <    " SPHERES"                          >
C <          J L LEBOWITZ, H L FRISCH AND E HELFORD          >
C <          J. CHEM. PHYS. 34, 1037 (1961)          >
C <===== >
DOUBLE PRECISION FUNCTION THL(X)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A - H , O - Z)
COMMON /DNSTR/ XE,XI,RS,QF
COMMON /SGRAD/ SG , ETA
COMMON/LPI/ PI
DATA A , B /0.817D0 , 2.88 D-4/
EW= A* DEXP(-B*TTT)
ETAP=PI*XI*SG**3 /6.D0
XX=EW
      PRIC= (1.D0 - XX)**4/(1.D0 + 2.D0*XX)**2
THL= PRIC
      RETURN
      END
C <===== >

```



```

C           THIELE MODEL
C "EQUATIONS OF STATE FOR NON-ATTRACTING RIGID SPHERES"
C           E J THIELE, J. CHEM. PHYS. 39, 474 (1963)
C =====>
C           DOUBLE PRECISION FUNCTION THL1(TTT)
C           IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A - H , O - Z)
C           COMMON /DNSTR/ XE,XI,RS,QF
C           DATA A , B /0.817D0 , 2.88 D-4/
C           EW= A* DEXP(-B*TTT)
C           XX=EW
C           PRIC= (1.D0 - XX)**3/(1.D0 + 5.D0*XX + 9.D0*XX*XX - 3.D0*XX**3)
C           THL1= PRIC
C           RETURN
C           END
C <=====
C <           CARNAHAN STARLING MODEL
C < "EQUATIONS OF STATE FOR NON-ATTRACTING RIGID SPHERES" >
C < N F CARNAHAN AND K E STARLING, J. CHEM. PHYS. 51, 635 (1969) >
C <=====
C           DOUBLE PRECISION FUNCTION CST(TTT)
C           IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A - H , O - Z)
C           COMMON /DNSTR/ XE,XI,RS,QF
C           DATA A , B /0.817D0 , 2.88 D-4/
C           EW= A* DEXP(-B*TTT)
C           XX=EW
C           PRIC1= (1.D0 - XX)**4/((1.D0 - XX)**4 + 2.D0*XX*(4.D0 - XX))
C           CST= PRIC1
C           RETURN
C           END
C <=====
C           GUGGENHEIM MODEL " SPHERES"
C           E A GUGGENHEIM, MOL. PHYS. 9, 43 (1965)
C <=====

```

```

DOUBLE PRECISION FUNCTION GUG(TTT)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A - H , O - Z)
COMMON /DNSTR/ XE,XI,RS,QF
DATA A , B /0.817D0 , 2.88 D-4/
EW= A* DEXP(-B*TTT)
XX=EW
      PRIC2= (1.D0 - XX)**5/(1.D0 + 3.D0*XX)
GUG= PRIC2
      RETURN
      END

```

```

C <=====>
C <          HOOVER - REE MODEL          >
C <          " SPHERES"                  >
C < W G Hoover and F H Ree, J. Chem. Phys. 46, 4181 (1966) >
C <=====>

```

```

DOUBLE PRECISION FUNCTION HOR(TTT)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A - H , O - Z)
COMMON /DNSTR/ XE,XI,RS,QF
DATA A , B /0.817D0 , 2.88 D-4/
EW= A* DEXP(-B*TTT)
Y=EW
P= 1.D0 /
+ (1.D0+8.D0*Y+30.D0*Y*Y+73.44D0*Y**3+141.D0*Y**4+273.04D0*Y**5)
HOR= P
      RETURN
      END

```

```

C *****
C *          ISOTHERMAL COMPRESSIBILITY          *
C *****
DOUBLE PRECISION FUNCTION SCOMPOUR(TTT)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A - H , O - Z)
COMMON /DNSTR/ XE,XI,RS,QF

```

```

DATA A , B /0.817D0 , 2.88 D-4/
EW= A* DEXP(-B*TTT)
XX=EW
      SCOMPOUR= (1.D0 - XX)**4/(1.D0 + 2.D0*XX)**2
RETURN
END

```

```

C *****
C *          ISOTHERMAL PRESSURE 2
C *****

DOUBLE PRECISION FUNCTION SPRES(TTT)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A - H , O - Z)
COMMON /DNSTR/ XE,XI,RS,QF
DATA A , B /0.817D0 , 2.88 D-4/
EW= A* DEXP(-B*TTT)
XX=EW
      SPRES=1.D0 +XX +  XX**2-XX**3/(1.D0-XX)**3
RETURN
END

```

Ek 6. Yüzey Entropisi İçin Fortran Kodu

```

DOUBLE PRECISION FUNCTION SENTR(TTT)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A - H , O - Z)
COMMON /DNSTR/ XE,XI,RS,QF
COMMON /SGRAD/ SG , ETAA
COMMON/LPI/ PI
DATA BC/1.380648813D2/
DATA A , B /0.817D0 , 2.88 D-4/
EXTERNAL ESG , ESGD
EW= A* DEXP(-B*TTT)
X= EW
      COEFF=-3.D0*XI*X*BC/4.D0/SG**2
      ESS1=ESG(X) - B*TTT*(4.D0*ESG(X)/3.D0 + X*ESGD(X))

```

```

SENTR= COEFF*ESS1
RETURN
END

```

```

DOUBLE PRECISION FUNCTION ESG(X)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A - H , O - Z)
ESG= 0.5D0*(2.D0 - X)/(1.D0 - X)**3
RETURN
END

```

```

DOUBLE PRECISION FUNCTION ESGD(X)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A - H , O - Z)
ESGD= 3.D0*ESG(X)/(1.D0 - X) - 0.5D0/(1.D0 - X)**3
RETURN
END

```

```

DOUBLE PRECISION FUNCTION VIS(TTT)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A - H , O - Z)
COMMON /DNN/ AMASS
DATA BC/5.41432655D3/
COEF=(16.D0/15.D0)*DSQRT(AMASS/(BC*TTT))
VIS=COEF* RMA(TTT)
RETURN
END

```

```

DOUBLE PRECISION FUNCTION VISCO(TTT) ! AIST VERİSİ
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A - H , O - Z)
COMMON /DNN/ AMASS
VISCO=0.76E-3*EXP(3.18E4/8.31/TTT)
RETURN
END

```



```

C *****
  FUNCTION DKS(TTT)
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A - H , O - Z)
  DATA B1,B2,B3,B4,B5 /6.84451D3,- 0.609898D0,2.05008D-4,
+      - 4.47829D-8 , 3.26469D-12 /
  DKS= B1 + B2*TTT + B3*TTT**2 + B4*TTT**3 + B5*TTT**4
  RETURN
  END

```

```

C *****
C *   THE PHYSICAL PROPERTIES OF LIQUID METALS
C *   T. IIDA AND R.I.L GUTRIE
C *   CLARENDON PRESS , OXFORD (1988)
C *****
  FUNCTION DNIIDA (TX)
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A -H , O-Z)
  COMMON /DNIIDA1/ ALF , XQM
  COMMON/TEMP/ TM
  DNIIDA = XQM + ALF*(TX - TM)
  RETURN
  END

```

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Sevilay UÇAR
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	1981, İSTANBUL
E-mail	seviucar@istanbul.edu.tr

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Doktora	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Fizik Anabilim Dalı/Genel Fizik Programı	2015
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/Fizik Anabilim Dalı/Genel Fizik Programı	2007
Lisans	İ.Ü. Fizik Bölümü	2004
Lise	Rıfat Canayakın Süper Lisesi	1999

Makaleler / Bildiriler

<p>1- S. UCAR, T. ARMAĞAN, Determination of the core radius for the liquid metals, 2005 Dünya Fizik Yılı- Türk Fizik Derneği 23. Uluslararası Fizik Kongresi, poster sunumu,13-16 Eylül 2005.</p>
<p>2- S. UCAR, T. ARMAĞAN, Application of liquid metal compressibility theory to the liquid rare earth metals, <i>Journal of Optoelectronics and Advanced Materials</i>, Vol. 9, No. 1, January 2007, p. 148 – 151.</p>
<p>3- S. UCAR, A Theoretical Raman Spectra of Cryolite, 12. Ulusal Sıvıhal Fiziği Sempozyumu, Bildiri, 31 Ekim-2 Kasım 2008, İstanbul Üniversitesi , Balta</p>

Limanı Tesisleri, İstanbul – Türkiye

- 4- S. UCAR, S. CIKIT and Z. AKDENİZ, **A simulation study and the theoretical Raman spectra of Cryolitic melts**, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 11, No. 10, October 2009, p. 1384 – 1387
- 5- B. Bulat, İ. Kaya and S. Ucar, **A Tsunami early warning system**, *Balkan Physics Letter*, 2010.
- 6- U. CANCI, A. ALTINDAL and S. UCAR, **Factorial experimental design for optical characteristics of chemical bath deposited doped zn at cds thin films**, *Balkan Physics Letters*, BPL, 21, 211031, pp. 279 – 289, 2013.
- 7- S. UCAR, T. ARMAĞAN, **Investigation of the Structural Properties and Electron-Ion Correlations in Liquid Germanium**, 23rd International Workshop on Heterostructure Technology – HETECH-2014, Poster Sunumu.
- 8-S. UCAR, T. ARMAĞAN, **Investigation of the Structural and Thermodynamic Properties of Liquid Rare-Earth Metals**, *Balkan Physics Letters*, 15 January 2015 BPL, 23, 231007, pp. 55 – 69, 2015.
- 9- S. UCAR, T. ARMAĞAN, and S. KARTAL, **Calculation of Surface Tension and Viscosity of Liquid Transition Metals**, *International Journal of Basic Sciences and Applied Computing*, 7, 1, 1-4, 2015.