

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Sıtkı EKER

DİELEKTRİK DURULMA MEKANİZMASININ ZAMANA BAĞLI ISING
MODELİ KULLANILARAK MONTE CARLO SİMÜLASYONU

FİZİK ANABİLİM DALI


ADANA, 2004

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİELEKTRİK DURULMA MEKANİZMASININ ZAMANA BAĞLI İSİNG
MODELİ KULLANILARAK MONTE CARLO SİMÜLASYONU


SITKI EKER
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 16/08/2004 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Çaycokluğu İle Kabul Edilmiştir.

İmza: 
Prof. Dr. Süleyman BOZDEMİR
DANIŞMAN

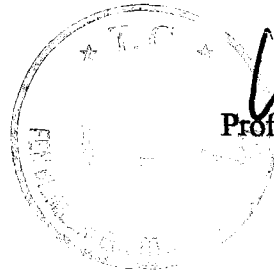
İmza: 
Prof. Dr. Yüksel UFUKTEPE
ÜYE


İmza: 
Doç. Dr. Metin ÖZDEMİR
ÜYE

İmza: 
Doç. Dr. Hamza EROL
ÜYE

İmza: 
Yrd. Doç. Dr. Naci SÜNEL
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No: 847




Prof. Dr. Fikri AKDENİZ
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

Bu Çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FBE.2002.D39

* Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 Sayılı Fikir ve sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

DİELEKTRİK DURULMA MEKANİZMASININ ZAMANA BAĞLI ISING
MODELİ KULLANILARAK MONTE CARLO SİMÜLASYONU

Sıtkı EKER

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Süleyman BOZDEMİR

Yıl: 2004, Sayfa:

Jüri: Prof. Dr. Süleyman BOZDEMİR
Prof. Dr. Yüksel UFUKTEPE
Doç. Dr. Metin ÖZDEMİR
Doç. Dr. Hamza EROL
Yrd. Doç. Dr. Naci SÜNEL

Lineer zincir moleküllerin dielektrik durulma özellikleri zamana bağlı Ising modeli kullanılarak çalışıldı. Sonsuz ve sonlu elemanlı moleküler zincir için periyodik ve açık uçlu sınır koşulları kullanılarak, zaman-gecikmeli dipol korelasyon fonksiyonlarının Fourier dönüşümünden normalize kompleks dielektrik fonksiyonları bulundu.

Bir boyutlu Glauber-kinetik Ising modeli zincir üzerindeki tüm elemanların birlikte aynı anda yönelmelerini içine alan hareketlerine genişletildi. Tek bir dipolün durulma fonksiyonu ve tüm dipol zincirinin durulma fonksiyonu Monte Carlo simülasyonu kullanılarak elde edildi. Elde edilen sonuçlar böyle bir sistemin dielektrik durulma davranışının KWW durulma fonksiyonu ile tam uyumlu olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Dielektrik durulma, Kinetik Ising modeli, Monte Carlo simülasyonu.

ABSTRACT

PhD THESIS

MONTE CARLO SIMULATION OF THE DIELECTRIC RELAXATION
MECHANISM BY USING THE TIME DEPENDENT ISING MODEL

Sıtkı EKER

DEPARTMENT OF PHYSICS
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF ÇUKUROVA

Supervisor: Prof. Dr. Süleyman BOZDEMİR

Year: 2004, Pages:

Jury: Prof. Dr. Süleyman BOZDEMİR
Prof. Dr. Yüksel UFUKTEPE
Assoc. Prof. Dr. Metin ÖZDEMİR
Assoc. Prof. Dr. Hamza EROL
Assist. Prof. Dr. Naci SÜNEL

The dielectric relaxation properties of the dipolar chain molecules are studied by using time dependent Ising model. Normalized complex permittivity as a function of frequency is derived from the Fourier transform of the time-delayed correlation functions for an infinite dipolar chain and a finite chain-ring using both periodic and open boundary conditions.

One dimensional Glauber-kinetic Ising model is extended to the case of concerted motions involving simultaneous reorientation of all elements along the chain. In addition, decay function of a single dipole and decay function of the whole dipolar chain are obtained using Monte Carlo simulations. The results of the analysis show that the relaxation behaviour of this system is in full agreement with KWW decay function.

Key Words: Dielectric relaxation, Kinetic Ising model, Monte Carlo simulation.

TEŞEKKÜR

Öncelikle, bu tezin yönetiminde ve oluşumunda aynı zamanda çalışmalarım sırasında karşılaştığım sorunların çözümünde her türlü desteğini esirgemeyen, çalışmalarım için bütün olanakları sağlayan Danışman Hocam Prof. Dr. Süleyman BOZDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarımnda tavsiyelerini, önerilerini ve yardımını eksik etmeyen Doc. Dr. Metin ÖZDEMİR'e, ve tüm Fizik Bölümü Hocalarıma teşekkür ederim. Tezimin düzeltilmesinde değerli katkılarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Naci SÜNEL'e teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. İletkenler ve Yalıtkanlar (Dielektrikler).....	1
1.2. Dipol.....	2
1.3. Vakum Ortamdaki ve Maddesel Ortamdaki Maxwell Denklemleri	3
1.4. Frekansa Bağlı Kompleks Dielektrik Fonksiyonu.....	6
1.5. Deneysel Sonuçların Yorumuna Dayanan Empirik Fonksiyonları.....	9
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	12
2.1. Hiyerarşik Kısıtlanmış Dinamik Durulma Modeli.....	14
2.2. Förster Direkt-Transfer Modeli.....	15
2.3. Kusur Difüzyon Modeli.....	16
2.4. Süzülme (Percolation) Modeli.....	20
2.5. Fraktal Durulma Prosesleri.....	25
2.6. Zamana Bağlı Ising Modeline Dayanan Çalışmalar.....	28
3. MATERYAL ve METOD.....	30
3.1. Giriş.....	30
3.2. Ising Modelinin Zamana Bağlı Analitik Çözümü.....	31
3.2.1. Glauber Çözümlerinin Dielektrik Durulmaya Uygulanması.....	33
3.2.2. Tepki Fonksiyonu ve Makroskopik Korelasyon Fonksiyonu.....	34
3.2.3. Uçları Açık ve Uçları Kapalı Sonlu Moleküler Zincir için Korelasyon Fonksiyonu.....	35
3.3. Kompleks Dielektrik Fonksiyonunun Deterministik Yöntemle Hesaplanması.....	36
3.4. Lineer Zincir Moleküller için Dielektrik Durulma Mekanizmasının MC Simülasyonu.....	38

3.4.1 Algoritma A: Zincir Üzerindeki Tek Bir Dipolin Durulma Fonksiyonu.....	40
3.4.2 Algoritma B: Makroskobik Durulma Fonksiyonu.....	41
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	44
4.1 Analitik Yöntemlerle İlgili Bulgular.....	44
4.1.1 Sonsuz Elemanlı Moleküler Zincir için Normalize Kompleks Dielektrik Fonksiyonunun Reel ve Sanal Bileşenlerinin Hesaplanması.....	44
4.1.2 Makroskobik Dielektrik Fonksiyonunun Reel ve Sanal Bileşenlerinin Hesaplanması.....	50
4.1.3 Uçları Açık ve Kapalı Sonlu Moleküler Zincir İçin Dielektrik Fonksiyonunun Reel ve Sanal Bileşenlerinin Hesaplanması.....	53
4.2 Deterministik Yöntemle İlgili Bulgular.....	60
4.3 Stokastik Yöntemle İlgili Bulgular	
4.3.1 Zincir Üzerindeki Tek Bir Dipolin Durulma Fonksiyonu.....	62
4.3.2 Makroskobik Durulma Fonksiyonu.....	66
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	69
KAYNAKLAR.....	72
ÖZGEÇMİŞ.....	75
EKLER.....	76
Ek 1 Zamana Bağlı Ising Modelinin Glauber Çözümü.....	76
Ek 2 Zaman-Gecikmeli Dipol Korelasyon Fonksiyonu.....	79
Ek 3 Korelasyon Fonksiyonları.....	81
Ek 4 Tepki Fonksiyonundan Bulunan Normalize Kompleks Dielektrik Fonksiyonları.....	87
Ek 5. Sonlu Moleküler Zincir İçin Korelasyon Fonk.....	90

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Kare örgüde periyodik hücreler için süzülme modeline $p < p_c$ ve $p \geq p_c$ olduğu durumlarda meydana gelen kümelere birer örnek..	21
Şekil 2.2	Fraktal yapının kar tanesi örneği için ilk üç adım.....	26
Şekil 2.3	“Sierpinski gasket” olarak isimlendirilen fraktal yapı.....	27
Şekil 2.4	Fraktal zaman proseslerine örnek olarak gösterilen fraktal yapı.....	27
Şekil 3.1	KWW fonksiyonunun logaritmik ölçekte $\beta = 0.3, 0.5, 0.7$ ve 1.0 değerleri için zamana göre grafiği.....	36
Şekil 4.1a	Sonsuz bir moleküler zincir için (3.8) eşitliğinden elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonun sanal bileşeninin frekansa göre değişimi.....	45
Şekil 4.1b	Sonsuz bir moleküler zincir için (3.11) eşitliğinden elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonun sanal bileşeninin frekansa göre değişimi.....	46
Şekil 4.2	Sonsuz bir moleküler zincir için (3.8) eşitliğinden elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonun Cole-Cole eğrisi ($J/k_B T = 0.1$).....	46
Şekil 4.3	Sonsuz bir moleküler zincir için (3.8) eşitliğinden elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonun Cole-Cole eğrisi ($J/k_B T = 2$).....	47
Şekil 4.4	Sonsuz bir moleküler zincir için (3.9) eşitliğinden elde edilen tek bir dipolün kompleks dielektrik fonksiyonun sanal bileşeninin frekansa göre değişimi.....	49
Şekil 4.5	Sonsuz bir moleküler zincir için (3.9) eşitliğinden elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonun Debye tipindeki Cole-Cole eğrisi ($J/k_B T = 0.1$)..	49
Şekil 4.6	Sonsuz bir moleküler zincir için (3.9) eşitliğinden elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonun Cole-Cole eğrisi ($J/k_B T = 2$).....	50
Şekil 4.7a	Sonsuz bir moleküler zincir için (3.10) eşitliğinden elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonun sanal bileşeninin frekansa göre değişimi.....	51
Şekil 4.7b	Sonsuz bir moleküler zincir için (3.12) eşitliğinden elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonun sanal bileşeninin frekansa göre değişimi.....	52
Şekil 4.8	Sonsuz bir moleküler zincir için (3.12) eşitliğinden elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonun Debye tipindeki Cole-Cole eğrisi ($J/k_B T = 1.5$)..	52

Şekil 4.9	$J/k_B T = 1.5$, $p = 0.001$ ve $N = 4, 8$ ve 16 için olan kayıp eğrileri.....	53
Şekil 4.10	$J/k_B T = 1.5$, $N = 4$ ve 32 için olan kayıp eğrileri.....	54
Şekil 4.11	$J/k_B T = 1.5$, $N = 8$ ve 128 için olan kayıp eğrileri.....	55
Şekil 4.12	$J/k_B T = 0.173$; $N=4, 8, 16, 32$ için Debye tipindeki kayıp eğrileri.....	55
Şekil 4.13	$J/k_B T = 0.5$, $N=4$ ve $p=0.001; 0.01; 0.1; 1.0; 100$ için kayıp eğrileri.....	56
Şekil 4.14	$p=0.1$; $N=16$ ve $J/k_B T = 1.5; 0.5; 0.1$ değerleri için kayıp eğrileri.....	57
Şekil 4.15	$p=1$; $N=32$ ve $J/k_B T = 0.5; 1.5; 1.7$ değerleri için kayıp eğrileri.....	57
Şekil 4.16	Sonlu bir dipol zincir halkası için $J/k_B T = 1.5$ ve $N = 4, 8, 16, 32$ ve 100 için eşitlik (3.14)'den elde edilen kayıp eğrileri.....	58
Şekil 4.17	Sonlu bir dipol zincir halkasında $J/k_B T = 1.0$ ve $N = 4, 8, 16, 32$ için eşitlik (3.14)'den elde edilen kayıp eğrileri.....	59
Şekil 4.18	Sonlu bir dipol zincir halkası için $J/k_B T = 0.1$ ve $N = 4, 8, 16, 32$ alınarak eşitlik (3.14)'den elde edilen Debye tipindeki kayıp eğrisi.....	59
Şekil 4.19	Fourier dönüşümü yapılan KWW fonksiyonun frekans bölgesindeki $\beta = 0.3, 0.5, 0.7$ ve 1.0 değerleri için kayıp eğrileri.....	60
Şekil 4.20	KWW fonksiyonun $\beta = 0.64$ için Fourier dönüşümünden elde edilen frekans bölgesindeki reel ve kompleks bileşenleri.....	61
Şekil 4.21	KWW fonksiyonun $\beta = 0.64$ için Fourier dönüşümünden elde edilen frekans bölgesindeki reel ve kompleks bileşenlerinin log-log eğrileri....	61
Şekil 4.22	KWW fonksiyonun $\beta = 0.64$ için Fourier dönüşümünden elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonun, kompleks bileşeninin reel bileşene göre grafiği.....	62
Şekil 4.23	MC simülasyonundan elde edilen korelasyon fonksiyonunun zamana göre değişimi.....	63
Şekil 4.24	MC simülasyondan elde edilen verilerin, $\ln[-\ln \phi(t)]$ 'nin $\ln t$ 'ye karşı grafiği.....	63
Şekil 4.25	$J/k_B T = 1.0$ için MC simülasyonundan elde edilen verilerin, $\ln[-\ln \phi(t)]$ 'nin $\ln t$ 'ye karşı grafiği.....	64

Şekil 4.26 $J/k_B T = 1.7$ için MC simülasyonundan elde edilen verilerin, $\ln[-\ln \phi(t)]$ 'nin $\ln t$ 'ye karşı grafiği.....	65
Şekil 4.27 $J/k_B T = 2.0$ için MC simülasyonundan elde edilen verilerin $\ln t$ 'ye karşı $\ln[-\ln \phi(t)]$ 'nin grafiği.....	66
Şekil 4.28 $J/k_B T = 1.0$ için MC simülasyonundan elde edilen verilerin, $\ln t$ 'ye karşı $\ln[-\ln \phi(t)]$ 'nin grafiği.....	67
Şekil 4.29 $J/k_B T = 0.5$ için MC simülasyonundan elde edilen verilerin $\ln t$ 'ye karşı $\ln[-\ln \phi(t)]$ 'nin grafiği.....	68



1. GİRİŞ

1.1. Yalıtkanlar ve Dielektrikler

Elektriksel yalıtkanlığın kullanımı elektriksel olayların bilimi ve teknolojisi kadar yaşlıdır. Dielektrik özelliklerin sistematik olarak incelenmesi ise 1870'lerden sonra başlar. Elektriksel yalıtkanlıkla ilgili teorik ve deneysel birikimler çok geniştir ve bu konudaki çalışmalar iki sınıfta toplanmıştır; yalıtkanlar ve dielektrikler. Bu sınıflandırmada yalıtkanlar, istenmeyen elektrik akımını önlemede kullanılır. Prensipte olarak yalıtkanların mümkün olan en düşük elektriksel iletkenliğe ve yüksek elektrik alan içinde meydana gelen bozulmaya karşı en büyük dirence sahip olması istenir. Diğer faktörler ise uzun ömür, düşük maliyet, kimyasal tesirsizlik ve yüksek sıcaklığa dayanıklılık gibi şeyler eklenebilir. Yani yalıtkanlık ile ilgili çalışmalarda ona neden olan detaylı fiziksel mekanizmalarla pek ilgilenilmez.

Dielektrik ile ilgili çalışmalar ise yalıtkanları da içine alacak şekilde daha genel ve temeldir. Dielektrik olaylar dielektrik kutuplanmanın mikroskopik mekanizmasını ele alarak özellikle zamanla değişen elektrik alan altındaki geçici davranışı inceler. Bu olaya dielektrik durulma denir. Tanım olarak dielektrik maddelerin üzerine aniden durgun bir elektrik alanı uygulanması halinde madde içinde meydana gelen değişikliklerin oluş sürecine veya bu etkinin aniden kalkması ile maddenin ilk durumuna gelmesi olayına durulma adı verilir.

Yalıtkanların neden kendine has özelliklerle metallere ve yarı-iletkenlerden farklı davrandığı sorusuna ancak bant teorisi ile cevap verebiliriz. Katıların bant teorisine göre bu farklılık yalıtkanların, yarı-iletkenlerin ve metallere valans bantları ile iletkenlik bantlarının birbirine göre olan uzaklıklarından ve bunların arasında bulunan fermi seviyesinin konumundan kaynaklanmaktadır.

İletkenlerde serbestçe dolaşabilen sınırsız sayıda, elektrik akımını meydana getirebilecek yük taşıyıcıları bulunur. Bu yükler, ki bunlar çoğunlukla elektronlardır, iletken içinde elektrik alan etkisiyle her yöne gitmede serbesttirler ve bir iletken içinde durgun elektrik alan sıfırdır. Buna karşılık dielektrik maddelerin içinde tüm yükler belirli atom veya moleküllere bağlıdır ve bir elektrik akımını meydana getirecek serbest elektronları yoktur. Dielektrikler, elektriği iletmediği için bir

kondansatörün levhaları arasına yalıtıcı malzeme olarak yerleştirilebilir. Daha da önemlisi kondansatörün levhaları arasındaki bölgeyi dolduran bu dielektrik malzeme kondansatörün kapasitesini artırır. Bu özellik dielektrik maddeyi oluşturan atom ve moleküllerin negatif yük merkezinin, pozitif yük merkezinden birbirine göre ayrılması ile meydana gelen kutuplanmadan kaynaklanmaktadır. Her hangi bir maddenin dielektrik özelliği kutuplanma veya kutuplanırlık ile alakalı olan dielektrik sabiti ile karakterize edilir. Dielektrik özellik sadece yalıtkanlarla sınırlı bir olay değildir. Elektrik veya elektromanyetik alanla etkileşimin meydana geldiği metal-olmayan tüm sistemleri içerir.

1.2. Dipol

Dielektrik içindeki atom veya molekülün pozitif yük merkezi ile negatif yük merkezinin birbirinden ayrılması bir dipolü oluşturur. Tanım olarak aralarında l uzaklığı olan eşit büyüklükteki fakat ters işaretli iki noktasal yükün oluşturduğu sisteme dipol denir. Bu noktasal yükler e ve $-e$ ise dipol moment;

$$p = el \quad (1.1)$$

şeklinde olur.

Dielektrik bir maddeyi elektrik alan içine koyduğumuz zaman kutuplanma temelde iki farklı şekilde meydana gelir. Bunlardan birincisi etki ile oluşturulan dipol momentlerin meydana getirdiği kutuplanmadır: Elektrik alan yok iken, dielektrik ortamı oluşturan atomların pozitif yük merkezi ile negatif yük merkezi çakışıktır ve bir dipol moment özelliği göstermezler. Elektrik alan içine konduğu zaman ise alanın uyguladığı kuvvet etkisi ile pozitif ve negatif yük merkezleri bir miktar birbirinden ayrılacak ve dipol momentleri oluşturacaklardır. Böylece dış alanla doğru orantılı olarak kutuplanma meydana gelecektir. İkinci kutuplanma şekli ise dielektrik ortamdaki kalıcı dipol momentlerin meydana getirdiği kutuplanmadır. Dielektrik ortamı oluşturan çoğu moleküller sahip oldukları yük konfigürasyonlarından dolayı etkin pozitif yük merkezi ile etkin negatif yük merkezi birbiriyle çakışık değildir ve

bir dış alan yokken bile dipol momente sahiptirler. Bundan dolayı bu tür maddelere polar maddeler denir. Polar dielektrikler bir elektrik alan içine konduğu zaman dielektrik içindeki rasgele yönelmiş dipol momentler yönelimlerini dış elektrik alanla aynı yönde yapmaya çalışırlar ve böylece ortaya net bir kutuplanma meydana gelir.

1.3. Vakum Ortamdaki ve Maddesel Ortamdaki Maxwell Denklemleri

Vakum ortamda bulunan ρ yük yoğunluğu ve \mathbf{J} akım yoğunluğu için Maxwell denklemleri: Yük korunumunu ifade eden süreklilik denklemi

$$\operatorname{div}\mathbf{J} + \frac{\partial\rho}{\partial t} = 0 \quad (1.2)$$

Farady-Maxwell denklemi

$$\operatorname{curl}\mathbf{E} = -\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.3)$$

$$\operatorname{div}\mathbf{B} = 0 \quad (1.4)$$

Ampere-Maxwell denklemi

$$\frac{1}{\mu_0} \operatorname{curl}\mathbf{B} = \varepsilon_0 \frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t} + \mathbf{J} \quad (1.5)$$

Gauss yasası

$$\operatorname{div}\mathbf{E} = \rho/\varepsilon_0 \quad (1.6)$$

Maxwell, \mathbf{E} ve \mathbf{B} alan vektörlerine ek olarak \mathbf{D} ve \mathbf{H} gibi ilaveten iki vektör daha tanımlamıştır. Bunu yapmasındaki asıl amaç maddesel ortamın elektromanyetik özelliklerini tanımlamayı kolaylaştırmak içindir. Buna göre vakum ortam için \mathbf{D} ile \mathbf{E} ve \mathbf{H} ile \mathbf{B} arasındaki bağıntılar;

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (1.7)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} \quad (1.8)$$

Bunlara göre Gauss yasası ve Ampere-Maxwell denklemi;

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \rho \text{ ve } \operatorname{curl} \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J} \quad (1.9)$$

şeklinde olur. Burada $\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$ ye yer-değiştirme akımı denir ve \mathbf{D} nin boyutu ‘birim yüzey başına düşen yük’ tür. Birimi ise MKS’de $\text{coulomb}/\text{m}^2$ dir. \mathbf{H} nin boyutu ‘birim uzunluk başına düşen akım’ ve birimi de A/m dir.

Vakum ortam için elektrik alandan dolayı meydana gelen enerji yoğunluğu:

$$u = \frac{1}{2} \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} \text{ veya } u = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2 \quad (1.10)$$

Buraya kadar olan tartışmanın büyük bir kısmı kaynakları, olması istendiği gibi tanımlanmış yük ve akımlardan oluşan vakum ortamlardaki alanlarla ilgiliydi. Maddesel ortamlar elektromanyetik kuvvetlerin etkin olduğu temel yüklü parçacıkların bir araya gelerek oluşturduğu ortamlardır. Yani ortamın kendisi zaten elektromanyetik kuvvetlerin etkisiyle yapılanmış ve oluşmuştur. Maddesel ortamlardaki bu temel parçacıkların çoğunluğu atom ve molekülleri oluşturmak üzere belli guruplar halinde bir araya gelmişlerdir. Diğerleri ise belli gruplara bağlı olmayıp maddesel ortam içinde, iletkenlerde olduğu gibi, serbestçe hareket edebilmektedir. Bu yüzden elektromanyetik kuvvetin etkisinde kalacak olan bu yükleri bağlı yükler ve serbest yükler şeklinde ayırmak çok doğru olacaktır. Buna göre (1.3-6) eşitlikleri ile verilen Maxwell denklemlerini maddesel ortamlara uyguladığımız zaman buradaki ρ ve \mathbf{J} maddesel ortamın kendisini oluşturan temel yüklü parçacıklarda dahil olmak üzere tüm yük ve akım yoğunluklarını içine alır. Bağlı yük ve akım yoğunluklarını ρ_b , \mathbf{J}_b ve serbest yük ve akım yoğunluklarını da ρ_f , \mathbf{J}_f ile gösterelim. Bunlara göre Maxwell denklemleri

$$\text{curl}\mathbf{E} = -\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.11)$$

$$\text{div}\mathbf{B} = 0 \quad (1.12)$$

$$\frac{1}{\mu_0}\text{curl}\mathbf{B} = \varepsilon_0\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t} + \mathbf{J}_b + \mathbf{J}_f \quad (1.13)$$

$$\varepsilon_0\text{div}\mathbf{E} = \rho_b + \rho_f \quad (1.14)$$

şeklinde olur. Normal bir iletken için akım yoğunluğu serbest elektronların oluşturduğu \mathbf{J}_f akım yoğunluğudur ve deneylerden $\mathbf{J}_f = \sigma\mathbf{E}$ olduğu bilinmektedir. Dielektrik ve magnetik bir ortam için ρ_b ve \mathbf{J}_b ile \mathbf{E} ve \mathbf{B} arasındaki ilişki bu şekilde doğrudan değildir. Bu ilişki \mathbf{D} ve \mathbf{H} gibi vektörlerle sağlanmaktadır. Bağlı yük ve akım yoğunluğu polarizasyon ve magnetizasyon cinsinden

$$\rho_b = -\text{div}\mathbf{P} \quad \text{ve} \quad \mathbf{J}_b = \frac{\partial\mathbf{P}}{\partial t} + \text{curl}\mathbf{M} \quad (1.15)$$

şeklinde ifade edilir. Bunlara göre Maxwell denklemleri;

$$\frac{1}{\mu_0}\text{curl}\mathbf{B} = \varepsilon_0\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial\mathbf{P}}{\partial t} + \text{curl}\mathbf{M} + \mathbf{J}_f \quad (1.16)$$

$$\varepsilon_0\text{div}\mathbf{E} = -\text{div}\mathbf{P} + \rho_f \quad (1.17)$$

$$\text{curl}\left(\frac{1}{\mu_0}\mathbf{B} - \mathbf{M}\right) = \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}) + \mathbf{J}_f \quad (1.18)$$

$$\text{div}(\varepsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}) = \rho_f \quad (1.19)$$

Burada $\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0}\mathbf{B} - \mathbf{M}$ ve $\mathbf{D} = \varepsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}$ şeklinde tanımlarsak Maxwell denklemleri;

$\text{curl}\mathbf{H} = \frac{\partial\mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}_f$ ve $\text{div}\mathbf{D} = \rho_f$ şeklinde olur. Ayrıca maddesel ortamların homojen

ve lineer özelliklerine bağlı olarak \mathbf{D} ve \mathbf{H} vektörlerini dielektrik geçirgenlik ε ve magnetik geçirgenlik μ cinsinden şu şekilde yazarız;

$$D = \epsilon E \quad (1.20)$$

$$H = \frac{1}{\mu} B \quad (1.21)$$

1.4. Frekansa Bağlı Kompleks Dielektrik Fonksiyonu

Değişken bir alan içindeki dielektrik için D ile E arasındaki ilişki frekansa bağlıdır. Dielektrik ortamı oluşturan materyalin, moleküler veya elektronik titreşimlerinin öz frekanslarına yakın olan frekans değerlerinde durgun veya yarı durgun durum için geçerli olan $D = \epsilon E$ bağıntısı artık geçerli değildir. Yani elektrik alan E ile polarizasyon P ve D arasında bir faz gecikmesi olur. Her hangi bir anda P ve D 'in değeri aynı andaki E 'nin değeri ile belirlenemez. Sebep-sonuç ilkesine göre t anındaki uyarılma, t zamanından önceki E 'in yapmış olduğu etki sonucunda ortaya çıkar. Yani ϵ artık bir sabit olmaktan çıkarak frekansa bağlı olarak bir dağılım gösterir. Genel olarak dispersiyon adı verilen olayın meydana geldiği yüksek frekans değerlerine sahip periyodik alanlar için kompleks dielektrik sabiti, lineer ve izotropik dielektrikler için ortamın özelliklerine ve frekansa bağlı olarak

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \int_0^\infty f(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (1.22)$$

ile verilir(Landau ve Lifshitz, 1960). Burada $f(\tau)$ tepki fonksiyonu olarak bilinir. Ortamın özelliklerine ve zamana bağlı bir fonksiyondur ve birim elektrikselsel alan başına kutuplanmadaki gecikmeyi verir. $f(t)$ tepki fonksiyonu; $f(t) = -\frac{d\phi(t)}{dt}$ eşitliği ile ifade edilir. Burada $\phi(t)$ durulma fonksiyonu olup tanım gereği $t = 0$ anında sabit bir dış alanın kaldırılmasından sonra sistemin birim hacimdeki toplam elektrik dipol momentinin zamanla nasıl bozunacağını ifade eder ve $\phi(t) = \frac{P(t)}{P(0)}$ ile

verilir. Buna göre harmonik alan içindeki sistemi karakterize eden kompleks dielektrik sabiti $\varepsilon^*(\omega)$ ile $\phi(t)$ durulma fonksiyonu arasındaki bağıntı

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty \exp(-i\omega t) \left(-\frac{d}{dt}\phi(t)\right) dt \quad (1.23a)$$

veya bu eşitliğin sağ tarafının kısmi integrali alınırsa

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = 1 - i\omega \int_0^\infty \exp(-i\omega t) \phi(t) dt \quad (1.23b)$$

şeklinde integral denkleminle verilir. Kompleks dielektrik fonksiyonu $\varepsilon^*(\omega)$, ω 'nın sonsuza yaklaşan limit değerinde, ε_∞ ve ω 'nın sıfıra yaklaşan limit değerinde de ε_s

gibi bir değere eşit olur. $\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}$ ifadesine normalize edilmiş kompleks dielektrik

fonksiyonu denir ve $\varepsilon(\omega)$ ile gösterilir. Normalize edilmiş dielektrik fonksiyonu $\varepsilon(\omega)$ 'nın reel kısmı $\varepsilon'(\omega)$, sanal kısmı $\varepsilon''(\omega)$ olmak üzere $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ ile verilir. (1.23a) ve (1.23b) eşitliklerinden yararlanarak bir sistemin durulma fonksiyonu analitik olarak verildiğinde veya deneysel olarak ölçüldüğünde onun normalize edilmiş kompleks dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları bulunabilir.

Elektrik alan zamanla $E = E_0 \cos \omega t$ şeklinde değişsin. Buna bağlı olarak D vektörü elektriksel alana göre δ faz farkı ile

$$D = D_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (1.24)$$

şeklinde yazılabilir. Elektrik alanın frekansı değiştiği zaman δ faz farkı da frekansa bağlı olarak değişecektir. Eğer frekans yeterince düşük ise δ sıfır olacak ve durgun veya yarı durgun şartlara ulaşacaktır.

$$D = D_0 \cos \delta \cos \omega t + D_0 \sin \delta \sin \omega t \quad (1.25)$$

$$D = D_1 \cos \omega t + D_2 \sin \omega t \quad (1.26)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{D_1}{E_0} = (D_0/E_0) \cos \delta \quad (1.27)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{D_2}{E_0} = (D_0/E_0) \sin \delta \quad (1.28)$$

Böylece periyodik bir alan için D ile E arasındaki ilişki genlik ve faz farkı yerine $\varepsilon'(\omega)$ ve $\varepsilon''(\omega)$ gibi frekansa bağlı dielektrik sabitleri cinsinden yazılır.

Dielektrik içinde ısı şeklinde açığa çıkan enerji $\varepsilon''(\omega)$ ile orantılıdır. Dielektrik içinde birim hacimde birim zamanda açığa çıkan enerji:

$$W = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} I E dt \quad (1.29)$$

Burada I kondansatör içindeki akımdır; $I = \frac{dq}{dt}$, q ise kondansatör levhalarındaki yüzey yük yoğunluğudur. Ayrıca $D = q$ olduğu için akım;

$$I = \frac{dD}{dt} = \omega(-D_1 \sin \omega t + D_2 \cos \omega t) \quad (1.30)$$

şeklinde olur. Buradan da birim hacimde birim zamanda açığa çıkan enerji şu şekilde olur:

$$W = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \omega(-D_1 \sin \omega t + D_2 \cos \omega t) E_0 \cos \omega t dt \quad (1.31)$$

$$W = \frac{\omega}{4\pi} D_2 E_0 = \left(\frac{\omega}{4\pi}\right) E_0^2 \varepsilon'' \quad (1.32)$$

Görüldüğü gibi $\varepsilon''(\omega)$, dielektrik sabitinin sanal kısmı frekansa bağlı olarak absorbe edilen enerjiyi belirler yani dielektrik içindeki enerji kaybını belirler. Benzer şekilde $\varepsilon'(\omega)$ da depolanan enerjiyi belirlediği gösterilebilir.

1.5. Deneysel Sonuçların Yorumuna Dayanan Ampirik Fonksiyonlar

Şimdiye kadar yapılan deneysel ve teorik çalışmalar $\phi(t)$ durulma fonksiyonu için değişik modeller ve ifadeler ortaya koymuştur. İlk yapılan modellerden biri de Debye modelidir: Bir biriyle etkileşmediği varsayılan dipollerden oluşan sistemlerde, dipollerin sürtünmeli bir ortamda difüzyon hareketini ele alarak, $\phi(t)$ durulma fonksiyonunun

$$\phi(t) = e^{-t/\tau} \quad (1.33)$$

biçiminde üstel olması gerektiğini ortaya koymuştur. Burada τ 'ya makroskobik durulma zamanı denir. Durulma fonksiyonunun türevini alıp (1.23a) eşitliğinde yerine koyarsak kompleks dielektrik sabiti;

$$\varepsilon(\omega) = \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (1.34)$$

şeklinde bulunur. Reel ve sanal kısımlarını ayırırsak

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.35)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.36)$$

şeklindeki eşitlikler elde edilir. Fakat deneysel sonuçların yorumuna dayanan empirik çalışmalar, dielektrik durulmanın dinamik davranışını belirleyen fonksiyonların klasik Debye üssel durulma yasasına uymadığını göstermektedir (Cole ve Cole, 1941).

Frekansa bağlı kompleks dielektrik sabiti ile ilgili, gözlemlere dayanan en önemli ampirik ifadelerden ilki Cole ve Cole (1941) tarafından önerilmiştir;

$$\varepsilon(\omega) = \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad 0 < \alpha < 1 \quad (1.37)$$

Buna alternatif olarak başka bir empirik ifade Davidson ve Cole (1950) tarafından önerilmiştir;

$$\varepsilon(\omega) = \frac{1}{[1 + (i\omega\tau)]^\beta}, \quad 0 < \beta < 1 \quad (1.38)$$

Havriliak ve Negami (1966) tarafından önerilen fonksiyon ise bu ikisinin bir kombinasyonu olup

$$\varepsilon(\omega) = \frac{1}{\{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}\}^\beta}, \quad 0 < \alpha < 1, \quad 0 < \beta < 1 \quad (1.39)$$

şeklindedir. Kohlrausch (1854), Williams ve Watts (1970) tarafından ortaya konulan zaman bölgesindeki durulma fonksiyonu ise ;

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta], \quad 0 < \beta < 1 \quad (1.40)$$

şeklindedir ve bu fonksiyon KWW fonksiyonu olarak adlandırılır. Bu saydığımız ampirik fonksiyonlar sadece deneysel gözlemleri ifade eden matematiksel fonksiyonlardır. Yani bir çok durulma olaylarını açıklayan fiziksel modellerden çıkartılmamıştır.

Fiziksel modellerden Ising modeli, dielektrik durulmanın anlaşılması açısından en yaygın modellerden biridir. Ising modelinin tek boyutta zamana bağlı analitik çözümü Glauber tarafından yapılmış daha sonra bu çözümler Anderson (1970) ve Bozdemir (1981) tarafından dielektrik durulmaya uygulanmıştır. Büyük serbestlik derecesine sahip sistemlerin analitik yöntemlerle çözülmesi çok zor problemlerden biridir. Bu nedenle bu tip hesaplamalar bilgisayarda yapılmaktadır.

Bilgisayarla yapılan hesaplamalar ise ikiye ayrılmaktadır. Bunlardan birisi, analitik denklemlerin çözümünün bilinen sayısal çözümlene yöntemleri kullanılarak elde edildiği deterministik yöntemlerdir. Diğeri ise sistemin makroskobik durumunu çok çeşitli mikroskobik şekillenimlerin belirlediği durumlarda kullanılan stokastik yöntemlerdir. Bu yöntemlerde mikroskobik durumların çeşitli şekillenimleri için olasılıklardan hareket ederek makroskobik durum yani fiziksel gözlenebilir yada ölçülebilir nicelikler elde edilir. Hesaplamalarda analitik denklemlerden yararlanılmaz, sadece sıralı işlemleri belirten algoritma vardır.

Bu çalışmanın amacı analitik, deterministik ve stokastik yöntemlerle durulma fonksiyonu ve kompleks dielektrik fonksiyonu hesaplamaktır. Bu tezde orijinal olarak yapılan şey stokastik çalışmalardır. Analitik ve deterministik hesaplamalar, stokastik yöntemlerle elde edilen sonuçları test etmek amacıyla hesaplanmıştır. Bunun için ilk önce sonlu ve sonsuz çizgisel moleküler zincir için analitik yöntemle kompleks dielektrik fonksiyonları elde edildi. Sonra, (1.40) eşitliği kullanılarak β 'nın sıfırla bir arasındaki değişik değerleri için kompleks dielektrik fonksiyonunun reel ve sanal bileşenleri deterministik olarak bulundu. Daha sonrada periyodik sınır koşulları uygulanarak kapalı uçlu çizgisel moleküler zincir için Monte Carlo yöntemiyle durulma eğrileri elde edildi. Bu durulma eğrileri KWW tipindeki eğri ailesine uyduğu belirlendi. Elde edilen KWW eğrileri, frekans bölgesinde elde edilen dielektrik fonksiyonu ile uyumludur.

Bu tez beş bölümden oluşmaktadır. Bu giriş bölümünden sonra 2'inci bölümde literatür çalışmaları anlatılacaktır. 3'üncü bölümde materyal ve metod verilmiştir. Bu bölümde analitik hesaplama sonuçları, deterministik yöntem ve MC algoritması anlatılmıştır. 4'üncü bölümde her üç yöntemle hesaplanan kompleks dielektrik sabiti ve durulma eğrilerinin grafikleri çizilerek yorumlanmıştır. 5'inci bölümde ise bulunan sonuçlar ve öneriler verilmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Günümüze kadar yapılan çalışmalar sonucunda evrensel durulma yasasının birbirinden farklı sistemlerde de aynı olduğu gözlenmiş ve kabul edilmiştir. Birbirinden farklı dipolar sistemlerde gözlenen kesirli-üs yasası veya KWW yasasını elde eden birçok sayıda model çalışmaları yapılmıştır. Bu modellerin en önemlileri “Percolation”, “fractals”, “hierarchical relaxation of constraints”, “multipolar interaction transitions”, “stochastic ising model” ve “defect-diffusion processes” gibi adları ile bilinir.

Dielektrik durulmayla ilgili ilk model Debye (1945) tarafından yapılmıştır. Başlangıçta bir dış alan etkisiyle yönlendirilmiş, dipol momenti $\mu(t)$ ve yarıçapı R olan küçük küresel dipolar moleküllerin dış alan kaldırıldıktan sonra viskozitesi η ve sıcaklığı T olan bir sıvı içinde nasıl durulacağını belirleyen bir model geliştirmiştir. Sıvı içindeki dipol momentlerin yönlendirilmiş sıralı bir düzenden gelişigüzel bir düzene durulmaları sıvı parçacıkları ile rasgele çarpışmalarından kaynaklandığı varsayılmıştır. Difüzyon denkleminin belli koşullar altında çözümünden

$$\phi(t) = e^{-t/\tau}, \quad \tau = 4\pi\eta R / kT \quad (2.1)$$

durulma fonksiyonu elde edilmiştir. Burada durulma prosesini karakterize eden tek bir durulma zamanı vardır. Dielektrik durulmanın analiziyle ilgili, daha kompleks sistemlerde yapılan deneysel çalışmalar dielektrik durulmanın dinamik davranışını belirleyen durulma fonksiyonlarının klasik Debye durulma fonksiyonuna uymadığını ortaya koymuştur (Williams ve Watt, 1970; Cole, 1989).

Williams ve Watts (1970) camsı ve polimerik malzemeler için deneysel olarak gözlenen davranışları, kesirli-üs yasası veya KWW yasası olarak bilinen

$$\phi(t) = \exp\left[-(t/\tau)^\beta\right], \quad 0 < \beta \leq 1 \quad (2.2)$$

şeklindeki ampirik bir durulma fonksiyonuyla ifade edilebileceğini göstermişlerdir. Dielektrik durulmayı da içine alan, çok geniş bir alana yayılmış fenomenlerde ve malzemelerde, bir birinden tamamen farklı olan fiziksel sistemlerdeki deneysel

gözlemleri açıklamak için KWW formundaki bu fonksiyon kullanılmaktadır. Kohlrausch (1847)'den bu yana güçlü etkileşen kompleks malzemelerde durulmanın (2.2) eşitliği ile verilen KWW formunda bir davranış sergilediği daha açık ve net olarak ortaya konmuştur. Kohlrausch (1847) ilk defa bu fonksiyonu viskozite-elastikliği açıklamak için önermiştir. Williams ve Watts (1970) aynı ifadeyi dielektrik durulmayı açıklamada kullanmışlardır. KWW durulma fonksiyonunun uyduğu deneysel gözlemlerin geniş bir derlemesi Jonscher (1977) ve Nagi (1979) tarafından yapılmıştır.

Palmer ve ark. (1984) kompleks malzemelerdeki durulmanın fiziksel mekanizmasını açıklayan modellerin sahip olması gereken özelliklerini bir sınıfta toplamışlardır. KWW durulma yasasının doğal olarak çıktığı modellerin dayandığı ortak özellik, hiyerarşik olarak kısıtlanmış veya zorlanmış dinamiklerdir. Klasik Debye durulma fonksiyonu tek bir durulma zamanı τ ile karakterize edilir. Bu yoldan farklı bir sonuç elde etmenin en basit yolu farklı atomlar, kümeler veya serbestlik dereceleri üzerinden durulma zamanlarının dağılım modeline başvurmaktır. Bu modele göre $\phi(t)$ durulma fonksiyonu

$$\phi(t) = \int_0^{\infty} w(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau \quad (2.3)$$

şeklinde formüle edilebilir. Bu model fiziksel olarak birbirinden bağımsız ve birbiriyle etkileşmeyen dipollerin veya yüklerin durulmasına karşılık gelir. Bu eşitlikteki $w(\tau)$ dağılım fonksiyonu aslında deneysel verilere uydurmak için keyfi olarak seçilen bir ağırlık fonksiyonudur.

Camsı durulmanın başarılı bir teorisi şu üç gereksinimi sağlamalıdır (Palmer ve ark. (1984): (i) Teori sadece istatistiklere bağlı değil aynı zamanda dinamiklere de bağlı olmalıdır. Camsı sistemler açık olarak ergodisiti (ergodicity) olmadığı için konfigürasyon uzayında denge-dağılımları çok az kullanım bulmaktadır. Durulmada etkin olan serbest-enerji engelleri genelde gözlemin zaman ölçeğine bağlıdır. Gözlemin zaman ölçeği ise hangi proseslerin efektif olarak dondurulacağını, hangi proseslerin çok hızlı olacağını veya hangi proseslerin orta seviyede aktif olacağını belirler. Böylece serbest enerji yüzeyleri zaman ilerlerken yeniden-normalize

edilmelidir. (ii) Teori kısıtlamalar içermeli. Lineer olmayan her hangi bir sistemi bağımsız modlar cinsinden ifade edemeyiz. Dolayısıyla seçilen her hangi bir koordinat setinin aralarında etkileştiğini beklemeliyiz. Güçlü etkileşen sistemlerde bu etkileşmeler birincil kısıtlamalardır. Yani A atomu veya kümesi B atom veya kümesinin yolundan çekilmeden hareket edememesidir. (iii) Teori, hızlıdan yavaşa doğru serbestlik derecelerinin bir hiyerarşisini içermelidir. Bu hiyerarşik düzende en hızlı serbestlik derecesi tek-atom hareketine karşılık gelebilir. Diğer atomlar veya atom grupları, hızlı olanların ardında bıraktıkları boşluklar veya zayıflamış bağların sayesinde ancak hareket edebilirler. Palmer ve ark. (1984), hızlı olanların yavaş olanları kısıtladıkları böyle bir hiyerarşik düzenin, durulma zamanlarının geniş bir aralığını elde etmenin tek yolu gibi görüldüğünü savunmuşlardır. Bu düzen, sistem dengeye ulaşırken paralel bir süreç yerine seri bir süreç izlemektedir.

2.1. Hiyerarşik Kısıtlanmış Dinamik Durulma Modeli

Hiyerarşik durulma modeline göre (Palmer ve ark. 1984) durulma basamaklar şeklinde meydana gelmekte ve sistem üzerindeki zorlayıcılar veya kısıtlayıcılardan dolayı serbestlik derecesi hızlı olan durulmaya uğramadan yavaş olan durulmaya geçmiyor. Bir birinden ayırt edilebilir birçok $n = 0,1,2,3,\dots$ şeklinde kesikli düzeylere sahip bir sistemi ele alalım. Sistemin her bir düzeyindeki serbestlik derecesi, o seviyede bulunan N_n tane Ising spininin oluşturduğu konfigürasyonla belirlensin. $n+1$ 'inci seviyedeki her spin kendinden bir önceki seviye olan n 'inci seviyede bulunan birtakım spinler üzerindeki bir şart sağlanırsa ancak serbestçe dönerek durumlarını değiştirebilsinler. Bu şart n 'inci seviyedeki μ_n kadar spinin ($\mu_n \leq N_n$) mümkün olan 2^{μ_n} durumlardan birine ulaştığı zaman gerçekleşsin. Bu durumda ortalama durulma zamanı τ_n , $\tau_{n+1} = 2^{\mu_n} \tau_n$ şeklinde ilişkilendirilebilir. $\tilde{\mu}_k = \mu_k \ln 2$ olmak üzere

$$\tau_n = \tau_0 \exp\left(\sum_{k=0}^{n-1} \tilde{\mu}_k\right) \quad (2.4)$$

şeklinde olur. Durulma fonksiyonu, $N = \sum_{n=0}^{\infty} N_n$ ve $w_n = N_n / N$ ile verilmek üzere

$$\phi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} w_n \exp(-t / \tau_n) \quad (2.5)$$

olur. Burada μ_n ve w_n 'in uygun biçimleri seçilerek durulma fonksiyonu bulunur. Örneğin $\mu_n = \mu_0 / n^{-p}$, $p \geq 1$ ve $N_{n+1} = N_n / \lambda$ seçilirse $\beta = 1/(1 + \tilde{\mu}_0)$ ile verilmek üzere durulma fonksiyonu

$$\phi(t) \approx w_0 \exp[-(t / \tau)^\beta] \quad (2.6)$$

şeklinde bulunur. Buda KWW formundaki durulma fonksiyonudur (Palmer ve ark. 1984).

2.2. Förster Direkt-Transfer Modeli

Bir çok katı malzemede uyarılmış seviyede olan donordan statik kusurlara doğrudan enerji transferi ile ilgili çalışmalar, bu modelin ortaya çıkmasına sebep olmuştur (Förster,1949; Blumen, 1981). Verilen bir sistemde orijindeki bir donordan R_i konumunda bulunan bir statik kusura, direkt enerji iletimini ele alalım. Durulma fonksiyonu $\phi_i(t)$, bir t anına kadar donurun uyarılmış bir seviyede kalma olasılığı olarak

$$\phi_i(t) = \exp[-tW(R_i)] \quad (2.7)$$

biçiminde tanımlanır. Burada, $W(R_i)$ durulma hızıdır ve buna bağlı olarak da durulma zamanını $\tau(R_i) = 1/W(R_i)$ ile verilir. R_i konumunda bulunan kusurların oluşturduğu durağan bir konfigürasyon için

$$\phi_{\{R_i\}} = \prod_{i=1} \exp[-tW(R_i)] \quad (2.8)$$

elde edilir. Mümkün olan tüm kusur konumları üzerinden uzaysal olarak ortalaması alındığında, durulma hızı $W(R) = a/R^s$ için

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau)^{D/s}] \quad (2.9)$$

şeklindeki KWW durulma fonksiyonu elde edilmiştir. Burada D boyuttur ve $s \geq 6$. Üssel-olmayan bu davranış paralel durulmaların ve uzaklıkların bir hiyerarşisi sonucu elde edilmiştir.

2.3. Kusur Difüzyon Modeli

Debye-formunda olmayan durulma davranışını açıklayan ilk modellerden biri Glarum (1960) tarafından yapılan kusur difüzyon modelidir. Kusur difüzyon modeli, madde içinde meydana geldiği düşünülen tek bir durulma mekanizmasına dayanır: Bir kusur madde içinde difüzyon hareketi yaparak, bir birinden ayrılmış veya bir biriyle etkileşmeyen durulma merkezlerinden birine ulaştığı zaman durulma meydana gelir. Glarum'un bir boyutlu çalıştığı bu modelde, sadece en yakın kusurların durulma merkezine ulaşır ulaşmaz anlık dönmeye veya yön değiştirmeye neden olmasıyla durulmanın olduğu varsayılmıştır. Bu şartlar altında durulma fonksiyonunun Cole-Cole ve Cole-Davidson davranışı gösterdiği kanıtlanmıştır.

McDuffie ve Litovitz (1962) kusur difüzyon modelindeki bazı eksiklere dikkat çekerek bu modele dayanan daha genel bir modelin kurulması gerektiğini söylemişlerdir. Hunt ve Powles (1966) kusur difüzyon modelinin üç boyutlu analizini yapmaya çalışmışlardır. Bir boyutlu çalışmadan üç boyutlu çalışmaya geçiş, bir boyutlu analizden elde edilen sonuçları kayda değer miktarda değiştirmemiştir. Phillips ve ark (1972) Glarum'un modelinden türetilen dipol korelasyon fonksiyonundaki anomaliyi ortadan kaldırmak için Glarum'un çalışmasını iki en yakın komşu kusuru göz önüne alan bir modele genişletmişlerdir.

Bir boyutta kusur difüzyon modelinin n 'inci mertebeden düzeltilmesi ve moleküler zincir kusur difüzyon modeli olarak genişletilmesi Bozdemir (1985) tarafından yapılmıştır. Bu modelde, dipolün sadece kendisi değil üzerinde bir çok

kusur bulunan dipolar-zincirin tümü göz önüne alınmıştır. Bu modele göre dipol zinciri üzerindeki hareketli kusurlardan her hangi biri dipolü döndürerek tüm zincirin durulmasına neden olmaktadır. KWW fonksiyonu bu modelden elde edilmiş ve özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Kusur difüzyon modeli iki temel varsayımdan kaynaklanır:

- (i) Her hangi bir durulma merkezine bir kusur ulaşmadığı sürece durulma meydana gelmez.
- (ii) Sistem içinde hareket eden kusurlar rasgele yürüme hareketi yaparlar.

Bu iki varsayım birlikte göz önüne alındığında verilen herhangi bir durulma merkezine ulaşan ilk kusur durulmaya neden olacaktır. Bu iki temel varsayıma ek olarak üç tane yardımcı varsayım vardır:

- (iii) Kusur, durulma merkezine ulaşır ulaşmaz anlık olarak durulma meydana gelir.
- (iv) Bir durulma merkezinin durumu diğer merkezlerin bulunduğu durumdan bağımsızdır.
- (v) Bir kusurun hareketi difüzyon denklemi ile tanımlanırken durulma merkezi efektif olarak durağan (sabit) olarak alınır.

Kusur difüzyon modelinde, $t = 0$ anında bir kusurun $x = l$ noktasında bulunduğunu farz edelim ve en yakın kusurun $0 - t$ zaman aralığında $x = 0$ noktasına ilk defa ulaşma olasılığı da $p(t)$ olsun. Kusurun hareketi

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \quad (2.10)$$

şeklindeki sürekli difüzyon denklemi ile belirlenir ve bir kusurun durulma merkezine ulaşma olasılığını, kusurun pozisyonuna ve difüzyon katsayısına bağlar. Kusurun başlangıçtaki konumu $p(t)$ olasılığı için $p(0,0) = 1$ ve $p(l,0) = 0$, $l \neq 0$ şeklindeki sınır şartlarını gerektirir. Ayrıca en yakın kusurun $x = 0$ noktasına ilk ulaşan kusur olduğundan emin olmak için $l \geq 0$ göz önüne alınmıştır. Ayrıca $x < 0$ için $p(x,t) = 0$ olması gerektiğinden kusur $x = 0$ noktasına ulaştıktan sonra sistemden ayrıldığı veya kaybolduğu farz edilmiştir. Bu sınır şartlarına göre difüzyon denkleminin çözümü şu şekilde olur;

$$\dot{p}(l, t) = -D \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{x=l}$$

$$\dot{p}(l, t) = \frac{lt^{-3/2}}{(4\pi D)^{1/2}} \exp\left(-\frac{l^2}{4Dt}\right) \quad (2.11)$$

Bir boyutta kusurların tek taraflı dağılımı göz önüne alınacak. Kusurların rasgele yürüme hareketi yani difüzyon hareketi yapmasından dolayı sistem içinde kusurların dağılımı gelişigüze'dir. Verilen bir durulma merkezine en yakın kusurun l ile $l + \Delta l$ arasında bulunma olasılığı

$$f(l) = \frac{1}{l_0} \exp(-l/l_0) \quad (2.12)$$

ile verilir. Burada birim uzunluk başına düşen kusur sayısı $1/2l_0$ olarak alınmıştır. Buna göre $p(t)$ olasılığı $\dot{p}(l, t)$ 'nin tüm olası l değerleri üzerinden ortalama alınmasıyla ve daha sonrada $\dot{p}(t)$ 'nin sonucunu t 'ye göre integralinin alınmasıyla bulunur:

$$\dot{p}(t) = \int_0^{\infty} f(l) \dot{p}(l, t) dl = (\pi t \tau_D)^{1/2} - (\tau_D) \exp(t/\tau_D) \operatorname{erf}(t/\tau_D)^{1/2} \quad (2.13)$$

$$p(t) = \int_0^t \dot{p}(t') dt' \quad (2.14)$$

$$p(t) = 1 - \exp(t/\tau_D) \operatorname{erf}(t/\tau_D)^{1/2} \quad (2.15)$$

Dipol yöneliminin korelasyon fonksiyonu,

$$\phi(t) = \frac{\langle m(t)m(0) \rangle}{\langle m(0)m(0) \rangle} \quad (2.16)$$

ile verilir ve dipolün yöneliminin $t=0$ anındaki durumunu, t anına kadar değiştirmemesi olasılığı olarak tanımlanır. Bu, aynı zamanda kusurun durulma

merkezinine veya dipole ulaşmama olasılığı ile alakalıdır. Dolayısıyla dipol korelasyon fonksiyonu

$$\phi = 1 - p(t) \quad (2.17)$$

$$\phi = \exp(t/\tau_D) \operatorname{erf}(t/\tau_D)^{1/2} \quad (2.18)$$

şeklinde olur. Burada $\tau_D = l_0^2/D$ ile verilir ve kusurun $2l_0$ kadar mesafeyi kat etmesi için geçen süre olarak tanımlanır.

Daha sonra Bordewijk (1975) sadece en yakın komşuluk da bulunan kusuru değil de tüm kusurları göz önüne alarak kusur difüzyon modelini geliştirmiştir ve bir boyutta $\beta = 0.5$ olduğu KWW durulma fonksiyonunu ve üç boyutta da normal üssel fonksiyonunu bulmuştur.

Shlesinger ve Montroll (1984) rasgele sıçrama hareketi yapan kusurlar için bekleme zamanlarının bir hiyerarşisini ileri sürerek KWW fonksiyonunun nasıl $0 < \beta < 1$ aralığına genelleştirileceğini göstermiştir. Aynı çerçevede bu modellerin fraktal yani kendi-kendine benzer geometrilere genişletilmesi ile ilgili çalışmalar da yapılmıştır (Klafter ve Blumen, 1985).

Kusur difüzyon modelini bir boyutta, tüm kusurların göz önüne alındığı, hedefin veya durulma merkezinin orijinde ($x = 0$) ve kusurlarında orijin etrafında rasgele dağılmış olduğu durumu ele alalım. Orijinden R_1 kadar uzaklıkta hiç bir kusurun bulunmama olasılığı $f(R_1)$ olsun. Rasgele dağılmış kusurlar için $f(R_1) = \exp(-pR_1)$ seçilir. Orijinden R_1 kadar uzaklıkta bulunan bir kusurun t anına kadar hedefe ulaşmama olasılığı $\exp[-t/4R_1^2]$ ile verilir ve difüzyon sabiti bire eşitlenmiştir. Burada durulma fonksiyonu

$$\begin{aligned} \phi(R_1, t) &\cong \exp(-pR_1) \prod_{i=1}^{\infty} \exp[-t/4R_i^2] \\ &\cong \exp(-pR_1) \exp\left(-tp \int_{R_1}^{\infty} \frac{dR}{4R^2}\right) \\ &\cong \exp\left[-pR_1 + p \frac{t}{4R_1}\right] \end{aligned} \quad (2.19)$$

biçimindedir. Eşitlik (2.10) da verilen ifade için tüm R_1 uzaklıkları üzerinden ortalamasını alırsak

$$\begin{aligned}\phi(t) &= \int_0^{\infty} \exp(-pR_1) \exp\left(-\frac{pt}{4R_1}\right) dR_1 \\ \phi(t) &= \exp[-pS(t)]\end{aligned}\quad (2.20)$$

Burada $S(t)$, rasgele yürüme hareketi yapan yürüyücünün t zamanına kadar örgü üzerinde ziyaret ettiği ortalama örgü-nokta sayısıdır. Düzenli bir örgü için $S(t) \approx t^{1/2}$, $D = 1$; $S(t) \approx t / \ln t$, $D = 2$; $S(t) \approx t$, $D = 3$. Böylece (2.20) ile verilen durulma fonksiyonu $D = 1$ boyut için KWW formunda, $D = 3$ boyut için ise normal üssel bir fonksiyon olacaktır. Eğer kusur bir fraktal veya kendi-kendine benzer bir örgü üzerinde hareket ediyorsa $S(t) \approx t^{\tilde{d}/2}$, $\tilde{d} < 2$ ve $S(t) \approx t$, $\tilde{d} > 2$ elde edilir. Burada \tilde{d} , fraktal-boyut veya spektral-boyut olarak adlandırılır.

Bu sonuçlar, kusurun art-arda yaptığı sıçrama hareketi arasındaki geçen sürenin, $\psi(t)$ gibi bir dağılım fonksiyonuna göre rasgele dağılımı göz önüne alınarak genelleştirilmiştir (Shlesinger ve Montroll, 1984). Bekleme zamanlarının geniş bir dağılımını veren

$$\psi(t) \approx t^{-\alpha-1}, \quad 0 < \alpha < 1 \quad (2.21)$$

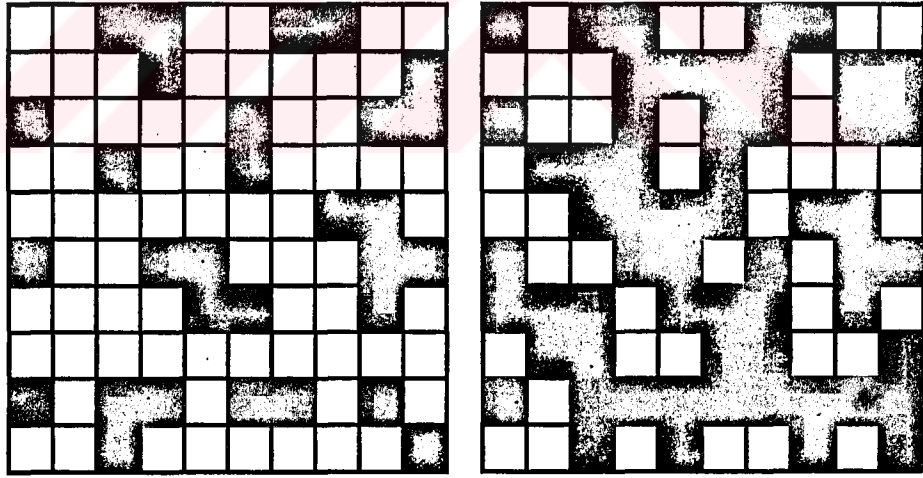
şeklindeki dağılım fonksiyonu için $S(t) \approx t^{\alpha/2}$, $D = 1$ ve $S(t) \approx t^{\alpha}$, $D = 3$ elde edilmiştir. $S(t)$ 'in bu değerleri, $\beta = \alpha/2$ ve $\beta = \alpha$ olan KWW formundaki durulma fonksiyonuna yol açar.

2.4 Süzülme (Percolation) Modeli

Bu model fiziksel problemlerin bilgisayar modellemelerinde ve grafiksel analizlerinde mükemmel olanaklar sağlayan bir tekniktir. Özellikle fiziksel

problemlerin çözümünde karşılaşılan faz-geçişleri, ölçeklendirme bağıntıları, kritik-üsler ve yeniden-normalizasyon grupları gibi kavramları incelemede çok anlamlıdır.

Periyodik hücrelerin oluşturduğu iki-boyutlu bir örgü ele alalım. Örgü noktalarında bulunan her bir hücre boş ve dolu olmak üzere iki farklı durumdan ancak birine sahip olsunlar. En-yakınındaki komşu hücrelerden bağımsız olarak, her bir hücrenin dolu olma olasılığı p olsun. Şimdi rasgele sayı üreticini kullanarak $0 < r \leq 1$ aralığında bir sayı üretelim ve her bir hücre için, eğer $r \leq p$ şartı sağlanıyorsa hücre dolu olsun aksi takdirde boş kalsın. Bu işlemi örgü üzerindeki tüm hücreler için yaptığımız zaman p 'nin seçilen değerine göre dolu olan hücreler bir biriyle birleşen büyük kümeler oluşturacak veya aralarında bir bağlantı olmayan küçük izole edilmiş kümeler meydana gelecektir. Örneğin eğer p bire yakın bir değer seçilirse örgü hücrelerinin büyük çoğunluğu dolu olacaktır ve dolu olan hücreler örgüyü bir uçtan diğer uca kadar uzanan bir küme oluşturacaktır. Bu tür kümeye, örgüyü bir uçtan diğer uca boylayan-küme(spanning cluster) adı verilir.



$$p < p_c$$

$$p \geq p_c$$

Şekil 2.1. Kare örgüde periyodik hücreler için süzülme modeline $p < p_c$ ve $p \geq p_c$ olduğu durumlarda meydana gelen kümelere birer örnek.

Örgü üzerindeki her bir hücrenin dolu olma olasılığını belirleyen p değeri küçük olursa örgü üzerinde boylayan-küme oluşmaz, bire yakın seçilirse boylayan bir küme genellikle olur. O zaman ilk boylayan kümenin meydana geldiği bir p değeri vardır. Bu p değerine eşik-olasılığı denir ve p_c ile gösterilir.

Sonsuz bir örgüde süzülme eşik-olasılığı olan p_c , boylayan-kümenin ilk görüldüğü p değeridir. $p < p_c$ için boylayan-küme yoktur; oluşan kümeler sonlu kümeler olup bir birinden yalıtılmışlardır. $p \geq p_c$ için bir boylayan küme vardır. Boylayan bir kümenin olmadığı bir durumdan boylayan-kümenin olduğu duruma geçiş tipik bir faz-geçisi örneğidir. Burada süzülme modelinin karakteristiğini tanımlayan kavramlardan birini tanımlamış olduk. Bu kavram ilk boylayan-kümenin var olmasına kadar geçen süreci tanımlar.

Maddenin değişik fazları ile ilgili günlük hayatta en çok karşılaştığımız örnek suyun gaz, sıvı ve katı halidir. Bir fazdan diğer bir faza belli bir sıcaklık ve basınçta gerçekleşir. Örneğin suyun katı halden sıvı hale geçmesi atmosferik basınç altında, $0^\circ C$ de gerçekleşir. Bu tür bir faz geçişi termodinamik faz geçişidir. Bunun gibi bir çok madde sıvı ve gaz fazının ayırt edilemediği sıcaklığa sahip kritik noktalar içerir. Kritik noktaya başka bir örnek; ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçerken sıcaklığın T_c olduğu manyetik sistemlerde görülen kritik noktadır. Düşük sıcaklıklarda bazı manyetik malzemeler ferromanyetik özellik gösterirler. Yani dış bir manyetik alan yokken bile kendiliğinden mıknatıslanma özelliği gösterirler. Eğer sıcaklığı arttırsak mıknatıslanma git gide azalır ve T_c sıcaklığında sıfıra düşer. Sıcaklığın $T > T_c$ olduğu durumda materyal artık paramanyetik bir fazdadır. Süzülme modeli ile ilgili problemlerde meydana gelen geometrik faz geçişi özellikleri termodinamik faz-geçişindeki özelliklerle benzerdir. Bundan dolayı süzülme modelindeki faz geçişi olayları termodinamik faz geçişleri ile ilgili olaylara açıklık getirebilir.

Süzülme-eşiğine yakın noktalardaki gerçek fiziksel olay, $p \geq p_c$ için büyük fakat sonlu bir boylayan-kümenin var olmasıdır. Bu, süzülme modelini karakterize eden bir niceliktir. Süzülme modelini karakterize eden başka bir nicelik işgal edilen veya dolu olan bir hücrenin, boylayan-kümeyle ait olma olasılığı olarak tanımlanan ve p_∞ ile gösterilen korelasyon fonksiyonudur: Korelasyon fonksiyonu, boylayan kümeyle ait olan hücre sayısının, toplam işgal edilmiş hücrelerin sayısının oranına eşittir. Diğer bir nicelik ortalama küme büyüklüklerinin dağılımıdır. Büyüklüğü veya küme içindeki hücre sayısı s olan kümelerin ortalama sayısıdır. Hücre sayısı s olan kümelerin sayısının toplam hücre sayısına olan oranına eşittir ve $n_s(p)$ ile gösterilir.

Süzülme-eşiğine yakın noktalarda bu kavramların davranışına bakalım: Örneğin $p \neq p_c$ için küme büyüklüklerinin dağılımı $n_s(p)$, hızlı bir şekilde s ile azalmaktadır. Bununla beraber $p = p_c$ için $n_s(p)$ 'in s 'ye olan bağımlılığı nitel olarak farklıdır ve $n_s(p)$ çok daha yavaş olarak azalmaktadır. $p = p_c$ de $n_s(p)$ 'in bu farklı davranışı tüm uzunluk ölçeklerinde kümelerin var olmasından kaynaklanmaktadır. Yani sonsuz boylayan-küme ve tüm ölçeklerde sonlu kümelerin var olması. Aynı şekilde $p < p_c$ için korelasyon (bağılantısızlık) uzunluğu $\xi(p)$ 'in davranışı p ile artan bir fonksiyon ve $p > p_c$ için p ile azalan bir fonksiyondur. Bununla beraber $\xi(p = p_c)$ yaklaşık olarak L ye eşittir ve $L \rightarrow \infty$ iken ıraksayan bir fonksiyondur. $\xi(p)$ 'in bu nitel davranışı p, p_c 'ye doğru yaklaşıyor iken işgal edilen iki hücrenin aynı küme içinde olma olasılığı artıyor şeklinde açıklanır. Buradan şu sonucu çıkarabiliriz; $L \rightarrow \infty$ limitinde $|p - p_c| \ll 1$ kritik bölgesinde $\xi(p)$ fonksiyonu çok hızlı artmaktadır. $\xi(p)$ 'in ıraksaklığını, ν gibi bir kritik üs tanımlayarak açıklayabiliriz.

$$\xi(p) \approx |p - p_c|^{-\nu} \quad (2.22)$$

Süzülme modelinde tanımlanan diğer nicelikler için de benzer varsayımlar veya tahminler yürütülebilir. Mesela işgal edilen herhangi bir hücrenin boylayan-kümeyle ait olma olasılığı olarak tanımlanan korelasyon fonksiyonu p_∞ 'in davranışına bakalım. $p < p_c$ için $p_\infty = 0$ ve $p > p_c$ için p_∞, p ile artan bir fonksiyondur. Kritik bölgede p_∞ 'in, p ile artmasını

$$p_\infty(p) \approx (p - p_c)^\beta \quad (2.23)$$

şeklindeki ifadede tanımlanan β gibi bir kritik üsle karakterize edebiliriz. p_∞ , sistemin düzen parametresidir. Düzen parametresi bir sistemin düzenini ölçen bir niceliktir. Sistemin düzenli olduğu bir fazda sıfırdan farklı olup düzensiz bir fazda ise sıfıra eşittir. Süzülme modeli kapsamında boylayan bir kümenin mevcut olduğu

durum; düzenli faza, boylayan-kümenin olmadığı durum ise düzensiz faza karşılık gelmektedir.

Süzülme modelinde kullanılan örgü boyutları sadece sonlu boyutlarda olduğu için $\xi(p)$, $p_\infty(p)$ ve $S(p)$ gibi niceliklerin, sonsuz boyutlardaki makroskobik sistemlerden ölçülen değerler ile modelden elde edilen değerleri arasında bir karşılaştırma yapmak ν , β ve γ gibi ilgili kritik-üsler hakkında çok iyi bir sonuç vermez. p 'in p_c ye yakın olduğu durumda sistem içindeki en büyük kümenin boyutu örgü boyutu L ile aynı mertebede olacaktır. Dolayısıyla küme dağılımının doğası sistemin boyutları tarafından etkilenecektir. Fakat p 'in p_c den uzak olduğu değerlerde $\xi(p)$, L ile karşılaştırıldığında çok küçük kalacağı için ξ ve diğer fiziksel nicelikler sonlu sistemin boyutlarından fazla etkilenmeyecektir. Bununla beraber eğer p , p_c 'ye çok yakın olursa $\xi(p)$, L ile aynı boyutlarda olacaktır ve sistemin davranışı sonsuz boyutlardaki aynı sistemin davranışından farklı olacaktır.

Sistemin sonlu boyutunun fiziksel niceliklere olan etkisi aşağıdaki yöntemle daha nitel olarak gösterilebilir. Örneğin düzen parametresi p_∞ ele alalım. Eğer ξ , L ile aynı mertebede olacak şekilde bir davranış sergiliyorsa $\xi(p) \approx L = |p - p_c|^{-\nu}$ olacaktır. Bunu ters çevirip $|p - p_c| \approx L^{-1/\nu}$ şeklinde yazabiliriz. Eğer ξ ve L aynı boyutlarda ise (2.14) eşitliğini $p = p_c$ değerinde

$$p_\infty(p = p_c) \approx L^{-\beta/\nu}, (L \rightarrow \infty) \quad (2.24)$$

şeklinde yazarız. Bu bağıntı kritik üsleri bulmak için kullanılır. L 'in değişik değerleri için $p = p_c$ de süzülme modelinin simülasyonu yapılır ve p_∞ , L 'ye göre analizi yapılarak (2.24) eşitliğinden kritik üsler bulunur. Bu metoda sonlu boyut-ölçeklendirmesi denir.

Süzülme modelinin uygulamasına iyi bir örnek yalıtkan ve iletken materyallerin karışımından meydana gelen bileşiklerin elektriksel iletkenliği verilebilir. Eğer bileşik içindeki metalik bölgelerin oluşturduğu nüfuz-alanlarının hacmi, sistem hacminin küçük bir oranını içeriyorsa elektrik iletilemeyecektir ve bileşik yalıtkan olacaktır. Fakat metalik bölgelerin nüfuz-alanları sistem hacminin

yeterli bir büyüklük deki oranını içeriyorsa elektriksel yük bir noktadan başka bir noktaya iletilecektir ve bileşik iletken olacaktır. Bu tür bileşik materyallerdeki elektriksel iletkenliği açıklamak için kullanılan parametre sistemin, metalik parçacıkları içeren hacmin oranıdır. İki farklı davranış olan yalıtkanlıktan iletkenliğe geçiş bu parametrenin belli bir değerinde meydana gelecektir ve bu geçiş metalik parçacıkların oluşturduğu kümelerin birleşerek sistemi bir baştan bir başa boylamasına karşılık gelecektir.

Süzülme modeline göre üç boyutta oluşturulan zayıf iletken-yalıtkan bileşiklerin, iletken parçacıkların konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak frekansa bağlı kompleks dielektrik fonksiyonu, nümerik simülasyon tekniği kullanılarak elde edilmiştir (Calame, 2003). Bu sistemler süzülme eşiğinin altında, düşük iletkenlik konsantrasyonu için Debye tipinde bir davranış sergilerken yüksek iletkenlik konsantrasyonunda ise Cole-Davidson tipinde davranış göstermektedir. Tuncer ve ark. (2002) dielektrik karışımların süzülme modelini yapmışlar ve frekans bölgesinde Debye tipinde olmayan davranışlar elde etmişlerdir. Bu türlü sistemlerde Debye tipinde olmayan durulma davranışı süzülme modelinin oluşturduğu fraktal geometriden kaynaklanmaktadır.

2.5 Fraktal Durulma Prosesleri

Doğadaki cisimlerin en önemli özelliklerinden biri de şekilleridir. Şekli, düzgün veya simetrik bir geometrik yapıya sahip olmayan cisimlerin şekillerini açıklamak için yeni bir fraktal geometri geliştirildi (Mandelbrot, 1983). Fraktal yapıda olan cisimleri karakterize eden nicel ölçüm fraktal boyutları \tilde{d} ile ilgili ölçümlerdir. \tilde{d} fraktal-boyutu ölçeklendirmeye dayanan bir teknikte bulunur. Bu teknik aynı cisimi farklı birim-uzunluklarda ölçme anlamına gelir.

Uzunluğu L olan bir uzunluk parçasını birim uzunluğu l olan bir metreyle ölçelim. Ölçümü yaptığımız zaman elde edeceğimiz sonuç $L(l) = L/l$ olur. Aynı L uzunluğunu, birim uzunluğu l/N olan başka bir metreyle ölçelim. Ölçüm sonucu;

$$L(l/N) = \frac{L}{l/N} = N^1 L(l) \quad (2.25)$$

şeklinde olur. Aynı işlemi alan ölçümü ve hacim ölçümü için tekrarlıysak sırasıyla $A(l/N) = N^2 A(l)$ ve $V(l/N) = N^3 V(l)$ eşitliklerini elde ederiz. Dikkat edilirse her bir durum için geometrik-boyut, seçtiğimiz uzunluk ölçeğinin üssü (kuvveti) olarak ortaya çıkmaktadır.

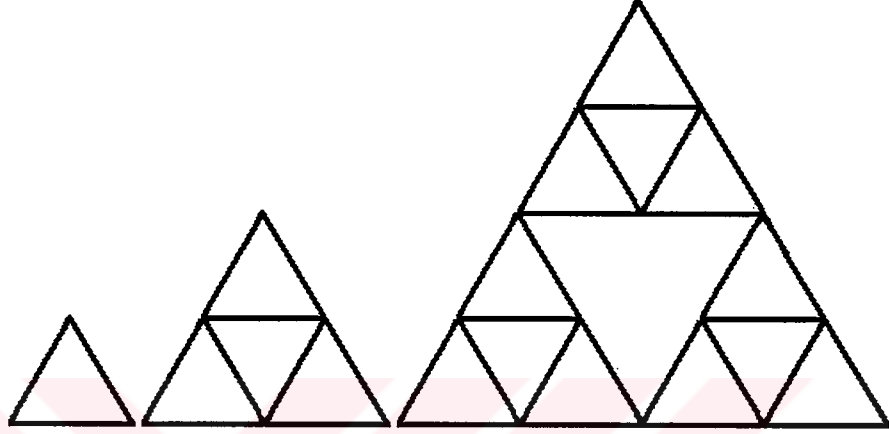


Şekil 2.2 Fraktal yapının kar tanesi örneği için ilk üç adım. Bu yapıya genellikle “Koch snowflake” adı verilir.

Aynı düşünce Şekil 2.2’de ki kar tanesi örneğine uygulandığında yapılan işlemlere, seçilen birim uzunluktan daha küçük uzunluklarda ki detayları saymamamız şartının gerekli olduğu ortaya çıkar. Fiziksel olarak seçtiğimiz birim uzunluk, doğrudan ayırt etme gücünü veya çözünürlüğü belirler. Kar tanesi örneğinde başlangıçta seçtiğimiz birim uzunluk 1 cm ise bu çözünürlük ile kar tanesini kenar uzunluğu 1 cm olan eşkenar bir üçgen olarak görürüz. Ölçeği $1/3 \text{ cm}$ seçersek bir öncekinde olduğu gibi üç uzunluk parçası yerine 12 uzunluk parçasını görebiliriz. Bu işlemi her defasında bir önceki seçilen birim uzunluğun üçte-biri kadar küçültürsek bir birinden ayırt edilebilir uzunluk parçası 4 kez artacaktır veya oran 4 olacaktır. Bu kurala göre $4 = 3^{\tilde{d}}$ olur. Buradan fraktal boyut $\tilde{d} = \ln 4 / \ln 3 = 1.26$ bulunur.

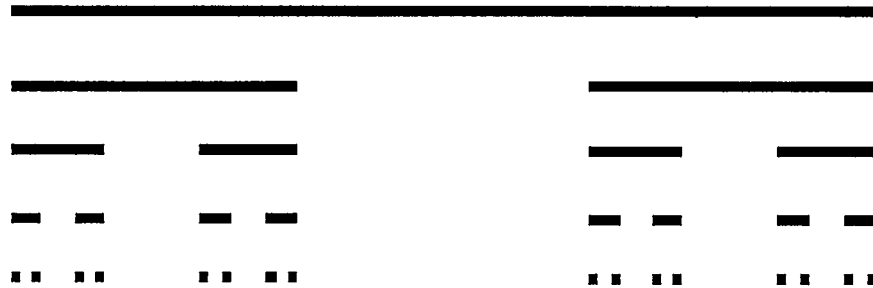
Fraktal yapıya başka bir örnek Şekil 2.3’de olduğu gibi her adımda birim eşkenar üçgenden üç tanesini belli bir düzende bir araya getirerek büyüttüğümüz zaman tekrar elde edilen yapıyı verebiliriz. Oluşan cismin lineer uzunluğu 2 çarpanı

kadar artmaktadır. Burada da artış oranı 3 ve ölçek ise 2'dir. Fraktal boyut; $3 = 2^{\tilde{d}}$ den, $\tilde{d} = \ln 3 / \ln 2 = 1.58$ bulunur.



Şekil 2.3. “Sierpinski gasket” olarak isimlendirilen fraktal yapı.

Fraktal yapılar 1'den küçük boyutlara da sahip olabilirler. Buna bir örnek Şekil 2.4'de görülmektedir. Başlangıçta bir tane katı bir çubuk var. Bir sonraki adımda başlangıçtaki çubuğun üçte-biri uzunluğa sahip kısmını çubuğun ortasından çıkarıyoruz ve daha kısa olan 2 tane katı-çubuk elde ediyoruz. Daha sonra bu iki çubuğun her birinin üçte-biri uzunluğa sahip kısmını ortadaki kısımlardan çıkarıyoruz ve 4 tane katı çubuk elde ediyoruz. Burada artış oranı 2 ve ölçek ise 3'tür. Fraktal boyut; $2 = 3^{\tilde{d}}$ den $\tilde{d} = \ln 2 / \ln 3 = 0.63$ olur.



Şekil 2.4 Fraktal zaman proseslerine örnek olarak gösterilen fraktal yapı.

KWW tipindeki dielektrik durulma davranışını açıklamak için fraktal durulma modeli ileri sürülmüştür (Shelisinger ve Montroll, 1983; Dissado ve Hill, 1987; Niklasson, 1987). Fraktal durulma proseslerinde, prosesi oluşturan olaylar kendi-kendine benzer bir yolla meydana gelmektedir. Yani olaylar hiyerarşik zaman aralıklarında hiyerarşik bir düzen içinde meydana gelmektedir. Gerçek sistemlerdeki prosesleri modellemek için stokastik fraktallara ihtiyacımız vardır (Mandelbrot, 1983). Dielektrik durulmaya neden olan fiziksel mekanizmalar fraktal zaman prosesleri ve fraktal uzay prosesleridir. Fraktal zaman proseslerine dayanan modeller dielektrik durulmanın bazı özelliklerini anlamak için ileri sürülmüşlerdir. Böyle bir proses de ortalama olay sayısı

$$N(t) \approx t^{\bar{d}} \quad (2.26)$$

ifadesiyle verilir. Böylece fraktal zaman kavramı bekleme-zamanları dağılımı ile ilişkilendirilir. Materyal içindeki uzaysal dağılımdaki düzensizlik fraktal yapıyla tanımlanır. Buna bir örnek; dielektrik durulmaya neden olan durumların (states) süzülme modeline göre oluşum gösteren fraktal yapıdır. T sıcaklığındaki kompleks bir sistem KWW formundaki bir fonksiyona uygun olarak durulma olayı gözleniyorsa sistemdeki mümkün olan girilebilir durumların konfigürasyon uzayının fraktal morfolojisinin bir sonucudur (Jund ve ark, 2001).

2.6 Zamana Bağlı Ising Modeline Dayanan Çalışmalar

Zamana bağlı Ising modelini Glauber (1963) geliştirmiştir. Glauber'in zamana bağlı Ising modeline dayanan bu çalışmasını, dielektrik durulmaya ilk defa Anderson (1970) uygulamıştır. Enyakın çift kutup etkileşmelerini dikkate alarak birinci mertebeden bir diferansiyel denklem takımı yazmış ve nümerik olarak bilgisayar yardımıyla çözmüştür.

Daha sonra Bozdemir (1981), Anderson'un bu uygulamasından esinlenerek Glauber'in dinamik Ising modelini sonlu ve sonsuz elemanlı dipol zincirlerinin durulmasına uygulamış ve ilk defa ilgili dipol korelasyon fonksiyonlarının ve kompleks dielektrik sabitinin analitik ifadelerini türetmeyi başarmıştır. Bozdemir'in

Ising modelinde her bir dipolün iki bileşeni olduğu dikkate alınmaktadır. Bileşenlerden birisi moleküler zincir eksenine dik olarak yönelmekte diğer bileşen ise zincir eksenine boyunca yönelmektedir. Bu modelde zincir boyunca konumlanan her dipolün yönelme olasılığı zamana bağlı olarak komşu dipollerin anlık yönelme olasılığına bağlıdır. Glaubre'in zamana bağlı Ising model formalizmini bu duruma uygulamıştır. Sonlu bir zincir veya sonsuz bir dipol zincirinin içindeki tek bir dipolün durulma fonksiyonunun Debye-tipinde olmadığı ortaya konmuştur. Bu davranış dipoller arasındaki en yakın etkileşmelerin doğal bir sonucuna bağlanmıştır. Modelin nitel davranışının dielektrik durulma verileriyle uyumlu olduğunu göstermiştir.

Daha sonra Skinner (1983), Anderson (1970) ve Bozdemir'in (1981) yaptığı bu modelleri temel alan bir çalışma yapmıştır. Skinner bu çalışmasında öncekilerden farklı geçiş olasılıkları seçerek tek boyutlu moleküler zincir için korelasyon fonksiyonu bulmuştur. Elde ettiği sonuç, KWW durulma fonksiyonunun $0.5 \leq \beta \leq 0.74$ değerleri için bu ampirik fonksiyona uymaktadır. Bu çalışmasını polimerlerde, dielektrik durulmaya ve polarize olmuş ışık saçılmasına uygulamıştır.

Brey ve Prados (1995) düşük sıcaklık limitinde geçerli olan bir çalışma yapmış ve elde ettiği sonuçlar Cole-Davidson ($\beta_{CD} = 0.5$) tipinde dielektrik fonksiyonu olup Bozdemir'in elde ettiği sonuçlara değişik bir yoldan ulaşmış ve bu sonuçları doğrulamıştır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Giriş

Dielektrik durulmayla ilgili tüm deneysel verileri yorumlayabilen yeni bir model geliştirmek dielektrik durulmanın en önemli problemlerinden biridir. Bir biriyle etkileşen parçacıkların oluşturduğu sistemlerle ilgili istatistiksel bir çalışmada matematiksel bir çok zorluklarla karşılaşmaktadır. Karşılaşılan bu zorluklar, teorik çalışanları model sistemleri en basit şekliyle tasarlamaya ve onlarla çalışmaya zorunlu kılmaktadır. Özellikle dengede olmayan sistemler üzerine yapılan çalışmalar bir çok yaklaşıklık yapmayı gerektirir. Teorik çalışanlar bu tür modelleri analiz etmek için kullanışlı yaklaşımların yapıp ve gerçeğe yakın benzerliklerinin bulunduğu bir fiziksel sistemin matematiksel modelini yapmayı genellikle kullanışlı bulmuşlardır. Bu çalışmada, buna iyi bir örnek olarak zamana bağlı Ising modeli ve dielektrik durulmaya uygulaması ele alındı.

Çoğu fiziksel sistemler lineerlikten uzak olan sistemlerdir ve bunların çok azı analitik yöntemlerle çözülebilmektedir. Bu tür sistemlerdeki değişkenlerin çokluğu veya serbestlik derecelerinin yüksek olması fiziksel sistemin klasik yöntemlerle incelenmesini olanaksız kılmaktadır. Yani ilgilendiğimiz sistemler kolay kolay katı deterministik teorilerle tanımlanamaz. Ising modeli birbirleriyle etkileşen spin sistemlerini en iyi açıklayan modellerden bir tanesidir. Bu model Onsager tarafından iki boyutta analitik olarak çözümlenerek ferromanyetik malzemelerdeki faz geçişleri anlaşılmıştır. Spinlerin en yakın komşularıyla olan etkileşimleri nedeniyle bir birinden bağımsız değildir, ayrıca spinin hangi durumda olması ihtimaline ısı deposunun da katkısı olacağı için tüm sistem bu iki etki altında kooperatif bir etki yapmaktadır. Bu tür sistemlerdeki değişkenlerin çokluğu yani serbestlik derecesinin büyük olması fiziksel sistemin analitik yöntemlerle incelenmesini olanaksız kılmaktadır. Bu nedenle bu sistemler sayısal çözümleme yöntemleriyle hesaplanmaya çalışılmaktadır.

Serbestlik derecesinin büyük olmasından dolayı çok bilinmeyenli ve kuplajlı denklemlerin çözümü analitik yolla elde edilemeyeceği için bilinen sayısal

çözümleme yöntemleri kullanılarak denklemler çözülebilir. Bu yöntemlere deterministik yöntemler denir. Bu yöntemler bilgisayarın tarihi ile eşdeğerdir. Kooperatif bir sistemin kararsız durumdan kararlı bir duruma geçmesine durulma denir. Durulma süreci boyunca sistemin durulma fonksiyonu bir t_1 anında kesin bir değere sahiptir. Ancak sistemin bu makroskobik $\phi(t_1)$ değerini oluşturan mikroskobik şekillenim sayısı serbestlik derecesine bağlı olacaktır. Yani çok fazla sayıda mikroskobik şekillenimlerin tümü aynı $\phi(t_1)$ değerini verir. Sistemin bu özelliği sayesinde deterministik hesaplama yöntemlerine alternatif olan ihtimaliyetçi bir yöntem daha geliştirilmiştir. Bu tip yöntemle stokastik yöntemler denir. Bu yöntemin ilk ortaya atılması Metropolis Algoritması ile başlamıştır. Bu yöntemle ideal gaz denklemleri stokastik yöntemle çözülmüştür. Daha sonraları Metropolis algoritmasına alternatif olarak bir sürü algoritma ortaya atılmıştır. Bunlardan bir tanesi de Monte Carlo algoritmasıdır. Stokastik yöntemlerde deterministik yöntemlerdeki gibi analitik ifadelerin sayısal yöntemlerle çözümü yoktur. Burada çözülecek denklemler yerine ihtimallere dayanan yapılacak işlemler sırası vardır. Buna da algoritma denir.

3.2 Ising Modelinin Zamana Bağlı Analitik Çözümü

N tane örgü noktası içeren bir boyutlu bir spin zinciri gözönüne alınsın ve her bir örgü noktasında spinin değeri biri $s_j = +1$ (spin yukarı \uparrow), diğeri ise $s_j = -1$ (spin aşağı \downarrow) olmak üzere iki duruma sahip olsun. Sistemin enerjisi, en yakın komşu etkileşimleri dikkate alan Ising Hamiltoniyeni tarafından

$$H = -J \sum_i s_i s_{i+1} \quad (3.1)$$

şeklinde verilir. Burada J , komşu iki spin arasındaki çiftlenim sabitidir. Ising modelinin zamana bağlı tek boyutta çözümü ilk olarak Glauber (1963) tarafından yapılmıştır.

N tane düzgün eşit aralıklı örgü noktası içeren tek boyutlu bir sistemde 2^N tane şekillenim vardır. Her bir şekillenime karşı gelen olasılık fonksiyonu başka bir deyişle işgal etme olasılığı $p(s_1, \dots, s_N, t)$ şeklinde gösterilsin. Eğer örgü üzerindeki j . ci spinin s_j değerinden $-s_j$ değerine, birim zamandaki geçiş olasılığı $\omega_j(s_j)$ ise, $p(s_1, \dots, s_N, t)$ olasılık fonksiyonunun zaman göre türevi

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} P(s_1, \dots, s_N, t) = & - \left[\sum_j \omega_j(s_j) \right] P(s_1, \dots, s_N, t) \\ & + \sum_j \omega_j(-s_j) P(s_1, \dots, -s_j, \dots, s_N, t) \end{aligned} \quad (3.2)$$

şeklinde verilir. Burada sistemin sahip olduğu ilk terim, spinlerden birinin geçiş yapmasıyla bozulurken, aynı anda olası diğer ikinci terim spinlerden birinin geçiş yapması ile ilk terimdeki şekillenimi oluşturur. Bu denkleme master denklemleri denir. Bireysel spinlerin ve spin çiftlerinin beklenen değerleri sırasıyla,

$$q_j(t) = \langle s_j(t) \rangle = \sum_{\{s\}} s_j(t) P(s_1, \dots, s_N, t) \quad (3.3)$$

$$\mu_{i,j}(t) = \langle s_i(t) s_j(t) \rangle = \sum_{\{s\}} s_i(t) s_j(t) P(s_1, \dots, s_N, t) \quad (3.4)$$

Burada $\{s\}$ toplamı olası tüm girilebilir durumlar üzerinden yapılır. Burada amacımız (3.3) ve (3.4) eşitliklerinin sağ tarafının hesaplanmasıdır. Bu Ek 1'de verilmiştir. Sonsuz uzunlukdaki moleküler zinciri ve periyodik sınır koşullarına uyan sonlu moleküler zinciri için spinlerin beklenen değeri sırasıyla

$$q_j(t) = e^{-\alpha t} \sum_{m=-\infty}^{\infty} q_m(0) I_{j-m}(\alpha \gamma t) \quad (3.5)$$

$$q_j(t) = e^{-\alpha t} \sum_{l=1}^N \sum_{m=-\infty}^{\infty} q_l(0) I_{j-l+mN}(\alpha \gamma t) \quad (3.6)$$

şeklinde verilir. Burada $I_m(\alpha\gamma)$, birinci tip modifiye Bessel fonksiyonu ve $q_m(0)$ larda bireysel spinlerin başlangıç değerleridir. Ayrıca γ sıcaklığa bağlı bir fonksiyon olup $\gamma = \tanh(2J/k_B T)$ ile verilir. Komşu iki spin arasındaki etkileşme sabiti J 'nin ve dolayısıyla γ fonksiyonunun işareti, sistemin gideceği minimum enerji eğilimini belirler. γ pozitif olduğu sürece sistem paralel bir konfigürasyona yani ferromanyetik duruma eğilim gösterecektir. Eğer γ negatif seçilirse antiferromanyetik duruma eğilim gösterecektir.

3.2.1. Glauber Çözümlerinin Dielektrik Durulmaya Uygulanması

Zaman bölgesindeki durulma fonksiyonunun kendisi veya türevi ile frekans bölgesindeki kompleks dielektrik fonksiyonunu birbirine bağlayan ifade eşitlik (1.23a) ve (1.23b) de verilmişti. Bu eşitliklerde $\phi(t)$ durulma fonksiyonu $t = 0$ anında sabit bir dış alanın kaldırılmasından sonra sistemin birim hacmindeki toplam elektrik dipol momentini $M(t)$ 'nin zamanla nasıl bozunacağını ifade eder ve

$$\phi(t) = \frac{\langle M(0)M(t) \rangle}{\langle M(0)M(0) \rangle} \quad (3.7)$$

ile verilir. $\langle M(0)M(t) \rangle$ ifadesi sistemin toplam elektrik dipol momentinin (makroskobik) oto-korelasyon fonksiyonudur. Ek 3'de makroskobik otokorelasyon fonksiyonu, mikroskobik elektrik dipol momentlerin korelasyon fonksiyonu cinsinden yazılmıştır. Buna göre sonsuz bir dipol zinciri üzerinde sadece bir tek dipolün oto-korelasyon fonksiyonundan elde edilen normalize olmuş kompleks dielektrik fonksiyonu

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{i\omega p + s + \eta\alpha\gamma}{s p + s - \eta\alpha\gamma} \quad (3.8)$$

ile verilir. Ara işlemler Ek 3a'da yapılmıştır. Burada $p = \alpha + i\omega$ ve $s = (p^2 - \alpha^2 \gamma^2)^{1/2}$ dir. Ayrıca $\gamma = \tanh(2J/k_B T)$ olmak üzere, α frekans boyutunda bir parametre olup J komşu iki spin arasındaki etkileşme sabitidir. Eğer bir tek dipolün toplam korelasyon fonksiyonundan hareket ederek normalize kompleks dielektrik fonksiyonu elde edilirse

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{i\omega}{s} \left[\frac{1+\eta}{1-x} + \frac{\eta(x-1)}{1-\eta x} \right] \quad (3.9)$$

ile verilir. Burada $x = \alpha\gamma/(p+s)$ dir. Bu ifadenin çıkarılması Ek 3b'de verilmiştir. Eğer tüm zincirin (makroskobik) normalize kompleks dielektrik fonksiyonunu bulmak istersek tek bir dipol için bulunan durulma fonksiyonu, zincirin tüm elemanları üzerinden alınması gerekir. Ara işlemler Ek 3c'de yapılmış olup elde edilen, sistemin normalize kompleks dielektrik fonksiyonu

$$\varepsilon_n(\omega) = 1 - \frac{i\omega}{s} \frac{1-\eta}{1+\eta} \left\{ \frac{1}{1-\eta} \left[\frac{1+\eta}{1-x} + \frac{\eta(x-1)}{1-\eta x} \right] + \frac{1}{\eta-x} \left[\frac{\eta^2}{1-\eta} - \frac{x^2}{1-x} \right] + \frac{x\eta}{1-x\eta} \left[\frac{x}{1-x} + \frac{\eta}{1-\eta} \right] \right\} \quad (3.10)$$

ile verilir.

3.2.2. Tepki Fonksiyonu ve Makroskopik Korelasyon Fonksiyonu

Normalize kompleks dielektrik fonksiyonunu (1.23b) eşitliği yerine (1.23a) eşitliğinden de elde edilebilir. Bunun için önce kesim Ek 2'de elde edilen zaman gecikmeli korelasyon fonksiyonu kullanılarak $-d\phi(t)/dt$ şeklinde tanımlanan tepki fonksiyonu elde edilmelidir. Sonsuz uzunlukdaki dipol zinciri üzerindeki tek bir dipol momentin ve tüm zincirin tepki fonksiyonundan elde edilen normalize kompleks dielektrik fonksiyonları sırası ile

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\alpha}{s} \frac{1 - \eta^2}{1 + \eta^2} \quad (3.11)$$

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\alpha}{s} \frac{1 - \eta^2}{1 + \eta^2} \frac{p + s + \alpha\gamma\eta}{p + s - \alpha\gamma\eta} \quad (3.12)$$

şeklinde olur. Bu eşitliklerin çıkartılması Ek 4'de yapılmıştır.

3.2.3. Uçları Açık ve Uçları Kapalı Sonlu Moleküler Zincir için Korelasyon Fonksiyonu

Uçları açık, sonlu uzunlukta N tane elemandan oluşan bir moleküler zincirde, ortalandaki ve uçlardaki dipoller için birim zamandaki geçiş olasılıkları bir birinden farklı olacaktır. Sonlu elemanlı moleküler zincir için Ek 5'de verilen geçiş olasılıklarına göre, zincirin ortasında ve uçlarda bulunan bir dipol momentin beklenen değerlerinin zamana göre türevleri bir diferansiyel fark denklem seti ile ifade edilebilir. Ek 5'de verilen bu diferansiyel denklem seti önce Anderson (1970) tarafından nümerik olarak çözülmüş ve daha sonra ise Bozdemir (1980) tarafından analitik olarak çözümlenerek normalize kompleks dielektrik sabiti N eleman sayısının fonksiyonu olarak

$$\varepsilon(\omega) = 1 - i\omega \frac{2}{\alpha\gamma} \frac{(D_{N/2-1} + \eta^{-1} D_{N/2}) \sum_{m=0}^{N/2-1} \eta^{N/2-m} D_m}{(2 \in -A) D_{N-1} - p D_{N-2}} \quad (3.13)$$

şeklinde bulunmuştur.

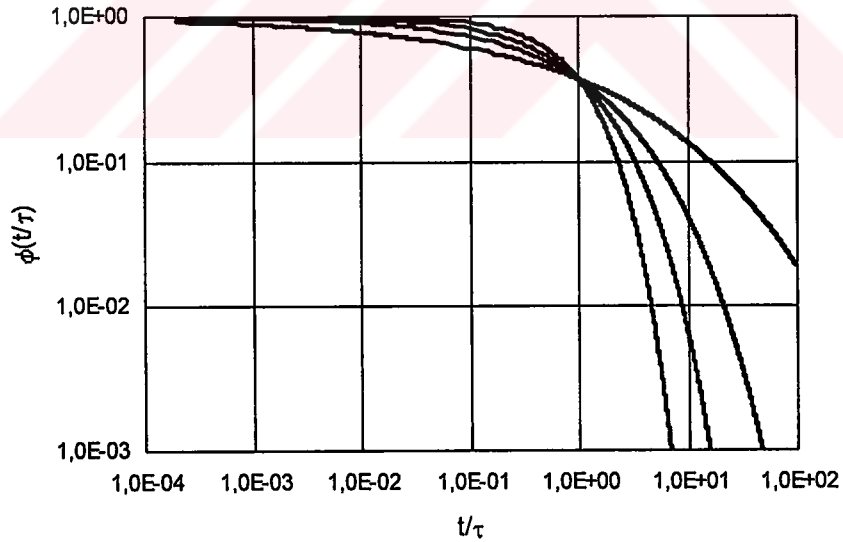
Uçları kapalı, uzunluğu N tane elemandan oluşan sonlu bir moleküler zincir halkası için periyodik sınır koşulları metodu kullanarak dipol zinciri üzerindeki bireysel dipol momentlerin beklenen değerleri bulunabilir. Kapalı uçlu zincir halkası üzerinde $j = k$ ve $j = N/2$.ci dipol için oto-korelasyon fonksiyonundan bulunan normalize kompleks dielektrik fonksiyonu, ilk defa bu tez çalışmasında Ek 5b'de ayrıntılı olarak yapılan ara işlemlerden sonra

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{i\omega}{s(1+\eta^N)} \frac{1+x^N}{1-x^N} \times \left[\frac{p+s+\alpha\gamma\eta}{p+s-\alpha\gamma\eta} \left[1 - \left(\frac{\alpha\gamma\eta}{p+s} \right)^{N/2} \right] + \frac{p+s+\alpha\gamma/\eta}{p+s-\alpha\gamma/\eta} \left[1 - \left(\frac{\alpha\gamma/\eta}{p+s} \right)^{N/2} \right] \right] \quad (3.14)$$

şeklinde elde edildi.

3.3 Kompleks Dielektrik Fonksiyonunun Deterministik Yöntemle Hesaplanması

Hemen hemen tüm katıların dielektrik durulması, hem zaman hem de frekans bölgesinde, deneysel olarak gözlenen tüm davranışları açıklayacak kapasitede olan kesirli-üs yasası veya KWW yasasına uymaktadır. Buna çoğu zaman evrensel durulma yasaları denir. Eşitlik (1.40) ile verilen KWW durulma fonksiyonunun zamana göre grafiği β 'nin değişik değerleri için Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1 KWW fonksiyonunun logaritmik ölçekte $\beta = 0.3, 0.5, 0.7$ ve 1.0 değerleri için zamana göre grafiği.

KWW ampirik fonksiyonunun zaman bölgesinden frekans bölgesine dönüşümü Fourier dönüşümü ile hesaplanabilir. Ancak $\phi(t)$ fonksiyonunun integral dönüşümü alınamıyorsa veya $\phi(t)$ fonksiyonu sayısal değerler olarak verilmişse bu durumda kompleks dielektrik fonksiyonu deterministik yöntemlerle bulunur. Kompleks dielektrik sabitini, durulma fonksiyonuna bağlayan eşitlik (1.23) kullanılarak normalize edilmiş dielektrik sabitinin reel ve sanal bileşenleri sırasıyla

$$\varepsilon'(\omega) = 1 - \omega \int_0^{\infty} \phi(t) \sin(\omega t) dt \quad (3.15)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} \phi(t) \cos(\omega t) dt \quad (3.16)$$

olur. Şekil 3.1'deki grafiği çizmek için kullandığımız, $\phi(t)$ fonksiyonunun zamana göre sayısal değerlerini (3.15) ve (3.16) eşitlikleri ile verilen integral dönüşümlerinde kullanarak $\varepsilon'(\omega)$ ve $\varepsilon''(\omega)$ fonksiyonlarını sayısal olarak hesaplayabiliriz. Sayısal integrasyon tekniği olarak yamuk kuralı uygulandı. Bu tekniğe göre dönüşümü yapılacak olan $\phi(t)$ değerleri $m+1$ tane zamana karşılık gelen $m+1$ tane ϕ_j değerleri sırasıyla

$$t_1, t_2, t_3, \dots, t_j, \dots, t_m, t_{m+1}$$

$$\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_j, \dots, \phi_m, \phi_{m+1}$$

şeklinde verilsin. Zaman noktaları arasındaki aralığa h dersek, $j=1,2,3,\dots,m+1$ olmak üzere $h = t_{j+1} - t_j$ şeklinde olur. Yamuk kuralına göre integrali alınacak bir $f(t)$ fonksiyonunu şu şekilde yazarız;

$$\int_a^b f(t) dt = \sum_{j=1}^m \frac{h}{2} (f_j + f_{j+1}) = \frac{h}{2} (f_1 + 2f_2 + 2f_3 + \dots + 2f_m + f_{m+1}) \quad (3.17)$$

Bulduğumuz bu eşitliğin algoritması, Fortran bilgisayar diliyle programı yapıldı ve zaman bölgesinde KWW fonksiyonu ile elde edilen dielektrik durulma verileri frekans bölgesine dönüştürüldü. Elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonlarının kayıp eğrileri β 'nın çeşitli değerleri için frekansa göre grafikleri çizildi.

3.4. Lineer Zincir Moleküller için Dielektrik Durulma Mekanizmasının MC Simülasyonu

Doğadaki birçok fenomen lineer değildir ve herhangi bir değişkendeki küçük değişimler, diğer değişkenlerin büyük miktarlarda değişmesine neden olabilir. Çünkü, göreceli olarak lineer olmayan problemlerin çok azı, analitik metotlarla çözülebilir. Bu sebeple, bilgisayarlar bu lineer olmayan fenomenlerin çözülmesi için yeni imkanlar sunar. Bilgisayar kullanımının önemli olmasının başka bir nedeni, serbestlik derecelerinin ya da değişken sayılarının çok fazla olduğu sistemlere olan ilginin son zamanlarda artmasıdır

Bir bilgisayar simülasyonu yapmanın başlangıç noktası, ilgili fiziksel sistemin ideal bir modelini geliştirmektir. Modeli bilgisayar ortamına uydurmak için, bir algoritma ya da prosedüre ihtiyaç duyulur. Bilgisayar deneyi, teorik hesaplamalar ve laboratuvar deneyleri arasında bir köprü görevi görür. Simülasyon hesaplamalarının yaklaşık teorik hesaplarla karşılaştırılması, hesap metotlarının geliştirilmesine de yardımcı olur.

Simülasyon yönteminde, modelin önemli öğeleri analizin bir minimum değerini içerir. Örnek olarak, bir öğretmenin 100 kişilik bir sınıftaki her öğrenciye 10 lira verdiğini farz edelim. Cüzdanında 10 lira kalan öğretmen, rasgele bir öğrenci seçiyor ve elindeki demir parayı havaya fırlatıyor. Eğer para tura gelirse, öğretmen öğrenciye 0.5 lira verecek, yazı gelirse de öğrenci öğretmene 0.5 lira verecektir. Bu oyunda öğretmen ve öğrenciden birinin diğerine borçlanması durumuna izin verilmiyor. Yani bir tarafın parası bittiği anda, oyun sona eriyor. Birçok değiş-tokuş dan sonra, öğretmenin t lira ve herhangi bir öğrencinin de s lira sahip olma olasılığını bulabiliriz. Acaba bu iki olasılık birbirine eşit midir? Bu ve benzeri sorulara cevap bulmanın bir yolu, bir sınıf ortamında bu deneyi gerçekten yapmaktır. Ama böyle bir

deneyi yapmak ve düzenlemek zor olacaktır. Ayrıca, yeteri kadar da sayı elde etmek sıkıcı olabilir. Her ne kadar, bu özel problem analitik metotlar kullanılarak tamamen çözülebilir olsa da, aynı doğaya sahip birçok problem bu yolla çözülemez. Bunu yapmanın başka bir yolu, oyunda geçerli olan kuralları birleştirerek bunları bir bilgisayar programına yerleştirmek ve oyunu bilgisayar ortamında gerçekleştirerek olasılıkları hesaplamaktır. Olasılıkları elde ettikten sonra, bunların para değiş-tokuşuyla olan bağıntısını daha iyi anlayabiliriz ve eğer analitik bir çözüm varsa bu çözümün nasıl olması gerektiğine ilişkin daha iyi bir fikir sahibi olabiliriz. Örneğin, eğer değiş-tokuş edilen para miktarı 0.5 lira değil de 1 lira olsa, yukarda sözü edilen s ve t olasılıkları nasıl değişir? Eğer öğretmenin öğrenciye borçlanmasına izin verilirse durum ne olur? Bu örnekte değişkenlerin adını değiştirsek (para \rightarrow enerji gibi), çözmemiz gereken soru bir manyetizma ve parçacık fiziği problemine döner. Bu örnekte öğrencilerin rasgele seçilmesi ve demir paranın havaya fırlatılarak yazı veya tura gelmesinin belirlenmesi rasgele bir prosesdir. Rasgele meydana gelen proseslerin simülasyonu $0 \leq r < 1$ aralığında bir r rasgele sayı üreterek gerçekleştirilir. Bu şekilde olasılık modellerle ifade edilen bir problemin simülasyonuna Monte Carlo tekniği denir (Gould ve Tobochnik, 1996).

Analitik çözümlerin kısıtlı olduğu çok parçacıklı bir sistem olan lineer dipol zincirindeki dielektrik durulma davranışını açıklayan yeni bir model kurmak ve MC simülasyon tekniği ile incelemek, bu konudaki bir çok davranışa yeni fiziksel açıklamalar getirmede yardımcı olacaktır. Glauber'ın kinetik Ising modelinin dielektrik durulmaya uygulanmasıyla ilgili periyodik sınır koşulunu sağlayan bir boyutlu N tane dipolar elemandan oluşan lineer zincir molekülleri gözönüne alınarak, önce aynı zaman adımında sadece bir tek dipol göz önüne alınarak korelasyon fonksiyonu bulunmuştur. Daha sonrada aynı zaman adımında tüm dipoller gözönüne alınarak makroskobik durulma fonksiyonunu veren bir MC simülasyon modeli geliştirilmiş ve sonuçları analiz edilmiştir. Burada, durulma fonksiyonunu belirlemede tanım olarak, $t = 0$ anından sonraki her hangi bir anda dipol momentin ilk yönelimini değiştirmeme olasılığı olarak tanımlanan fonksiyon kullanılmıştır.

3.4.1 Algoritma A: Zincir Üzerindeki Tek Bir Dipolin Durulma Fonksiyonu

Periyodik sınır koşulunu sağlayan bir boyutlu N tane dipolden oluşan kapalı bir zincir gözönüne alalım. Zincir üzerindeki her bir dipolar spin iki duruma sahip olabilir. Her bir birimin sahip olabileceği durumlardan biri $s_j = +1$; spin yukarı \uparrow , diğeri ise $s_j = -1$; spin aşağı \downarrow . Burada $s_j(t)$ spin fonksiyonu zamana bağlı stokastik bir fonksiyon olup ± 1 değerleri arasında rasgele geçişler yapmaktadır. Burada $t = -\infty$ 'dan $t = 0$ anına kadar sistem üzerine bir elektrik alan uygulandığını ve dolayısıyla tüm spinlerin aynı yönde yöneldiğini (spin yukarı \uparrow) farz edelim. Burada $J < 0$ yani γ 'nın negatif olduğu durum göz önüne alındı. Bu durumda sistem, başlangıç spin konfigürasyonu olarak tüm spinlerin bir birine paralel olduğu durumdan, spinlerin antiparalel olduğu duruma eğilim gösterecektir.

Spinler, ferdi hareketlerinde bir birinden bağımsız değildir, bir spinin bir durumdan başka bir duruma geçiş olasılığı, komşu spinlerin o andaki aldığı değerlere ve etkileşim içinde olduğu ısı kaynağına bağlı olarak

$$P_j(t) = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{\gamma}{2} s_j (s_{j-1} + s_{j+1}) \right\} \quad (3.18)$$

dir. Böylece spinler kooperatif bir hareket yapmaktalar. Dış elektrik alanın $t = 0$ anında kaldırılmasından sonraki, sistemin eşit zaman aralıklarında meydana gelen ardışık durumlarını inceleyelim. Her bir adımda rasgele seçilen bir spin, diğerleri o anda sabit kalmak koşulu ile dönme hareketi yapsın. Her adımda rasgele bir spin seçilir ve yeni konfigürasyon belirlenir. t anındaki konfigürasyondan t' anındaki konfigürasyona geçerken güncelleştirme kuralı şu şekilde olur:

- (i) Rasgele bir s_j spini seçilir.
- (ii) Bu spinin etkileştiği ısı kaynağına ve komşu spinlerin yönelimine göre geçiş olasılığı belirlenir. Bu olasılıklar eşitlik (3.18) ile verilen değerler alır. Eğer komşu spinler bir birine paralel iken seçilen spin bunların her ikisine de

paralel ise $p_j(s_j) = \frac{1}{2}\{1 + \gamma\}$, eğer anti-paralel ise $p_j(s_j) = \frac{1}{2}\{1 - \gamma\}$, eğer komşu spinler bir birine anti-paralel ise $p_j(s_j) = \frac{1}{2}$.

- (iii) Rasgele seçilen spin için geçiş olasılığı $p_j(s_j)$ belirlendikten sonra $0 \leq r < 1$ aralığında rasgele bir sayı üretiriz. Eğer $r \leq p_j(s_j)$ ise seçilen spin geçiş yapar, değilse aynı konfigürasyonu koruyarak bir sonraki zaman adımına geçer.
- (iv) Her adımda o ana kadar yönelimini hiç değiştirmemiş spinler sayılır. Başlangıç anındaki sayıya bölünerek yönelimini o ana kadar değiştirmemiş spinlerin oranı bulunur: Başlangıç anındaki spin sayısına N ve her hangi bir andaki yönelimini hiç değiştirmemiş spin sayısınada S_t dersek

$$\phi(t) = \frac{S_t}{N} \quad (3.19)$$

Bu oran bize dipol durulma fonksiyonunu verir. Bu modelin oluşturduğu algoritmanın bilgisayar programı Fortran dilinde yazıldı ve zaman adımı için $\Delta t = 1/N$ ve spin sayısı için $N = 10000$ seçilerek $J/k_B T$ 'nin değişik değerleri için simülasyonu yapıldı.

3.4.2 Algoritma B: Makroskobik Durulma Fonksiyonu.

Analitik olarak Glauber'ın Ising modelinden bulunan tek bir dipolar spinin korelasyon fonksiyonu $\langle s_j(0)s_k(t) \rangle = e^{-\alpha t} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \eta^{|j-k+l|} I(\alpha \gamma t)$ ile verilmişti. Bunu

$$\phi(t) = \langle M(0)M(t) \rangle = \sum_j \sum_k \langle s_j(0)s_k(t) \rangle$$

ile verilen normalize edilmiş makroskobik korelasyon fonksiyonunda yerine yazıp hem j , hem de k üzerinden toplama yapılarak bulunan durulma fonksiyonundan elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonunun klasik Debye tipinde bir fonksiyon elde edildiğini gördük. Oysa

deneysel gözlemler lineer zincir moleküllü sistemlerin durulmalarının KWW fonksiyonu ile temsil edildiğini göstermektedir. Ayrıca alçak ve yüksek frekans bölgelerindeki davranışlarda Debye tipinde olmaktadır. Bu da deneysel olarak gözlenmiş bir davranış değildir.

Daha gerçekçi ve deneysel verilere uyan bir durulma fonksiyonu elde etmek için tüm dipol momentlerin çarpımlarının beklenen değerini veren bir model geliştirmiş bulunuyoruz. Bu modele göre durulma fonksiyonu

$$\phi(t) = \langle M(0)M(t) \rangle = \langle s_1(0)s_2(0)\dots s_N(0)s_1(t)s_2(t)\dots s_N(t) \rangle \quad (3.20)$$

şeklinde tüm zincirin dipollerini içine alan zaman gecikmeli korelasyon fonksiyonunu öneriyoruz. Buna göre şartlı olasılık cinsinden korelasyon fonksiyonunun ifadesi

$$\begin{aligned} \phi(t) = & \sum_{\{s\}} \sum_{\{s'\}} s_1(0)s_2(0)\dots s_N(0) p(\{s\}; 0) \\ & \times s_1(t)s_2(t)\dots s_N(t) p(\{s(0)\}|\{s(t)\}; t) \end{aligned} \quad (3.21)$$

ile verilebilir. Bunu analitik olarak çözmek olası değildir.

Burada bu modelin MC simülasyonunu yapılmıştır. Kesim 3.4.1 de olduğu gibi periyodik sınır koşulunu sağlayan bir boyutlu N tane elemandan oluşan lineer zincir molekülü göz önüne alındı. Dış elektrik alanın $t = 0$ anında kaldırılmasından sonraki, sistemin her bir MC adımında meydana gelen ardışık durumlarını inceleyelim. Her bir adımda sadece rasgele seçilen bir dipol değil tüm dipoller göz önüne alınmıştır. Buna göre her adımda t anındaki konfigürasyondan t' anındaki konfigürasyona geçilirken güncelleştirme kuralı şu şekilde olur:

- (i) Aynı zaman adımında rasgele bir s_j spinini seçilir.
- (ii) Bu spinin etkileştiği ısı kaynağına ve komşu spinlerin yönelimine göre geçiş olasılığı belirlenir. Bu olasılıklar eşitlik (3.18) ile verilen değerler alır.

- (iii) Rasgele seçilen spin için geçiş olasılığı $p_j(s_j)$ belirlendikten sonra $0 \leq r < 1$ aralığında rasgele bir sayı üretiriz. Eğer $r \leq p_j(s_j)$ ise seçilen dipol geçiş yapar, değilse aynı konfigürasyonu koruyarak başka bir rasgele dipol seçilir.
- (iv) (i).ci adımdan (iii).cü adıma kadar olan işlemler tekrar yapılır. Bu işlem zincir üzerindeki tüm dipoller için aynı zaman adımında tekrar edilir. Tüm dipoller bir birini tekrar etmeyecek şekilde denendikten sonra bir sonraki zaman adımına geçer.
- (v) Her adımda o ana kadar yönelimini hiç değiştirmemiş dipoller sayılır. Başlangıç anındaki sayıya bölünerek yönelimini o ana kadar değiştirmemiş dipollerin oranı bulunur: Burada da başlangıç anındaki dipol sayısına N ve her hangi bir andaki yönelimini hiç değiştirmemiş dipol sayısına da S_t dersek simülasyondan bulacağımız korelasyon fonksiyonu;

$$\phi_N(t) = \frac{S_t}{N} \quad (3.22)$$

Bu oran, bize uzunluğu N elemandan oluşan tüm zincirin $\phi_N(t) = \langle M(0)M(t) \rangle$ şeklindeki zaman gecikmeli korelasyon fonksiyonunu verir. Bu modelin oluşturduğu algoritmanın bilgisayar programı Fortran dilinde yazıldı ve dipol sayısı için $N = 10000$ seçilerek $J/k_B T$ 'nin değişik değerleri için simülasyonu yapıldı. MC adımları zaman olarak alınmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

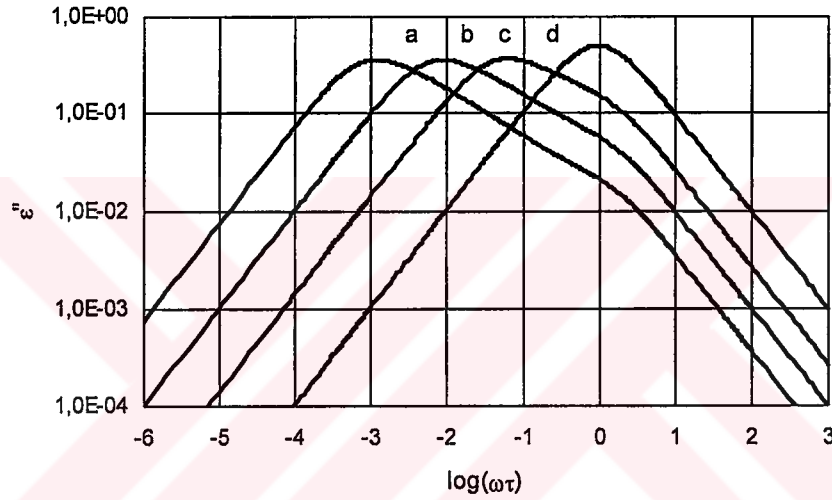
4.1. Analitik Yöntemlerle İlgili Bulgular

4.1.1 Sonsuz Elemanlı Moleküler Zincir için Normalize Kompleks Dielektrik Fonksiyonunun Reel ve Sanal Bileşenlerinin Hesaplanması

Kesim 3.2.1'de sonsuz elemanlı moleküler zincir halkası için zincir üzerindeki bir dipolün, oto-korelasyon ve dipol korelasyon fonksiyonları ile tüm zincirin makroskobik korelasyon fonksiyonları kullanılarak, normalize kompleks dielektrik fonksiyonları elde edildi. Ayrıca kesim 3.2.2'de tepki fonksiyonu kullanarak zincir üzerindeki tek bir dipol ve tüm zincirin korelasyon fonksiyonundan normalize kompleks dielektrik fonksiyonları elde edildi.

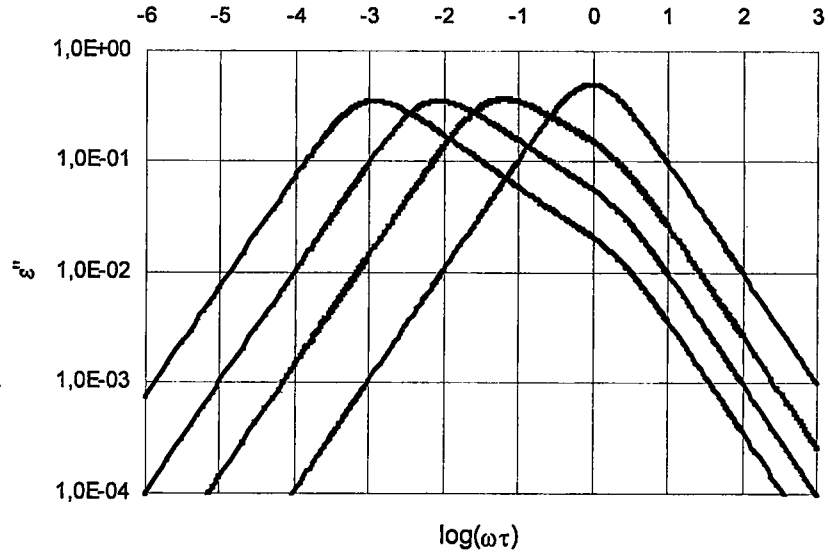
Sadece oto-korelasyonun göz önüne alınarak, eşitlik (3.8)'de ifade edilen, normalize kompleks dielektrik fonksiyonunun sanal bileşeninin frekansa göre değişimi, $J/k_B T$ 'nin değişik değerleri için Şekil 4.1a'da görülmektedir. Grafikten de anlaşılacağı gibi a, b, c ve d ile gösterilen kayıp eğrileri sırasıyla $J/k_B T = 2, 1.5, 1$ ve 0.1 için çizilen eğridir. Ayrıca eşitlik (3.8)'den elde edilen veriler kullanılarak frekansa bağlı dielektrik sabitinin reel kısmının sanal kısmına göre çizilmesiyle elde edilen ve Cole-Cole grafiği olarak adlandırılan eğrilerde elde edilmiştir. Cole- Cole eğrileri de $J/k_B T$ nin değişik değerleri için Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de görülmektedir. Burada, $J/k_B T$ moleküler zincirin üzerindeki birimler arası etkileşme derecesidir. $J/k_B T$ 'nin küçük değerleri için ($J/k_B T = 0.1$) kayıp eğrileri logaritmik ekseninde yarı genişliği "1.14 Decade" olan, klasik eksponansiyel durulma fonksiyonu ile tanımlanan Debye tipindeki eğrileri vermektedir. Logaritmik ekseninde bir onluk "1 Decade" olarak tanımlanır. $J/k_B T$ 'nin büyük değerlerinde ise kayıp eğrileri, yarı genişliği "1.8 Decade" olan Cole-Davidson tipindeki dağılım fonksiyonunu vermektedir. Bu davranış amorf polimerlerde T_g 'nin üstünde görülen davranışla uyumludur (McCrum ve ark., 1967).

$J/k_B T$ 'nin küçük değerleri, yüksek sıcaklık yani zayıf dipol-dipol etkileşmesine karşılık gelir. Dolayısıyla dipol momentler bir biriyle etkileşmediği için $J/k_B T$ 'nin küçük değerlerinde Debye tipinde eğriler elde edilir. $J/k_B T$ 'nin büyük değerlerinde (düşük sıcaklık veya güçlü dipol-dipol etkileşmesi) bir dipolün durulması, zincir üzerindeki diğer birimlerin kutuplanmasını etkileyeceği için sonuçta kooperatif bir durulma meydana gelecek ve bundan dolayı Debye tipinde olmayan kayıp eğrileri elde edilmiştir.

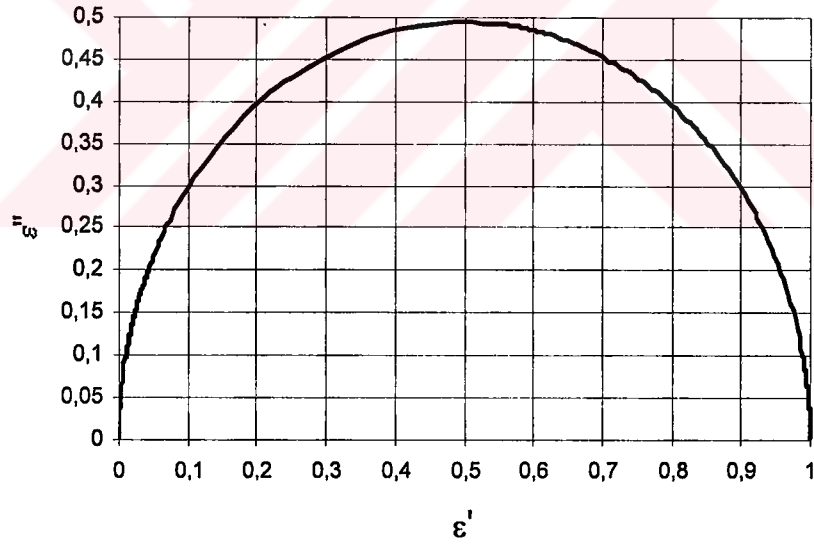


Şekil 4.1a Sonsuz bir moleküler zincir için (3.8) eşitliğinden elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonun sanal bileşeninin frekansa göre değişimi. Grafik üzerinde a, b, c ve d ile gösterilen kayıp eğrileri sırasıyla $J/k_B T = 2, 1.5, 1$ ve 0.1 için çizilen eğridir.

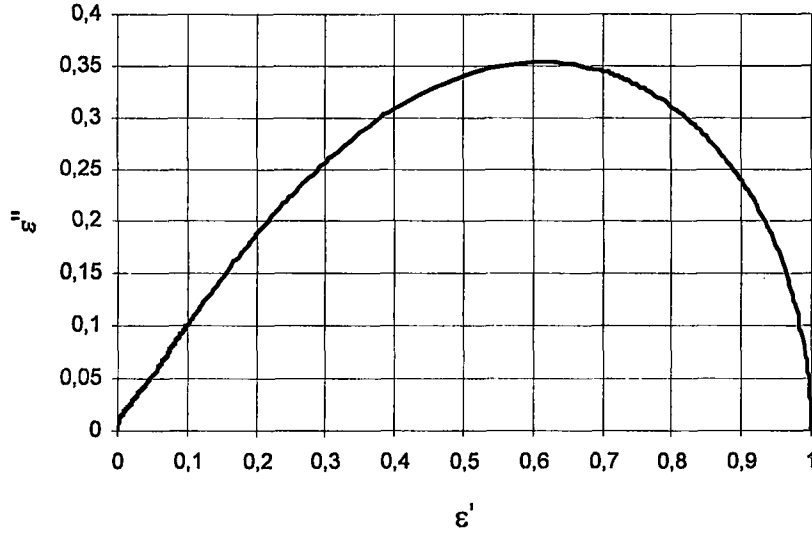
Sonsuz uzunluktaki dipol zinciri üzerindeki tek bir dipol momentin tepki fonksiyonundan elde edilen normalize kompleks dielektrik fonksiyonu eşitlik (3.11)'de elde edilmişti. Bunun, sanal bileşeninin frekansa göre grafiği Şekil 4.1b'de görülmektedir. Şekil 4.1a ve 4.1b'yi karşılaştıracak olursak her iki durumda elde edilen normalize kompleks dielektrik fonksiyonlarının aynı olduğu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.1b Sonsuz bir moleküler zincir için (3.11) eşitliğinden elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonun sanal bileşeninin frekansa göre değişimi.



Şekil 4.2 Sonsuz bir moleküler zincir için (3.8) eşitliğinden elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonun Cole-Cole eğrisi ($J/k_B T = 0,1$)



Şekil 4.3 Sonsuz bir moleküler zincir için (3.8) eşitliğinden elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonun Cole-Cole eğrisi ($J/k_B T = 2$).

Eşitlik (3.8)'de elde edilen normalize kompleks dielektrik fonksiyonunun, $J/k_B T > 1.5$ için kayıp eğrilerinin şekli değişmemekle birlikte, kayıp eğrileri alçak frekans bölgesine doğru kaymaktadır. Modelin nitel davranışının, lineer polimer ve polimer çözeltileri, alkali halajenür sıvılar, katı kristal ve ferroelektrik gibi lineer zincir molekülü maddelerin dielektrik durulma verileriyle uyumludur.

$J/k_B T$ 'nin küçük değerlerinde Debye tipinde eğriler vermesinin nedenini olasılık açıdan şu şekilde yorumlayabiliriz. Zincir üzerindeki bir dipolin geçiş olasılığı daha önce

$$P_j(t) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{\gamma}{2} s_j (s_{j-1} + s_{j+1}) \right\}, \quad \gamma = \tanh(2J/k_B T) \quad (4.1)$$

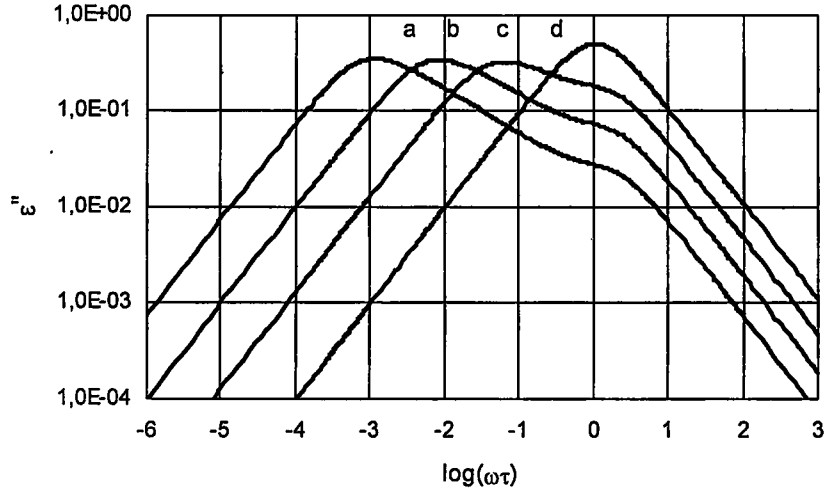
şeklinde verilmişti. $J/k_B T$ 'nin çok küçük değerlerinde $\gamma \rightarrow 0$ gider ve dolayısıyla

$P_j(t) = \frac{1}{2}$ olur. Yani dipolün geçiş olasılığı komşu spinlerin yöneliminden bağımsız

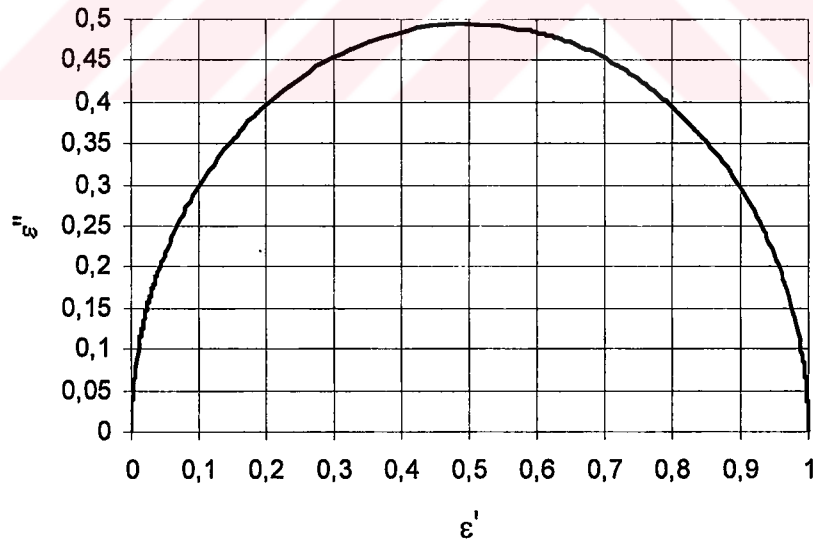
olur. Başka bir deyişle zamandan bağımsız olur. Sistem içindeki dipollerin geçiş olasılıkları dış elektrik alanın kaldırılmasından sonra zamanla değişmiyorsa zaman

bölgesinde durulma fonksiyonu klasik üssel bir davranış sergiler. Frekans bölgesinde ise klasik Debye tipinde olur. $J/k_B T$ 'nin büyük değerlerinde, $J/k_B T = 2$ gibi, $\gamma \rightarrow 1$ olmakta ve dolayısıyla
$$P_j(t) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{\gamma}{2} s_j (s_{j-1} + s_{j+1}) \right\}$$
 olduğu için göz önüne alınan dipolün geçiş olasılığı komşu dipollerin yönelimine bağlı olmaktadır. $s_j(t)$ zamana bağlı stokastik fonksiyon olduğu için j .ci dipol momentin geçiş olasılığı zamanla değişecektir. Durulma fonksiyonu bu durumda üssel olmayan bir davranış gösterecektir.

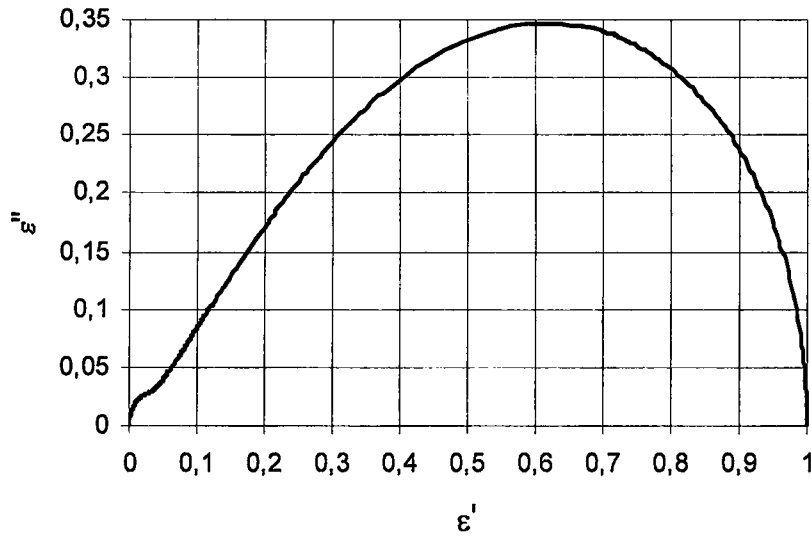
Dipol korelasyon fonksiyonundan bulunan kompleks dielektrik fonksiyonun eşitlik (3.9)'un reel ve sanal kısımları $J/k_B T$ 'nin değişik değerleri için bilgisayarda geniş bir frekans aralığında hesaplandı. Burada amaç kros-korelasyon teriminin dielektrik sabiti üzerindeki etkisini görmektir. Elde edilen verileri kullanarak çizilen kayıp-eğrileri ve Cole-Cole grafiği Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de görülmektedir. Şekil 4.4'de a, b, c ve d ile gösterilen kayıp eğrileri sırasıyla $J/k_B T = 2, 1.5, 1$ ve 0.1 için çizilen eğrilerdir. Sonsuz elemanlı bir moleküler zincirde bulunan bu kayıp eğrileri $J/k_B T$ 'nin küçük değerleri için Debye tipinde olmakla beraber $J/k_B T$ 'yi büyüttüğümüz zaman yarı genişlikleri 1.8 "Decade" olan Cole-Davidson tipinde olmaktadır. Dipol korelasyon fonksiyonundan elde edilen kayıp eğrileri oto-korelasyon fonksiyonundan elde edilen kayıp eğrileri ile benzerlik göstermesine rağmen $J/k_B T$ 'nin artan değerlerinde Cole-Davidson tipindeki ana kayıp eğrisinden başka, yüksek frekans bölgesinde Şekil 4.1a'dakine benzer, fakat daha belirgin olarak ortaya çıkan Debye tipindeki ikinci bir kayıp eğrisidir. $J/k_B T$ 'nin artan değerlerinde ana kayıp eğrisi düşük frekans bölgesine doğru kayarken bu ikinci tip kayıp eğrisi sola doğru hareket etmemektedir. Bu deneysel olarak gözlenmeyen bir şeydir.



Şekil 4.4 Sonsuz bir moleküler zincir için (3.9) eşitliğinden elde edilen tek bir dipolün kompleks dielektrik fonksiyonunun sanal bileşeninin frekansa göre değişimi. Burada a, b, c ve d ile gösterilen kayıp eğrileri sırasıyla $J/k_B T = 2, 1.5, 1$ ve 0.1 için çizilen eğrilerdir.



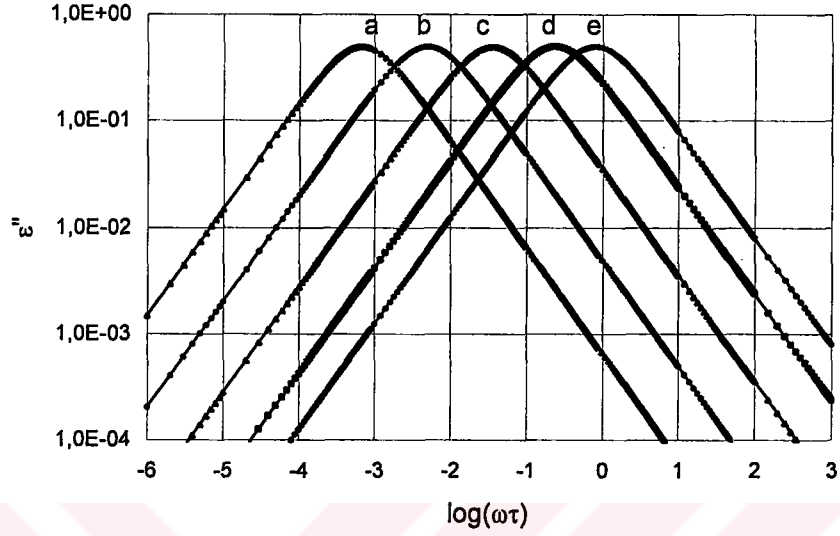
Şekil 4.5 Sonsuz bir moleküler zincir için (3.9) eşitliğinden elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonunun Debye tipindeki Cole-Cole eğrisi ($J/k_B T = 0.1$)



Şekil 4.6 Sonsuz bir moleküler zincir için (3.9) eşitliğinden elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonun Cole-Davidson tipindeki Cole-Cole eğrisi ($J/k_B T=2$)

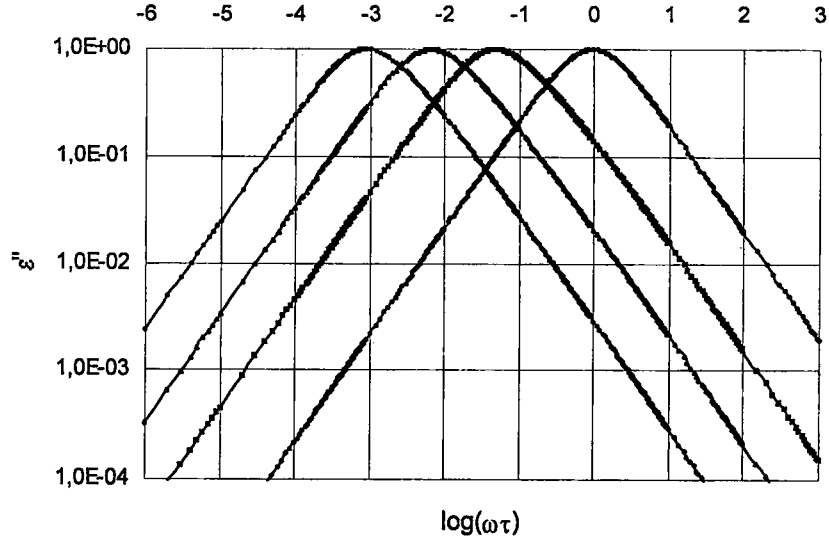
4.1.2 Makroskobik Dielektrik Fonksiyonunun Reel ve Sanal Bileşenlerinin Hesaplanması

Dipol zincirinin tamamının durulmasını temsil eden makroskobik korelasyon fonksiyonundan bulunan kompleks dielektrik fonksiyonu (3.10) eşitliğinde verilmektedir. Tepki fonksiyonundan yararlanılarak bulunan makroskobik korelasyon fonksiyonu ise eşitlik (3.12) ile verilmektedir. Yine bu eşitliklerin reel ve sanal kısımları $J/k_B T$ 'nin değişik değerleri için bilgisayarda hesaplandı. Elde edilen verileri kullanarak çizilen ve a, b, c, d ve e ile gösterilen kayıp eğrileri sırasıyla $J/k_B T=2.0, 1.5, 1.0, 0.5$ ve 0.1 için olan eğrilerdir. Bunlar Şekil 4.7a ve Şekil 4.7b'de görülmektedir. Cole-Cole grafiği ise Şekil 4.8'de görülmektedir. Eğriler, $J/k_B T$ 'nin artan değerleriyle birlikte sola doğru kaymakta ama şekilleri hiç değişmemektedir.

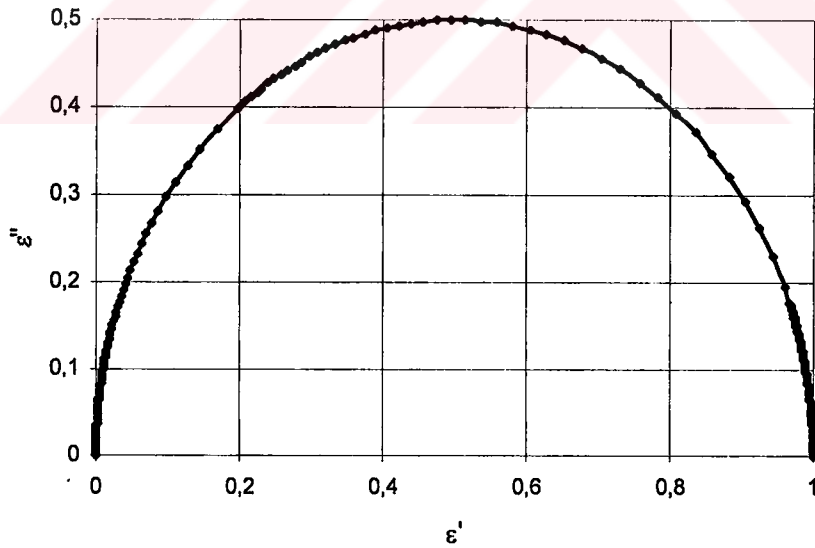


Şekil 4.7a Sonsuz bir moleküler zincir için (3.10) eşitliğinden elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonun sanal bileşeninin frekansa göre değişimi.

Buradaki sonuç kesim 4.1.1'de bulunanlardan farklı olarak, tüm zincirin durulma fonksiyonu olup $J/k_B T$ 'nin tüm değerleri için Debye tipinde olmasıdır. Bu sonuç başka araştırmacıların bulduğu sonuçlarla uyumludur (Glauber,1963). Bu davranış şöyle yorumlanabilir. Zincirin asal eksenine paralel olan dipol bileşenler etkin olmakta, tüm zincirin hareketi tek bir birimin hareketi gibi algılanmaktadır.



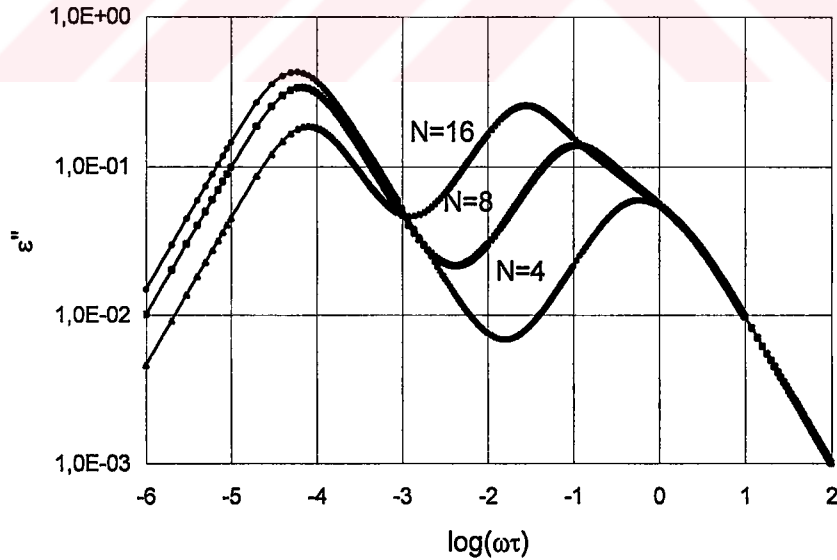
Şekil 4.7b Sonsuz bir moleküler zincir için (3.12) eşitliğinden elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonun sanal bileşeninin frekansa göre değişimi.



Şekil 4.8 Sonsuz bir moleküler zincir için (3.12) eşitliğinden elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonun Debye tipindeki Cole-Cole eğrisi ($J/k_p T = 1.5$)

4.1.3 Uçları Açık ve Kapalı Sonlu Moleküler Zincir İçin Dielektrik Fonksiyonunun Reel ve Sanal Bileşenlerinin Hesaplanması

Uçları açık, N elemandan oluşan sonlu uzunlukta bir moleküler zincirin ortasında bulunan dipolün oto-korelasyonundan elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonu, zincirdeki elemanların sayısına bağlı olarak (3.13) eşitliğinde ifade edilmişti. Bu eşitlik bilgisayarda, zincir uçlarının mobilitesi $p = 0.001$ ve $J/k_B T = 1.5$ olarak N 'nin değişik değerleri için grafikleri çizildi. Mobilitenin bu değeri zincir uçlarının, ortasına göre yavaş olduğu duruma karşılık gelir. Şekil 4.9 da $N = 4, 8$ ve 16 için olan enerji kayıp eğrileri, Şekil 4.10 da $N = 4$ ve 32 için ve Şekil 4.11 de ise $N = 8$ ve 128 için olan eğriler görülmektedir. N 'nin küçük değerlerinde bulunan kayıp eğrilerinin en önemli özelliği, hem düşük frekans bölgesinde, hem de yüksek frekans bölgesinde ortaya çıkan farklı yüksekliklerde fakat benzer tipte iki kayıp eğrisinin olmasıdır.

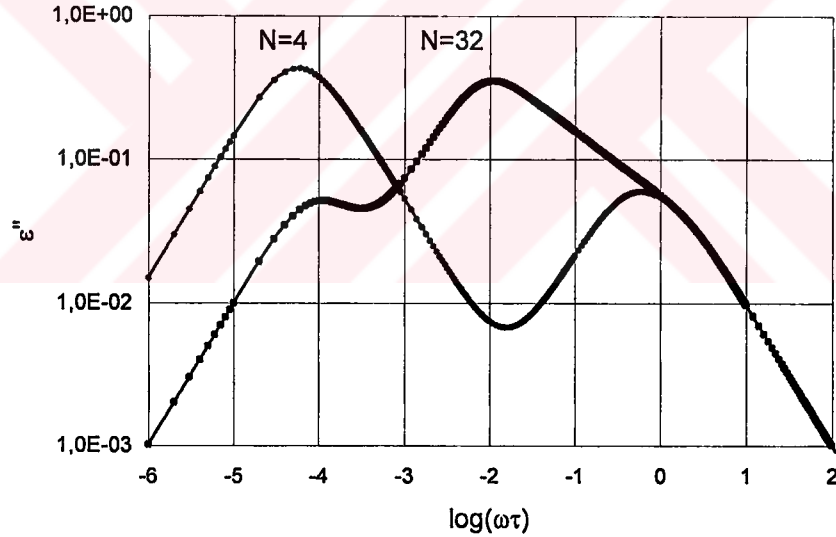


Şekil 4.9 $J/k_B T = 1.5$, $p = 0.001$ ve $N = 4, 8$ ve 16 için kayıp eğrileri

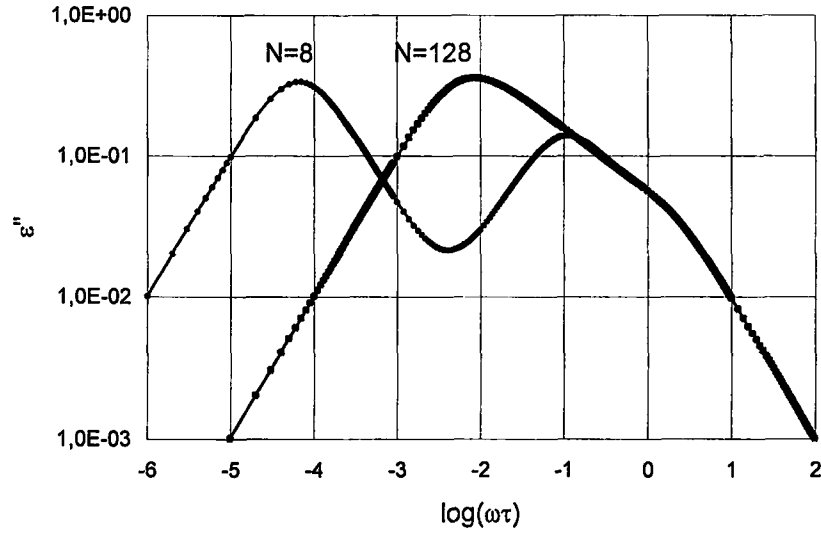
Eleman sayısını artırdıkça alçak frekans bölgesindeki kayıp eğrisinin frekans eksenindeki tepe değeri sabit kalmakta fakat yüksekliği git gide azalarak $N \approx 40$

civarında kaybolmaktadır. Buna karşın yüksek frekans bölgesindeki kayıp eğrisinin tepe değeri alçak frekans bölgesine doğru kayarak Cole-Davidson tipindeki kayıp eğrisine dönüşmektedir.

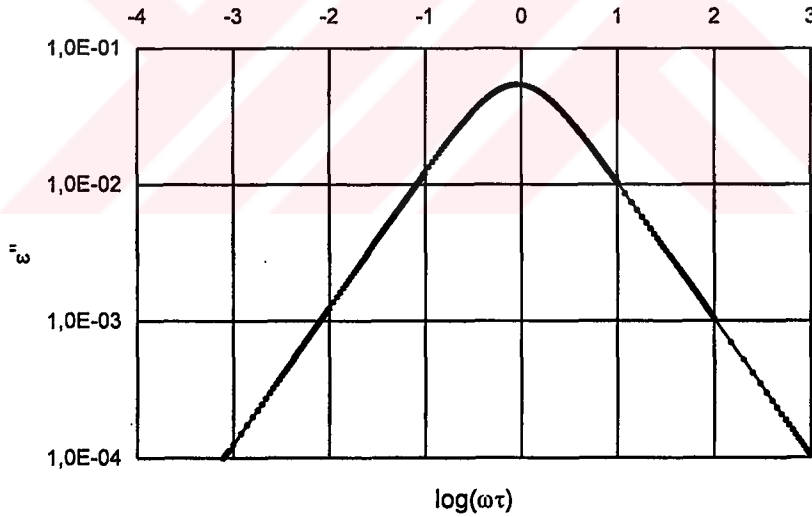
Dipol-dipol etkileşmesi büyük ve zincir uçlarının mobilitesi küçük ise zincir omurgasına paralel olan bileşenlerin hareketi, dik bileşenlere göre daha yavaştır. Paralel ve dik bileşenlerin ortaklaşa hareketinin sonucunda kayıp eğrileri, biri alçak frekans bölgesinde ve diğeri de yüksek frekans bölgesinde olmak üzere çift çıkmaktadır. Kayıp eğrilerinin bu dinamik davranışı iki ayrı mekanizma ile açıklanabilir. Alçak frekans bölgesindeki kayıp eğrisi daha çok zincir eksenine veya omurgasına paralel olan elemanların hareketinden kaynaklanan, yavaş durulmanın bir sonucu olarak yorumlanırken yüksek frekans bölgesindeki kayıp eğrisi ise zincir eksenine dik elemanların hareketine bağlanarak hızlı durulmanın oluşturduğu Debye tipinde olmayan davranışa uymaktadır.



Şekil 4.10 $J/k_B T = 1.5$, $N = 4$ ve 32 için kayıp eğrileri



Şekil 4.11 $J/k_B T = 1.5$, $N = 8$ ve 128 için kayıp eğrileri.

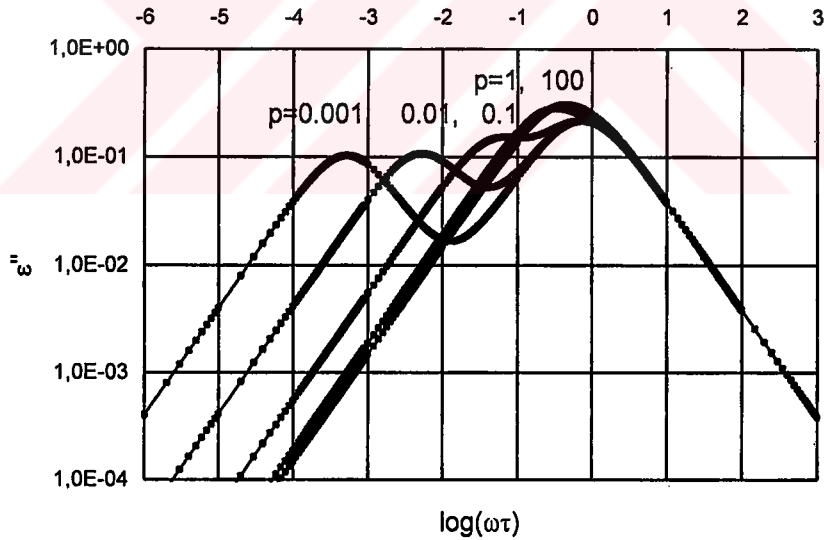


Şekil 4.12 $J/k_B T = 0.173$; $N=4, 8, 16, 32$ için Debye tipindeki kayıp eğrileri

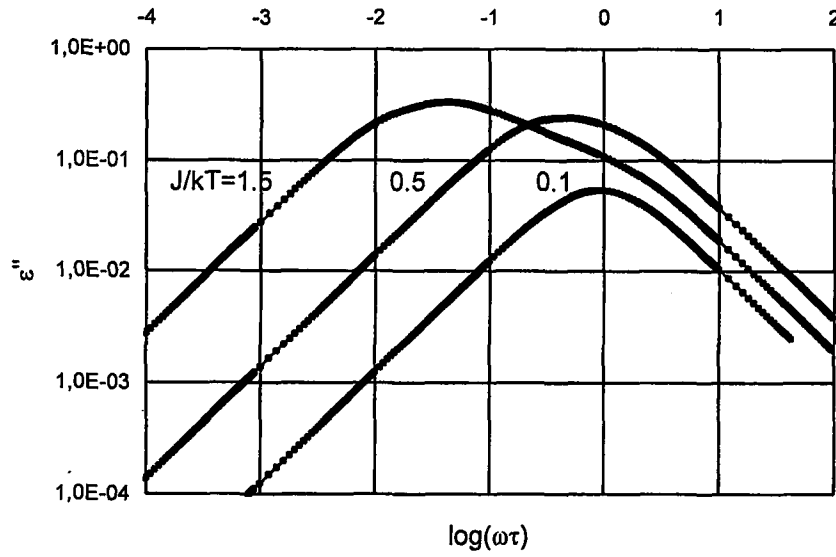
Eğer $J/k_B T$ 'yi küçük seçersek kayıp eğrileri N eleman sayısından bağımsız olarak Debye tipinde olmaktadır; Şekil 4.12. Eleman sayısı $N=4$ için mobilitayı $p=0.001$ gibi küçük bir değerden $p=1$ gibi büyük bir değere doğru arttırsak Şekil 4.13'de soldan sağa doğru önce belirgin iki kayıp eğrisi daha sonra ise $p=1$ ve $p > 1$ için

debye tipinde kayıp eğrilerine dönüşmektedir. Şekil 4.14'de ise $p=0.1$, $N=16$, $J/k_B T=0.1, 0.5, 1.5$ için sonsuz elemanlı dipol zinciri için oto-korelasyondan elde edilen kayıp eğrileri ile aynı olan şekil elde edildi. Parametrelerin bu şekilde seçilmesi ile uçları açık sonlu elemanlı dipol zincirinden sonsuz elemanlı dipol zincirine geçiş yapmış olduk. Bu davranışlar "tricyclo-hexyl-carbonial-2:4:6-tri-t-butyl phenol" katı kristalinde yüksek sıcaklık bölgesinde gösterdiği davranışa uymaktadır (Davies ve Meakins, 1957). $p=1$, $N=32$, $J/k_B T=0.1, 0.5, 1.5$ için olan eğriler ise Şekil 4.15 de elde edilmiştir. Burada da $J/k_B T$ 'nin küçük değerlerinde Debye, büyük değerlerinde ise Cole-Davidson tipinde eğriler elde edildi. Uçları açık sonlu elemanlı dipol zincirinde $p < 1$ ve $N < 40$ için çift kayıp eğrisi elde edilmiştir.

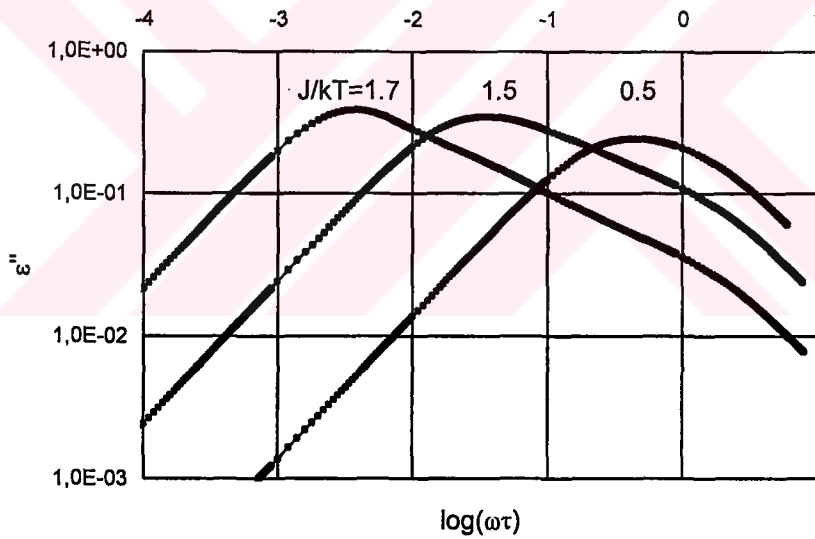
Bu sonuçların hepsi nitel olarak "0.76M 2,4,6-tri-tert-butyl-phenol" ve "0.28M 2,6-ditert-butyl-4-bromophenal" ile verilen 'decali' çözeltilerinin davranışı ile aynıdır (Davies ve Meakins, 1957).



Şekil 4.13 $J/k_B T=0.5$, $N=4$ ve $p=0.001; 0.01; 0.1; 1.0; 100$ için kayıp eğrileri



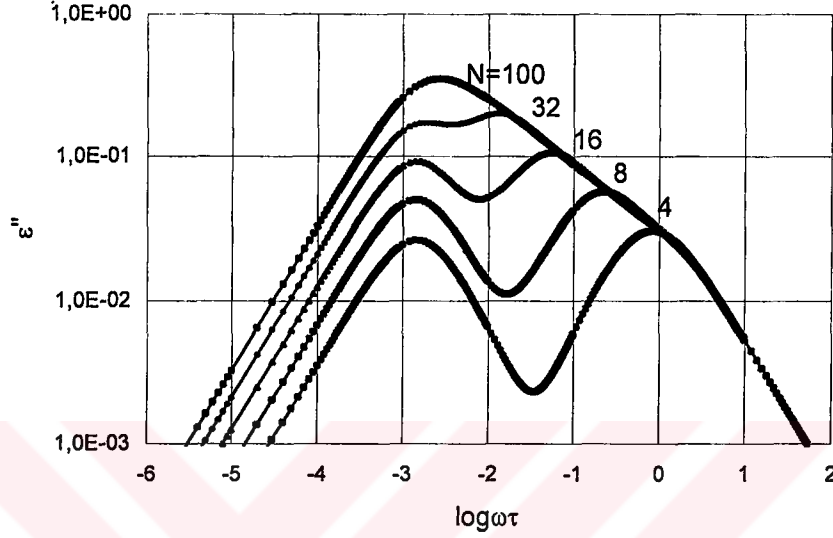
Şekil 4.14 $p=0.1$; $N=16$ ve $J/k_B T = 1.5$; 0.5 ; 0.1 değerleri için kayıp eğrileri



Şekil 4.15 $p=1$; $N=32$ ve $J/k_B T = 0.5$; 1.5 ; 1.7 değerleri için kayıp eğrileri

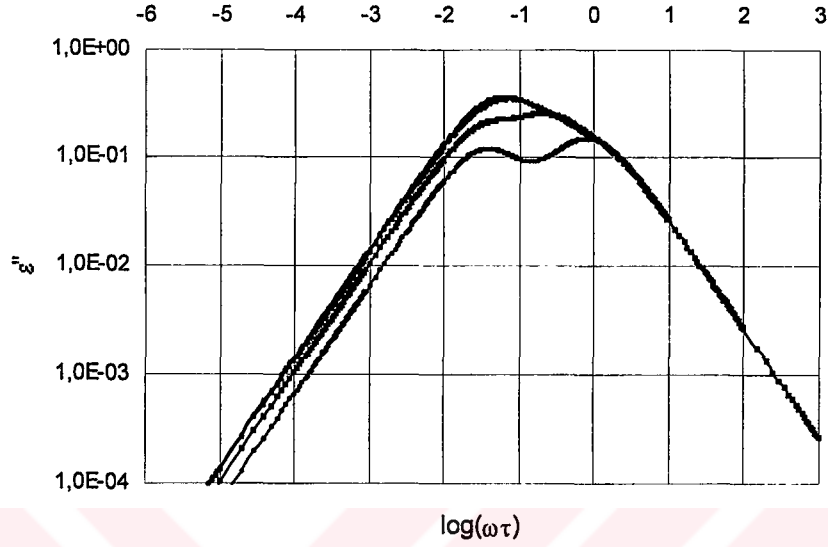
Kesim 3.2.3'de kapalı, N tane elemandan oluşan sonlu bir moleküler zincir halkası için periyodik sınır koşulları metodu kullanarak, dipol zinciri üzerindeki bir dipolin durulma fonksiyonunun Fourier dönüşümünden zincirin ortasında bulunan bir dipol momentin kompleks dielektrik fonksiyonu ilk defa bu tez çalışmasında eşitlik (3.14)'de verildiği gibi elde edilmişti. Bu eşitlikde, $J/k_B T = 1.5$ olarak

$N = 4, 8, 16, 32$ ve 100 için hesaplanan kompleks dielektrik fonksiyonu eğrileri Şekil 4.16'da görülmektedir. N 'nin küçük değerlerinde, düşük frekans bölgesinde ve yüksek frekans bölgesinde, yükseklikleri ve tipleri aynı olan iki kayıp eğrisi ortaya çıkmaktadır.

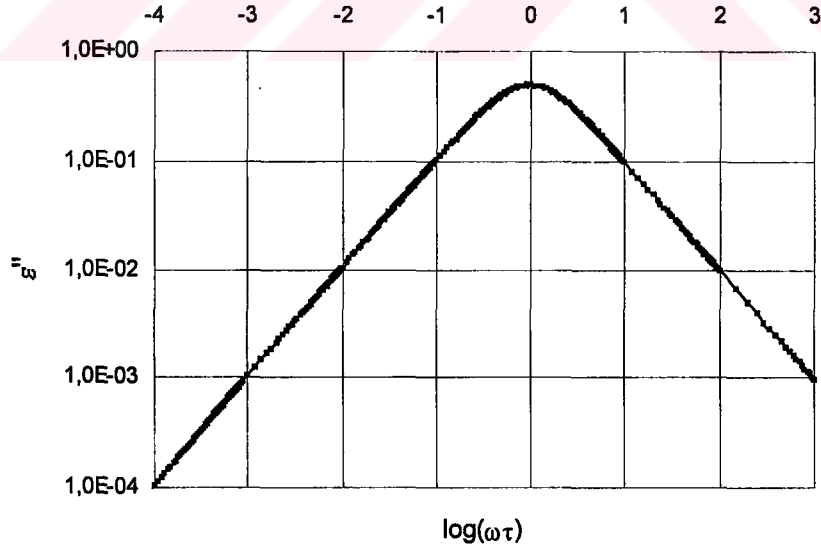


Şekil 4.16 Sonlu bir dipol zincir halkası için $J/k_B T = 1.5$ ve $N = 4, 8, 16, 32$ ve 100 için eşitlik (3.14)'den elde edilen kayıp eğrileri.

$N = 4$ için birinci ve ikinci kayıp eğrileri Debye tipindedir. N 'nin artan değerlerinde düşük frekans bölgesindeki kayıp eğrisinin tepe değeri frekans ekseninde aynı kalarak yükselirken yüksek frekans bölgesindeki ikinci kayıp eğrisi alçak frekans bölgesine doğru kayarak yükselmektedir. Bu ikinci eğrinin tipi Debye tipinden Cole-Davidson tipine doğru değişirken birinci kayıp eğrisi N 'nin artan değerlerinde hep Debye tipinde kalarak $N = 40$ 'dan sonra ikinci kayıp eğrisi ile birleşerek sonsuz elemanlı zincirdeki ile aynı olan Cole-Davidson tipindeki kayıp eğrisine dönüşmektedir. Burada da $J/k_B T$ 'nin küçülen değerlerinde eleman sayısından bağımsız olarak Debye tipinde eğriler elde edildi; Şekil 4.17 ve 4.18.



Şekil 4.17 Sonlu bir dipol zincir halkasında $J/k_B T = 1.0$ ve $N = 4, 8, 16, 32$ için eşitlik (3.14)'den elde edilen kayıp eğrileri.

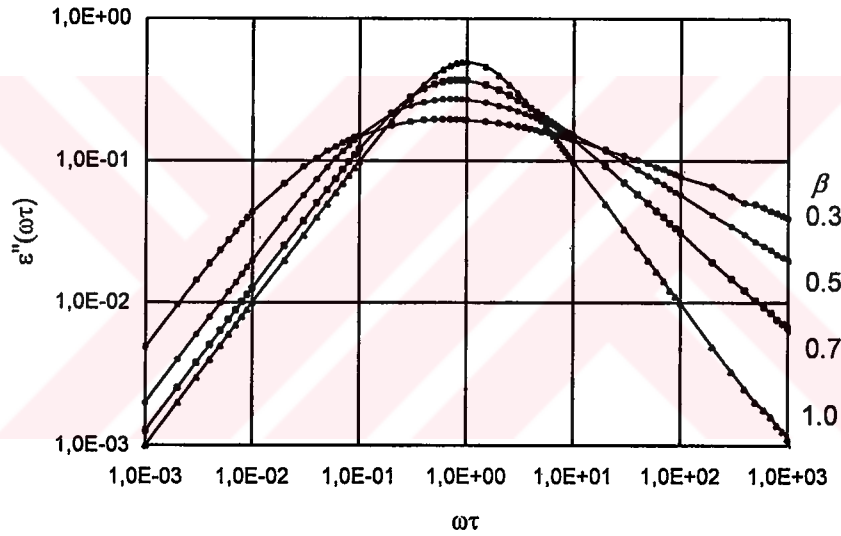


Şekil 4.18 Sonlu bir dipol zincir halkası için $J/k_B T = 0.1$ ve $N = 4, 8, 16, 32$ alınarak eşitlik (3.14)'den elde edilen Debye tipindeki kayıp eğrisi.

Uçları açık sonlu elemanlı moleküler zincir ile kapalı sonlu moleküler zincir halkası için elde edilen enerji kayıp eğrileri temelde benzer davranışlar sergilemektedirler.

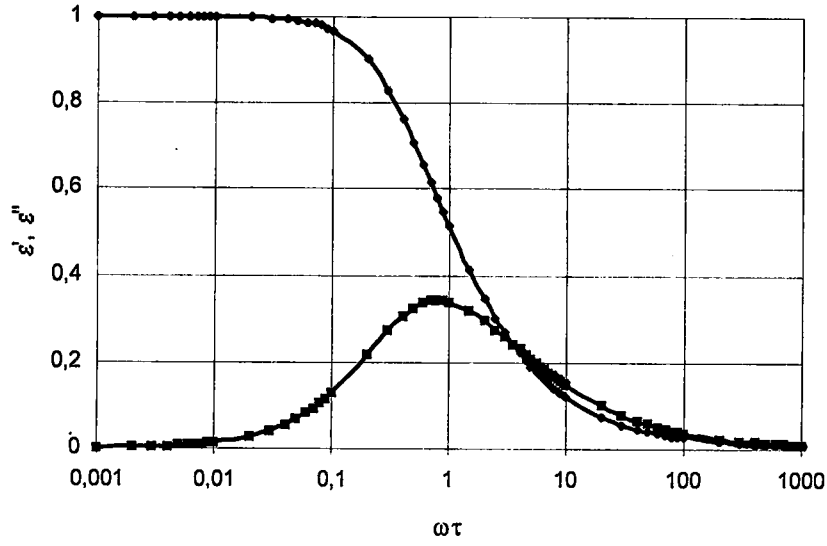
4.2 Deterministik Yöntemle İlgili Bulgular

Kesim 3.3'de elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonlarının kayıp eğrileri β 'nın çeşitli değerleri için frekansa göre grafikleri Şekil 4.19'da görülmektedir.

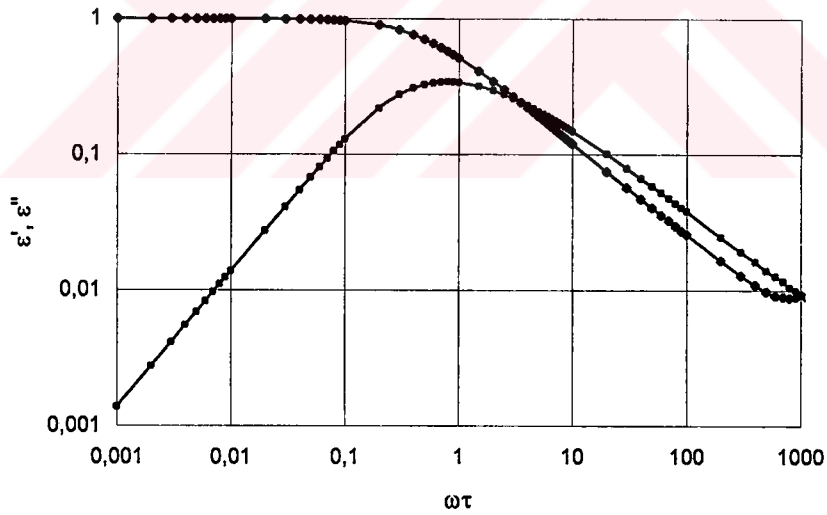


Şekil 4.19. Fourier dönüşümü yapılan KWW fonksiyonunun frekans bölgesindeki $\beta = 0.3, 0.5, 0.7$ ve 1.0 değerleri için kayıp eğrileri.

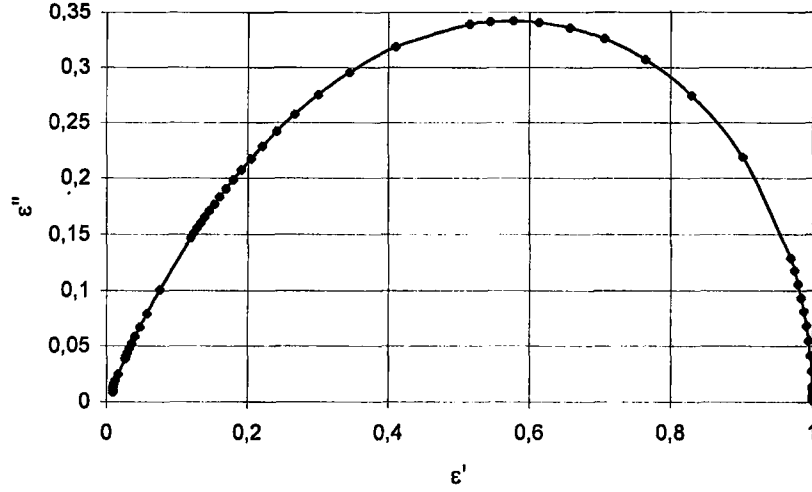
Ayrıca sadece $\beta = 0.64$ için KWW fonksiyonunun Fourier dönüşümünden elde edilen frekans bölgesindeki reel ve kompleks bileşenlerinin log-log eğrileri ile Cole cole eğrileri Şekil 4.20, 4.21 ve 4.22' de elde edilmiştir



Şekil 4.20 KWW fonksiyonun $\beta = 0.64$ için Fourier dönüşümünden elde edilen frekans bölgesindeki reel ve kompleks bileşenleri.



Şekil 4.21 KWW fonksiyonun $\beta = 0.64$ için Fourier dönüşümünden elde edilen frekans bölgesindeki reel ve kompleks bileşenlerinin log-log eğrileri.

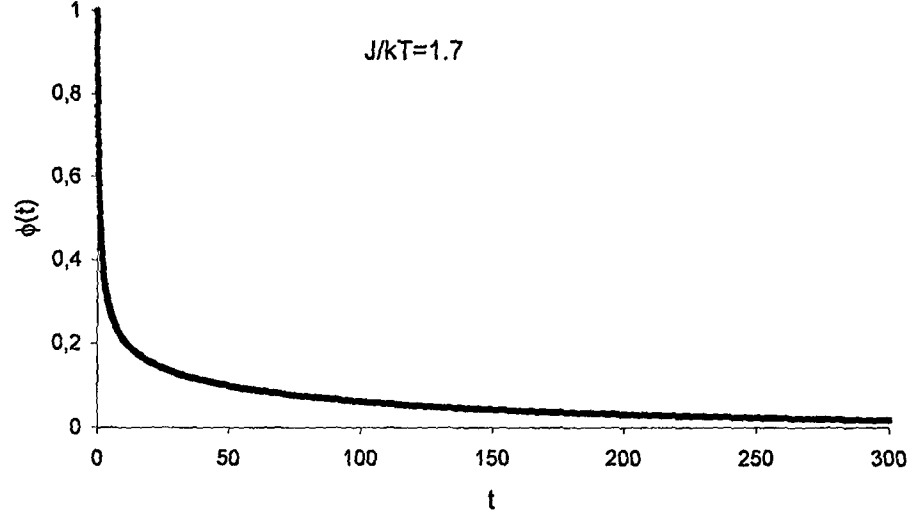


Şekil 4.22 KWW fonksiyonun $\beta = 0.64$ için Fourier dönüşümünden elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonun, kompleks bileşeninin reel bileşene göre grafiği.

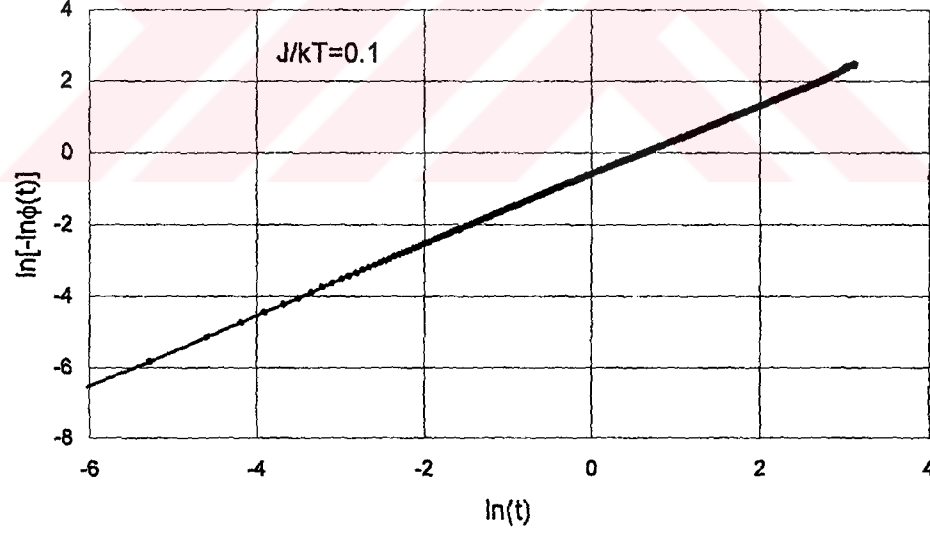
4.3 Stokastik Yöntemle İlgili Bulgular

4.3.1 Zincir Üzerindeki Tek Bir Dipolin Durulma Fonksiyonu

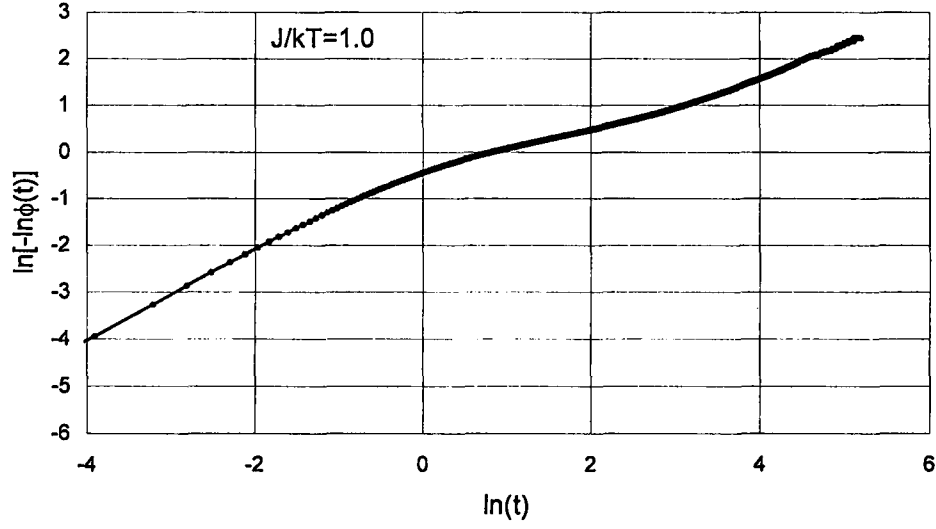
Simülasyondan elde edilen verileri kullanarak, durulma fonksiyonunun zamana göre grafiğini çizersek Şekil 4.23'deki grafik elde edilir. Bu eğriyi $\phi(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta]$ ile verilen KWW durulma fonksiyonu ile karşılaştırmak amacıyla, $\ln t$ 'ye karşı $\ln[-\ln \phi(t)]$ 'nin grafiği çizilirse, $J/k_B T = 0.1$ için Şekil 4.24, $J/k_B T = 1.0$ için Şekil 4.25 ve $J/k_B T = 1.7$ için Şekil 4.26 elde edilir. Ayrıca grafiklerin eğimi bize β 'yı verir.



Şekil 4.23 MC simülasyonundan elde edilen korelasyon fonksiyonunun zamana göre değişimi.

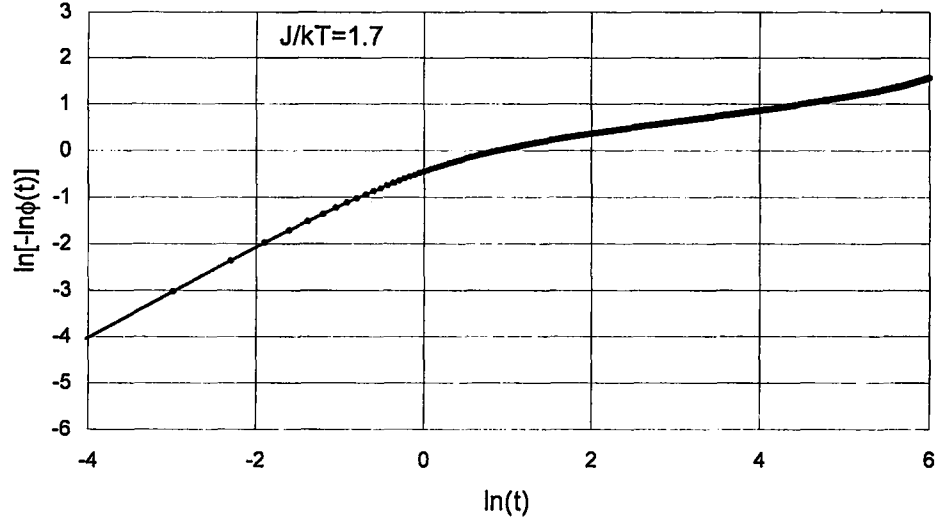


Şekil 4.24 MC simülasyondan elde edilen verilerin, $\ln[-\ln\phi(t)]$ 'nin $\ln t$ 'ye karşı grafiği. Doğrunun eğimi 0.98.



Şekil 4.25 $J/k_B T=1.0$ için MC simülasyonundan elde edilen verilerin, $\ln[-\ln\phi(t)]$ 'nin $\ln t$ 'ye karşı grafiği.

Elde edilen grafikleri sırasıyla inceleyelim: Şekil 4.24 den elde edilen grafiğin eğimi $\beta \approx 1$ olarak bulunmuştur ve eğim zamanla değişmemektedir. KWW fonksiyonunda $\beta = 1$, klasik eksponansiyel durulma fonksiyonuna karşılık gelir. Bunun nedeni $J/k_B T$ 'nin küçük değerlerinde $\gamma \rightarrow 0$ gitmekte ve eşitlik (4.1) ile verilen geçiş olasılığının $P_j(t) = \frac{1}{2}$ değerine sahip olmasındandır. Yani dipol geçiş olasılığı zamandan bağımsız olur. Sistem içindeki dipollerin geçiş olasılıkları dış elektrik alanın kaldırılmasından sonra zamanla değişmiyorsa zaman bölgesinde durulma fonksiyonu klasik üssel bir davranış sergiler. Şekil 4.25 ve 4.26'da ise grafiğin eğimi zamanla değişmektedir. Dolayısıyla durulma davranışı farklı zaman bölgelerinde farklı davranışlar sergilemektedir. $J/k_B T$ 'nin artan değerlerinde bu farklılık daha da belirginleşmektedir.

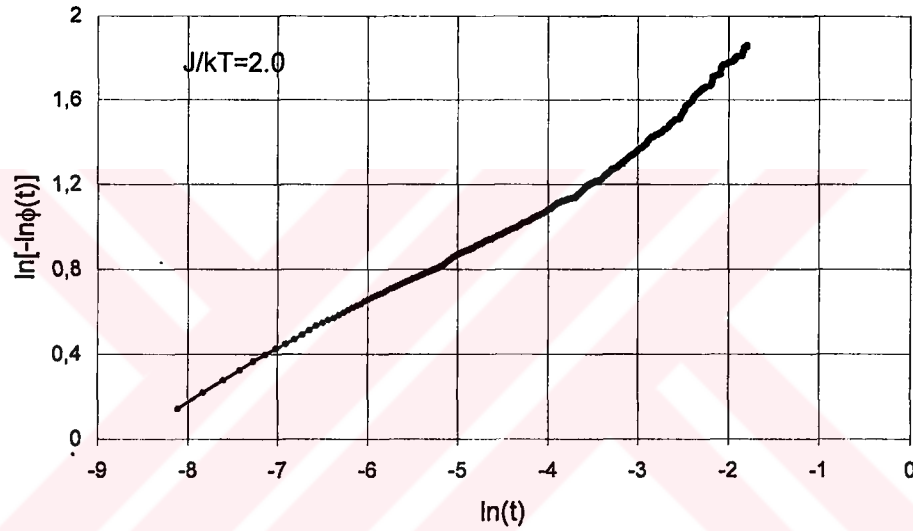


Şekil 4.26 $J/k_B T=1.7$ için MC simülasyonundan elde edilen verilerin, $\ln[-\ln\phi(t)]$ 'nin $\ln t$ 'ye karşı grafiği.

Şekillerin her ikisinde de başlangıç zaman bölgesinde $\beta = 1$ olduğu için klasik üssel durulma davranışı görülmektedir. Ara zaman bölgesinde Şekil 4.26 için $\beta = 0.35$ ve Şekil 4.25 için ise $\beta = 0.50$ olan KWW durulma davranışı göstermektedir. Kesim 3.8 ve 3.9'da bulunan dipol korelasyon fonksiyonunun Fourier dönüşümünden elde edilen kayıp eğrilerinin frekans bölgesindeki davranışı da buradaki ile aynıdır. Burada gözlenen iki farklı durulma mekanizması frekans bölgesinde iki farklı kayıp eğrisine yol açmaktadır. Özellikle sonsuz dipolar zincir için frekans bölgesinde elde edilen kayıp eğrilerinde yüksek frekans bölgesinde ortaya çıkan Debye tipindeki davranış simülasyondan elde edilen grafiklerden de anlaşılacağı gibi elektrik alanın kaldırılmasından sonraki başlangıç zaman dilimindeki klasik üssel davranışa karşılık gelmektedir. Gerçekte bu fiziksel bir durulma mekanizması değil fakat Glauber'in kinetik Ising modelinden elde edilen zaman gecikmeli dipol korelasyon fonksiyonundan kaynaklanmaktadır. Yani zincir üzerindeki her hangi bir dipol momentin verilen bir zamanda yön değiştirmesi komşu dipol momentler tarafından belli bir zaman geçtikten sonra hissedilmektedir ve daha yavaş bir hareketi temsil etmektedir.

4.2.2 Makroskobik Durulma Fonksiyonu.

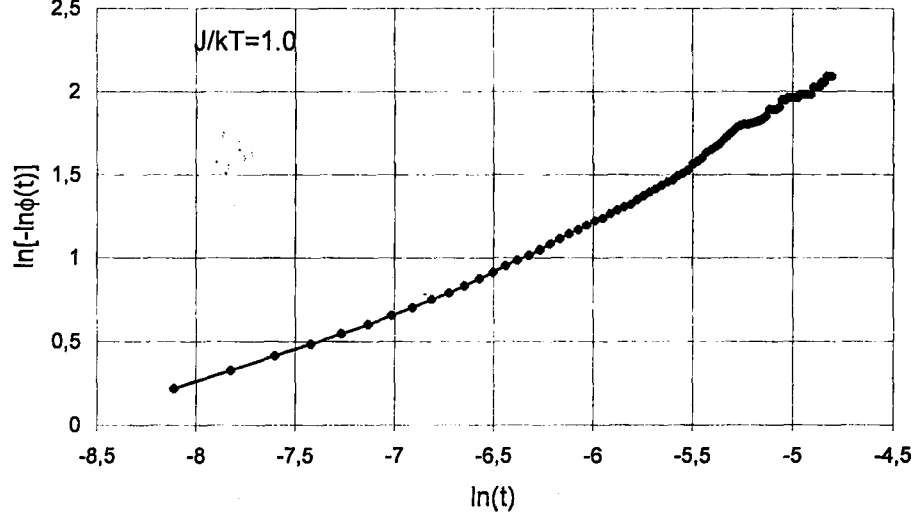
Algoritma B için yapılan MC simülasyonundan elde edilen verilerin, $\phi(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta]$ ile verilen KWW durulma fonksiyonuna uyup uymadığını göstermek için $\ln t$ 'ye karşı $\ln[-\ln\phi(t)]$ 'nin grafikleri çizildi. $J/k_B T = 2.0$ için Şekil 4.27 elde edilmiştir.



Şekil 4.27 $J/k_B T = 2.0$ için makroskobik korelasyon fonksiyonunun MC simülasyonundan elde edilen verilerin $\ln t$ 'ye karşı $\ln[-\ln\phi(t)]$ 'nin grafiği.

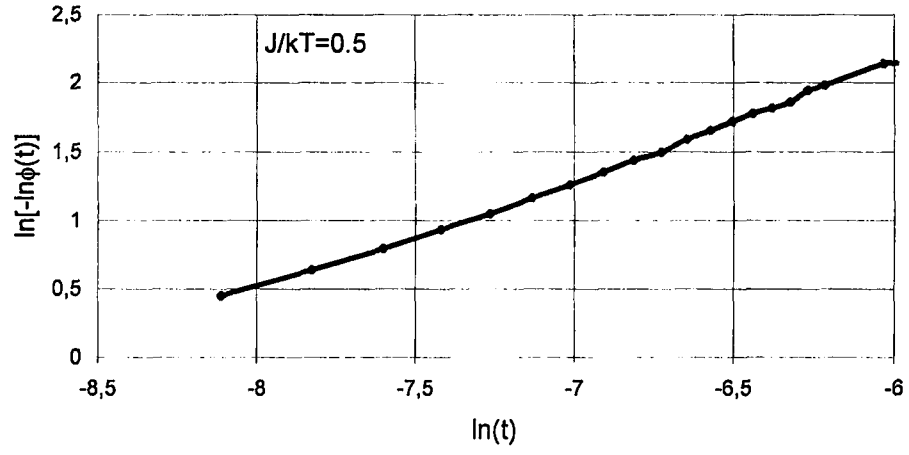
Tüm zincirin durulma fonksiyonu için yaptığımız MC simülasyonu Kesim 3.4.1'de zincir üzerindeki tek bir dipol için yapılan MC simülasyonundan farklılık göstermektedir. Başlangıçta ortaya çıkan klasik üssel durulma olayı burada görülmemektedir. $J/k_B T = 2.0$ için çizilen grafiği inceleyecek olursak başlangıçta $\beta = 0.35$ olmakta ve daha sonraki zaman değerlerinde ise bu değer $\beta = 0.45$ olmaktadır.

$J/k_B T = 1.0$ için Algoritma B'nin MC simülasyonundan elde edilen verilerin KWW fonksiyonuna uyup uymadığına bakmak için çizilen grafiği Şekil 4.28'de görülmektedir. Grafiğin eğimi başlangıçta $\beta = 0.50$ iken sonraki zaman bölgelerinde $\beta = 0.72$ olmaktadır.



Şekil 4.28 $J/k_B T=1.0$ için makroskopik korelasyon fonksiyonunun MC simülasyonundan elde edilen verilerin, $\ln t$ 'ye karşı $\ln[-\ln \phi(t)]$ 'nin grafiği.

Son olarak $J/k_B T=0.5$ için elde edilen verilerin grafiği Şekil 4.29'da görülmektedir. Burada grafiğin eğimi zamanla daha az değişmektedir. Ortalama eğim $\beta = 0.83$ bulunmuştur. $J/k_B T$ 'nin daha küçük değerlerinde ise eğim $\beta = 0.98$ çıkmaktadır. $J/k_B T$ 'nin küçük değerlerinde beklenildiği gibi durulma fonksiyonu üssel bir davranış sergilemektedir. $J/k_B T$ 'nin büyük değerlerinde ise deneysel gözlemlerle uyumlu olan KWW tipindeki durulma fonksiyonunu elde edildi.



Şekil 4.29 $J/k_B T = 0.5$ için MC simülasyonundan elde edilen verilerin $\ln t$ 'ye karşı $\ln[-\ln\phi(t)]$ 'nin grafiği.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Zamana bağlı Ising modelinin dielektrik durulmaya uygulaması ayrıntılı olarak incelendi. Daha önce Bozdemir'in (1981) sonsuz bir dipol zinciri üzerindeki tek bir dipol momentin oto-korelasyon ve dipol korelasyon (oto-korelasyon+kros-korelasyon) fonksiyonları için çıkardığı ifadeler kullanılarak kompleks dielektrik fonksiyonları için yeni ifadeler çıkarıldı. Elde edilen ifadeler $J/k_B T$ 'nin değişik değerleri için bilgisayarda geniş bir frekans aralığında hesaplatılarak grafikleri çizildi.

1- Sonsuz elemanlı dipol zincir halkası için zincir üzerindeki tek bir dipol birimin oto-korelasyon ve dipol korelasyon fonksiyonları kullanılarak frekansa bağlı kompleks dielektrik fonksiyonları, $J/k_B T$ 'nin $\gamma \rightarrow 1$ olacak şekilde seçilen değerlerinde yarı genişliği "1.8 Decade" ve $\beta_{CD} = 0.5$ olan Cole-Davidson tipindeki dağılım fonksiyonu elde edildi. $J/k_B T$ 'nin küçük değerleri için ($J/k_B T = 0.1$; $\gamma \rightarrow 0$) kayıp eğrileri logaritmik ekseninde yarı genişliği "1.14 Decade" olan, klasik Debye tipindeki dielektrik fonksiyonu vermektedir.

2- Dipol korelasyon fonksiyonundan elde edilen kayıp eğrilerinin oto-korelasyon fonksiyonundan elde edilen kayıp eğrileri ile benzerlik göstermesine rağmen, $J/k_B T$ 'nin artan değerlerinde Cole-Davidson tipindeki ana kayıp eğrisinden başka, yüksek frekans bölgesinde ortaya çıkan Debye tipindeki ikinci bir kayıp eğrisi ile farklılık göstermektedir.

3- Uçları açık, N elemandan oluşan sonlu uzunlukta bir moleküler zincirin ortasında bulunan dipolin oto-korelasyonundan elde edilen kompleks dielektrik fonksiyonu, zincirin uçlarındaki elemanların ortadaki elemanlara göre mobilitesinin çok küçük olduğu durumlarda ve yaklaşık $N < 40$ için çift kayıp eğrisi elde edilmiştir. Yüksek frekans bölgesindeki kayıp eğrisi Cole-Davidson tipinde ve alçak frekans bölgesindeki ise Debye tipinde eğrilerdir.

4- Zincir uçlarının mobilitesi $p=1$ ve $p > 1$ için tek kayıp eğrisi elde edildi. Bu tek kayıp eğrisi $J/k_B T$ 'nin büyük değerlerinde Cole-Davidson, $J/k_B T$ 'nin küçük değerlerinde ise Debye tipinde kayıp eğrilerine dönüşmektedir.

5- Kapalı, N tane elemandan oluşan sonlu bir moleküler zincir halkası için bir tek dipolin durulma fonksiyonuna karşılık gelen kompleks dielektrik fonksiyonu ilk kez bu çalışmada ayrıntılı incelendi. N 'nin küçük değerlerinde, düşük frekans bölgesinde ve yüksek frekans bölgesinde, yükseklikleri ve tipleri aynı olan iki kayıp eğrisi bulunmuştur. N 'nin artan değerlerinde yüksek frekans bölgesindeki eğrinin tipi Debye tipinden Cole-Davidson tipine doğru değişirken birinci kayıp eğrisi, N 'nin artan değerlerinde hep Debye tipinde kalarak $N = 40$ 'dan sonra ikinci kayıp eğrisi ile birleşiyor ve sonsuz elemanlı zincirdeki ile aynı olan Cole-Davidson tipindeki kayıp eğrisine dönüşmektedir. Alçak frekans bölgesinde Debye tipindeki enerji kayıp eğrisi tüm zincirin hareketini temsil ederken yüksek frekans bölgesindeki kayıp eğrisi ise dipolün çevresinin katkısı ile kendi hareketinin oluşturduğu kayıp eğrisini temsil etmektedir. Uçları açık sonlu elemanlı moleküler zincir ile kapalı sonlu moleküler zincir halkası için elde edilen enerji kayıp eğrileri temelde benzer davranışlar göstermektedirler.

6- Makroskobik korelasyon fonksiyonundan bulunan kompleks dielektrik fonksiyonu tüm zincirin durulma fonksiyonu olup $J/k_B T$ 'nin tüm değerleri için Debye tipinde olmaktadır. Bu sonuç modelin öngörülleri ile uyumaktadır. Ancak deneysel gözlemler ve ampirik fonksiyonlar, zaman bölgesinde KWW durulma fonksiyonu ile ifade edilen, Debye tipinde olmayan kompleks dielektrik fonksiyonlara daha çok uymaktadır.

7- Glauber'ın kinetik Ising modelinin dielektrik durulmaya uygulandığı simülasyon modelinde, önce sonsuz elemanlı moleküler zincir üzerinde aynı anda tek bir dipol göz önüne alınarak durulma fonksiyonu bulunmuştur. Elde edilen durulma fonksiyonu hem Bozdemir'in (1980) dipol korelasyon fonksiyonunun Fourier dönüşümünden elde edilen frekans bölgesindeki kayıp eğrilerinin davranışıyla hem de Brey ve Prados'un (1995) düşük sıcaklık limitinde analitik olarak elde ettikleri spin korelasyon fonksiyonunun zamana göre davranışı ile aynıdır.

8- Aynı anda zincir üzerindeki tüm dipol momentlerin göz önüne alındığı simülasyon modelinden Makroskobik durulma fonksiyonunu, yani tüm zincirin durulma fonksiyonunu, kesim 3.10'da analitik olarak elde edilen davranışından farklı olarak, zaman bölgesinde KWW tipindeki durulma fonksiyonuna uymaktadır.

Ayrıca aynı zaman adımıında tek bir dipol momentin göz önüne alındığı durulma fonksiyonunu veren MC simülasyonundan da farklılık göstermektedir. Başlangıçta ortaya çıkan klasik üssel durulma olayı burada görülmemektedir. $J/k_B T$ 'nin küçük değerlerinde beklenildiği gibi durulma fonksiyonu üssel bir davranış sergilemektedir. $J/k_B T$ 'nin büyük değerlerinde ise deneysel gözlemlerle uyumlu olan $0.35 < \beta < 0.98$ aralığındaki değerlerde KWW tipindeki durulma fonksiyonu elde edildi.

9- Glauber'ın analitik olarak bulduğu bireysel spinlerin zaman gecikmeli korelasyon fonksiyonu, sonsuz elemanlı veya sonlu elemanlı moleküler zincirin zaman bölgesindeki dipol korelasyon fonksiyonu veya frekans bölgesindeki kompleks dielektrik fonksiyonu için deneysel sonuçlar ve ampirik ifadeler uyum içindeyken tüm zincirin korelasyon fonksiyonu zaman bölgesinde üssel bir fonksiyon frekans bölgesinde ise sadece Debye tipinde sonuçlar vermektedir.

10- Zincir üzerindeki tüm dipol momentlerin çarpımlarının beklenen değerinin göz önüne alındığı modelin MC simülasyonu ise makroskobik korelasyon fonksiyonu için deneysel sonuçlar ve ampirik ifadelerle uyum içindedir.

Bu modeli analitik olarak çözmek belki çok zor olsa da modelin geçerliliği ve deneysel gözlemlere uygunluğu açısından daha ileri bir adım olabilir. Ayrıca simülasyon modelleri bir boyutta yapılmıştır. İki ve üç boyutlu çalışmalar gerçek fiziksel sistemleri daha iyi ifade etmemize yardımcı olabilir.

KAYNAKLAR

- ADAM, G., 1965. On the Molecular Kinetic Theory of Cooperative Relaxation Processes in Dipolar Liquid and Crystalline Phases, *J. Chemical Phys.*, 43(2): 662-669.
- ANDERSON, J. E., 1970. Model Calculations of Cooperative Motions in Chain Molecules, *J. Math. Phys.*, 52: 2821
- BAUER, H. U., SCHULTEN, K., WALTER, N., 1988. Generalized moment expansion of dynamic correlation function in finite Ising system, *Physical Review B*, 38 (1): 445-458.
- BÖTTCHER, C.J., BORDEWIJK, P., 1978. *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, Amsterdam, 553s.
- BORDEWIJK, P., 1975. Defect-diffusion Models of Dielectric Relaxation, *Chem. Phys. Lett.*, 32(3): 592-596.
- BOZDEMİR, S., 1981a. An Ising Model Analysis of Dielectric Polarization I, *Phys. Stat. Sol. B*, 103: 459.
- BOZDEMİR, S., 1981b. An Ising Model Analysis of Dielectric Polarization II, *Phys. Stat. Sol. B*, 104: 37-47.
- BOZDEMİR, S., 1985. Some Comments and Corrections on Defect-diffusion Models of Dielectric Relaxation, *Phys. Stat. Sol. B*, 128: 119-131.
- BREY, J. J., PRADOS, A., 1995. Low-Temperature Relaxation In The One Dimensional Ising Model, *Physical Review E*, 53 (1): 458-464.
- COOK, M., WATS, D. C., WILLIAMS, G., 1970. Correlation function approach to the dielectric behaviour of amorphous polymers, *Trans. Faraday. Soc.* 66: 2503-2511.
- COLE, K.S., COLE, R. H., 1941. *J. Chem. Physics*, 9: 341.
- DAVIDSON, D.W., COLE, R. H., 1950. *J. Chem. Physics*, 18: 1417.
- DIETERICH, W., MAASS, P., 2002. Non-Debye Relaxation in Disordered Ionic Solids, *Chemical Physics*, 284: 439-467.
- FELDMAN, Y., PUZENKO, A., RYABOV, Y., 2002. Non-Debye relaxation in complex materials, *Chemical Physics*, 284: 139-168.

- FELLER, W., 1968. An Introduction To Probability Theory and Its Applications
Volume I, Wiley, New York, 509s.
- GLAUBER, R. J., 1963. Time Dependent Statistics of the Ising Model, *J. Math. Phys. Cambridge*, 4: 294.
- GLARUM, S.H., 1960. Defect Diffusion Models, *J. Chem. Phys.*, 33: 639.
- HAVRILIAK, S., NEGAMI, S., 1966. *J. Polymer Sci. C14*: 99.
- HUNT, B. I., POWLES, J. G., 1966. Nuclear spin relaxation and a model for
Molecular reorientation in supercooled liquids and glasses, *Proc. Phys. Soc.*,
88: 513-528.
- KLAFTER, J., SHLESINGER, M.F. 1986. On the relationship among three theories
of Relaxation in Disordered Systems, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 83: 848-
851.
- LANDAU, L.D., LIFSHITZ, E.M., 1960. *Electrodynamics of continuous media*,
Pergamon Press, Oxford, 417s.
- LIU, S. H., 1986. Fractals and their application in condensed matter physics, *Solid
State Physics*, 39: 207-273.
- LIU, F-S., CHAO, W., 1989. Dynamics of continuous-time random walk, fractal
Time Dispersion, and fractional exponential time relaxation, *Physical Review
B*, 40(10): 7091-7095.
- MCCRUM, N. G., READ, B. E., WILLIAMS, G., 1967. *Anelastic and dielectric
effects in polymeric solids*, John Wiley and Sons, London, 617s.
- NIKLISSON, G. A., 1987. Fractal aspects of the dielectric response of charge
Carriers in disordered materials, *J. Appl. Phys.*, 62: R1-R14.
- JONSCHER, A.K., 1983. *Dielectric Relaxation in Solid*, Chelsea Dielectrics Press,
London, 415s
- JONSCHER, A.K., 1996. *Universal Relaxation Law*, Chelsea Dielectrics Press,
London, 380s.
- PALMER, R. G., STEIN, D. L., ABRAHAMS, E., ANDERSON, P. W., 1984.
Models hierarchically constrained dynamics for glassy relaxation, *Phys.
Review Lett.*, 53(10): 958-961.

- PHILLIPS, M. C., BARLOW, A. J., LAMB, J., 1972. Relaxation in liquids: a defect-Diffusion model of viscoelasticity, Proc. Roy. Soc. A, 329: 193-218.
- PHILLIPS, J.C.,1996. Stretched exponential relaxation in molecular and electronic Glasses, Rep. Prog. Phys. 59: 1133-1207.
- SHLESINGER, M. F., Montroll, E. W., 1984. On the Williams-Watts function of Dielectric relaxation, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 81: 1280-1283.
- SKINER, J. L., 1983. Kinetic Ising Model for Polymer Dynamics, J. Chem. Phys., 79(4): 1955-1964.
- SCHER, H., SHLESINGER, M. F., BENDLER, J.T., 1991. Time-scale invariance in Transport and relaxation, Phys. Today 44: 26-34.
- TUNCER, E., SERDYUK, Y. V., GUBANSKI, S. M., 2002. Dielectric mixtures: electrical properties and modeling, IEEE, 9(5):809-828.
- WERON, A., WERON, K., WOYCZYNSKI, W.A.,1995. Relaxation function in Dipolar materials, J. Stats. Phys., 78:1027-1038.

ÖZGEÇMİŞ

1966 Adana doğumluyum. İlk ve orta dereceli öğrenimimi Adana da tamamladım. Liseden sonra iki yıl sanayide çalıştım. 1987 yılında Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği bölümüne girdim. 1994 yılında Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsüne kaydolarak Yüksek Lisansa ve yine aynı yıl Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladım. 1997 yılında Yüksek Lisansı bitirip Doktoraya başladım. Halen araştırma görevlisi olarak çalışmaya devam etmekteyim.



EKLER

Ek 1. Zamana Bağlı Ising Modelinin Glauber Çözümü

Master denklemi yaklaşımını kullanarak bireysel spinlerin ve spin çiftlerinin beklenen değerlerinin zamana göre türevleri:

$$\frac{d}{dt} q_j(t) = -2 \langle s_j(t) \omega_j(s_j) \rangle \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt} \mu_{i,j}(t) = -2 \langle s_i s_j [\omega_i(s_i) + \omega_j(s_j)] \rangle \quad (2)$$

Aynı şekilde spinlerin üçlü çarpımlarının beklenen değerinin zamana göre türevi master denklemi yaklaşımından şu şekilde yazılabilir;

$$\mu_{i,j,r}(t) = \langle s_i(t) s_j(t) s_r(t) \rangle = \sum_{\{s\}} s_i(t) s_j(t) s_r(t) P(s_1, \dots, s_N, t) \quad (3)$$

$$\frac{d\mu_{i,j,r}(t)}{dt} = -2 \langle s_i(t) s_j(t) s_r(t) [\omega_i(s_i) + \omega_j(s_j) + \omega_r(s_r)] \rangle \quad (4)$$

Bunu bu şekilde N tane spinin çarpımlarının beklenen değerini bulmak için genelleştirebiliriz.

$\omega_j(s_j)$ geçiş olasılıkları, Glauber (1963) tarafından en yakın komşu spinlerin o andaki yönelimlerine ve spinin kendisine bağlı olarak

$$\omega_j(s_j) = \frac{\alpha}{2} \left\{ 1 - \frac{\gamma}{2} s_j (s_{j-1} + s_{j+1}) \right\} \quad (5)$$

şeklinde seçilmiştir. Geçiş olasılığı $\omega_j(s_j)$, seçilen her hangi bir s_j spininin en yakın komşuluğunda bulunan spinlerin yönelimine göre üç farklı değer alır. Komşu

spinlerin her ikisi bir birlerine paralel iken eğer seçilen spin bunlara paralel ise $\omega_j(s_j) = \alpha/2(1-\gamma)$; anti-paralel ise $\omega_j(s_j) = \alpha/2(1+\gamma)$. Eğer komşu spinler bir birlerine anti-paralel ise $\omega_j(s_j) = \alpha/2$. Burada α , pozitif bir sabit olup J 'nci spinin bir konumdan başka bir konuma geçmesi için geçen zamanı yada birim zamandaki geçiş sayısını temsil eder.

Eşitlik (5) ile verilen geçiş olasılığı (1) ve (2) de yerlerine yazılırsa aşağıdaki diferansiyel denklemler elde edilir:

$$\frac{dq_j(t)}{dt} = -\alpha q_j(t) + \frac{1}{2}\alpha\gamma\{q_{j-1} + q_{j+1}\} \quad (6)$$

$$\frac{d\mu_{i,j}}{dt} = -2\alpha\mu_{i,j}(t) + \frac{1}{2}\alpha\gamma\{\mu_{i,j-1}(t) + \mu_{i,j+1}(t) + \mu_{i-1,j}(t) + \mu_{i+1,j}(t)\} \quad (7)$$

Tüm spinler hakkında ilk bilgilerimizin aynı olduğunu varsayarsak $\mu_{i,j}(0)$ sadece $(j-i)$ bağlı olup daha sonra j veya i 'ye bir bağıllık olmayacaktır. O takdirde bu denklem $\mu_m = \mu_{j,m+j}$

$$\frac{d\mu_m}{dt} = -2\mu_m(t) + \gamma\{\mu_{m-1}(t) + \mu_{m+1}(t)\} \quad (8)$$

biçimine dönüşür. Bu diferansiyel denklemler sonsuz dipol zincir halkası için üretici fonksiyon tekniği, sonlu dipol zincir halkası için de normal koordinatlara dönüşüm ve periyodik sınır koşulları yöntemi kullanılarak modifiye Bessel fonksiyonları cinsinden çözülebilir. Üretici fonksiyonu

$$F(\lambda, t) = \sum_{j=-\infty}^{\infty} \lambda^j q_j(t) \quad (9)$$

ile verilir. Bunu eşitlik (4) de yerine yazarsak bu diferansiyel denklemin çözümü:

$$F(\lambda, t) = F(\lambda, 0) \exp\left[-\alpha t + \frac{1}{2} \gamma (\lambda + \lambda^{-1}) \alpha t\right] \quad (10)$$

Bu eşitlik de $\exp[\frac{1}{2} x(\lambda + \lambda^{-1})]$ terimi Bessel fonksiyonunun üretici fonksiyonuna eşittir.

$$\exp[\frac{1}{2} x(\lambda + \lambda^{-1})] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \lambda^n I_n(x) \quad (11)$$

$$F(\lambda, t) = F(\lambda, 0) e^{-\alpha t} \sum_{j=-\infty}^{\infty} \lambda^j I_j(\alpha \gamma t) \quad (12)$$

Önce, orijinde seçtiğimiz spinin dışındaki tüm spinlerin başlangıç da beklenen değerlerinin sıfır olduğu durumla ilgilenelim. Bu durumda üretici fonksiyonun $t = 0$ anındaki değeri bir olacaktır. Her hangi bir anda ise

$$F(\lambda, t) = e^{-\alpha t} \sum_{j=-\infty}^{\infty} \lambda^j I_j(\alpha \gamma t) \quad (13)$$

olur. Bunu eşitlik (7) ile karşılaştırsak beklenen değeri

$$q_j(t) = e^{-\alpha t} I_j(\gamma \alpha t) \quad (14)$$

bulunur. Bu fonksiyon $t = 0$ anında elektrik alanın kaldırılmasından sonraki her hangi bir anda bireysel spinlerin beklenen değerini veya polarizasyon değerini verecektir. $I_j(\gamma \alpha t)$ fonksiyonunun davranışını incelersek orijindeki spinin beklenen değeri zamanın artan değerlerinde üssel olarak azalan Debye tipinde bir davranışa neden olur. Komşu spinlerin beklenen değerleri, orijindeki spinin neden olduğu etki ile kutuplanmanın neden olduğu bir davranışla, sıfır değerinden pozitif bir değere doğru yükselecektir. Orijine komşu olan spinlerin beklenen değerleri $t \ll j/\gamma \alpha$ için $q_j \approx (1/|j|!)(\frac{1}{2} \gamma \alpha t)^{|j|} e^{-\alpha t}$ şeklinde artarken $j \gg 1$ için zamanın yaklaşık

$\alpha t \approx j(1-\gamma^2)^{-1/2}$ değerinde maksimuma ulaşacaktır. Daha büyük zaman değerlerinde ise $q_j(t) \approx (2\pi\gamma\alpha t)^{-1/2} e^{-\alpha(1-\gamma)t}$ şeklinde azalacaktır.

Sonsuz dipol zinciri için ve sonlu dipol zincir halkası için genelde ortalama bireysel spinlerin beklenen değerleri başlangıç sabitleri cinsinden sırasıyla, eşitlik (3.5) ve (3.6)'daki gibi verilir.

Denge şartlarında bireysel spinlerin beklenen değerleri zamandan bağımsız

$$\left. \frac{dq_j(t)}{dt} \right|_{t=0} = 0 \quad (15)$$

olacağından (3.10) eşitliği aşağıdaki fark denklemine dönüşür:

$$q_j = \frac{1}{2}\gamma\{q_{j-1} + q_{j+1}\} \quad (16)$$

Böyle bir lineer fark denkleminin çözümü $q_j = \eta^{|j|}$ ile verilir ki burada η , $\eta^2 - 2\gamma^{-1}\eta + 1 = 0$ şeklindeki ikinci derece bir polinomu sağlar. η için doğru kök $\eta = \gamma^{-1}[1 - (1 - \gamma^2)^{1/2}]$ şeklinde olup $\eta = \tanh(J/k_B T)$ ile verilir. Benzer şekilde çiftlenimli spinlerin korelasyon sabitini bulmak için eşitlik (8) de $\frac{d\mu_m}{dt} = 0$ yazar ve denklemini çözeriz. $\mu_m(0) = \mu_{i,j} = \eta^{|i-j|}$ şeklinde bulunur (Glauber, 1963).

Ek 2. Zaman-Gecikmeli Dipol Korelasyon Fonksiyonu

Her hangi bir t anında spin çiftlerinin beklenen değerini veren $\mu_{j,k}(t)$ fonksiyonu aslında sadece s_j ile s_k spinlerinin o andaki yönelimleri arasındaki korelasyonu ifade eder. Aslında ilgili spin korelasyonlarının hepsi bu şekilde anlık karaktere sahip değiller. Verilen bir anda herhangi bir spinin yön değiştirmesi belli

bir zaman aralığı geçtikten sonra komşu spinler arasında etki ile kutuplanmaya neden olur. Verilen bir t anından sonraki bir $t+t'$ anındaki korelasyon etkisini açıklamak için $\langle s_j(t)s_k(t+t') \rangle$ ile verilen fonksiyon kullanılır. Bu ifade s_j stokastik spin fonksiyonunun t anındaki hesaplanan değeri ile s_k spin fonksiyonunun $t+t'$ anındaki hesaplanan değerlerinin çarpımının beklenen değerini ifade eder. Bu fonksiyonu tanımlamak için t anındaki spinlerin aldığı değerleri s_1, \dots, s_N ile, $t+t'$ anındaki spinlerin aldığı değerleri ise s'_1, \dots, s'_N ile gösterelim. Sistemin t anında, spinlerin hangi değerleri aldığını bildiğimizi varsayalım ve t' kadar zaman sonra spinlerin s'_1, \dots, s'_N değerlerini alma olasılığını belirlemede, t anındaki s_1, \dots, s_N spin değerleri başlangıç değerleri olarak kabul edilmesine şartlı olasılık diyelim.

Sonsuz elemanlı bir zincir molekülü için korelasyon fonksiyonu şartlı olasılık cinsinden

$$\langle s_j(t)s_k(t+t') \rangle = \sum_{\{s\}} p(s_1, \dots, s_N, t) s_j(t) \sum_{\{s'\}} p(s_1, \dots, s_N | s'_1, \dots, s'_N, t') s_k(t') \quad (17)$$

eşitliği ile tanımlanır. Böylece bu eşitlikte s'_1, \dots, s'_N değerleri üzerinden yapılan toplama, başlangıçta sistem s_1, \dots, s_N değerlerini aldığı bir durum için k .cı spinin beklenen değerini ifade eder. Dolayısıyla

$$\sum_{\{s'\}} p(s_1, \dots, s_N | s'_1, \dots, s'_N, t') s_k(t') = q_k(t') \quad (18)$$

yazabiliriz. Buradan da anlaşılacağı gibi q_k 'nın başlangıç değerleri $q_k(0) = s_k(0)$ ile verilir. Sonsuz bir moleküler zincir için $q_k(t')$ fonksiyonu bu başlangıç değerleri (3.19)'da yerine yazılırsa

$$q_k(t') = e^{-\alpha t'} \sum_l s_l(0) I_{k-l}(\alpha t') \quad (19)$$

olur. Eşitlik (18) ve (19), eşitlik (17) de yerine yazılırsa

$$\langle s_j(t)s_k(t+t') \rangle = e^{-\alpha t'} \sum_{l=-\infty}^{\infty} I_{k-l}(\alpha \gamma t') \sum_{\{s\}} p(s_1, \dots, s_N, t) s_j s_l \quad (20)$$

eşitliğini elde ederiz. s_1, \dots, s_N üzerinden yapılan toplama, (3.4) de olduğu gibi tanımlanan $\mu_{j,k}(t)$ spin çiftlerinin anlık korelasyonuna eşittir. Zaman-gecikmeli korelasyon fonksiyonumuz sonuç olarak aşağıdaki gibi olur;

$$\langle s_j(t)s_k(t+t') \rangle = e^{-\alpha t'} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \mu_{j,l}(t) I_{k-l}(\alpha \gamma t') \quad (21)$$

Sistemin bir T sıcaklığında termal dengede olduğu özel bir durum için korelasyon fonksiyonunu sadece t' zaman aralığına bağlı olacaktır. Dolayısıyla $t=0$ ve $\mu_{j,l}(0) = \eta^{|j-l|}$ alıp (21) eşitliğini tekrar düzenlersek sonsuz bir moleküler zincir halkasında zaman gecikmeli spin korelasyon fonksiyonu;

$$\langle s_j(0)s_k(t) \rangle = e^{-\alpha t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \eta^{|j-k+n|} I_n(\alpha \gamma t) \quad (22)$$

şeklinde elde edilir.

Ek 3 Korelasyon Fonksiyonları

Moleküler zincir üzerindeki mikroskobik elektrik dipol momentler cinsinden korelasyon fonksiyonu

$$\begin{aligned}
\frac{\langle M(0)M(t) \rangle}{\langle M(0)M(0) \rangle} &= \frac{\sum_j \sum_k \langle m_j(0)m_k(t) \rangle}{\sum_j \sum_k \langle m_j(0)m_k(0) \rangle} \\
&= \frac{\sum_j \left[\langle m_j(0)m_j(t) \rangle + \sum_{k \neq j} \langle m_j(0)m_k(t) \rangle \right]}{\sum_j \left[\langle m_j(0)m_j(0) \rangle + \sum_{k \neq j} \langle m_j(0)m_k(0) \rangle \right]} \quad (23)
\end{aligned}$$

şeklinde verilir (Cook ve ark., 1970). Zincir üzerindeki j .ci dipol momentini, $s_j(t)$ spin vektörü cinsinden $m_j(t) = m_j(0)s_j(t)$ şeklinde ifade eder. Bunu, (23) eşitliğinde kullanırsak makroskopik korelasyon fonksiyonunu spin vektörleri cinsinden

$$\phi(t) = \frac{\sum_j \left[\langle s_j(0)s_j(t) \rangle + \sum_{k \neq j} \langle s_j(0)s_k(t) \rangle \right]}{\sum_j \left[1 + \sum_{k \neq j} \langle s_j(0)s_k(0) \rangle \right]} \quad (24)$$

elde edilir.

a) Bir Tek Dipolün Oto-korelasyon Fonksiyonu ve Normalize Kompleks Dielektrik Fonksiyonu

(24) eşitliğinde paydaki köşeli parantez içindeki ifade moleküler zincir üzerindeki j .ci dipol momentinin korelasyon fonksiyonu veya dipol korelasyon fonksiyonunu verir ve bunu

$$\varphi_j(t) = \langle s_j(0)s_j(t) \rangle + \sum_{k \neq j} \langle s_j(0)s_k(t) \rangle \quad (3.32.b)$$

ile gösterelim. $\langle s_j(0)s_j(t) \rangle$ terimine oto-korelasyon, $\langle s_j(0)s_k(t) \rangle$ terimine ise çapraz-korelasyon fonksiyonu denir. Sonsuz elemanlı bir lineer zincir halkası üzerindeki bir dipol moment için oto-korelasyon ($j = k$) ve çapraz-korelasyon fonksiyonları (22) eşitliği kullanılarak sırası ile

$$\varphi_{j,j}(t) = e^{-\alpha t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \eta^{|n|} I_n(\alpha \gamma t) \quad (26)$$

$$\varphi_{j,k}(t) = e^{-\alpha t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \eta^{|j-k+n|} I_n(\alpha \gamma t) \quad (27)$$

şeklinde verilir. Eğer çapraz-korelasyondan kaynaklanan terimleri ihmal etmek istersek (26) eşitliğinde olduğu gibi $j = k$ için olan kısmın göz önüne alındığı ifadeyi kullanırız. Bu durumda durulma fonksiyonu

$$\phi(t) = e^{-\alpha t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \eta^{|n|} I_n(\alpha \gamma t) \quad (28)$$

şeklinde olur. Bunu (1.23b) de yerine koyup integrali alalım.

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= 1 - i\omega \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} e^{-\alpha t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \eta^{|n|} I_n(\alpha \gamma t) dt \\ &= 1 - i\omega \sum_{n=-\infty}^{\infty} \eta^{|n|} \int_0^{\infty} e^{-(i\omega+\alpha)t} I_n(\alpha \gamma t) dt \end{aligned} \quad (29)$$

$$= 1 - \frac{i\omega}{s} \sum_{n=-\infty}^{\infty} (\eta x)^{|n|}, \quad x = (\alpha \gamma / p + s) \quad (30)$$

$p = \alpha + i\omega$ ve $s = (p^2 - \alpha^2 \gamma^2)^{1/2}$ şeklinde tanımlanmaktadır. Ayrıca (29)'daki integral yerine, $\text{Re } n > -1$ ve $\text{Re } a > |\text{Re } b|$ integral şartları olmak üzere

$$\int_0^{\infty} e^{-at} I_n(bt) dx = \frac{b^n}{\sqrt{a^2 - b^2} (a + \sqrt{a^2 - b^2})^n} \quad (31)$$

ile verilen integral formülü kullanıldı . (30) eşitliğindeki geometrik seriyi toplarsak sonuç eşitlik (3.8)'deki gibi bulunur.

b) Bir Tek Dipolün Toplam Korelasyon Fonksiyonundan Elde Edilen Kompleks Dielektrik Fonksiyonu

Dipol korelasyon fonksiyonu daha önce eşitlik (25) ile ifade edilmişti. Eşitlik (27) ile verilen zaman gecikmeli dipol korelasyon fonksiyonunu bu eşitlikte yerine yazıp, $m = j - k$ alırsak elde edeceğimiz normalize olmuş durulma fonksiyonu

$$\phi(t) = \frac{\sum_{m=0}^{\infty} \varphi_{j,k}(t)}{\sum_{m=0}^{\infty} \varphi_{j,k}(0)} \quad (32)$$

$$\phi(t) = (1 - \eta) e^{-\alpha t} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \eta^{|m+n|} I_n(\alpha \gamma t) \quad (33)$$

şeklinde olur. Bunu yine (1.23.b)'de yerine koyarak normalize kompleks dielektrik fonksiyonunu buluruz:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - i\omega(1 - \eta) \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \eta^{|m+n|} \int_0^{\infty} e^{-(i\omega + \alpha)t} I_n(\alpha \gamma t) dt \quad (34)$$

Buradaki integrali hesaplamak için (31) ile verilen formülü biraz değiştirelim

$$\int_0^{\infty} e^{-(i\omega + \alpha)t} I_n(\alpha \gamma t) dt = \frac{1}{s} \left(\frac{\alpha \gamma}{p + s} \right)^n = \frac{1}{s} x^n \quad (35)$$

elde ederiz. Bu durumda (34) eşitliği

$$\varepsilon(\omega) = 1 - i\omega \frac{1-\eta}{s} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \eta^{|m+n|} x^{|n|} \quad (36)$$

şeklinde bulunur. Bu eşitliğin sağ tarafındaki geometrik serileri bulabilmek için aşağıdaki işlemleri yaparız:

$$\sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \eta^{|m+n|} x^{|n|} = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^0 \eta^{|m+n|} x^{|n|} + \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \eta^{|m+n|} x^{|n|} \quad (3.7)$$

$$T_1 = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^0 \eta^{|m+n|} x^{|n|}, \quad T_2 = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \eta^{|m+n|} x^{|n|} \quad (38)$$

$$T_1 = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{-m} \eta^{m-|n|} x^{|n|} + \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=-(m+1)}^{-\infty} \eta^{|n|-m} x^{|n|} \quad (39)$$

$$T_2 = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \eta^{m+n} x^n = \sum_{m=0}^{\infty} \eta^m \sum_{n=1}^{\infty} (\eta x)^n \quad (40)$$

Yukarıda (39) ve (40) eşitlikleri ile verilen geometrik serileri bu şekliyle bulmak kolaydır. Bu toplamları bulup (36)'da yerine yazarsak elde edeceğimiz normalize kompleks dielektrik fonksiyonu eşitlik (3.9)'daki gibi bulunur.

c) Tüm Zincirin (makroskopik) Korelasyon Fonksiyonu

Bundan önceki son iki kesimde sonsuz elemanlı moleküler zincir üzerindeki tek bir dipol momentin oto-korelasyon ve çapraz-korelasyon fonksiyonlarını kullanarak normalize kompleks dielektrik fonksiyonunu elde ettik. Makroskopik korelasyon fonksiyonunu bulmak istersek doğrudan (24) eşitliğini kullanırız. Zamana bağlı makroskopik korelasyon fonksiyonu (24) eşitliğindeki toplamları, hem j , hem de k üzerinden yapılarak

$$\phi(t) = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \langle s_j(0) s_k(t) \rangle}{\sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \langle s_j(0) s_k(0) \rangle} \quad (41)$$

şeklinde bulunur. $\varphi_{j,k}(t) = \langle s_j(0) s_k(t) \rangle = e^{-\alpha t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \eta^{|j-k+n|} I_n(\alpha \gamma t)$ ile verilen zaman gecikmeli korelasyon fonksiyonunun eşitlik (41)'de yerine yazılırsa ve normalize edilirse

$$\phi(t) = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} e^{-\alpha t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \eta^{|j-k+n|} I_n(\alpha \gamma t)}{\sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \eta^{|j-k|}} \quad (42)$$

sonucu elde edilir. Eşitlik (42)'de j ve k , 1'den sonsuza doğru değişir iken $j - k$ eksi sonsuzdan artı sonsuza değişmektedir. Buna göre (42) eşitliğini $j - k = m$ olmak üzere

$$\phi(t) = \frac{\sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{-\alpha t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \eta^{|m+n|} I_n(\alpha \gamma t)}{\sum_{m=-\infty}^{\infty} \eta^{|m|}} \quad (43)$$

$$\phi(t) = \frac{1-\eta}{1+\eta} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\alpha t} \eta^{|m+n|} I_n(\alpha \gamma t) \quad (44)$$

eşitlikleri elde edilir. Bunu (1.23b)'de yerine yazılırsa, normalize kompleks dielektrik fonksiyonunu

$$\varepsilon(\omega) = 1 - i\omega \frac{1-\eta}{1+\eta} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \eta^{|m+n|} \int_0^{\infty} e^{-(i\omega+\alpha)t} I_n(\alpha \gamma t) dt \quad (45)$$

$$= 1 - \frac{i\omega}{s} \frac{1-\eta}{1+\eta} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \eta^{|m+n|} x^{|n|} \quad (46)$$

şeklinde bulunur. Bu geometrik serilerin toplamları (37-40) eşitliklerinde verilen benzer teknik kullanılarak eşitlik (3.10)'da verilen ifadeyi elde ederiz.

Ek 4 Tepki Fonksiyonundan Bulunan Normalize Kompleks Dielektrik Fonksiyonları

Zaman gecikmeli dipol korelasyon fonksiyonu; $s = s_1, s_2, \dots, s_N$ ve $s' = s'_1, s'_2, \dots, s'_N$ olmak üzere

$$\varphi_{i,j}(t) = \langle s_i(t) s_j(0) \rangle = \sum_{\{s\}} \sum_{\{s'\}} s_j p(s;0) s_i p(s;0|s';t) \quad (47)$$

ile verilir. Bunun zamana göre türevi

$$\frac{\partial}{\partial t} \varphi_{ij}(t) = -\alpha \varphi_{ij}(t) + \frac{\alpha\gamma}{2} [\varphi_{i-1,j}(t) + \varphi_{i+1,j}(t)] \quad (48)$$

şeklinde olur. Burada başlangıç şartları daha önce olduğu gibi $\varphi_{ij}(0) = \langle s_i(0) s_j(0) \rangle = \eta^{|i-j|}$ ile verilir. Eşitlik (48)'de verilen başlangıç şartı, φ_{ij} 'nin $|i-j|$ 'e bağlı bir fonksiyon olmasını gerektirir. Buna göre $n = |i-j|$ ve $\varphi_n(t) = \langle s_{n+j}(t) s_j(0) \rangle$ olmak üzere (48) eşitliği

$$\frac{\partial}{\partial t} \varphi_n = -\alpha \varphi_n + \frac{\alpha\gamma}{2} (\varphi_{n+1} + \varphi_{n-1}) \quad (49)$$

ile verilir (Brey ve Prados, 1996). Bu diferansiyel fark denklemini üretici fonksiyon metodu ile çözülebilir (Glauber, 1963).

$$\varphi_n(\theta, t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \varphi_n(t) e^{in\theta}, \quad -\pi \leq \theta \leq \pi \quad (50)$$

Bu denklemin ters Fourier dönüşümü bize $\varphi_n(t)$ 'yi verir:

$$\varphi_n(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \varphi_n(\theta, t) e^{-in\theta} d\theta \quad (51)$$

Eşitlik (51), eşitlik (49)'e uygulanırsa aşağıdaki diferansiyel denklem elde edilir:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \varphi_n(\theta, t) &= -\alpha \varphi_n(\theta, t) + \frac{\alpha\gamma}{2} [e^{i\theta} + e^{-i\theta}] \varphi_n(\theta, t) \\ \frac{\partial}{\partial t} \varphi_n(\theta, t) &= -\alpha \varphi_n(\theta, t) (1 - \gamma \cos \theta) \end{aligned} \quad (52)$$

Bu denklemin çözümü $\varphi_n(\theta, t) = \varphi_n(\theta, 0) e^{-\alpha t (1 - \gamma \cos \theta)}$ şeklinde olur. $\varphi_n(\theta, 0)$ katsayıları üretici fonksiyon tanımından gidilerek bulunabilir;

$$\begin{aligned} \varphi_n(\theta, 0) &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \varphi_n(0) e^{in\theta} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \eta^{|n|} e^{in\theta} = \frac{1 - \eta^2}{1 + \eta^2} \frac{1}{1 - \gamma \cos \theta} \\ \varphi_n(\theta, t) &= \frac{1 - \eta^2}{1 + \eta^2} \frac{1}{1 - \gamma \cos \theta} e^{-\alpha t (1 - \gamma \cos \theta)} \end{aligned} \quad (53)$$

Eşitlik (53), eşitlik (51)'de yerine yazılırsa dipol korelasyon fonksiyonu elde edilir.

$$\varphi_n(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{1 - \eta^2}{1 + \eta^2} \frac{e^{in\theta}}{1 - \gamma \cos \theta} e^{-\alpha t (1 - \gamma \cos \theta)} d\theta \quad (54)$$

Bu fonksiyonun zaman göre türevi:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \varphi_n(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{1-\eta^2}{1+\eta^2} e^{-in\theta} \frac{(-\alpha)(1-\gamma \cos \theta)}{(1-\gamma \cos \theta)} e^{-\alpha(1-\gamma \cos \theta)} \\ -\frac{\partial}{\partial t} \varphi_n(t) &= \frac{\alpha}{2\pi} \frac{1-\eta^2}{1+\eta^2} e^{-\alpha} \int_{-\pi}^{\pi} e^{\alpha\gamma t \cos \theta} e^{-in\theta} d\theta\end{aligned}\quad (55)$$

Modifiye Bessel fonksiyonun üretici fonksiyonu yardımıyla $\lambda = e^{i\theta}$ olmak üzere

$$\begin{aligned}\exp\left[\frac{x}{2}(\lambda + \lambda^{-1})\right] &= \sum_{l=-\infty}^{\infty} I_l(x) \lambda^l \\ \exp[\alpha\gamma t \cos \theta] &= \sum_{l=-\infty}^{\infty} I_l(\alpha\gamma t) e^{il\theta}\end{aligned}\quad (56)$$

$$-\frac{\partial}{\partial t} \varphi_n(t) = \frac{\alpha}{2\pi} \frac{1-\eta^2}{1+\eta^2} e^{-\alpha} \sum_{l=-\infty}^{\infty} I_l(\alpha\gamma t) \int_{-\pi}^{\pi} \exp[i\theta(l-n)] d\theta \quad (57)$$

Eşitlik (57) de integralin değeri $2\pi\delta_{l,n}$ ve $l = n$ için 2π olur. Buna göre zaman gecikmeli dipol korelasyon fonksiyonunu

$$-\frac{\partial}{\partial t} \varphi_n(t) = \alpha \frac{1-\eta^2}{1+\eta^2} e^{-\alpha} I_n(\alpha\gamma t) \quad (58)$$

Daha önce $n = |i - j|$ almıştık. Burada oto-korelasyon fonksiyonu için $i = j$ dolayısıyla $n = 0$ durumunu alırız.

$$-\frac{\partial}{\partial t} \varphi_0(t) = \alpha \frac{1-\eta^2}{1+\eta^2} e^{-\alpha} I_0(\alpha\gamma t) \quad (59)$$

Bunu, (1.23a) eşitliğinde yerine yazılırsa

$$\varepsilon(\omega) = \alpha \frac{1-\eta^2}{1+\eta^2} \int_0^{\infty} \exp[-(\alpha + i\omega)t] I_0(\alpha\gamma t) dt \quad (60)$$

bulunur. Eşitlik (60) deki integrali, $p = \alpha + i\omega$ ve $s = (p^2 - \alpha^2\gamma^2)^{1/2}$ olmak üzere (31)'de verilen formüle göre hesaplanırsa eşitlik (3.11)'de verilen ifade bulunur.

Sonsuz bir dipol zincirinin tümünün korelasyon fonksiyonunu bulmak için tanım gereği (58) eşitliğinin lineer toplamını alırız:

$$\begin{aligned}\phi(t) &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \varphi_n(t) \\ -\frac{\partial}{\partial t} \phi(t) &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} -\frac{\partial}{\partial t} \varphi_n(t) \\ -\frac{\partial}{\partial t} \phi(t) &= \alpha \frac{1-\eta^2}{1+\eta^2} e^{-\alpha t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \eta^{|n|} I_n(\alpha\gamma t)\end{aligned}\quad (61)$$

$$\begin{aligned}\varepsilon(\omega) &= \int_0^{\infty} \exp(-i\omega t) \left(-\frac{\partial \phi(t)}{\partial t} \right) dt \\ &= \alpha \frac{1-\eta^2}{1+\eta^2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \eta^{|n|} \int_0^{\infty} \exp[-(\alpha + i\omega)t] I_n(\alpha\gamma t) dt \\ &= \alpha \frac{1-\eta^2}{1+\eta^2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \eta^{|n|} \frac{1}{s} \left(\frac{\alpha\gamma}{p+s} \right)^{|n|}\end{aligned}\quad (62)$$

ifadesi elde edilir. Buradaki geometrik seri toplanırsa eşitlik (3.12)'de verilen ifade bulunur.

Ek 5. Sonlu Moleküler Zincir İçin Korelasyon Fonksiyonları

a) Uçları Açık Sonlu Moleküler Zincir için Korelasyon Fonksiyonu

Uçları açık sonlu bir zincirin ortasındaki, yani $j = 2, 3, \dots, N-1$ indisli dipol momentler için geçiş olasılıkları, uçları kapalı sonsuz bir dipolar zincir halkasında olduğu gibi

$$\omega_j(s_{j-1}, s_j, s_{j+1}) = \frac{\alpha}{2} \left\{ 1 - \frac{\gamma}{2} s_j (s_{j-1} + s_{j+1}) \right\} \quad (63)$$

şeklinde olur iken uçlardaki yani $j=1$ ve $j=N$ indisli dipol momentlerin sadece birer komşusu olacağından geçiş olasılıkları biraz farklı olacaktır. Uçlardaki dipol momentlerin birim zamandaki geçiş olasılıkları α' gibi farklı bir zaman parametresi ile gösterirsek

$$\begin{aligned} \omega_1(s_1, s_2) &= \frac{\alpha'}{2} \{1 - \eta s_1 s_2\} \\ \omega_N(s_{N-1}, s_N) &= \frac{\alpha'}{2} \{1 - \eta s_{N-1} s_N\} \end{aligned} \quad (64)$$

şeklinde verilir (Bozdemir, 1980a). Uçlarda bulunan dipol momentlerin çiftlenim sabitinin derecesi ortalarda bulunan elemanlar için tayin edilen $\gamma = \tanh 2J/k_B T$ den $\eta = \tanh J/k_B T$ ye dönüşür.

Geçiş olasılıkları (63) ve (64) eşitlikleri ile verilen moleküler zincirin ortasında ve uçlarında bulunan bir dipol momentin beklenen değerlerinin zamana göre türevleri

$$\begin{aligned} dq_1(t)/dt &= -\alpha' q_1(t) + \alpha' \eta q_2(t) \\ dq_m(t)/dt &= -\alpha q_m(t) + \alpha \gamma / 2 [q_{m+1}(t) + q_{m-1}(t)] \quad , \quad 2 \leq m \leq N-1 \\ dq_N(t)/dt &= -\alpha' q_N(t) + \alpha' \eta q_{N-1}(t) \end{aligned} \quad (65)$$

denklem takımıyla ifade edilebilir. Bu diferansiyel fark denklemler setiyle, zincirin uçlarındaki harekete ait frekans farklılığı moleküler zincirin tümü tarafından hissedilir. Moleküler zincirin ortası ve uçları arasındaki bu hareket farklılığı $\alpha'/\alpha = p/1 + \eta^2$ eşitliği ile birbiriyle ilişkilendirilebilir. Buradaki p zincir uçlarının mobilitesi ile ilgili bir parametredir ve p 'nin $p < 1 + \eta^2$ değerleri için ilgi çekiçi

sonuçlar elde edilir. Bu diferansiyel fark denklem takımı Laplace dönüşümleri cinsinden yazılabilir. $Q_j(\omega)$, $q_j(t)$ 'nin Laplace dönüşümü olsun;

$$Q_j(\omega) \equiv L\{q_j\} = \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} q_j(t) dt; 1 \leq j \leq N \quad (66)$$

$$Q_j(\omega) = \frac{2}{\alpha\gamma} \sum_{m=1}^N M_{jm}^{-1}(\omega) q_m(0) \quad (67)$$

elde edilir. Burada M_{jm}^{-1} , $N \times N$ elemanlı M dönüşüm matrisinin tersinin elemanlarıdır.

$$M = \begin{bmatrix} 2\epsilon - A & -p & 0 & \cdot & \cdot & 0 & 0 \\ -1 & 2\epsilon & -1 & \cdot & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2\epsilon & -1 & \cdot & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -1 & 2\epsilon & -1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & -p & 2\epsilon - A \end{bmatrix} \quad (68)$$

Burada $\epsilon = 1/\gamma [1 + i(\omega/\alpha)]$ ve $A = 2/\gamma [1 - p/(1 + \eta^2)]$ olmak üzere boyutsuz değişkenlerdir. Formal olarak (68) eşitliğinden elde edilen $Q_j(\omega)$ 'nın ters Laplace dönüşümü bize zamana bağlı $q_j(t)$ beklenen değerleri verecektir.

$$q_j(t) \equiv L^{-1}\{Q_j(\omega)\} = \frac{2}{\alpha\gamma} \sum_{m=1}^N L^{-1}\{M_{jm}^{-1}(\omega)\} q_m(0) \quad (69)$$

Zaman-gecikmeli korelasyon fonksiyonu

$$\begin{aligned} \langle s_m(0)s_n(t') \rangle &= \sum_{\{s\}} \sum_{\{s'\}} s_m(0) p(s_1, \dots, s_N; t=0) \\ &\quad \times s'_n(t') p(s_1, \dots, s_N | s'_1, \dots, s'_N; t') \end{aligned} \quad (70)$$

$$\langle s_m(0)s_n(t) \rangle = \frac{2}{\alpha\gamma} \sum_{k=1}^N L^{-1} \{ M_{nk}^{-1}(\omega) \} \langle s_m(0)s_k(0) \rangle \quad (71)$$

Bu eşitlikten, N elemanlı sonlu bir moleküler zincirin ortasındaki ($m = n = N/2$) dipol momentin oto-korelasyon fonksiyonu $\langle s_{N/2}(0)s_m(0) \rangle = \eta^{|N/2-m|}$ olmak üzere

$$\phi_N(t) = \frac{2}{\alpha\gamma} \sum_{k=1}^N L^{-1} \{ M_{N/2,k}^{-1}(\omega) \} \eta^{|N/2-k|} \quad (72)$$

Bu eşitliğin Laplace dönüşümü

$$L\{\phi_N(t)\} = \frac{2}{\alpha\gamma} \sum_{k=1}^N M_{N/2,k}^{-1}(\omega) \eta^{|N/2-k|} \quad (73)$$

şeklinde bulunur. $N \times N$ elemanlı M matrisinin tersi analitik olarak Thebyshev polinomlarının üretici fonksiyonu kullanılarak bulunabilir. Eğer D_m , M 'den elde edilen $m \times m$ matrisinin determinanı ise, $D_0 = 1$; $D_1 = 2 \in -A$; $D_2 = 2 \in D_1 - p$ olmak üzere üretici fonksiyonu $D_m = 2 \in D_{m-1} - D_{m-2}$, $m > 2$ ile verilir. Buradan

$$L\{\phi_N(t)\} = \frac{2}{\alpha\gamma} \frac{\left(D_{N/2-1} + \eta^{-1} D_{N/2} \right) \sum_{m=0}^{N/2-1} \eta^{N/2-m} D_m}{(2 \in -A) D_{N-1} - p D_{N-2}} \quad (74)$$

elde edilir. Bunu $\varepsilon(\omega) = 1 - i\omega L\{\phi_N(t)\}$ eşitliğinde yerine yazarak sonlu N elemanlı moleküler zincirin tam ortasında bulunan bir eleman için frekansa bağlı normalize kompleks dielektrik fonksiyonunu eşitlik (3.13)'de verildiği gibi buluruz.

b) Uçları Kapalı Sonlu Moleküler Zincir için Korelasyon Fonksiyonu

Uçları kapalı, sonlu bir moleküler zincir halkası için master denklemi yaklaşımı kullanarak bireysel dipol momentlerin beklenen değerlerinin zamana göre türevi

$$\frac{dq_k(t)}{dt} = -\alpha q_k(t) + \frac{1}{2} \alpha \gamma [q_{k-1}(t) + q_{k+1}(t)] \quad (75)$$

dir. N tane birimden oluşan kapalı bir zincir halkası için zincir üzerindeki dipol momentin beklenen değeri sistemin normal modlarına bağlı olacaktır. Bunun için

$$q_k(t) = A \lambda^k e^{-\omega t} \quad (76)$$

şeklinde bir çözüm önerelim. Burada A bir sabit ve $\omega = \alpha [1 - \frac{1}{2} \gamma (\lambda^{-1} + \lambda)]$. Eşitlik (76), kendini N ile tekrar eden periyodik bir çözümü gerektirir; $q_{k+N}(t) = q_k(t)$. Dolayısıyla $\lambda^N = 1$ ve $\lambda_m = \exp(2\pi i m / N)$, $m = 0, 1, \dots, N-1$. Buna göre ω öz değerleri $\omega_m = \alpha [1 - \gamma \cos(2\pi m / N)]$. $q_k^{(m)} = \exp(2\pi i m k / N)$ şeklindeki mod fonksiyonları bir birine dik baz vektörlerini oluşturur. Genel çözüm

$$q_k(t) = \sum_{m=0}^{N-1} A_m \exp[2\pi i m k / N - \omega_m t] \quad (77)$$

A_m katsayıları diklik teoremi kullanılarak $q_k(0)$ cinsinden bulunabilir:

$$q_k(0) = \sum_{m=0}^{N-1} A_m \exp(2\pi i m k / N)$$
$$\sum_{l=0}^N \exp[-2\pi i m l / N] q_k(0) = \sum_{l=0}^N \exp(-2\pi i m l / N) \sum_{m=0}^{N-1} A_m \exp(2\pi i m k / N)$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{m=0}^{N-1} A_m \sum_{l=0}^N \exp[2\pi i m(k-l)/N] \\
&= \sum_{m=0}^{N-1} A_m N \delta_{kl} = N A_m, \quad k=l \text{ için.}
\end{aligned}$$

bulunur. Buradan A_m katsayıları çekilirse

$$A_m = \frac{1}{N} \sum_{l=0}^N q_l(0) \exp(-2\pi i m l / N)$$

elde edilir. Bulunan A_m katsayıları (3.90) eşitliğinde yerine yazılırsa;

$$\begin{aligned}
q_k(t) &= \sum_{m=0}^{N-1} \exp[2\pi i m k / N - \omega_m t] \sum_{l=0}^N \frac{q_l(0)}{N} \exp(-2\pi i m l / N) \\
&= \frac{1}{N} \sum_{l=0}^N q_l(0) \sum_{m=0}^{N-1} \exp[2\pi i m(k-l)/N - \omega_m t] \\
&= \frac{1}{N} \sum_{l=0}^N q_l(0) \sum_{m=0}^{N-1} \exp[2\pi i m(k-l)/N - t\alpha(1 - \gamma \cos(2\pi m / N))] \\
&= \frac{e^{-\alpha t}}{N} \sum_{l=0}^N q_l(0) \sum_{m=0}^{N-1} \exp[2\pi i m(k-l)/N] \sum_{m=0}^{N-1} \exp[t\alpha\gamma \cos(2\pi m / N)]
\end{aligned}$$

Burada $\sum_{m=0}^{N-1} \exp[t\alpha\gamma \cos(2\pi m / N)] = \sum_{m=0}^{N-1} \sum_{j=-\infty}^{\infty} I_j(\alpha\gamma) [\exp(2\pi i m / N)]^j$ olmak üzere

$$q_k(t) = \frac{1}{N} e^{-\alpha t} \sum_{l=0}^N q_l(0) \sum_{j=-\infty}^{\infty} I_j(\alpha\gamma) \sum_{m=0}^{N-1} [\exp(2\pi i (k-l)/N + 2\pi i j / N)]^m \quad (78)$$

şeklinde elde edilir. $r = \exp[\frac{2\pi i}{N}(k-l+j)]$ olmak üzere;

$$\sum_{m=0}^{N-1} r^m = \frac{1-r^N}{1-r} = \begin{cases} 0, & r \neq 1 \\ N, & r = 1 \end{cases}$$

Burada $r = 1$ olabilmesi için $k-l+j = sN$ olmalı ve $s = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ dir. Buradan $j = sN + l - k$ bulunur. Eşitlik (78) bunlara göre tekrar yazılırsa

$$q_l(t) = e^{-\alpha t} \sum_{l=0}^N q_l(0) \sum_{s=-\infty}^{\infty} I_{l-k+sN}(\alpha \gamma t) \quad (79)$$

şeklindeki bireysel dipol momentlerin beklenen değerlerini bulmuş oluruz. Bu eşitliği, sonlu kapalı zincir halkası için zaman-gecikmeli dipol korelasyon fonksiyonunu türetmede, eşitlik (18) yerine kullanırsak korelasyon fonksiyonu aşağıdaki gibi olur:

$$\begin{aligned} \langle s_j(0)s_k(t) \rangle &= e^{-\alpha t} \sum_{l=1}^N \sum_{s=-\infty}^{\infty} I_{k-l+sN}(\alpha \gamma t) \sum_{\{s\}} p(s_1, \dots, s_N; t) s_j(0) s_l(0) \\ \langle s_j(0)s_k(t) \rangle &= \varphi_{j,k}(t) = e^{-\alpha t} \sum_{l=1}^N \sum_{s=-\infty}^{\infty} \frac{\eta^{|j-l|} + \eta^{N-|j-l|}}{1 + \eta^N} I_{k-l+sN}(\alpha \gamma t) \end{aligned} \quad (80)$$

Burada periyodik sınır koşulları $\mu_0(t) = \mu_N(t)$ yi ve eşitlik (8) yi sağlayan korelasyon sabiti $\mu_m(0) = \frac{\eta^m + \eta^{N-m}}{1 + \eta^N}$ olduğu gösterilebilir (Bauer ve ark., 1988). Kapalı uçlu zincir halkası üzerindeki tek bir dipol momentin oto-korelasyon fonksiyonu ise $j = k$ için

$$\phi(t) = e^{-\alpha t} \sum_{l=1}^N \sum_{i=-\infty}^{\infty} \frac{\eta^{|j-l|} + \eta^{N-|j-l|}}{1 + \eta^N} I_{j-l+iN}(\alpha \gamma t) \quad (81)$$

şeklinde elde edilir. Bunu (1.23b) eşitliğinde yerine yazıp normalize kompleks dielektrik fonksiyonunu bulabiliriz.:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - i\omega \sum_{l=1}^N \sum_{i=-\infty}^{\infty} \frac{\eta^{|j-l|} + \eta^{N-|j-l|}}{1 + \eta^N} \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} e^{-\alpha t} I_{j-l+iN}(\alpha \gamma t) dt \quad (82)$$

Önce $I = \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} e^{-\alpha t} I_{j-l+iN}(\alpha\gamma) dt$ şeklindeki integrali alalım. Bu integral (31)

kullanılarak hesaplanabilir.

$$I = \int_0^{\infty} e^{-t(i\omega+\alpha)} I_{j-l+iN}(\alpha\gamma) dt$$

$$I = \frac{1}{s} \left(\frac{\alpha\gamma}{p+s} \right)^{(j-l+iN)} = \frac{1}{s} (x)^{j-l} (x^N)^i, \quad x = \frac{\alpha\gamma}{p+s} \quad (83)$$

Zincir üzerindeki dipollerin indisi j ile gösterilmiştir. Eğer $j = N/2$.ci dipol için dielektrik fonksiyonu (82) eşitliğini kullanarak

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{i\omega}{s} \left[\sum_{l=1}^N x^{N/2-l} \frac{\eta^{N/2-l} + \eta^{N-N/2-l}}{1 + \eta^N} \sum_{i=-\infty}^{\infty} [x^N]^i \right]$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{i\omega}{s(1 + \eta^N)} \frac{1 + x^N}{1 - x^N} \sum_{l=1}^N x^{N/2-l} [\eta^{N/2-l} + \eta^{N-N/2-l}]$$

$$= 1 - \frac{i\omega}{s(1 + \eta^N)} \frac{1 + x^N}{1 - x^N} \left[\sum_{l=1}^N x^{N/2-l} \eta^{N/2-l} + \sum_{l=1}^N x^{N/2-l} \eta^{N-N/2-l} \right] \quad (84)$$

gibi yazarız. Burada N bir çift sayıdır. Köşeli parantez içindeki geometrik serilerin toplamları:

$$\sum_{l=1}^N (x\eta)^{N/2-l} = \frac{p+s+\alpha\gamma\eta}{p+s-\alpha\gamma\eta} \left[1 - \left(\frac{\alpha\gamma\eta}{p+s} \right)^{N/2} \right]$$

$$\eta^N \sum_{l=1}^N \left(\frac{x}{\eta} \right)^{N/2-l} = \frac{p+s+\alpha\gamma/\eta}{p+s-\alpha\gamma/\eta} \left[1 - \left(\frac{\alpha\gamma/\eta}{p+s} \right)^{N/2} \right]$$

olması nedeniyle, bunları (84) eşitliğinde yerine yazarak normalize kompleks dielektrik fonksiyonunu eşitlik (3.14)'de verildiği gibi elde ederiz.