

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERMODİNAMİK PERTÜRBASYON KURAMINA
DAYALI YAKLAŞIMLA SIVI ALKALİ METALLERİN
YAPISININ TAYİNİ**

Hüseyin Birtan KAVANOZ

F.B.E. Fizik Anabilim Dalında
hazırlanan

DOKTORA TEZİ

Tez Danışmanı : Prof.Dr. İdris GÜMÜŞ

İSTANBUL, Mayıs 1995

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
1. GİRİŞ	1
2. SIVILARIN KURAMLARI	3
2.1. Maddenin Sıvı Hali	3
2.2. Klasik Sıvılar İçin Bölüşüm Fonksiyonları	5
2.3. Dağılım Fonksiyonları	6
2.4. Süperpozisyon Yaklaşıklığı	8
2.5. Direkt Korelasyon Fonksiyonları	10
2.6. Katı Küre Modeli	13
2.7. Difraksiyon ve Yapı Faktörü	14
2.8. Kuramsal Yapı Faktörü	15
2.9. PY ve HNC Denklemlerinin Nümerik Çözümleri	16
3. BASİT SIVI METALLER İÇİN ETKİN ÇİFTLİ POTANSİYEL	
3.1. Giriş	17
3.2. Elektronlar ve İyonlar	17
3.3. Analitik Çiftli Potansiyel	26
4. TERMODİNAMİK PERTÜRBASYON KURAMLARI	28
4.1. Pertürbasyon Kuramı Nedir?	28
4.2. Etkin Çiftli Potansiyelin İki Kısma Ayrılması	28
4.3. Weeks-Chandler-Andersen (WCA) Kuramı	29
4.4. Gelişigüzel Faz Yaklaşıklığı (RPA)	30
4.5. En Uygun Yapılan Gelişigüzel Faz Yaklaşıklığı (ORPA)	32
5. BASİT SIVI METALLERİN YAPISININ TAYİNİ	34
5.1. Yapının Nümerik Olarak Doğrudan Tayini	34

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
1. GİRİŞ	1
2. SIVILARIN KURAMLARI	3
2.1. Maddenin Sıvı Hali	3
2.2. Klasik Sıvılar İçin Bölüşüm Fonksiyonları	5
2.3. Dağılım Fonksiyonları	6
2.4. Süperpozisyon Yaklaşıklığı	8
2.5. Direkt Korelasyon Fonksiyonları	10
2.6. Katı Küre Modeli	13
2.7. Difraksiyon ve Yapı Faktörü	14
2.8. Kuramsal Yapı Faktörü	15
2.9. PY ve HNC Denklemlerinin Nümerik Çözümleri	16
3. BASİT SIVI METALLER İÇİN ETKİN ÇİFTLİ POTANSİYEL	
3.1. Giriş	17
3.2. Elektronlar ve İyonlar	17
3.3. Analitik Çiftli Potansiyel	26
4. TERMODİNAMİK PERTÜRBASYON KURAMLARI	28
4.1. Pertürbasyon Kuramı Nedir?	28
4.2. Etkin Çiftli Potansiyelin İki Kısma Ayrılması	28
4.3. Weeks-Chandler-Andersen (WCA) Kuramı	29
4.4. Gelişigüzel Faz Yaklaşıklığı (RPA)	30
4.5. En Uygun Yapılan Gelişigüzel Faz Yaklaşıklığı (ORPA)	32
5. BASİT SIVI METALLERİN YAPISININ TAYİNİ	34
5.1. Yapının Nümerik Olarak Doğrudan Tayini	34

5.1.1.	Katı Küre Akışkanının Yapısının Tayini	34
5.1.2.	Boş İç Kabuk (EC) Takma Potansiyeli ile Yapının Tayini	36
5.1.3.	Yerel Heine-Abarenkov (HA) Takma Potansiyel ile Yapının Tayini	39
5.1.4.	Diğer Sıvı Alkali Metaller İçin Sonuçlar	43
5.2.	Yapının Termodinamik Pertürbasyon Kuramına Dayalı Yaklaşımla Tayini	57
5.2.1.	Boş İç Kabuk (EC) Takma Potansiyel ile Yapının Tayini	57
5.2.2.	Yerel Heine-Abarenkov (HA) Takma Potansiyel ile Yapının Tayini	64
5.2.3.	Sıvı Alkali Metaller İçin Sonuçlar	70
6.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER	90
	KAYNAKLAR	92
	ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Bu tezde, sıvı alkali metallerin yapısal bilgilerini tasvir eden $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları ve $S(q)$ statik yapı faktörleri takma potansiyel formalizmi içinde sıvı hal kuramının integral denklemlerinin yaklaşık olarak nümerik çözüm yöntemi ve termodinamik pertürbasyon kuramına dayalı yaklaşım yöntemi ile tayin edilmiştir.

Her iki yöntemde boş iş kabuk takma potansiyeli ve yerel Heine-Abarenkov takma potansiyeli kullanılarak yapısal bilgiler elde edilmiştir.

Termodinamik pertürbasyon kuramında alkali sıvı metallerin yapıları, referans katı küre akışkanının yapısından Weeks-Chandler-Andersen, gelişigüzel faz ve en uygun yapılan gelişigüzel faz yaklaşıklıkları altında daha gerçekçi bir etkin çiftli potansiyel kullanılarak hesaplanmıştır.

Her iki yöntemle bulunan yapısal bilgiler deneysel bilgilerle karşılaştırılarak uyum içinde oldukları görülmüştür. Bu yöntemlerle elde edilen yapısal bilgilerin sıvı alkali metallerin fiziksel özelliklerinin hesaplanmasında elverişli şekilde kullanılabilmesi önerilebilir.

ABSTRACT

In this thesis, the pair correlation functions $g(r)$ and static structure factors $S(q)$ that describe the structural form of the liquid alkali metals have been determined in the pseudopotential formalism by the method of approximate numerical solution of the integral equations of the liquid state theory and the method of approximation based on the thermodynamic perturbation theory.

In both methods, the structural form has been obtained by using empty core pseudopotential and local Heine-Abarenkov pseudopotential.

In the thermodynamic perturbation theory the structures of liquid alkali metals have been calculated by using a more realistic and effective pair potential from the structure of the reference hard sphere fluid under the approximations of Weeks-Chandler-Andersen, random phase and optimized random phase.

Having compared the structural data obtained in both methods with the experimental data it is seen that both are compatible. It can be suggested that the structural data obtained by these methods can be effectively used to calculate the physical characteristics of the liquid alkali metals.

1. GİRİŞ

Sıvı hal fiziğinin merkezi problemi, klasik istatistik yöntemleri kullanarak $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonunun (veya onun Fourier dönüşümü olan $S(q)$ statik yapı faktörünün) tayinidir. Hacım ve atomlararası çiftli kuvvetler cinsinden tasvir edilen bir sistem için $g(r)$ yapı bilgisi sistemin fiziksel özelliklerini hesaplamak için bilmemiz gerekli bilginin tümüdür. Bir sistemin $g(r)$ bilgisini elde etmek için ekseriya iki ana yaklaşım kullanılır; yaklaşımlardan biri, Monte Carlo ve Moleküler dinamik yöntemlerini içine alan bilgisayar simülasyonudur; ikinci yaklaşım yarı-analitiktir ve ikiye ayrılır: Biri $u(r)$ çiftli potansiyel ile $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonu arasında ilişki kuran, ^{Integral} ~~integrö-diferansiyel~~ denklemlere dayanır; en sık kullanılan örnekler Percus-Yevick ve Hypernetted-Chain denklemleri ve ortalama küresel yaklaşıklıkır. Diğeri, doğru çözümlerinin bilinmesinden dolayı, referans sistemlerine göre termodinamik pertürbasyon kuramına dayanır. Henüz sıvı halin tam kuramı yoktur. Bütün mevcut kuramlar bazı yaklaşımlar içerir.

Birçok metalik malzeme, erimiş halde yeter derecede rafine edildikten sonra, imal edilir. Onun için, sıvı metallerin ve alaşımların yapı ve fiziksel özelliklerini incelemek sıvı hal fiziğinin temel bir problemidir. Sıvı metaller iyon iç kabukları ve iletim elektronlarından oluşan iki bileşenli sistemlerdir. İletim elektronları iyonların düzensiz tertibi altında hareket ederler. İyonlararası kuvvetlerin elektron aracılıklı kısmını elde etmek için mevcut bir şema, elektron-iyon potansiyeline iletim elektronlarının lineer yanıt vermesine dayandırılır, ama bu sadece iyonların elektronları zayıf şekilde saçtığı ve elektron-iyon potansiyelinin takma potansiyel ile tasir edilebildiği sistemlerde geçerlidir. Bu yaklaşım kısa menzilli itici bir kısım ve uzun menzilli titreşici bir kısımdan oluşan etkin iyonlararası çiftli potansiyel verir. Bu etkin çiftli potansiyel bilgisinden sıvı metalin yapısal ve fiziksel özellikleri yukarıda sözü edilen yarıanalitik iki yol ile tayin edilir.

Bu tezde sıvı alkali metallerin yapısının tayini amaçlandı. Özgün olarak, yerel Heine-Abarenkov takma potansiyel ile oluşturulan etkin ve analitik çiftli potansiyel kullanılarak yarıanalitik iki yoldan yapısal bilgiler hesap edildi.

2. SIVILARIN KURAMLARI

Bu bölümde bu tez için gerekli temel bilgiler olan sıvıların bazı kuramları takdim edilir. Maddenin sıvı hali tartışmasından başlanır ve sıvı parçacıklarının korelasyon kuramları ile devam edilir. Bölüm, katı küre model akışkanının, deneysel ve kuramsal yapı faktörünün ve sıvı halin yaklaşık denklemlerinin nümerik çözümlerinin tartışması ile bitirilir.

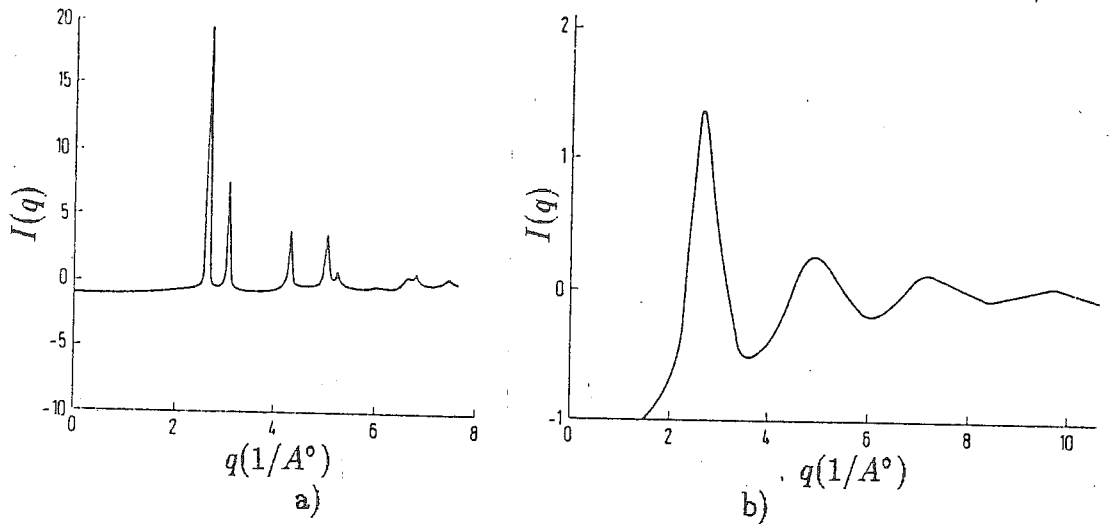
2.1. MADDENİN SIVI HALİ

Çoğu zaman sıvı halin katının özellikleri ile gazın özellikleri arasında ara özelliklere sahip olduğu söylenir. Özelliklerin gözönüne alınışında zaman ışın içine sokulursa, bu tasvir doğru görülebilir. Çünkü molekül ölçeğinde katılar düzenli olduğu kadar zamandan bağımsız olan bir kristal yapıya sahip olurlar ve gazlar, zaman veya mesafe ölçeği ne kadar kısa olursa olsun, hiçbir yapıya sahip değildirler veya tam bir moleküler düzensizliğe sahiptirler. Kısaca ifade edilebilir ki sıvılar kısa zamanlar ve kısa mesafelerde katıya benzerler, fakat uzun zamanlar ve uzun mesafelerde gaza benzerler. İki molekül arasındaki kuvvet moleküllerin merkezleri arasındaki mesafeye bağlı olan ya çekici ya da itici kuvvet olabilir. Mesafe büyük ise, kuvvet çekicidir ama mesafe küçülürse kuvvet şiddetli bir itmeye döner. Bir sıvının molekülü çekici bir kuvvet alanı ile çevrelenmiş bir katı küre gibi düşünülebilir. Küre etrafındaki kuvvet alanı kuramsal olarak sonsuza kadar gider, ama pratik olarak onun etkisi ancak kürenin çapının birkaç katı mesafeye kadar uzanır. Na, K gibi basit bir sıvı için bu modelde kürelerin etkin çapı 3.5\AA civarındaki menzil içindedir. "Basit" sıvı terimi kimyasal bakımdan etkinliği olmayan küresel moleküllerden oluşan bir sıvı anlamına gelir.

Düşük sıcaklıklarda moleküllerin ısı enerjileri küçüktür ve ısı hareket uzun menzilli bir düzenin mevcut olduğu bir başka tür olan mükemmel örgü düzenlenişinde ancak küçük bir pertürbasyona sebep olur. Diğer taraftan, yüksek sıcaklıklarda moleküllerin artmış olan ısı enerjileri düzenli kristal yapıyı bozar ve moleküllerarası etkileşmeler moleküler hareketi tayin etmede ısı enerjilerden çok daha

az önemli olurlar. Bundan dolayı, düşük sıcaklıktaki sıvı için bir ideal kristal örgü modelini ve yüksek sıcaklıktaki sıvı için bir ideal gaz modelini açık ve kesin şekilde ifade etmek mümkündür. Çoğu sıvılar erime noktasında hacimlerinde küçük bir değişme gösterirler. Bu gözlem, moleküller arasındaki mesafelerin ve dolayısıyla etkileşmelerin katılardan sıvılara önemsenecek derecede değişmediklerini ima eder. Ayrıca erime noktasında katı ve sıvının özgül ısılarının çok farklı olmaması gerçeği, iki haldeki ısı hareketin doğasının çok farklı olmayacağını işaret eder.

Bir sıvıda düzenin derecesi gözönüne alındığında, radyasyon difraksiyon deneylerinin sonuçlarını dikkate alınak değerlidir. Katı kristallerde, X-ışını difraksiyon örneği simetrik olarak yerleşmiş yüksek şiddetteki noktalardan oluşur. Bir sıvı hiçbir yapı düzenine sahip olmasaydı, X-ışınlarının maksimumsuz sürekli bir saçılmasını vermesi gerekirdi. Gerçekten, birkaç maksimum ve minimum vardır ve bunlar bazı düzenli sıkı paketlenmiş yapılardaki mesafelere karşılık gelen mesafelerde meydana çıkarlar(Şekil 2.1). Bu, sıvının belirli bir derecede kısa menzilli düzene, fakat uzun menzilli düzensizliğe sahip olduğunu gösteren bir gerçek olarak yorumlanabilir. Yine de, sıvılar ve katılara dair X-ışını difraksiyon örneğindeki bazı benzerliklerin varlığı, sıvının gazdan ziyade katıya benzer olduğunu kanıtı olarak düşünülmemelidir.



Şekil 2.1. Bir metal için a) katı ve b) sıvı haldeki X-ışın difraksiyon örneği.

Sıvının kuantum kuramı için de Broglie ısı dalgaboyu

$$\Lambda = \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m} \right)^{1/2} \quad (2.1.1)$$

ile verilir. Burada $\beta = 1/(k_B T)$, k_B Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık; $\hbar = h/(2\pi)$, h Planck sabiti; m ilgili parçacıkların kütlesidir. ρ sıvının parçacık sayı yoğunluğu ise, ortalama en yakın komşu mesafesi $a \simeq 1/\rho^3$ dür. Sıvının statik özelliklerinin klasik tasviri için $1/a \ll 1$ olması gerekir. Üçlü nokta sıcaklığında Λ/a 'nın tipik değerleri Sodyum için 0.054 ve Lityum için 0.11 dir (Hansen ve McDonald 1986). Bu tezde, bütün hesaplar için klasik yaklaşıklık benimsenir. Klasik yaklaşıklık yapmanın avantajı şudur: Bölüşüm fonksiyonunun tanımındaki momentumlar üzerinden integrasyon, termodinamik özelliklere ısı hareketten doğan katkıları parçacıklar arasındaki etkileşimlerden dolayı olan katkılardan ayrılmasına imkan vererek, açık şekilde yapılabilir.

2.2. KLASİK SIVILAR İÇİN BÖLÜŞÜM FONKSİYONU

Bir sıvı metal içindeki atomlar gibi, çok büyük N sayıda, m kütleli, özdeş klasik parçacıklardan oluşan bir sistem gözönüne alındığında sistemin U toplam potansiyel enerjisi tam olarak $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ ile gösterilen N parçacığın koordinatları ile tayin edilirse, o zaman kanonik topluluk için bu sistemin Q bölüşüm fonksiyonu

$$Q = \frac{Z}{\Lambda^{3N} N!} \quad (2.2.1)$$

ile verilir. Burada Z sistemin konfigürasyonuna ait bölüşüm fonksiyonu

$$Z = \int \dots \int \exp[-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (2.2.2)$$

şeklindedir (Hill, 1956).

3. Bölümde bir metalin toplam potansiyel enerjisinin iki kısımdan oluştuğunu göreceğiz. Birinci kısım, parçacıkların bağıl konumlarından bağımsız olan

$$U_g = Nu_g$$

hacıma bağlı potansiyel enerjidir; burada u_g bir parçacığın temel hal enerjisidir. İkinci kısım, merkezi kuvvet tipinden $u(r_{ij})$ çiftli potansiyellerin toplamı olarak yaklaşıklıkla ifade edilen yapıya bağlı potansiyel enerjidir. $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, i ve j atomları arasındaki mesafedir. O halde, bir metalin toplam potansiyel enerjisi

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = Nu_g + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(r_{ij}) \quad (2.2.3)$$

ile verilir. Sıvılar için Z konfigürasyona ait bölüşüm fonksiyonunun çiftli potansiyellere bağlı oluşundan dolayı matematiksel olarak çözümlenmesi güçtür. Halbuki katı ve gaz halinde parçacıkların konfigürasyonu çok basittir. Katı fazda parçacıkların biraraya gelişi uzayda peryodik olarak tekrarlanır ve gaz fazında konfigürasyon (2.2.2) denkleminde $U \simeq 0$ 'dan dolayı mükemmel surette gelişigüzeledir. İlke olarak, böyle hiçbir basitleştirme sıvı halde atomik veya moleküler yapının düzensiz ve gelişigüzel olmayan niteliğinin gözönünde tutulmasında sıvıların özelliklerini tasvir etmek için tatmin edici değildir.

2.3. DAĞILIM FONKSİYONLARI

Bir sıvının Z konfigürasyonel bölüşüm fonksiyonunun doğrudan doğruya değerinin hesaplanmasının, U toplam potansiyel enerjinin karmaşık şekilde kounuma bağlılığından dolayı, güç olduğu kısım (2.2)'de belirtildi. Bu sebepten dolayı, dağılım fonksiyonları veya korelasyon fonksiyonları formalizmi sıvıların kuramında uygun olarak kabul edilir. Bu yaklaşımda iki, üç ve daha fazla parçacığın konfigürasyonel gruplanmasının olasılığı dahil edilir, böylece bu fonksiyonların kullanılması konfigürasyonel bölüşüm fonksiyonunun doğrudan doğruya hesaplanmasından elde edilen gibi sıvıların özelliklerine dair aynı bilgiyi verebilir (Hill, 1956).

Yoğunluğu düzgün olan bir sıvının küçük bir $d\vec{r}$ hacim elemanı gözönüne alındığında böyle bir eleman içinde bir parçacığı bulma olasılığı $\rho d\vec{r}$ dir; burada ρ sayı yoğunluğudur. V hacımına hapsedilen N parçacıklı sıvı için $\rho = N/V$ dir. Bu nedenle ρ 'ya tek parçacıklı $\rho^{(1)}$ dağılım fonksiyonu gibi bakılır. Bunu izleyen hal için aralarındaki mesafe $r = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$ olan iki $d\vec{r}_1$ ve $d\vec{r}_2$ hacim elemanı gözönüne

alınırsa, bu iki eleman içinde iki parçacığı bulma olasılığı $\rho^{(2)}(r)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ ile verilir. Buradaki $\rho^{(2)}(r)$ iki parçacıklı veya çiftli dağılım fonksiyonudur. n parçacıklı grup için daha yüksek mertebeli $\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ dağılım fonksiyonları için benzer tanımlar yapılabilir. N parçacık içinden n parçacığı seçmenin $N!/(N-n)!$ sayıda yolu olduğundan,

$$\int \dots \int \rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (2.3.1)$$

normalizasyon koşuluna sahip olunur. Özel halde,

$$\int_V \rho^{(1)} d\vec{r}_1 = N \quad (2.3.2)$$

ve

$$\int \int \rho^{(2)}(r) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = N(N-1) \quad (2.3.3)$$

olur.

Mükemmel şekilde gelişigüzel bir dağılım için

$$\rho^{(n)} = \rho^n$$

olur. Böyle bir dağılıma örnek, sistemin parçacıkları arasındaki herhangi bir konumsal korelasyonun ihmal edilebilir derecede dağılımın seyrek olduğu limit gösterilebilir.

Bu nedenle, korelasyon fonksiyonları adı verilen

$$g^{(n)} = \frac{\rho^{(n)}}{\rho^n} \quad (2.3.4)$$

boyutsuz fonksiyonları kullanmak uygundur. Korelasyona sahip olmayan parçacıklar için bu fonksiyonların değeri 1'dir. Özel halde, $g^{(2)}(r) \equiv g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonunun sıvıların kuramında merkezi önemi vardır. Deneysel olarak bu fonksiyonlar sıvılara dair X-ışını ve nötron difraksiyonu deneylerinden tayin edilebilirler (Waseda, 1980).

Kanonik topluluk için, çiftli korelasyon fonksiyonu

$$g(r) = \frac{\rho^{(2)}}{\rho^2} = \frac{N!}{(N-2)!\rho^2} \frac{\int \dots \int \exp[-\beta U] d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N}{Z} \quad (2.3.5)$$

ile verilir.

2.4. SÜPERPOZİSYON YAKLAŞIKLIĞI

Şimdi çiftli potansiyel bilgisinden çiftli dağılım fonksiyonunun veya çiftli korelasyon fonksiyonunun nasıl hesaplanacağı tartışılacaktır. Kanonik topluluk halinde bir sistemin E enerjili bir halde bulunması olasılığı $\exp(-\beta E)$ ile orantılı olmalıdır. O halde bir çift parçacığın bir sıvı içinde r mesafesi ile ayrılmış olarak bulunması olasılığı

$$\rho^{(2)}(r) = \rho^2 \exp[-\beta u^*(r)] \quad (2.4.1)$$

şeklinde olmalıdır. Burada $u^*(r)$ gözönüne alınan konfigürasyon içinde parçacıkların ortalama potansiyel enerjisidir. Düşük yoğunluklu akışkanlar ($\rho \rightarrow 0$) için bu olasılık

$$\rho^{(2)}(r) = \rho^2 \exp[-\beta u(r)] \quad (2.4.2)$$

ifadesine indirgenir, çünkü iki parçacığın etkileşmesi sistemdeki diğer bütün parçacıklardan önemsenecek derecede etkilenmez. Fakat sıvı yoğunluklarda $u(r)$ ve $u^*(r)$ arasında önemsenecek bir fark vardır.

Böyle bir farkı nicel şekilde tartışmak için \vec{r}_1 noktasındaki bir parçacık üzerine ikinci bir parçacık \vec{r}_2 noktasında bulunduğu zaman etki eden ortalama $-\vec{\nabla}_1 u^*(r)$ kuvveti gözönüne alınır. Bu kuvvet, tek başına ikinci parçacıktan dolayı kuvvet ile diğer parçacıklardan dolayı ortalama kuvvetten doğar. \vec{r}_3 'deki $d\vec{r}_3$ hacim elemanı içinde üçüncü bir parçacığın, diğer iki parçacığın \vec{r}_1 ve \vec{r}_2 'de buldukları bilindiği taktirde, bulunma olasılığı $\rho^{(3)} d\vec{r}_3 / \rho^{(2)}$ ile ifade edilebilir. Bu bilgiden, \vec{r}_2 'deki ikinci parçacıktan başka parçacıklardan dolayı \vec{r}_1 'deki birinci parçacık üzerindeki ortalama kuvvet

$$- \int \frac{\rho^{(3)}}{\rho^{(2)}} \bar{\nabla}_1 u(r_{13}) d\bar{r}_3$$

ile verilir. Böylece

$$\bar{\nabla}_1 u^*(r) = \bar{\nabla}_1 u(r) + \int_V \frac{\rho^{(3)}}{\rho^{(2)}} \bar{\nabla}_1 u(r_{13}) d\bar{r}_3 \quad (2.4.3)$$

elde edilir. (2.4.1) ve (2.4.3) denklemlerinden,

$$\frac{1}{\beta} \bar{\nabla}_1 \rho^{(2)}(r) = -\rho^{(2)}(r) \bar{\nabla}_1 u(r) - \int_V \rho^{(3)} \bar{\nabla}_1 u(r_{13}) d\bar{r}_3 \quad (2.4.4)$$

denklemini çıkar. Bu integro-diferansiyel denklemden, $\rho^{(3)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3)$ üç parçacıklı dağılım fonksiyonu bilinseydi, $\rho^{(2)}(r)$ 'nin tayini mümkün olabilecekti. Halbuki $\rho^{(3)}$ için benzer bir integro-diferansiyel denklem içinde $\rho^{(4)}$ bilgisi gerekir. Aynı şekilde $\rho^{(4)}$ 'ü tayin etmek için $\rho^{(5)}$ 'i bilmek gerekir. Böyle ardısıra zincirler sonunda $\rho^{(N)}$ 'nin bilinmesi gerekir.

Aralarında bağımlılık olan $\rho^{(n)}$ dağılım fonksiyonlarının bu hiyerarşisini kesmek için, Kirkwood(1935) $\rho^{(3)}$ ve $\rho^{(2)}$ veya $g^{(3)}$ ve $g^{(2)}$ arasındaki açık bir ilişkiyi veren süperpozisyon yaklaşıklığını dahil etti:

$$\rho^{(3)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3) = \frac{\rho^{(2)}(r_{12})\rho^{(2)}(r_{13})\rho^{(2)}(r_{23})}{\rho^3} \quad (2.4.5a)$$

veya

$$g^{(3)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3) = g(r_{12})g(r_{13})g(r_{23}) \quad (2.4.5b)$$

Fiziksel olarak bu yaklaşıklık, 1,2,3 gibi üç parçacıklı grupta herbir çiftin (örneğin 1 ve 2) sanki onlar üçüncü (örneğin, 3) parçacığın varlığından bağımsızmış gibi buldukları anlamına gelir. Bundan anlaşılır ki, seyrek bir gaz halinde olduğu gibi, üç parçacıktan herhangi biri diğer ikisinden uzak olduğu zaman bu yaklaşıklık doğrudur.

Süperpozisyon yaklaşıklığının (2.4.4) denkleminde kullanılması kapanmış bir integro-diferansiyel denklem verir:

$$-\frac{1}{\beta} \bar{\nabla}_1 \ln g(r_{12}) = \bar{\nabla}_1 u(r_{12}) + \rho \int_V \bar{\nabla}_1 u(r_{13}) g(r_{23}) g(r_{13}) d\bar{r}_3 \quad (2.4.6)$$

$g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonu ile $u(r)$ çiftli potansiyel arasındaki bağıntıyı veren bu denkleme Yvon-Born-Green denklemi adı verilir. Sıvı metallerin $u(r)$ ve $g(r)$ fonksiyonları arasındaki bağıntıyı tartışmada bu denklem çok kullanılmaktadır.

2.5. DİREKT KORELASYON FONKSİYONLARI

Şimdi $g(r)$ ve $u(r)$ fonksiyonları arasındaki bağıntı bir başka yaklaşımla tartışılacaktır. Bu yaklaşım, Ornstein ve Zernike'nin $c(r)$ direkt korelasyon fonksiyonunu dahil etmekle başlar. $h(r)$ toplam korelasyon fonksiyonu, $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonu ve onun 1 gelişigüzel değeri arasındaki farkı olarak, yani

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (2.5.1)$$

olarak tanımlanırsa, bu fonksiyona iki terimden oluşan bir fonksiyon gibi bakılabilir: Biri, iki parçacığın $c(r)$ direkt korelasyon terimi ve diğeri üçüncü bir parçacığın etkisi ile gözönüne alınan çiftin korelasyonunu tasvir eden bir dolaylı terim. Bundan dolayı, $c(r)$ direkt korelasyon fonksiyonu

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int_V c(r_{13})h(r_{23})d\vec{r}_3 \quad (2.5.2)$$

ile tanımlanır. Bu, Ornstein-Zernike (OZ) bağıntısı olarak bilinir. Bu bağıntının avantajı $h(r)$ 'nin etkileşme menziline daha küçük etkileşme menziline sahip $c(r)$ 'yi tanımlamasıdır. Seyreltik gazlar için $c(r)$ 'nin fiziksel anlamı çok basittir. (2.4.2) denkleminin (2.5.2) denkleminde yerine konulması, ($\rho \rightarrow 0$) olduğundan,

$$c(r) \simeq \exp[-\beta u(r)] - 1 \quad (2.5.3)$$

verir. Bu, Mayer f fonksiyonu adı verilen

$$f(r) = \exp[-\beta u(r)] - 1 \quad (2.5.4)$$

fonksiyonu gibi aynı formdadır. Buna göre düşük yoğunluklar limitinde

$c(r) = h(r) = f(r)$ olduğu çıkar.

Moleküler korelasyonların tasvirinde, (2.5.4) denklemi ile tanımlanan Mayer f fonksiyonundan başka

$$y(r) = g(r) \exp[\beta u(r)] \quad (2.5.5)$$

fonksiyonunu tanımlamak yararlıdır. $c(r)$ direkt korelasyon fonksiyonu yoğunluğun kuvvet serisine açılabilir:

$$c(r) = \sum_{k \geq 1} \alpha_{k+1}(r) \rho^{k-1} \quad (2.5.6)$$

Buradaki $\alpha_{k+1}(r)$ fonksiyonları

$$\alpha_{k+1}(r) = \frac{1}{(k-1)!} \int \cdots \int \sum \prod f(r_{ij}) d\vec{r}_3 \cdots d\vec{r}_{k-1} \quad (2.5.7)$$

salkım integraller cinsinden verilir.

$c(r)$ direkt korelasyon fonksiyonunun salkım açılımının diagramasal olarak

$$c(r) = [\text{○}_1\text{---}\text{○}_2] + \rho [\text{○}_1\text{---}\text{○}_2] + \frac{\rho^2}{2} [2 \text{○}_1\text{---}\text{○}_2 + 4 \text{○}_1\text{---}\text{○}_2 + 4 \text{○}_1\text{---}\text{○}_2 + \text{○}_1\text{---}\text{○}_2] + v.s \quad (2.5.8)$$

olduğu gösterilebilir. Buradaki diagramaların anlamı şudur:

$$\alpha_2(r) = \text{○}_1\text{---}\text{○}_2 = f_{12} = \exp[-\beta u(r_{12})] - 1$$

$$\text{○}_1\text{---}\text{○}_2 = \int_V f_{12} f_{31} f_{23} d\vec{r}_3$$

$$\text{○}_1\text{---}\text{○}_2 = \int_V \int_V f_{12} f_{13} f_{24} f_{34} d\vec{r}_3 d\vec{r}_4$$

ve böyle devam eder. ○ işareti f_{ij} 'de bir altteki ve ● işareti f_{ij} 'de bir altteki ile birlikte integrasyonu işaret eder.

$c(r)$ direkt korelasyon fonksiyonunun bu salkım açılımında iki yaklaşıklık, Hypernetted-Chain (HNC) yaklaşıklığı ve Percus-Yevick (PY) yaklaşıklığı, tartışılabilir. Hem HNC hem de PY yaklaşıklığı $\rho^{(3)}$ 'ün salkım açılımını başararak ve sonra açılımın toplamını güçleştiren bazı terimleri ihmal ederek elde edilebilir. Genel fikir tüm seri üzerinden diagramaların alt kümesini toplamaktır. Alınan kısımların uygun olarak $c(r)$ direkt korelasyon fonksiyonu cinsinden yazılabildiği

bulunur. $c(r)$ 'nin diagramsal ifadesi (2.5.8) denklemini kullanarak, ilk iki terim hem HNC hem de PY yaklaşıklığı için alınır, ama üçüncü ve daha yüksek dereceli terimler alınmaz. Örneğin, üçüncü terim

HNC için

$$\frac{\rho^2}{2} [2 \text{ (square)} + 4 \text{ (triangle)} + \text{ (cross)}] \quad (2.5.9a)$$

ve

PY için

$$\frac{\rho^2}{2} [2 \text{ (square)} + 4 \text{ (triangle)}] \quad (2.5.9b)$$

olur. (2.5.8) ve (2.5.9) denklemlerinin karşılaştırılması durumunda, HNC halinde bir diagramın ve PY halinde iki diagramın atıldığı görülebilir. Bununla birlikte, itici kuvvetler hakim oldukları zaman, PY yaklaşıklığının üstün olduğu bulunur, çünkü PY halinde atılan iki diagram birbirini yok etmeye çalışır.

(2.5.4) ve (2.5.5) denklemleriyle,

HNC:

$$c(r_{12}) \simeq f(r_{12})y(r_{12}) + [y(r_{12}) - 1 - \ln y(r_{12})] \quad (2.5.10a)$$

PY:

$$c(r_{12}) \simeq f(r_{12})y(r_{12}) \quad (2.5.10b)$$

yaklaşıklıklarına sahip olunur. (2.5.10a) ve (2.5.10b) denklemleri (2.5.2) denkleminde yerine konulursa,

HNC:

$$\ln y(r_{12}) = \rho \int_V \{ [1 + f(r_{13})]y(r_{13}) - 1 - \ln y(r_{13}) \} \{ [1 + f(r_{23})]y(r_{23}) - 1 \} d\vec{r}_3 \quad (2.5.11a)$$

PY :

$$y(r_{12}) = 1 + \rho \int_V [f(r_{13})y(r_{13})] \{ [1 + f(r_{23})]y(r_{23}) - 1 \} d\vec{r}_3 \quad (2.5.11b)$$

sırasıyla HNC ve PY denklemleri adı verilen denklemler elde edilir.

PY denklemi sadece katı küre model akışkanı için analitik olarak çözülmüştür (Wertheim, 1963 ve 1964). Ayrıca her iki denklem de $u(r)$ çiftli potansiyel için nümerik olarak çözülmüştür (Gillan,1979; Labik ve ark.1985).

2.6. KATI KÜRE MODELİ

Katı küre potansiyeli gibi, saf olarak itici etkileşmelere sahip olan model potansiyeller, bütün gerçek akışkanların çekici etkileşmeleri ihtiva eden potansiyel enerji fonksiyonlarına sahip olmaları gerçeğine rağmen, sıvı yapı kuramının önemli bir kısmını temsil ederler. Buna ilişkin birkaç sebep vardır. Birincisi, bütün gerçek akışkanlar kısa mesafelerde kuvvetli şekilde itici olan moleküllerarası potansiyellere sahiptirler ve doğru bir kuram bu nitelikle ele alınabilmelidir. İkincisi, böyle itici moleküllerarası potansiyeller denge özellikleri kadar dinamik özelliklerinin anlaşılması için akışkanların basit modelleri gibi hizmet görürler. Üçüncüsü, yüksek yoğunluktaki zayıf şekilde etkileşen akışkanlar için verilen bir hacim ve sıcaklıkta sıvının yapısı daha çok moleküllerarası potansiyelin itici kısmı ile tayin edilir (Weeks, Chandler ve Andersen,1971). Dördüncü sebep ise, böyle bir model sıvıların yapısının pertürbasyon kuramları için bir başlama noktası (veya referans sistemi) gibi hizmet etmesidir. Bütün itici kuvvet modellerinin en basiti olan katı küre modeli (KK) aşağıdaki moleküllerarası çiftli potansiyel ile karakterize edilir;

$$u^{KK}(r) = \begin{cases} +\infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (2.6.1)$$

Burada r , katı küreler gibi tasarlanan moleküllerin merkezleri arasındaki mesafedir ve σ katı küre çapıdır. (2.5.10b) denklemi

$$c(r) = [e^{-\beta u(r)} - 1]g(r)e^{\beta u(r)}$$

veya

$$g(r)[e^{-\beta u(r)} - 1] = c(r)e^{-\beta u(r)} \quad (2.6.2)$$

şeklinde tekrar yazılırsa, PY kuramı $c(r)$ 'nin menziline $u(r)$ 'nin menziline eşit olduğunu ifade eder. Özel halde, katı küre akışkanı için,

$$e^{-\beta u^{KK}(r)} = \begin{cases} 0 & r < \sigma \\ 1 & r > \sigma \end{cases} \quad (2.6.3)$$

olur. (2.6.2) ve (2.6.3) denklemleri birleştirilirse,

$$g(r)[e^{-\beta u^{KK}(r)} - 1] = c(r)e^{-\beta u^{KK}(r)} \quad (2.6.4)$$

esitliği elde edilir. Bu eşitlik, $c(r)$ 'nin iç kabuk dışarısında ($r > \sigma$) sıfır olduğu ve $g(r)$ 'nin iç kabuk içerisinde ($r < \sigma$) sıfır olduğunu ifade eder.

Önceki kısımda söz edildiği gibi, katı küre akışkanı için PY denklemi analitik olarak çözülmüştür ve $c(r)$ 'nin iç kabuk içerisinde r 'nin bir polinomu ile ve iç kabuk dışarısında sıfır ile verildiği gösterilmiştir:

$$\begin{aligned} c_{PY}^{KK}(r) = -y(r) &= a + b\left(\frac{r}{\sigma}\right) + c\left(\frac{r}{\sigma}\right)^3, & r < \sigma \\ &= 0, & r > \sigma \end{aligned} \quad (2.6.5)$$

Buradaki katsayılar

$$a = -\frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \quad b = \frac{6\eta(1+\eta/2)^2}{(1-\eta)^4}, \quad c = -\frac{\eta(1+2\eta)^2}{2(1-\eta)^4} \quad (2.6.6)$$

olarak verilir. $\eta = \pi\rho\sigma^3/6$ büyüklüğüne istiflenme kesri adı verilir ve bu büyüklük katı küreler tarafından işgal edilen toplam hacmin kesrini gösterir.

2.7. DİFRAKSİYON VE YAPI FAKTÖRÜ

N sayıda özdeş atomdan oluşan bir sıvı üzerine paralel hale getirilmiş λ dalgaboylu bir X -ışını demeti düşürüldüğünde, herbir atomdan dolayı koherent saçılan X -ışını demetinin genliği, atomun elektronlarından ortaya çıkan atomik saçılma faktörü cinsinden temsil edilir. \vec{k} gelen ve \vec{k}' saçılan X -ışını demetlerinin dalga vektörleri ise, \vec{r}_j konumundaki atom tarafından saçılan dalganın faz faktörü $\exp[i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_j]$ dir. Sıvı numuneler için gözlenen saçılan demetin genliği atomların ortalama uzaysal düzenlenişinden çıktığından, bunun sonucu olan saçılma şiddeti, $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ olmak üzere

$$I = I^{(a)} \left\langle \sum_{i,j} \exp[-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i)] \right\rangle \quad (2.7.1)$$

elde edilir. Bu denklem de tekrar

$$[1 + \rho h(q)][1 - \rho c(q)] = 1 \quad (2.8.4)$$

şeklinde yazılabilir. (2.5.1), (2.7.4) ve (2.8.4) denklemleri birleştirildiğinde

$$S(q) = \frac{1}{1 - \rho c(q)} \quad (2.8.5)$$

statik yapı faktörü ortaya çıkar. Bu denklem, statik yapı faktörü ile direkt korelasyon fonksiyonunun Fourier dönüşümü arasındaki ilişkiyi verir. Katı küre akışkanı için PY denkleminin (2.6.5) denkleminde verilen $c(r)$ çözümünün ters Fourier dönüşümü alındıktan sonra, (2.8.5) denkleminde yerine konulduğunda, katı küre akışkanının statik yapı faktörüne ait analitik ifade elde edilir (Shimoji,1977). Bu, sıvı metallerin kuramında sık sık kullanılmaktadır.

2.9. PY VE HNC DENKLEMLERİNİN NÜMERİK ÇÖZÜMLERİ

Sıvı yapı için PY ve HNC denklemlerinin nümerik çözümlerini elde etmek için iki yöntem geliştirilmiştir (Gillan,1979 ve Labik ve ark.,1985). $u(r)$ çiftli potansiyel ile etkileşen tek bileşenli bir sistem için (2.5.10a) ve (2.5.10b) denklemleri ile verilen HNC ve PY denklemleri,

$$\gamma(r) = h(r) - c(r) \quad (2.9.1)$$

olmak üzere,

$$c(r) = \exp[-\beta u(r) + \gamma(r)] - \gamma(r) - 1 \quad (\text{HNC}) \quad (2.9.2a)$$

ve

$$c(r) = [1 + \gamma(r)][\exp(-\beta u(r)) - 1] \quad (\text{PY}) \quad (2.9.2b)$$

şeklinde yazılabilir. $c(r)$ direkt korelasyon fonksiyonu $h(r)$ cinsinden (2.5.2) denklemleri ile tanımlanır. Labik ve ark.(1985) tarafından verilen yöntem $\Gamma(r) = r\gamma(r)$ fonksiyonunun uygun taban fonksiyonları cinsinden seriye açılımına ve Newton-Raphson ile doğrudan iterasyonların kombinasyonuna dayanır.

3. BASİT SIVI METALLER İÇİN ETKİN ÇİFTLİ POTANSİYEL

3.1. GİRİŞ

Sıvı metaller, diğer sıvılardan iletim elektronlarının varlığı ile ayrılırlar. Sıvı metallerin kuramı iyonlar ve elektronlar sistemini tasvir eder. Elektronik bileşenin kuantum mekaniksel olarak işleme alınması tasviri karmaşık hale sokar. Birçok element sıvı halde metalik davranış gösterir, ama elektronik bant yapıları çok farklı olabilir. "Basit" metaller sınıfı, elektronik valens hallerinin enerji bakımından sıkı şekilde bağlı iç kabuk hallerinden iyice ayrılmış olan metalleri ihtiva eder. Basit metallerin özellikleri hemen hemen serbest elektron modeli ile yeterli derecede iyi tasvir edilirler(Shimoji,1977; Hansen ve McDonald,1986; Young,1987; March,1990).

3.2. ELEKTRONLAR VE İYONLAR

Saf sıvı metaller, N sayıda pozitif iyon ve $N_e = ZN$ sayıda iletim elektronlarından meydana gelen iki bileşenli akışkanlardır. Z iyonik değerlidir, yani pozitif çekirdek yükü artı iç kabuk elektronlarının toplam negatif yüküdür. İyon iç kabukları genel olarak metalin toplam hacimının %10'undan az kısmını işgal ederler ve bundan dolayı iyon iç kabuk yarıçapı ekseriya ortalama iyonlararası mesafenin sadece küçük bir kesridir. Hemen hemen serbest elektron tasvirinde iletim elektronlarının sıvı metal içinde sadece iyonlarla seyrek şekilde etkileşerek az veya çok serbest olarak hareket ettikleri kabul edilir. Elektronların ortalama serbest yolu tipik olarak komşu iyonlararası mesafeden 10 ila 100 defa daha büyüktür. En kaba yaklaşımda, etkileşmeler tümü ile ihmal edilir ve elektronlar, işgal edilen en yüksek seviyenin enerjisi (Fermi enerjisi) E_F ile karakterize edilen, bir ideal Fermi gazı gibi işleme alınır. Fermi enerjisi

$$E_F = \frac{|\bar{p}_F|^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 \rho_e)^{2/3} \quad (3.2.1)$$

dir. Burada $\rho_e = N_e/V = ZN/V = Z\rho$ iletim elektronlarının sayı yoğunluğu, ρ iyonların sayı yoğunluğu, m_e elektron kütlesi ve $\bar{p}_F = \hbar k_F$ Fermi momentumudur.

Sıvı metallerin büyük bağlanma enerjileri elektronlar ve iyonlar arasındaki Coulomb etkileşmelerinden kaynaklanır. Elektron-iyon etkileşmesinin hesabı için en basit modelde, iletim elektronlarının pozitif iyonlarla temin edilen düzgün bir fon içinde hareket ettikleri kabul edilir. Bu modelin Hamiltoniyeni

$$H = K_{N_e} + U_{N_e} \quad (3.2.2)$$

dir.

Burada K_{N_e} kinetik enerji ve U_{N_e} potansiyel enerjidir. Potansiyel enerji elektron-elektron, elektron-fon ve fon-fon etkileşme terimlerinin toplamıdır. \vec{q} uzay temsiliinde

$$U_{N_e} = \frac{1}{2V} \sum_{\vec{q}}' u_{ee}(q) [\rho_{\vec{q}}^e \rho_{-\vec{q}}^e - N_e] \quad (3.2.3)$$

ile verilir. $\rho_{\vec{q}}^e$ elektron gazı yoğunluğunun Fourier dönüşümüdür ve

$$\rho_{\vec{q}}^e = \int \rho_e(\vec{r}) \exp(-i\vec{q}\cdot\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.2.4)$$

ile tanımlanır. $u_{ee}(q)$, elektron-elektron potansiyelinin Fourier dönüşümüdür ve

$$u_{ee}(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2} \quad (3.2.5)$$

yazılır. Toplam işareti üzerindeki ' işareti $\vec{q} = 0$ 'a ait terimin fon tarafından yok edilmesinden dolayı alınmadığı anlamına gelir.

Bu modele göre elektron sisteminin temel hal enerjisi, kuantum mekaniksel çok cisim kuramının yöntemleri ile hesap edilmiştir. Elektron başına E_{eg} enerjisi üç terimin toplamıdır:

$$1) \quad E_{kin} = \frac{3}{5} E_F \quad \text{kinetik enerji}$$

2) Düzlem dalgaların Slater determinantına dayalı Hartree-Fock yaklaşımıyla elde edilen E_{ex} değiş-tokuş enerjisi

$$3) \quad E_c \text{ korelasyon enerjisi}$$

koymak iyi bir yaklaşımdır. u_{ee} elektron-elektron etkileşmesi saf Coulombiktir, yani

$$u_{ee}(r) = \frac{e^2}{r} \quad (3.3.6)$$

şeklindedir.

u_{ei} elektron iyon potansiyeli de iyon iç kabuğu dışarısında Coulombiktir. İç kabuk içerisinde u_{ei} yerine zayıf bir takma potansiyel yerleştirilebildiği aşağıda gösterilecektir. Elektronların yerine $-e\rho_e$ yük yoğunluğunda düzgün bir fon yerleştirildiğinde potansiyel enerjiye iki katkı ortaya çıkar. Biri, U_{fi} fon-iyon etkileşmesi

$$U_{fi} = -\rho_e \sum_i \int \frac{Ze^2}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} d\vec{r} \quad (3.3.7)$$

ile verilir ve diğeri U_{ff} fonun özenerjisi

$$U_{ff} = \frac{1}{2}\rho_e \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.3.8)$$

Bu iki katkı uygun terimlere eklenir ve sonra çıkarılırsa, yani

$$H'_e = H_e - U_{ff} \quad (3.3.9)$$

$$H'_i = H_i + U_{fi} + U_{ff} \quad (3.3.10)$$

$$U'_{ei} = U_{ei} - U_{fi} \quad (3.3.11)$$

yazılırsa, (3.3.1) denklemini yeniden

$$H = H'_e + H'_i + U'_{ei} \quad (3.3.12)$$

şeklinde ifade edilir. (3.3.9), (3.3.10) ve (3.3.11) denklemlerinin \bar{q} uzay temsilleri

$$H'_e = K_e + \frac{1}{2V} \sum_{\bar{q}}' \frac{4\pi e^2}{q^2} (\rho_{\bar{q}}^e \rho_{-\bar{q}}^e - N_e) \quad (3.3.13)$$

$$H'_i = K_i + \frac{1}{2V} \sum_{\bar{q}}' \frac{4\pi Ze^2}{q^2} (\rho_{\bar{q}}^i \rho_{-\bar{q}}^i - N) \quad (3.3.14)$$

$$U'_{ei} = U_0 + \frac{1}{V} \sum'_{\vec{q}} u_{ei}(q) \rho_{\vec{q}}^i \rho_{-\vec{q}}^e \quad (3.3.15)$$

ile verilir. Burada

$$\begin{aligned} U_0 &= \frac{1}{V} \lim_{q \rightarrow 0} \left[u_{ei}(q) + \frac{4\pi Z e^2}{q^2} \right] \rho_{\vec{q}}^i \rho_{-\vec{q}}^e \\ &= N \rho_e \int \left[u_{ei}(r) + \frac{Z e^2}{r} \right] d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.3.16)$$

dir.

H'_e terimi (3.2.2) denklemindeki Hamiltoniyene özdeştir ve H'_i terimi $-e\rho_e$ yük yoğunluğundaki düzgün bir fon içindeki iyonların Hamiltoniyenidir. Bu formülasyonda, bir sıvı metal klasik iyonlar sistemi ile kuantum mekaniksel iyonlar fonu içindeki iletim elektronları sisteminin bir karışımı olarak ortaya çıkar ve bu iki bileşen U'_{ei} terimi ile birleşmiş olur. İyon iç kabuğu içerisinde, $u_{ei}(r)$ iletim elektronunun iyon ile etkileşmesi iç kabuk elektronlarının yük dağılımının ayrıntıları ile tayin edilir. O halde gerçek $u_{ei}(r)$ elektron-iyon etkileşmesi karmaşık ve $r < R_c$ için yerel olmayan bir fonksiyondur; R_c iyon iç kabuk yarıçapıdır. Buna ek olarak, $u_{ei}(r)$ potansiyeli $r = 0$ 'da bir tekilliğe sahiptir. Bu güçlükler rağmen, şayet $u_{ei}(r)$ etkileşmesi takma potansiyel formunda yeni şekle sokulursa, elektron-iyon etkileşmesini pertürbasyon kuramı ile işleme almak mümkündür.

Bir iletim elektronunun dalga fonksiyonu iyon iç kabuğu dışarısında düzlem dalga karakterine sahiptir, ama iç kabuk içerisinde bizzat kendisi iç kabuk elektron hallerine ortogonal olacak şekilde titreşir. Titreşimler bağlı hallerin kanıtıdır ve valens elektronunun iyon tarafından saçılması ile alakaları yoktur. Bununla birlikte, ortogonallık koşulu, bir u_{ei}^{tp} takma potansiyel kurulmasında iş görmek üzere uygulanabilir. Takma potansiyel hiçbir bağlı hale sahip değildir, ama gerçek elektron-iyon potansiyeli gibi aynı valens enerji spektrumunu ve iç kabuk yarıçapındaki aynı faz kaymalarını temin eder. Bu koşullar tek bir takma potansiyel tanımlamaya yetmez; bu takma potansiyel ayrıca hem yerel olmayabilir hem de enerjiye bağlı olabilir.

Pratikte benimsenen işlem yolu, takma potansiyel için kabul edilen yerel bir fonksiyon formunu elektron-iyon çarpışmalarına duyarlı olan büyüklüklere dair

deneysel verilere uydurarak parametrelili yapmaktır. Bu yolla elde edilen takma potansiyeller genellikle pertürbasyon hesabını haklı göstermek için yeterince zayıftırlar.

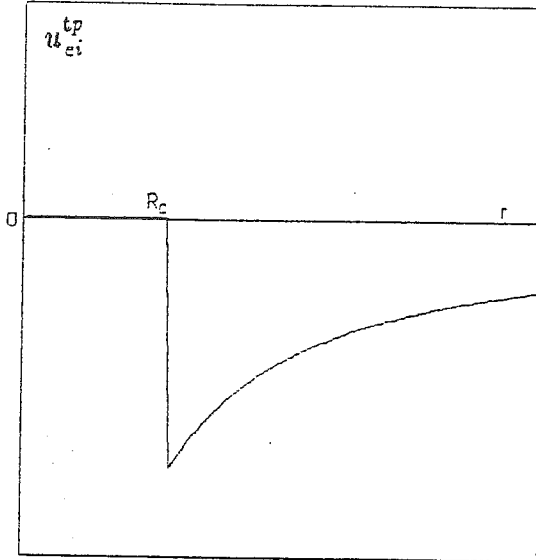
Başlıca basit ve yaygın olarak kullanılan takma potansiyel

$$u_{ei}^{tp} = \begin{cases} 0 & r < R_c \\ -\frac{Ze^2}{r} & r > R_c \end{cases} \quad (3.3.17)$$

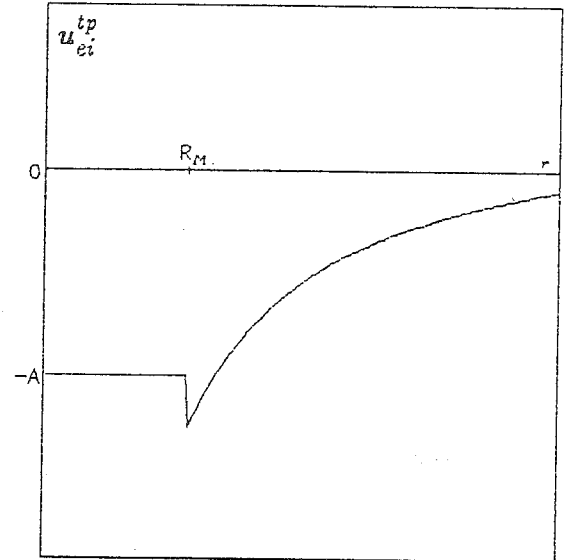
dir. Buna "boş iç kabuk" (EC) takma potansiyeli adı verilir (Ascroft,1966). R_c parametresinin değerleri transport ve Fermi yüzeyi verilerinden çıkarılabilir ve basit metallerin iyon yarıçapları için genellikle kabul edilen değerlere yakın olurlar. Diğer bir takma potansiyel,

$$u_{ei}^{tp} = \begin{cases} -Ze^2 A/R_M & r < R_M \\ -\frac{Ze^2}{r} & r > R_M \end{cases} \quad (3.3.18)$$

gibi tanımlanır ve yerel Heine-Abarenkov (HA) takma potansiyeli olarak bilinir (Harrison,1966; Ese ve Reissland,1973; Animalu ve Heine,1965; Shaw ve Harrison,1967; Shaw,1968).



Şekil 3.1. Boş iç kabuk (EC)
takma potansiyeli



Şekil 3.2. Yerel Heine-Abarenkov (HA)
takma potansiyeli

Takma potansiyel zayıf ise, (3.3.12) denklemindeki U'_{ei} terimi bir pertürbasyon olarak işleme alınabilir. İkinci mertebeye kadar pertürbasyon kuramında iyon sisteminin elektron gazının yapısı üzerindeki etkisi ve elektron gazının iyon sisteminin üzerindeki etkisi hesaba girer. Ayrıca adyabatik yaklaşım kullanılır. Bu yaklaşımda, elektronların kendilerini ani şekilde iyon koordinatlarındaki çok daha yavaş değişimlere uydurdukları kabul edilir. Onun için gözönüne alınacak problem, verilen bir iyon yük dağılımı ile hasıl edilen dış alan içinde etkileşen bir elektron gazı problemidir. Elektron-iyon takma potansiyelinin zayıf olduğu kabul edildiğinden dolayı, dış alanın etkisi lineer yanıt kuramına göre işleme alınabilir. Elektron gazının iyon yük dağılımı ile polarizasyonu dış alanın perdelenmesine ve bu nedenle iyonlar arasında yeni etkin bir etkileşmeye yol açar. Etkin etkileşmenin şeklini ortaya çıkarmak için elektron-iyon problemini takma atomların tek bileşenli akışkanı problemine indirgeyen mevcut standart yol izlenir.

(3.3.12) denklemindeki Hamiltoniyene karşılık gelen Q bölüşüm fonksiyonu

$$Q(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\vec{r}^N d\vec{p}^N \exp(-\beta H'_i) T r_e \exp[-\beta(H'_e + U'_{ei})] \quad (3.3.19)$$

yazılır. $T r_e$, sabit bir iyon konfigürasyonunun alanı içindeki elektron gazının hallerinin tam bir kümesi üzerinden alınır. Bu homojen olmayan elektron gazının serbest enerjisi $\{\vec{r}_i\}$ iyon koordinatlarının fonksiyonudur:

$$F'_{eg}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = -\frac{1}{\beta} \ln \{ T r_e \exp[-\beta(H'_e + U'_{ei})] \} \quad (3.3.20)$$

Şayet homojen elektron gazı bir referans sistemi olarak alınır ve U'_{ei} yine bir pertürbasyon olarak işleme alınır, (3.3.20) denklemindeki serbest enerji

$$F'_{eg} = F_{eg} + \int_0^1 \langle U'_{ei} \rangle_\lambda d\lambda \quad (3.3.21)$$

olarak elde edilir. Burada λ indisi ortalamanın $(H'_e + \lambda U'_{ei})$ Hamiltoniyeni ile karakterize edilen bir topluluk üzerinden alınacağını gösterir. (3.3.21) denkleminde, $u_{ei}(q)$ yerine $u_{ei}^{tp}(q)$ 'yu koyarak, sabit bir iyon konfigürasyonu için

$$\langle U'_{ei} \rangle_\lambda = U_0 + \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} u_{ei}^{tp}(q) \rho_{\vec{q}}^i \langle \rho_{-\vec{q}}^e \rangle_\lambda \quad (3.3.22)$$

olduğu bulunur.

İkinci merteye sonucunu elde etmek için, indüklenen elektron yoğunluğunun bileşenlerini $\lambda U'_{ei}(\{\vec{r}_i\})$ içinde birinci mertebeye kadar hesaplamak yeterlidir. Şayet $\chi_e(q)$ statik elektron yoğunluğu yanıt fonksiyonu ise, indüklenen elektron yoğunluğu

$$\langle \rho_{-\vec{q}}^e \rangle_\lambda = \chi_e(q) \lambda u_{ei}^{tp}(q) \rho_{-\vec{q}}^i \quad (3.3.23)$$

ile verilir. Şimdi (3.3.21) denkleminde $\langle U'_{ei} \rangle_\lambda$ yerine konulursa ve λ üzerinden integral alınır, elektron gazının serbest enerjisinin, elektron-iyon etkileşmesindeki ikinci merteye için,

$$F'_{eg} = F_{eg} + U_0 + \frac{1}{2V} \sum_{\vec{q}} \chi_e(q) [u_{ei}^{tp}(q)]^2 \rho_{\vec{q}}^i \rho_{-\vec{q}}^i \quad (3.3.24)$$

ile verildiği bulunur. Bu sonuç, problemin tek bileşenli bir akışkan problemine indirgenmiş olduğunu gösterir, çünkü toplam etkileşme enerjisi

$$U(\{\vec{r}_i\}) = U^0 + \frac{1}{2V} \sum_{\vec{q}} \{u_{ii}(q) + \chi_e(q) [u_{ei}^{tp}(q)]^2\} (\rho_{\vec{q}}^i \rho_{-\vec{q}}^i - N) \quad (3.3.25)$$

dir. Burada,

$$U^0 = U_0 + F_{eg} + \frac{1}{2} \rho \sum_{\vec{q}} \chi_e(q) [u_{ei}^{tp}(q)]^2 \quad (3.3.26)$$

etkileşme terimi sıvının yapısından bağımsız olan bir katkıdır.

Genelde olduğu gibi, şayet $T \ll T_F$ ise, F_{eg} serbest enerji yerine (3.2.6) denklemi ile verilen, etkileşen elektron gazının temel hal enerjisi yerleştirilebilir.

(3.3.25) denklemi, yapıya bağlı terimin çiftli etkileşmelerin toplamı olarak yazılabilmesinden dolayı,

$$U = U^0 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'}^N u_{ii}^{et}(|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|) \quad (3.3.27)$$

şeklinde ifade edilir. $u_{ii}^{et}(q)$ etkin iyon-iyon potansiyeli, çıplak iyon-iyon etkileşmesi ve elektron indüklenme katkısının toplamıdır:

$$\begin{aligned}
u_{ii}^{et}(q) &= u_{ii}(q) + u'_{ii}(q) \\
&= \frac{4\pi Z^2 e^2}{q^2} + [u_{ei}^{tp}(q)]^2 \chi_e(q) \\
&= \frac{4\pi Z^2 e^2}{q^2} + \frac{[u_{ei}^{tp}(q)]^2}{\frac{4\pi e^2}{q^2}} \left[\frac{1}{\epsilon_e(q)} - 1 \right]
\end{aligned} \tag{3.3.28}$$

Burada $\epsilon_e(q)$ elektron gazının dielektrik fonksiyonudur. Tabii ki, $u_{ii}^{et}(q)$ 'nin ters Fourier dönüşümü $u_{ii}^{et}(r)$ etkin iyon-iyon potansiyelidir ve

$$F_N(q) = \frac{[u_{ei}^{tp}(q)]^2}{\left(\frac{4\pi Z^2 e^2}{q^2}\right)^2} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_e(q)}\right] \tag{3.3.29}$$

fonksiyonu enerji dalga sayısı karakteristiği olmak üzere,

$$u_{ii}^{et}(r) = \frac{Z^2 e^2}{r} \left(1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F_N(q) \frac{\sin qr}{q} dq\right) \tag{3.3.30}$$

şeklinde yazılabilir (Hafner, 1987).

Yukarıda bahsedilen $\chi_e(q)$ ve $\epsilon_e(q)$ fonksiyonları sırasıyla

$$\chi_e(q) = -\frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} \left[\frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8k_F q} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right] \tag{3.3.31}$$

ve

$$\epsilon_e(q) = 1 - \frac{\frac{4\pi e^2}{q^2} \chi_e(q)}{1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} G(q) \chi_e(q)} \tag{3.3.32}$$

şeklinde verilirler. Buradaki $G(q)$ yerel alan düzeltmesi etkileşen elektronlar arasındaki değiş-tokuş ve korelasyonu hesaba alır. Bu fonksiyon için önerilen birçok ifadeler vardır. Bu tezde, Ichimaru ve Utsumi (1980) tarafından önerilen

$$\begin{aligned}
G(q) &= A Q^4 + B Q^2 + C \\
&+ \left[A Q^4 + \left(B + \frac{8}{3} A \right) Q^2 - C \right] \frac{4 - Q^2}{4Q} \ln \left| \frac{2 + Q}{2 - Q} \right|
\end{aligned} \tag{3.3.33}$$

yerel alan düzeltme fonksiyonu kullanılır. Burada $Q = q/q_F$ ve

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

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

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

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

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

$$x = \sqrt{r_s} \quad \alpha = (4/9\pi)^{1/3}$$

$b_0 = 0.0621814$, $b_1 = 9.81379$, $b_2 = 2.82224$, $b_3 = 0.736411$ dir. $g(0)$ değerleri değişik kuramlara göre literatürden alınabilir.

3.4. ANALİTİK ÇİFTLİ POTANSİYEL

(3.3.30) denklemi ile verilen iyonlararası etkin çiftli potansiyel bir iyon ile ikinci iyon ve r uzaklıktaki perdeleme elektron bulutu arasındaki elektrostatik etkileşmeyi temsil eder. Birinci terim doğrudan iyon-iyon Coulomb itmesidir ve ikinci terim çekici iyon-perdeleme bulutu etkileşmesidir. (3.3.30) denklemi ile verilen çiftli potansiyel

$$u(r) = \frac{Z^2 e^2}{r} \left(1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \left[1 - \frac{1}{\epsilon_e(q)} \right] M^2(q) \frac{\sin qr}{q} dq \right) \quad (3.4.1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $M(q)$ normalize edilmiş takma elektron-iyon etkileşmesidir;

$$u_{ei}^{ip}(q) = -\frac{4\pi e^2 Z \rho}{q^2} M(q) \quad (3.4.2)$$

ile ve elektron gazının dielektrik fonksiyonunun tersi

$$\frac{1}{\epsilon(q)} = \sum_{m=1}^6 \frac{D_m q^2}{q^2 - q_m^2} \quad (3.4.3)$$

şeklinde verilir. χ_e statik elektron yoğunluğu yanıt fonksiyonu yerine (3.4.3) denklemi ile verilen bir kesirsel polinomun yerleştirilmesi halinde (3.4.1) denklemi ile verilen iyonlararası etkin çiftli potansiyel için aşağıdaki

$$u(r) = \frac{Z^2 e^2}{r} \sum_{n=1}^3 A_n \cos(k_n r + \alpha_n) \exp(-\kappa_n r) \quad (3.4.4)$$

analitik ifade elde edilir (Pettifor ve Ward, 1984). Buradaki A_n genliği ve α_n fazı sırasıyla

$$A_n = 2d_n |M(q'_n)|^2 \quad (3.4.5)$$

ve

$$\alpha_n = \delta_n + 2 \arg[M(q'_n)] \quad (3.4.6)$$

ile verilir.

$d_m, \delta_m, k_m, \kappa_m$ parametreleri ile D_m ağırlıkları ve q'_m kutupları arasındaki bağıntılar

$$D_m = d_m \exp(i\delta_m) \quad (3.4.7)$$

ve

$$q'_m = k_m + i\kappa_m \quad (3.4.8)$$

şeklinde dir.

D_m ve q'_m 'ler sadece serbest elektron gazının yoğunluğuna bağlıdır ve kullanılan takma potansiyele bağlı değildirler. Diğer taraftan, A_n ve α_n 'ler serbest elektron gazının yoğunluğuna bağlı olduğu kadar takma potansiyelin seçimine de bağlıdır.

Böylece (3.4.4) denklemi ile verilen iyonlararası çiftli potansiyelin analitik şekli sadece elektron yoğunluğuna bağlı olan k_m, κ_m, d_m ve δ_m katsayılarına bağlı hale gelmiştir. Değişik takma potansiyeller ve farklı basit metaller için bu katsayılar tayin edilerek sıvı yapı için hesaplar yapılabilir (Dalgıç, 1992).

4. TERMODİNAMİK PERTÜRBASYON KURAMLARI

4.1. PERTÜRBASYON KURAMI NEDİR?

Pertürbasyon kuramının yöntemi verilen bir problem için onunla bir seri açılım (örneğin, λ -açılımı veya Taylor açılımı) içinde daha basit bir problem arasında bağlantı kurarak yaklaşık bir çözüm elde etmenin matematiksel bir yoludur. Açılımın yeter derecede hızlı şekilde yakınsamasını temin etmek için, temeli oluşturan referans ve orijinal problemler bir anlamda benzer olmalıdırlar. Bir sıvının yapısının en önemli niteliklerinin bir katı küre akışkanı ile tasvir edilmeleri ve gerçek sistemin etkin çiftli potansiyel enerjideki çekici ve itici kısımların ayrıntılarının katı küre potansiyelinde küçük pertürbasyonlar gibi işleme alınabilmeleri kabul edilir. Bir sıvı, moleküllerarası potansiyelin yumuşak çekici kısmı ile tayin edilen hacıma veya yoğunluğa sahiptir ve bir defa bu hacim kurulursa sıvı onun içerisine hapsedilmiş bir katı küre akışkanı gibi düşünülebilir. Pertürbasyon kuramının çok başarılı olan bazı formülasyonları vardır (Andersen ve ark.,1971,1972; Chandler ve ark.,1970).

4.2. ETKİN ÇİFTLİ POTANSİYELİN İKİ KISIMA AYRILMASI

3.Bölümde (3.3.30) ve (3.4.4) denklemleri ile verilen etkin çiftli potansiyel, biri yumuşak şekilde itici ve kısa menzilli $u_0(r)$, diğeri uzun menzilli ve titreşici $u_1(r)$, olan iki kısma ayrılır:

$$u(r) = u_0(r) + u_1(r) \quad (4.2.1)$$

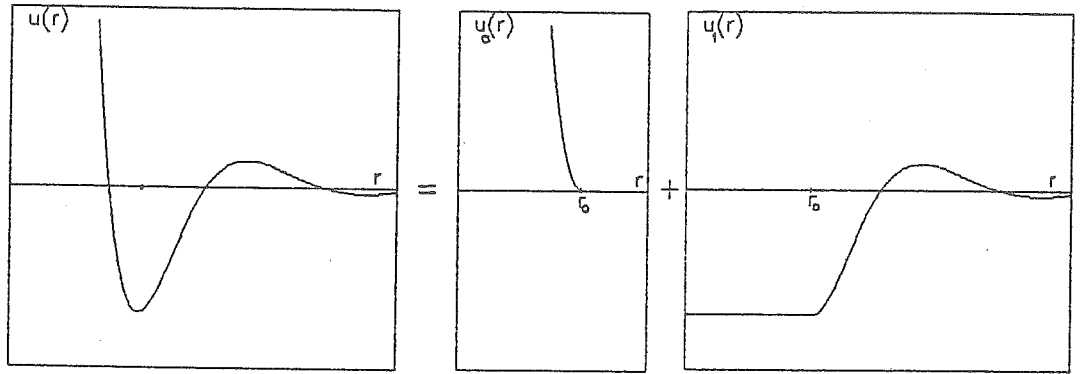
Burada

$$u_0(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_0) & r < r_0 \\ 0 & r > r_0 \end{cases} \quad (4.2.2)$$

ve

$$u_1(r) = \begin{cases} u(r_0) & r < r_0 \\ u(r) & r > r_0 \end{cases} \quad (4.2.3)$$

ile verilir (Şekil 4.1.)



Şekil 4.1. $u(r)$ etkin çiftli potansiyelin $u_0(r)$ ve $u_1(r)$ olarak ikiye ayrılması
Herbir kısım en uygun yöntemle ayrı ayrı ele alınır.

4.3. WEEKS-CHANDLER-ANDERSEN (WCA) KURAMI

Weeks ve ark.(1971), bir $u_0(r)$ yumuşak itici etkileşmeli bir sistemin serbest enerjisinin $B_\sigma(r)$ "blip fonksiyonu" cinsinden fonksiyonel bir Taylor açılımını önerdiler ve bu fonksiyonu

$$B_\sigma(r) = y_\sigma(r) [\exp(-\beta u_0(r)) - \exp(-\beta u_\sigma(r))] \quad (4.3.1)$$

şeklinde tanımladılar. Buradaki $y_\sigma(r)$, (2.5.5) denklemleri ile tanımlanan, katı küre akışkanına ait fonksiyondur. Blip fonksiyonu, $u_0(r)$ gerçek itici potansiyelin σ çaplı $u_\sigma(r)$ katı küre referans potansiyelinden sapmasını ölçer.

Buna göre, F serbest enerjinin $B_\sigma(r)$ cinsinden fonksiyonel Taylor serisi

$$F = F_0 - \frac{\rho}{2\beta} \int B_\sigma(r) d\vec{r} + \dots \quad (4.3.2)$$

Şeklinindedir. Fonksiyonel Taylor serisinin yakınsaklığını en uygun yapmak için, katı küre çapı

$$\int B_\sigma(r) d\vec{r} = 0 \quad (4.3.3)$$

WCA koşulu ile tayin edilir. WCA kuramı, WCA koşulu ile birlikte F 'nin fonksiyonel Taylor açılımının $B_\sigma(r) \neq 0$ olduğu menzili ölçen ξ "yumuşaklık paramet-

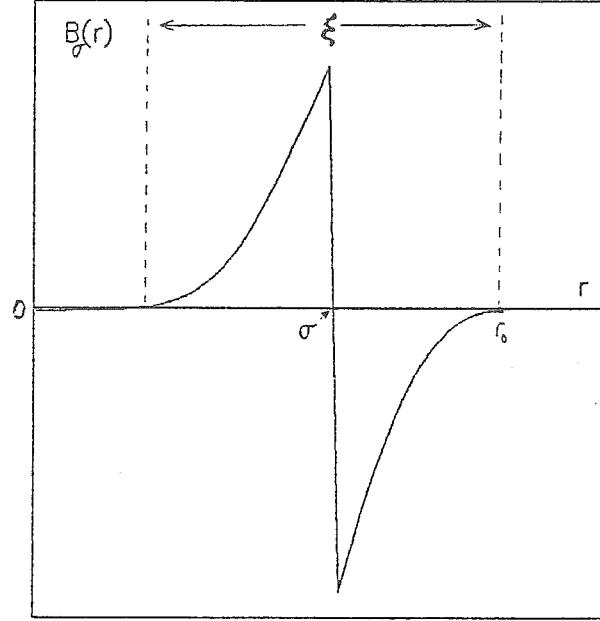
resi"nin dördüncü merteye terimlere kadar doğru olduğunu gösterir (Şekil 4.2). Bu kuramda, çiftli korelasyon fonksiyonu ve statik yapı faktörü

$$g_0(r) = y_\sigma(r) \exp(-\beta u_0(r)) = g_\sigma(r) + B_\sigma(r) \quad (4.3.4)$$

ve

$$S_0(q) = S_\sigma(q) + \rho B_\sigma(q) \quad (4.3.5)$$

ile verilir.



Şekil 4.2. $B_\sigma(r)$ Blip fonksiyonu

WCA kuramı sıvı metallere uygulandığında, çiftli korelasyon fonksiyonunun birinci pikinin daha gerçekçi biçimini ve statik yapı faktörünün büyük q titreşimlerinin gereken sönümünü temin eder.

4.4. GELİŞİGÜZEL FAZ YAKLAŞIKLIĞI (RPA)

WCA kuramında, sıvı metalin yapı tayininde çekici kuvvetlerin rolü gözönüne alınmamıştır. Daha tam bir kuram $c(r)$ direkt korelasyon fonksiyonu ve $h(r)$ toplam korelasyon fonksiyonunun

$$c(r) = c_0(r) + c_1(r) \quad (4.4.1)$$

ve

$$h(r) = h_0(r) + h_1(r) \quad (4.4.2)$$

şeklinde iki kısma ayrılmasına dayanır. Buradaki $c_0(r)$ ve $h_0(r)$ sadece itici etkileşmelerle tayin edilen korelasyon fonksiyonlarının kısımlarıdır. Yumuşak bir itici $u_0(r)$ potansiyeli için $h_0(r)$ yerine bir WCA açılımı vasıtasıyla bulunan etkin bir $h_\sigma(r)$ katı küre korelasyon fonksiyonu alınabilir. Şimdi problem, $h_1(r)$ ve $c_1(r)$ için uygun bir çözüm bulmaktır.

$$h_0(r) + 1 = g_0(r) = y_\sigma(r) \exp(-\beta u_0(r)) \quad (4.4.3)$$

ifadesi

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(r') h(|\vec{r} - \vec{r}'|) d\vec{r}' \quad (4.4.4)$$

OZ denkleminde yerine yazılırsa ve OZ denkleminin çözümleri olan

$$h_\sigma(r) = c_\sigma(r) + \rho \int c_\sigma(r') h_\sigma(|\vec{r} - \vec{r}'|) d\vec{r}' \quad (4.4.5)$$

saf itici eşleşmeler (4.4.4) denkleminde çıkarılırsa, $h_1(r)$ ve $c_1(r)$ için

$$h_1(r) = c_1(r) + \rho \int c_\sigma(r') h_1(|\vec{r} - \vec{r}'|) d\vec{r}' + \rho \int c_1(r') h_\sigma(|\vec{r} - \vec{r}'|) d\vec{r}' + \rho \int c_1(r') h_1(|\vec{r} - \vec{r}'|) d\vec{r}' \quad (4.4.6a)$$

ile verilen artık bir OZ denklemi çıkar. Bu denklem de Fourier uzayında

$$h_1(q) = \frac{S_\sigma(q) c_1(q) S_\sigma(q)}{1 - \rho c_1(q) S_\sigma(q)} \quad (4.4.6b)$$

şeklini alır.

Bundan sonraki adım, bu artık OZ denklemi için bir kapanma bağıntısı tayin etmek olmalıdır. En basit mümkün seçim gelişigüzel faz yaklaşıklığı (RPA)'dır. Bu yaklaşıklık

$$c_1(r) = -\beta u_1(r) \quad (4.4.7)$$

koşulunu kabul eder. Böylece $h(r)$, (4.4.6) denklemini kullanarak (4.4.2) denkleminde hesaplanabilir. RPA'nın başlıca fiziksel kabulüne göre üçüncü parçacıklarla bütün korelasyonların girişimi bütün mesafelerde bozucudur. O halde RPA

kısa mesafelerde fiziksel olmayan (katı küre içerisinde sıfır olmayan) bir çiftli korelasyon fonksiyonu verecektir. RPA'da çiftli korelasyon fonksiyonu ve statik yapı faktörü

$$g_{RPA}(r) = g_0(r) + h_1(r) \quad (4.4.8)$$

$$S_{RPA}(q) = S_0(q) + \rho h_1(q) \quad (4.4.9)$$

denklemleri ile verilir.

4.5. EN UYGUN YAPILAN GELİŞİGÜZEL FAZ YAKLAŞIKLIĞI (ORPA)

RPA yerine ORPA'yı almayı öneren Andersen ve ark.,(1972)

$$c_1(r) = -\beta u_1(r) \quad r > \sigma \quad (4.5.1a)$$

$$h_1^*(r) = 0 \quad r < \sigma \quad (4.5.1b)$$

şeklinde ORPA'yı tanımladılar. Bu tanım

$$c_1(r) = -\beta u_1^*(r) = \begin{cases} -\beta u_1(r) & r > \sigma \\ -\beta \phi(r) & r < \sigma \end{cases} \quad (4.5.2)$$

ifadesine eşdeğerdir. Burada $u_1^*(r)$, en uygun yapılan potansiyeldir; $\phi(r)$, katı küre bölgesi içinde $g_1(r)$ 'nin sıfır olması koşulu ile tayin edilen ve bu tezde aşağıdaki biçimde alınan bir fonksiyondur:

$$\phi(r) = u(r_0) + \sum_{n=1} a_n (r - \sigma)^n \quad (4.5.3)$$

Toplamdaki n 'yi 6'ya kadar götürmek yeterli olur. Çünkü, daha yüksek sayılar için hesaplarda büyük bir değişme olmaz (Kahl ve Hafner,1982).

ORPA için (4.5.2) denklemi ile verilen kapanma bağıntısı,(4.4.6) denklemi ile verilen artık OZ denkleminde yerine yazılırsa, $h_1^*(r)$ ve $u_1^*(r)$ fonksiyonları arasındaki

$$h_1^*(r) = -\frac{\beta}{(2\pi)^3} \int \frac{S_\sigma^2(q) u_1^*(q)}{1 - \rho S_\sigma(q) u_1^{*2}(q)} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{q} \quad (4.5.4)$$

bağıntısı bulunur. $r < \sigma$ için $h_1^*(r) = 0$ en uygun yapma koşulu, $u_1^*(r)$ fonksiyonu için bir integral denklemi temsil eder. Bu koşul yerine daha basit bir varyasyon koşulu alınır. Bunun için serbest enerji

$$F_{ORPA} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \{ \rho \beta S_\sigma(q) u_1^*(q) - \ln[1 + \rho \beta S_\sigma(q) u_1^*(q)] \} d\vec{q} \quad (4.5.5)$$

olmak üzere, F_{ORPA} 'nın fonksiyonel türevi

$$\frac{\delta F_{ORPA}[u_1^*(q)]}{\delta u_1^*(q)} = -\frac{\rho \beta}{(2\pi)^3} h_1^*(q) \quad (4.5.6a)$$

ve bunun ters Fourier dönüşümü alınırsa,

$$\frac{\delta F_{ORPA}[u_1^*(r)]}{\delta u_1^*(r)} = -\rho h_1^*(r) \quad (4.5.6b)$$

elde edilir. Bu denklemle (4.4.6) ve (4.4.7) denklemleri birleştirildiğinde, $u_1^*(r)$ en uygun yapılan potansiyelin doğru davranışının, $r < \sigma$ için $u_1^*(r)$ 'deki değişimlere göre F serbest enerjisi kararlı yapmak olduğu bulunur.

(4.5.6) denkleminin çözümünü kullanarak ve WCA'daki (4.3.3)-(4.3.5) denklemlerini alarak, ORPA için çiftli korelasyon fonksiyonu ve statik yapı faktörünün

$$g_{ORPA}(r) = g_\sigma(r) + B_\sigma(r) + h_1^*(r) \quad (4.5.7)$$

$$S_{ORPA}(q) = S_\sigma(q) + \rho B_\sigma(q) + \rho h_1^*(q) \quad (4.5.8)$$

ile verildikleri bulunur; $h_1^*(r)$, (4.5.4) denklemi ile verilir.

5. SIVI ALKALİ METALLERİN YAPISININ TAYİNİ

Bu bölümde sıvı alkali metallerin yapısının tayini için yaptıklarımızı taktim edeceğiz. Önce sıvı metali bir katı küre akışkan gibi düşünerek, yapının nümerik olarak bulunmasını vereceğiz. Sonra takma potansiyel formalizmine dayalı olarak sıvı yapıyı yaklaşık olarak doğrudan tayin edeceğiz. Burada boş iç kabuk takma potansiyelli etkin çiftli potansiyeli ve Yerel Heine-Abarenkov takma potansiyelli analitik çiftli potansiyeli kullanarak PY ve HNC denklemlerini doğrudan nümerik olarak çözerek yapıyı belirleyeceğiz. Sonra, sıvı metalin yapısını pertürbasyon kuramına dayalı yaklaşımla bulacağız. Burada, referans sistemi katı küre akışkan ve gerçek sistem ise boş iç kabuk takma potansiyelli etkin çiftli potansiyel ile etkileşen ve ayrıca Yerel Heine-Abarenkov takma potansiyelli analitik çiftli potansiyel ile etkileşen sıvı metal olacaktır. Böylece, referans sistemi olan katı küre akışkanın PY ve HNC yaklaşımları ile elde edilen yapı bilgilerine WCA, RPA ve ORPA pertürbasyon kuramlarının katkıları sonucu sıvı metalin yapısı belirlenecektir.

5.1. YAPININ NÜMERİK OLARAK DOĞRUDAN TAYİNİ

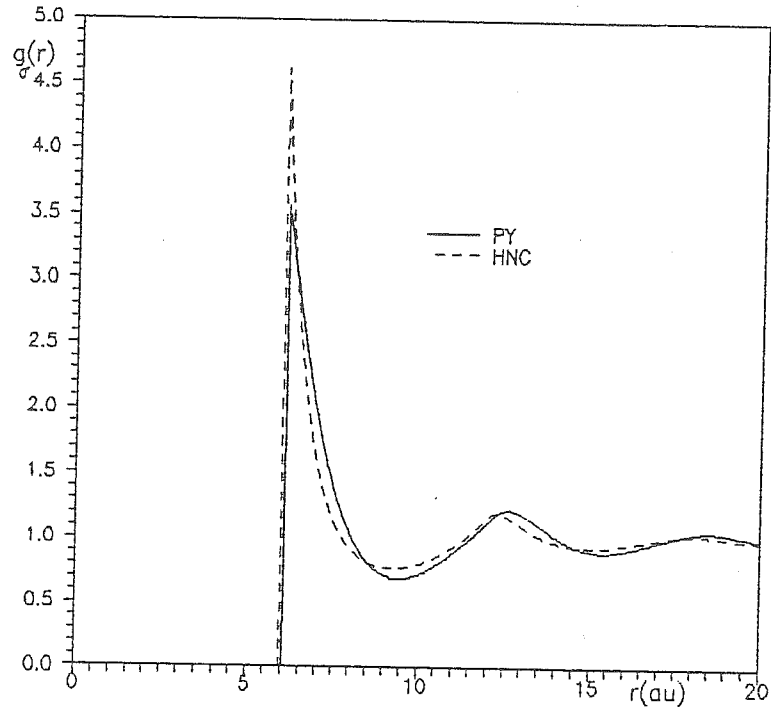
5.1.1. KATI KÜRE AKIŞKANININ YAPISININ TAYİNİ

Sıvı metale bir katı küre akışkan gibi bakıldığında, yapısal bilgiler (2.9.2a) ve (2.9.2b) denklemleri ile verilen HNC ve PY yaklaşımlarında (2.6.1) denklemi ile verilen $u^{KK}(r)$ çiftli potansiyel yerine yazıldıktan sonra (2.5.2) denklemi ile verilen OZ denklemi kısım (2.9)'da bahsedilen iki nümerik yöntemden herhangi biri vasıtasıyla çözümlenerek elde edilebilir. Biz Labik ve ark.(1985) tarafından verilen yöntemi kullanarak, katı küre akışkanının yapısal bilgilerini taşıyan $g_{\sigma}(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonunu ve $S_{\sigma}(q)$ statik yapı faktörünü tayin ettik. Yapısı bulunan metallerin, sayı yoğunlukları ve sıcaklıklar Tablo 5.1.'de verilir (Waseda,1980).

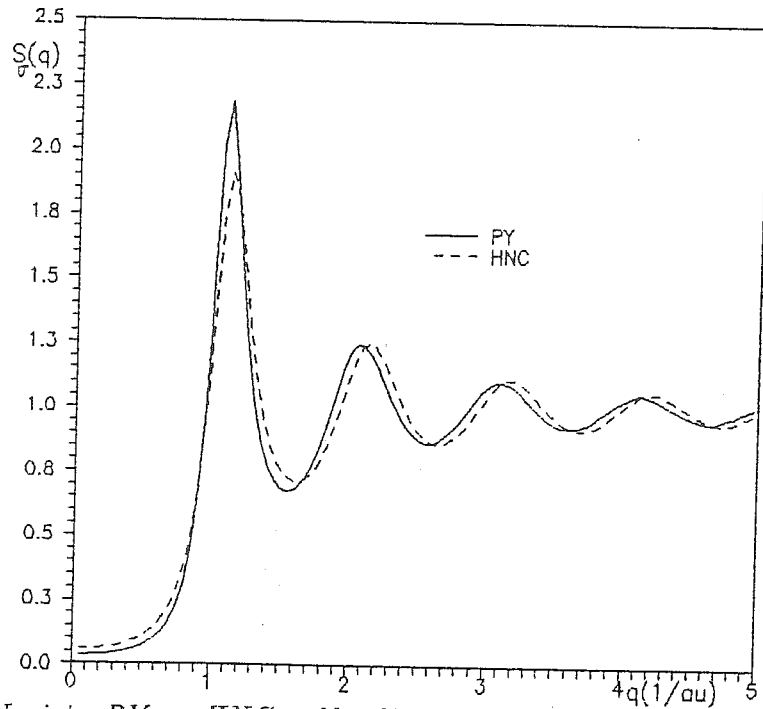
Tablo 5.1. Katı küre akışkan için deneysel ρ değerleri ve EC takma potansiyeli için R_c parametreleri.

Metal	$\rho(1/au^3)$	$R_c(au)$	T($^{\circ}K$)
Li	0.00648	1.31	523
Na	0.00350	1.69	473
K	0.00182	2.27	473
Rb	0.00145	2.47	473
Cs	0.00116	2.72	473

Na için bulunan $g_{\sigma}(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları Şekil 5.1.'de ve $S_{\sigma}(q)$ statik yapı faktörleri Şekil 5.2.'de gösterilir.



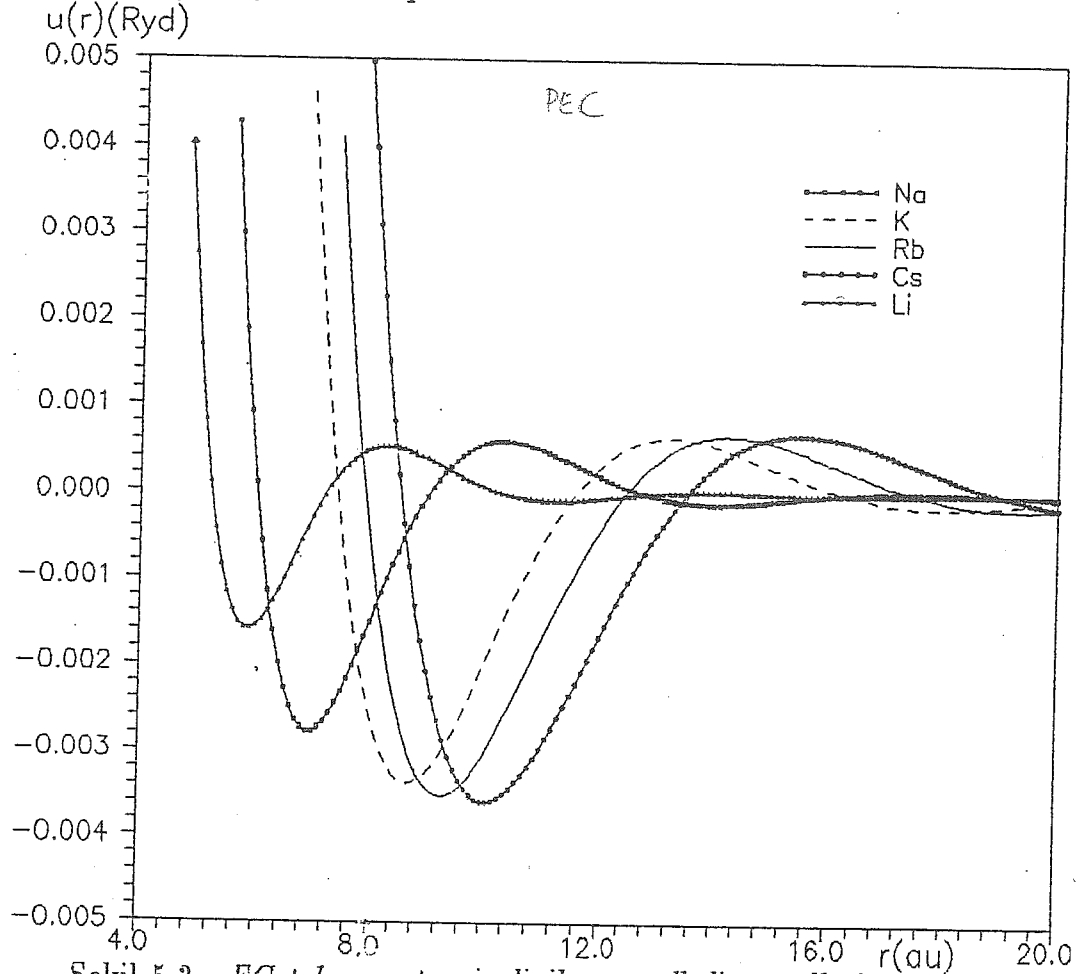
Şekil 5.1. Na için PY ve HNC yaklaşıklığında katı küre akışkanının $g_{\sigma}(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonu.



Şekil 5.2. Na için PY ve HNC yaklaşıklığında katı küre akışkanının $S_{\sigma}(q)$ statik yapı faktörü.

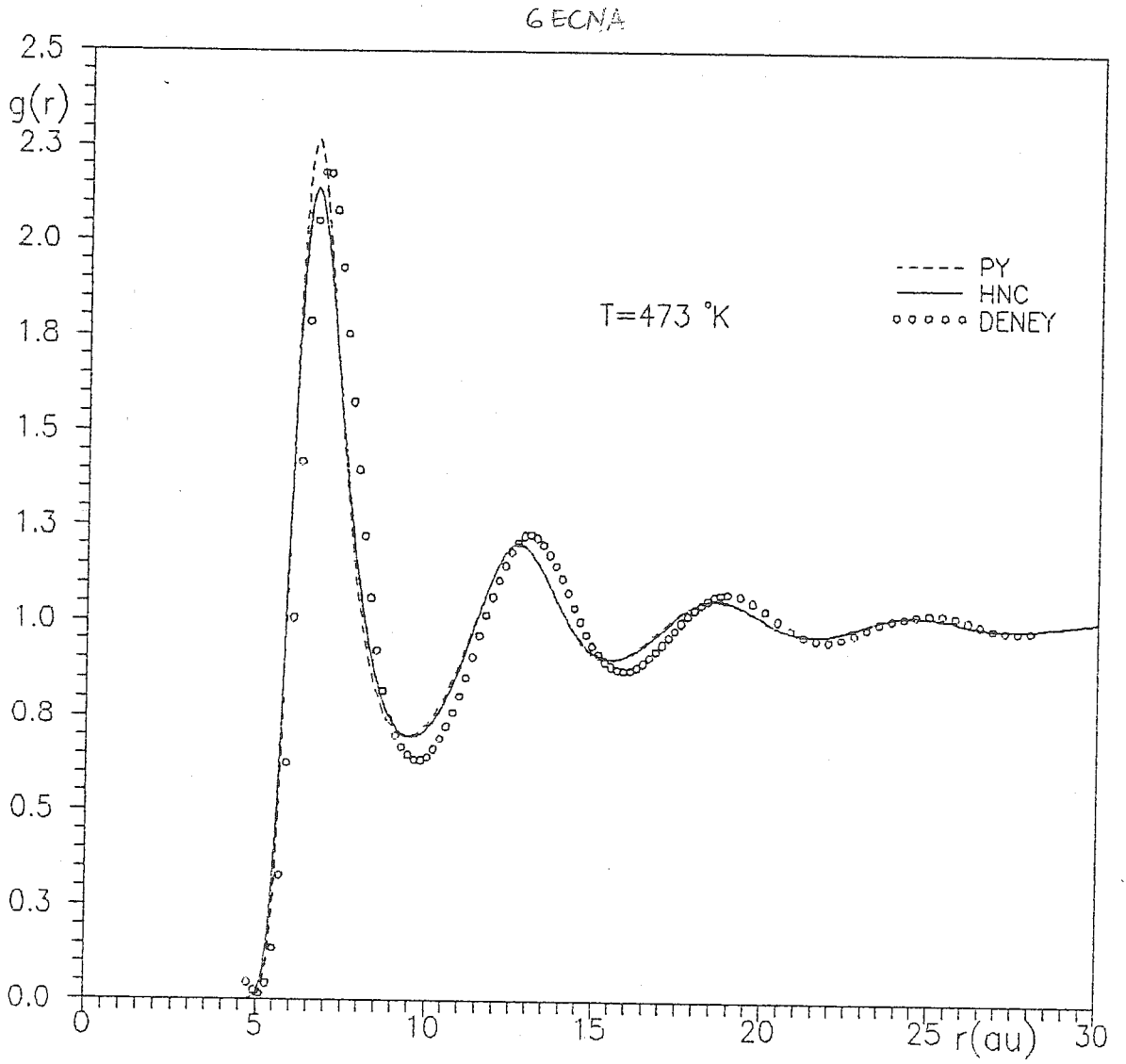
5.1.2. BOŞ İÇ KABUK (EC) TAKMA POTANSİYELİ İLE YAPININ TAYİNİ

Sıvı metaller için (3.3.30) denklemini ile verilen etkin iyon-iyon etkileşme potansiyeli ifadesinde (3.3.17) denklemini ile verilen boş iç kabuk takma potansiyelini yerine yazarak ve herbir metal için Tablo 5.1.'de verilen parametreleri (R_c parametreleri Kahl ve Hafner, 1985'ten alınmıştır) kullanarak Şekil 5.3.'te gösterilen etkin çiftli potansiyelleri hesapladık.

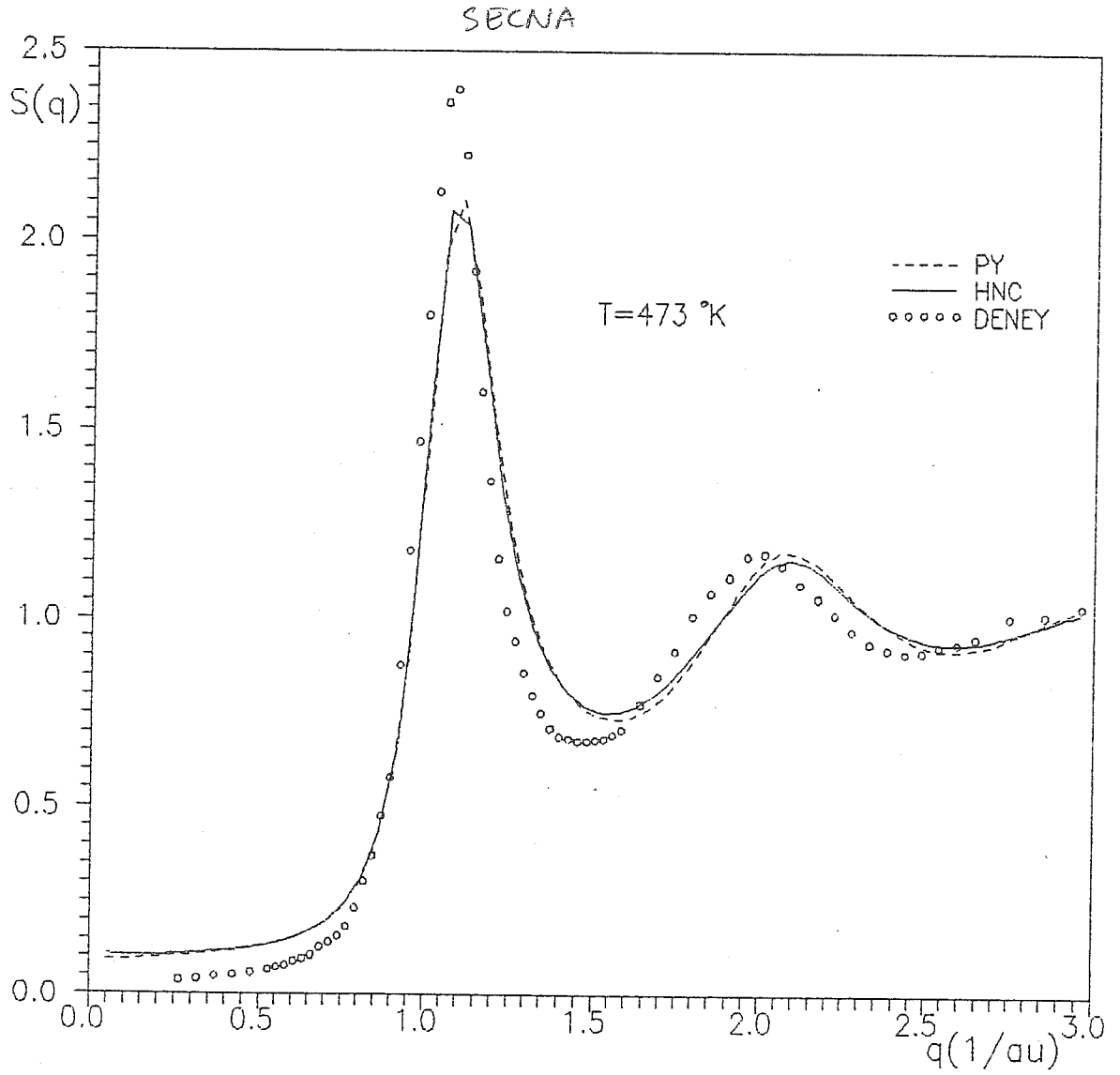


Şekil 5.3. EC takma potansiyeli ile sıvı alkali metallerin $u(r)$ etkin çiftli potansiyelleri.

Herbir sıvı metal için elde edilen bu etkin çiftli potansiyeli kullanarak PY ve HNC yaklaşıklıklarında OZ denkleminin nümerik çözümlerinden $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonlarını ve $S(q)$ statik yapı faktörlerini bulduk. Na için sonuçlar Şekil 5.4. ve Şekil 5.5.'te gösterilir.



Şekil 5.4. Na için EC takma potansiyeli ile PY ve HNC yaklaşıklığı altında hesaplanan $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.



Şekil 5.5. Na için EC takma potansiyeli ile PY ve HNC yaklaşıklığı altında hesaplanan $S(q)$ statik yapı faktörleri.

5.1.3. YEREL HEINE-ABARENKOV (HA) TAKMA POTANSİYELİ İLE YAPININ TAYİNİ

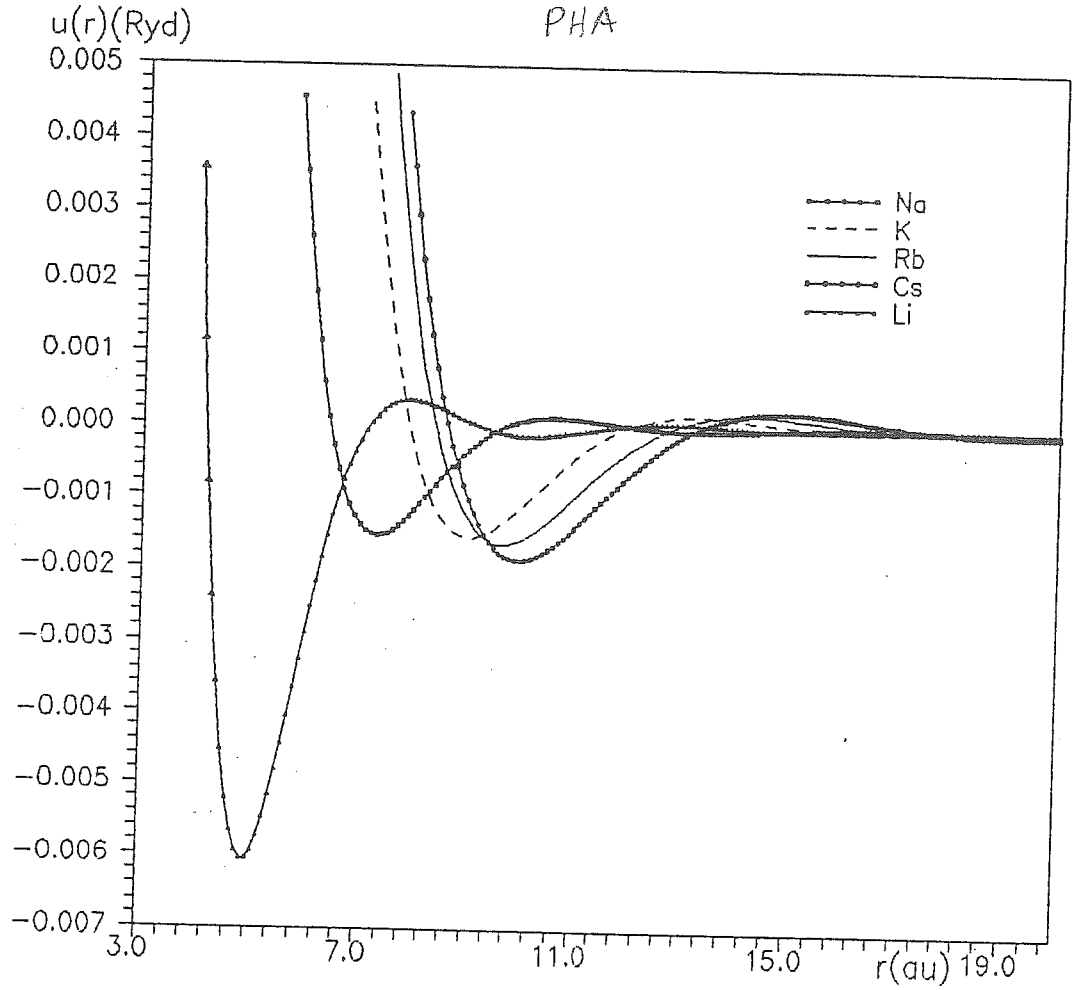
(3.3.18) denklemi ile verilen yerel Heine-Abarenkov takma potansiyeli için Tablo 5.2.'de verilen parametreler kullanılarak bulunan ve Tablo 5.3.'te verilen parametrelerle herbir sıvı metalin (3.4.4) denkleminden analitik çiftli potansiyelini hesapladık. Bu sonuçlar Şekil 5.6.'da gösterilir.

Tablo 5.2. HA takma potansiyel parametreleri.

Metal	A	$R_M(au)$	$\rho(1/au^3)$	T($^{\circ}K$)
Li	1.313	2.8	0.00648	523
Na	1.124	3.4	0.00350	473
K	1.068	4.2	0.00182	473
Rb	1.073	4.6	0.00145	473
Cs	1.066	4.8	0.00116	473

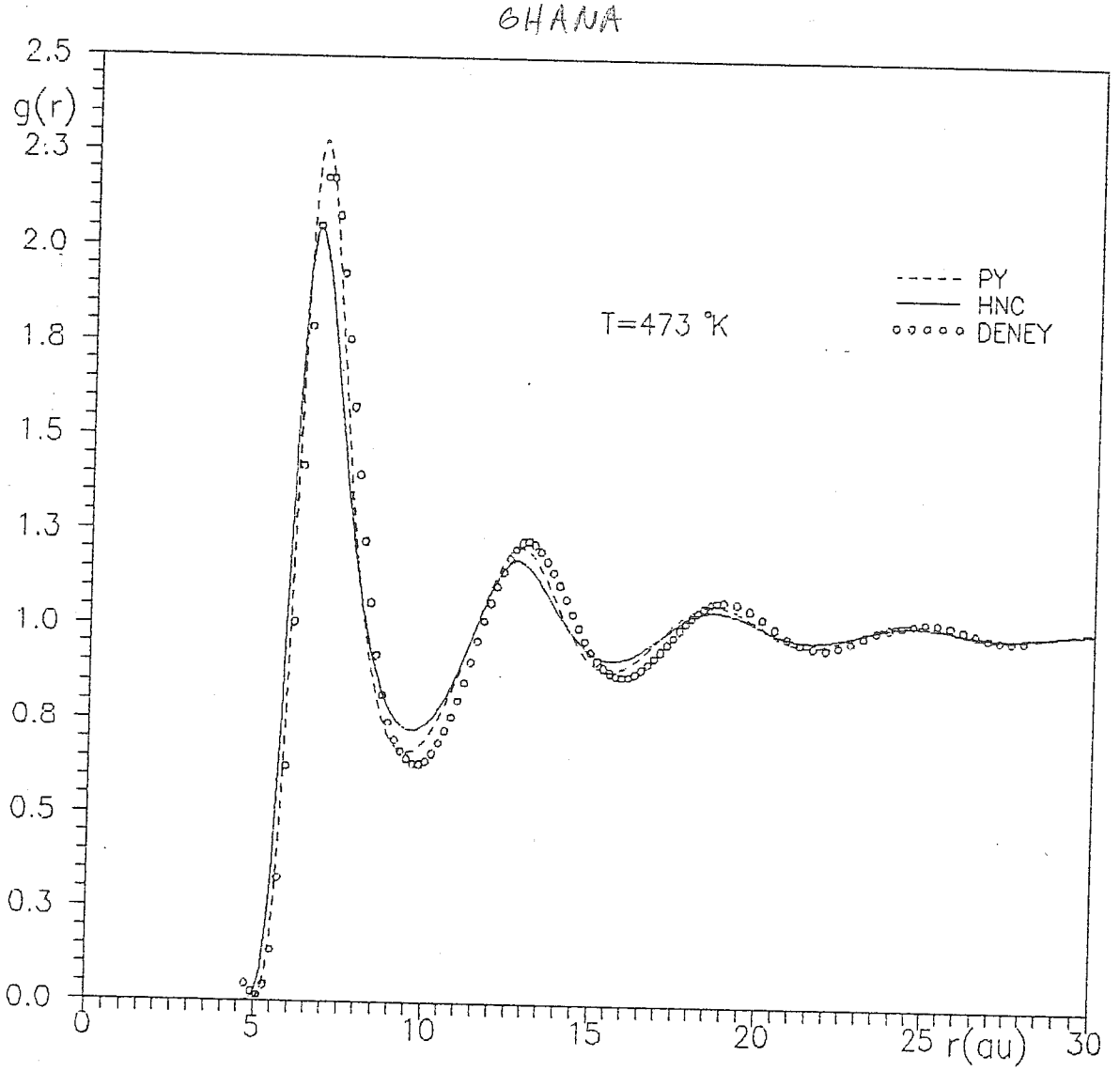
Tablo 5.3. HA analitik çiftli potansiyel parametreleri.

Metal	n	$k_n/2k_F$	$\kappa_n/2k_F$	A_n	α_n/π
Li	1	0.265	0.870	1.058	-0.077
	2	0.688	0.655	0.809	-0.531
	3	0.958	0.274	0.026	-0.606
Na	1	0.293	0.901	2.116	-0.328
	2	0.718	0.639	0.673	-0.793
	3	0.958	0.271	0.015	-0.841
K	1	0.319	0.930	2.313	-0.382
	2	0.755	0.626	0.647	-0.855
	3	0.959	0.266	0.016	-0.917
Rb	1	0.326	0.940	2.308	-0.392
	2	0.768	0.621	0.643	-0.864
	3	0.959	0.264	0.017	-0.934
Cs	1	0.333	0.949	2.055	-0.385
	2	0.779	0.616	0.600	-0.823
	3	0.959	0.262	0.019	-0.853

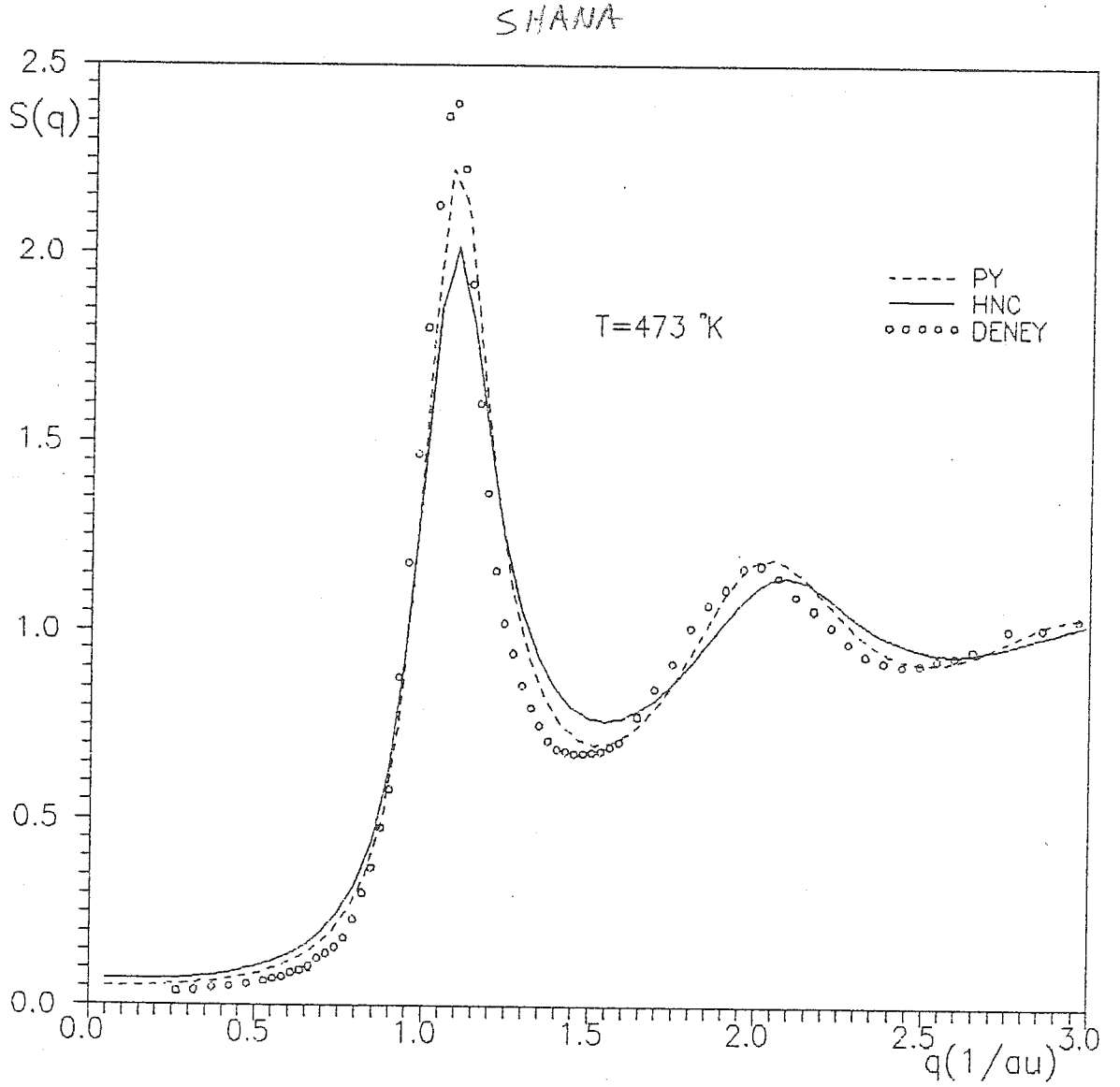


Şekil 5.6. HA takma potansiyeli ile sıvı alkali metallerin $u(r)$ etkin çiftli potansiyelleri.

Herbir sıvı metal için elde edilen bu çiftli potansiyellerle OZ denklemi PY ve HNC yaklaşıkları altında nümerik olarak çözümlenerek, $g(r)$ ve $S(q)$ yapısal bilgiler elde edildi. Sonuçlar yine Na için Şekil 5.7. ve Şekil 5.8.'de verilir.



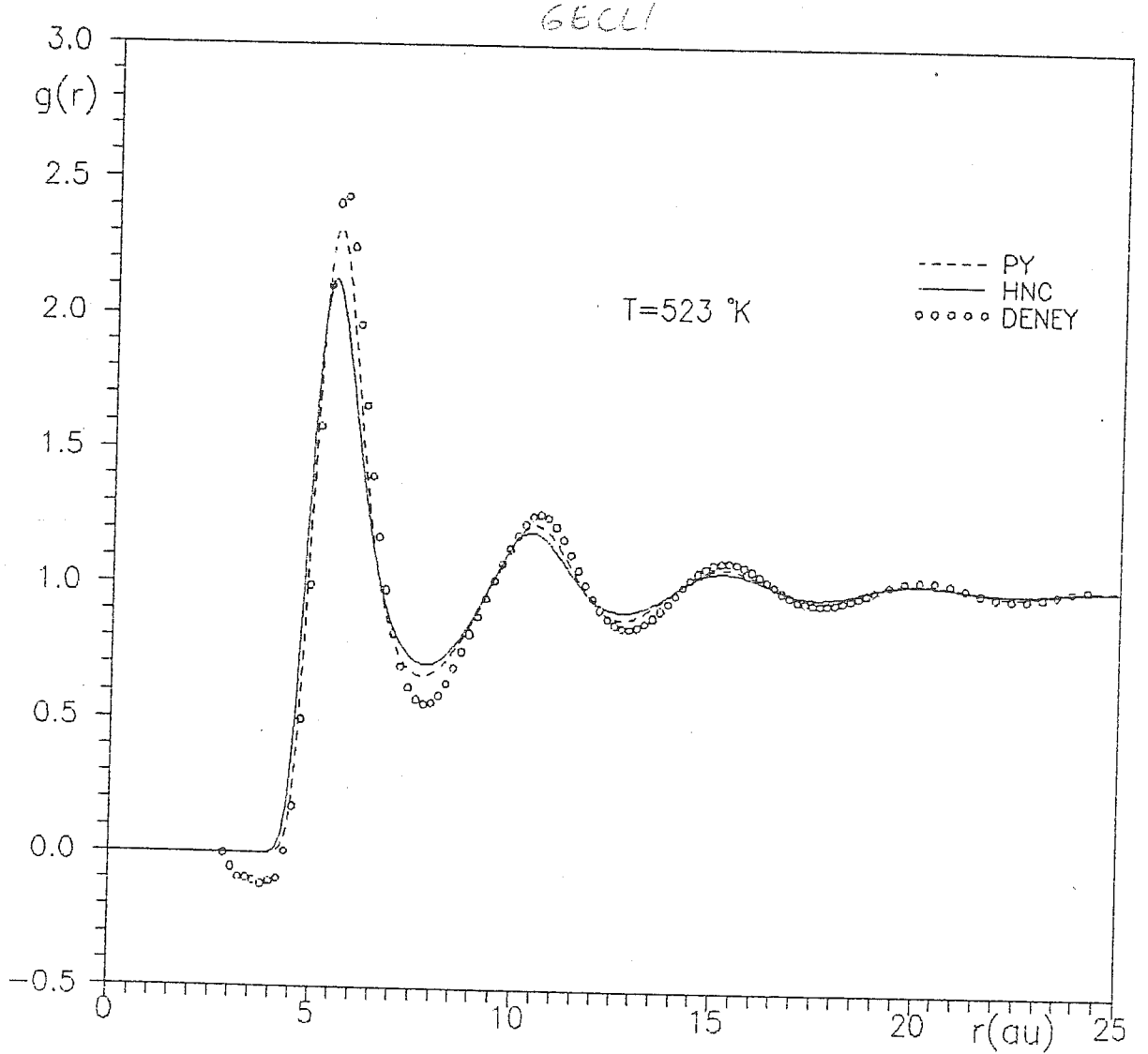
Şekil 5.7. Na için HA takma potansiyeli ile PY ve HNC yaklaşıklığı altında hesaplanan $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.



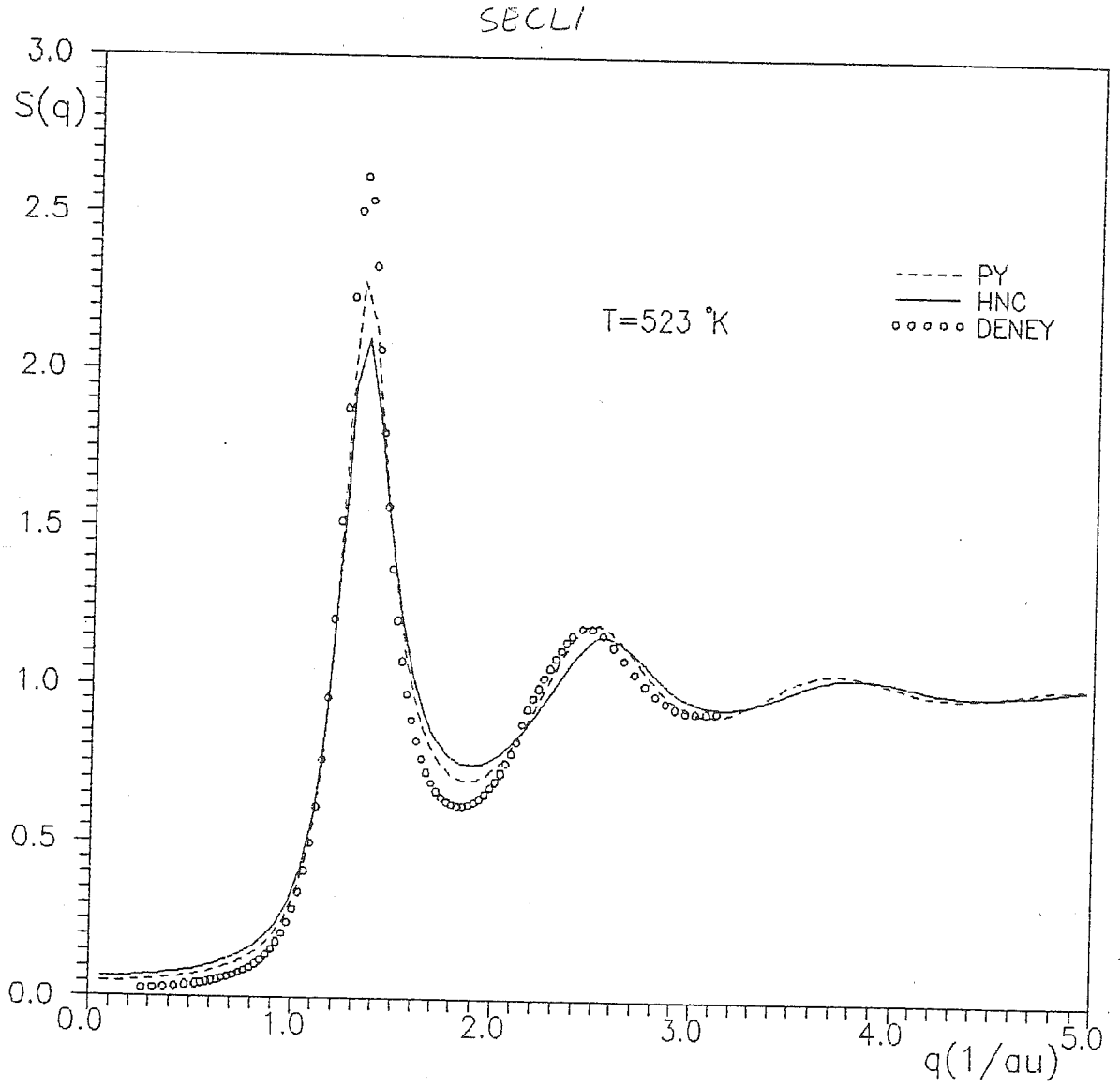
Şekil 5.8. Na için HA takma potansiyeli ile PY ve HNC yaklaşıklığı altında hesaplanan $S(q)$ statik yapı faktörleri.

5.1.4. DİĞER SIVI ALKALİ METALLER İÇİN SONUÇLAR

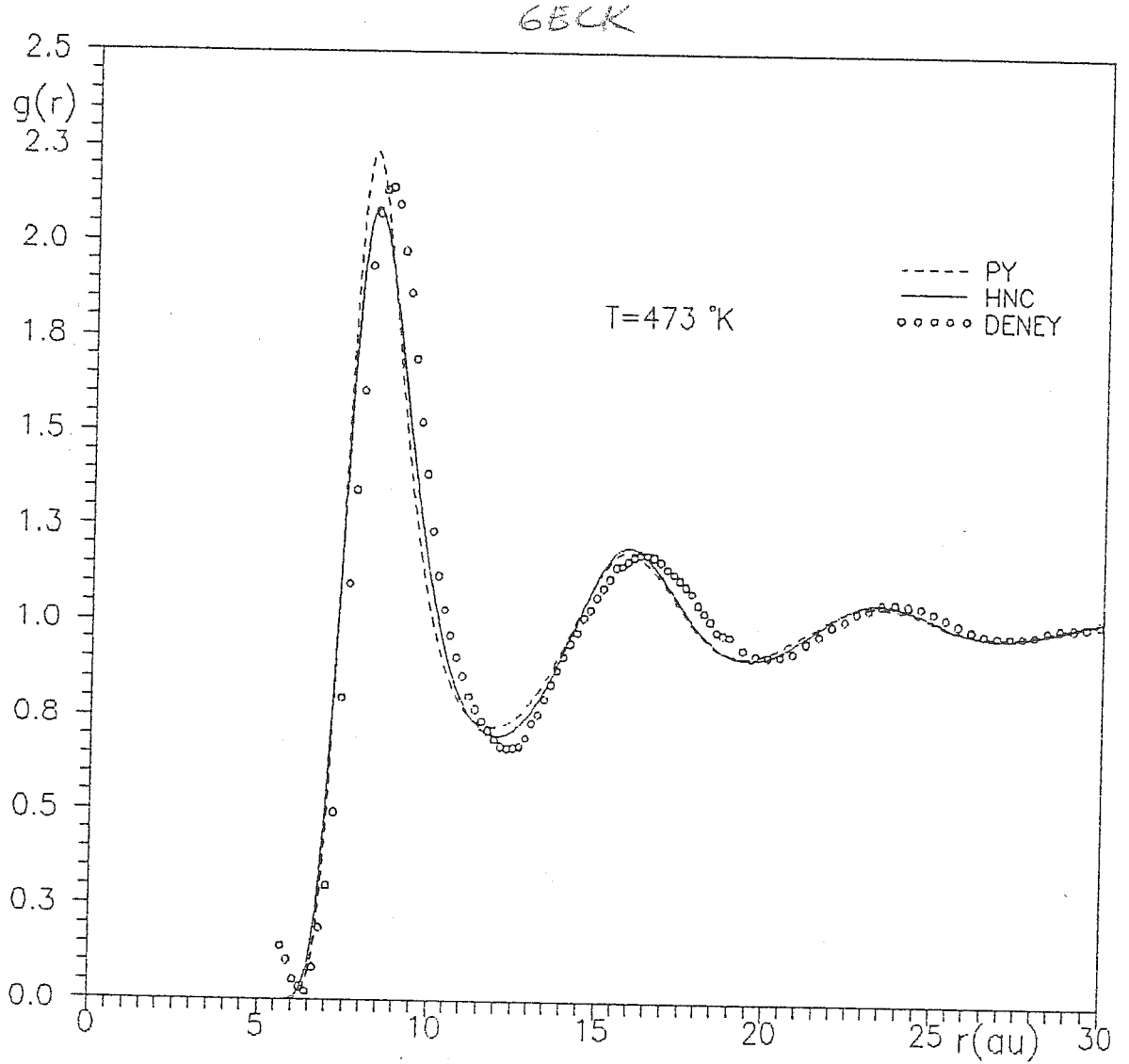
Kısım (5.1.2) ve kısım (5.1.3)'de sadece Na için yapısal bilgiler ayrı ayrı verildi. Burada diğer sıvı alkali metallerin integral denklemin nümerik çözümleri olarak bulunan yapısal bilgileri deneysel bilgilerle birlikte (Waseda,1980) aşağıdaki Şekil 5.9'dan Şekil 5.16'ya kadar veriyoruz.



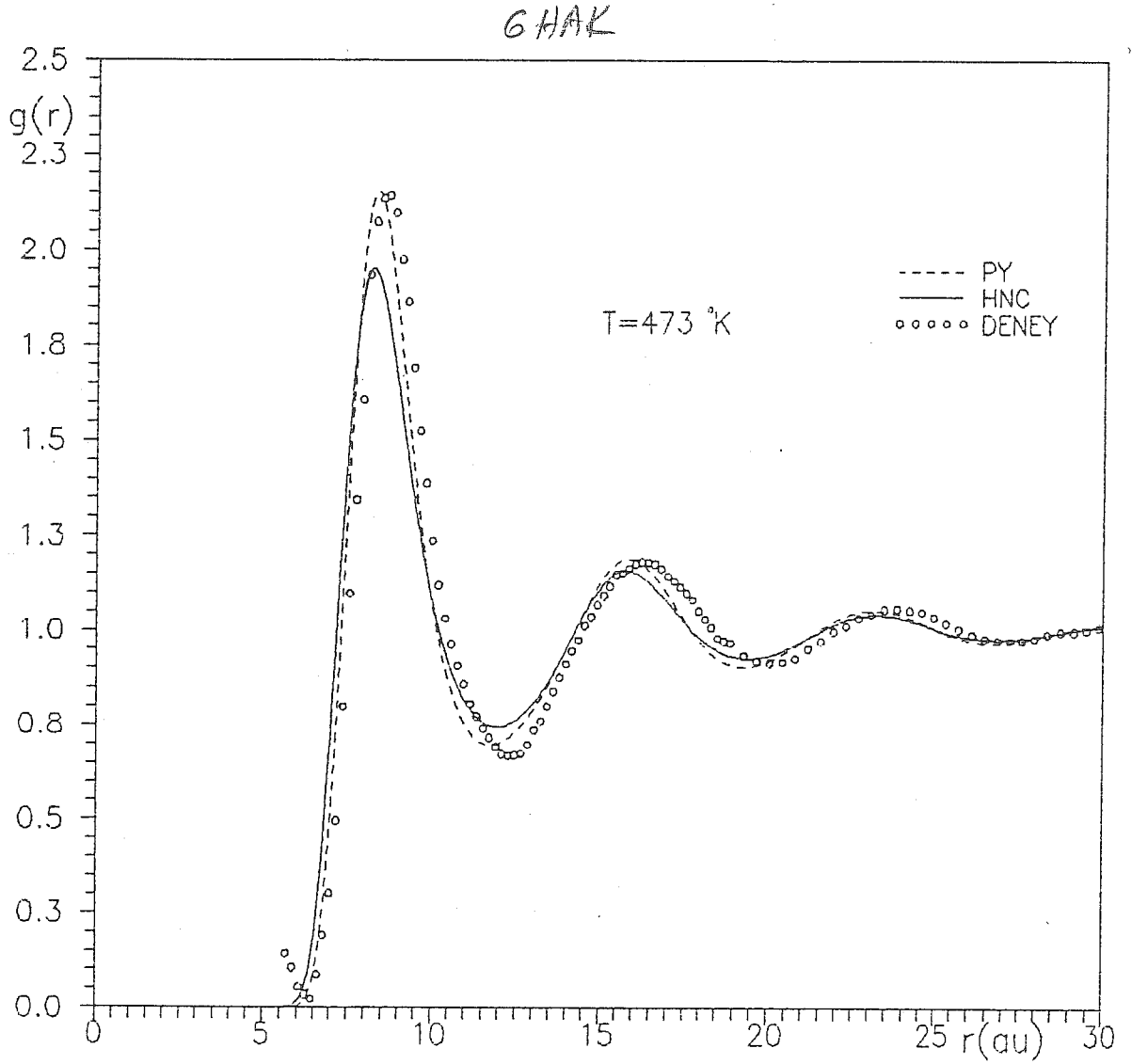
Şekil 5.9. Li için EC takma potansiyeli ile PY ve HNC yaklaşıklığı altında hesaplanan $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.



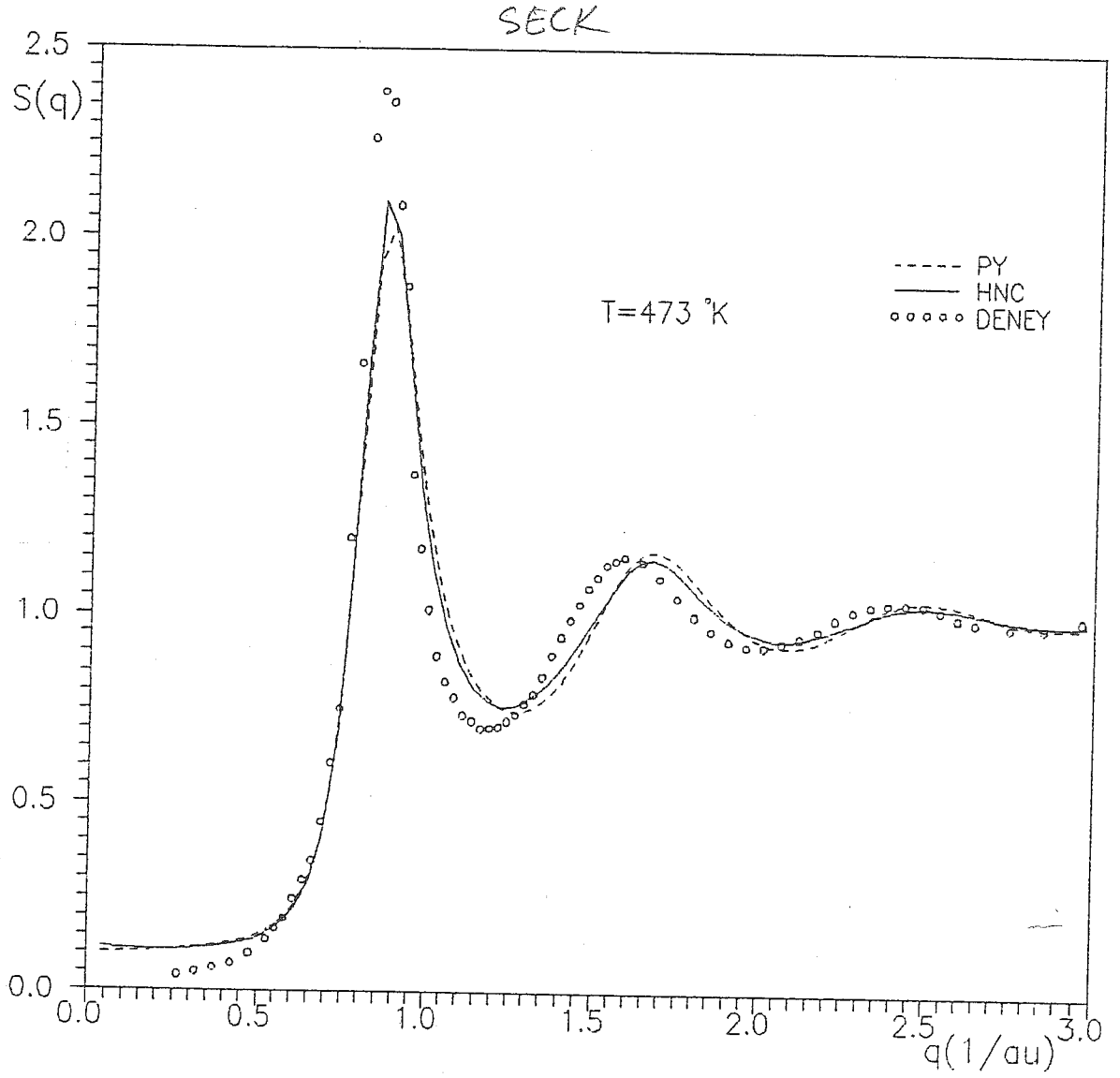
Şekil 5.10. Li için EC takma potansiyeli ile PY ve HNC yaklaşıklığı altında hesaplanan $S(q)$ statik yapı faktörleri.



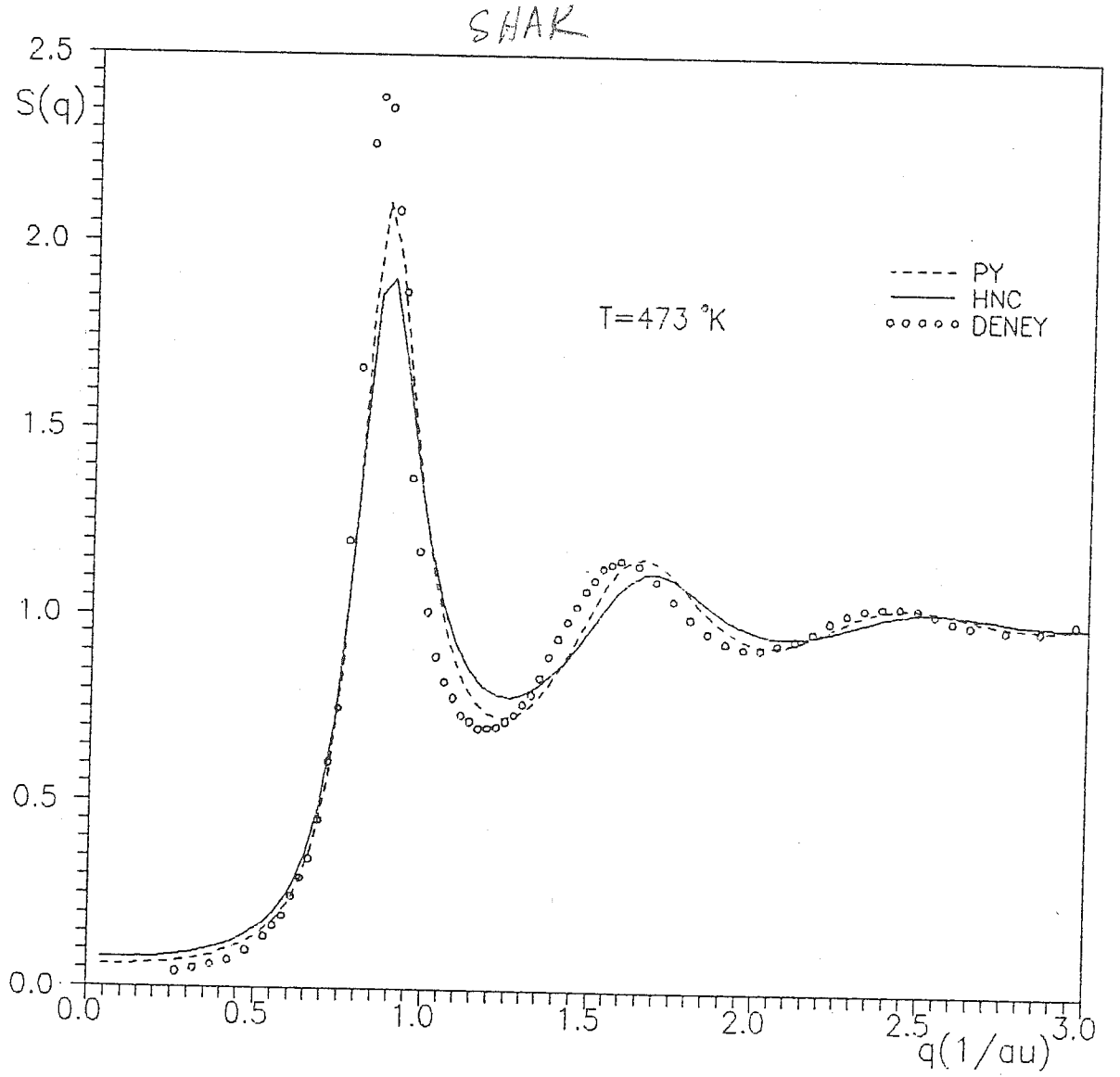
Şekil 5.11a. *K* için *EC* takma potansiyeli ile *PY* ve *HNC* yaklaşıklığı altında hesaplanan $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.



Şekil 5.11b. *K için HA takma potansiyeli ile PY ve HNC yaklaşıklığı altında hesaplanan $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.*

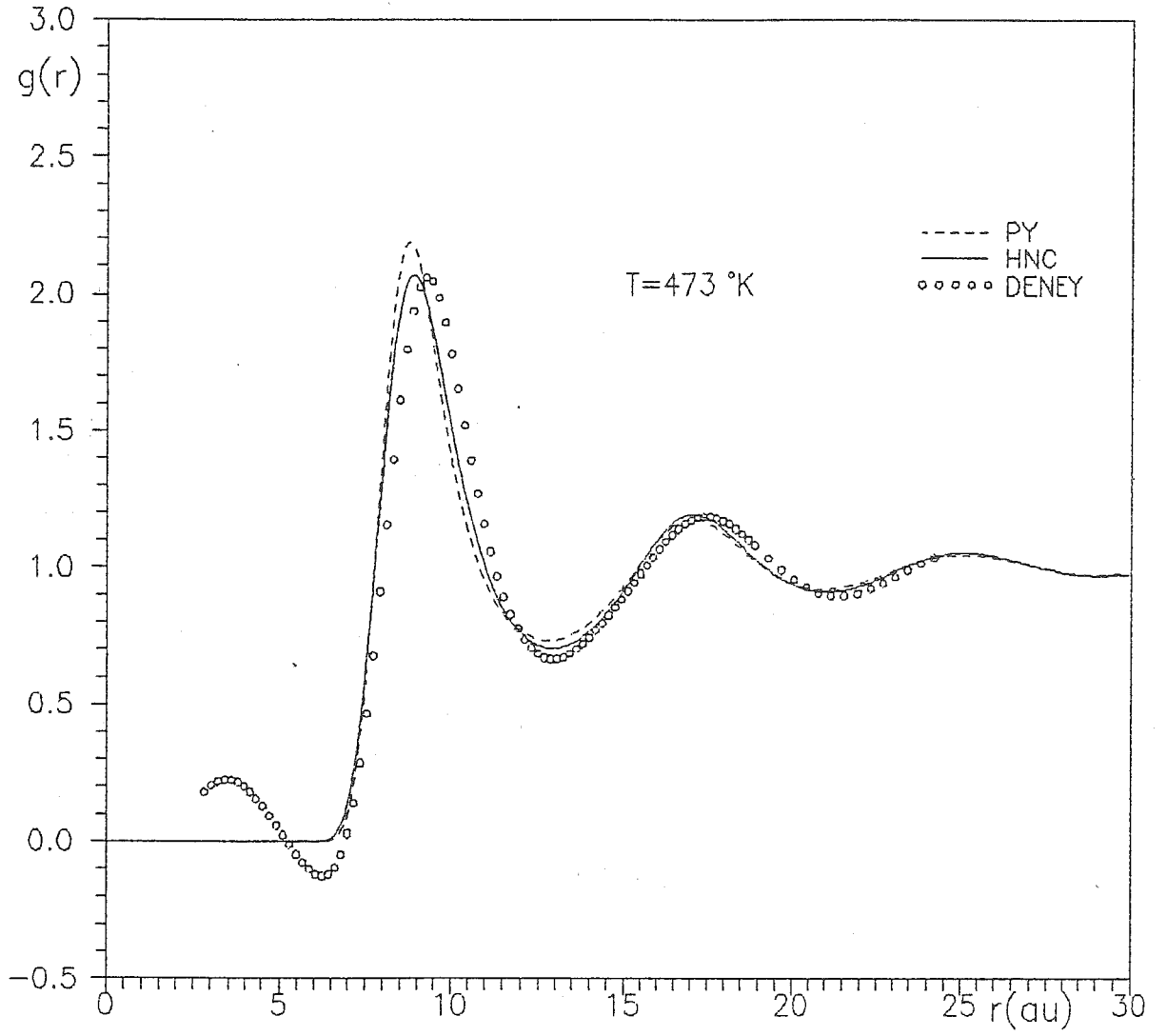


Şekil 5.12a. *K* için *EC* takma potansiyeli ile *PY* ve *HNC* yaklaşıklığı altında hesaplanan $S(q)$ statik yapı faktörleri.

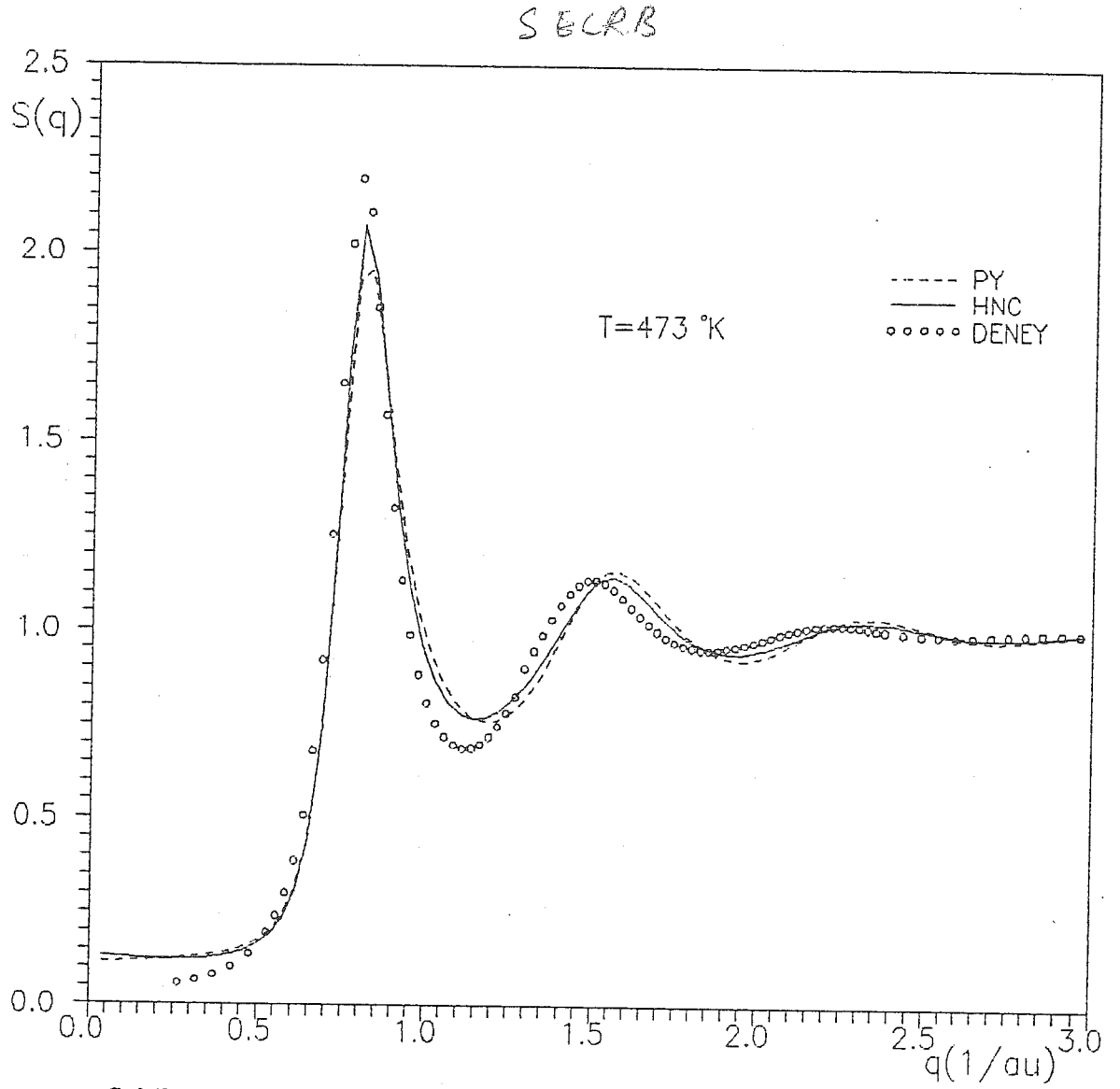


Şekil 5.12b. *K* için HA takma potansiyeli ile PY ve HNC yaklaşıklığı altında hesaplanan $S(q)$ statik yapı faktörleri.

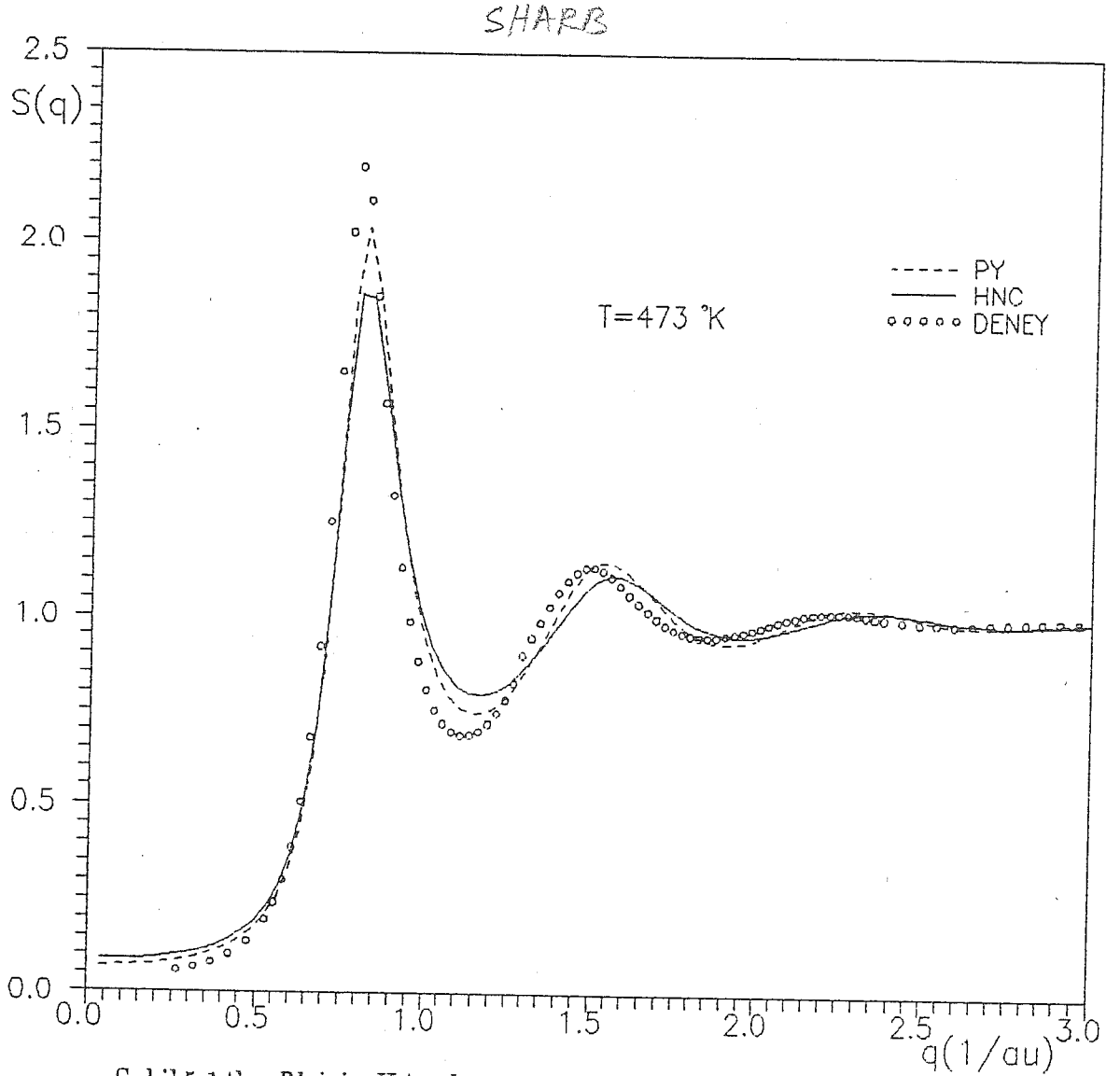
GECRB



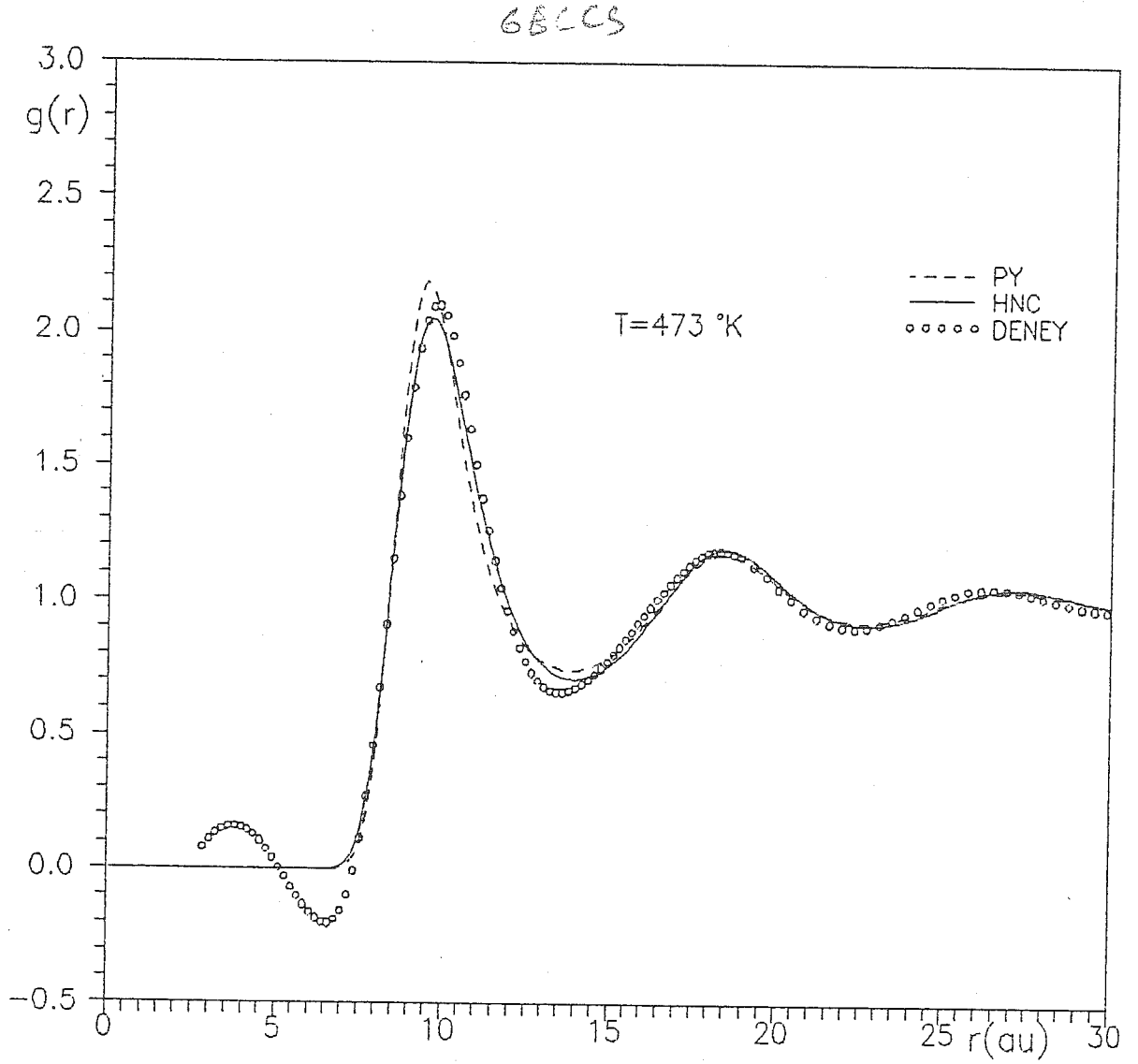
Şekil 5.13a. Rb için EC takma potansiyeli ile PY ve HNC yaklaşıklığı altında hesaplanan $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.



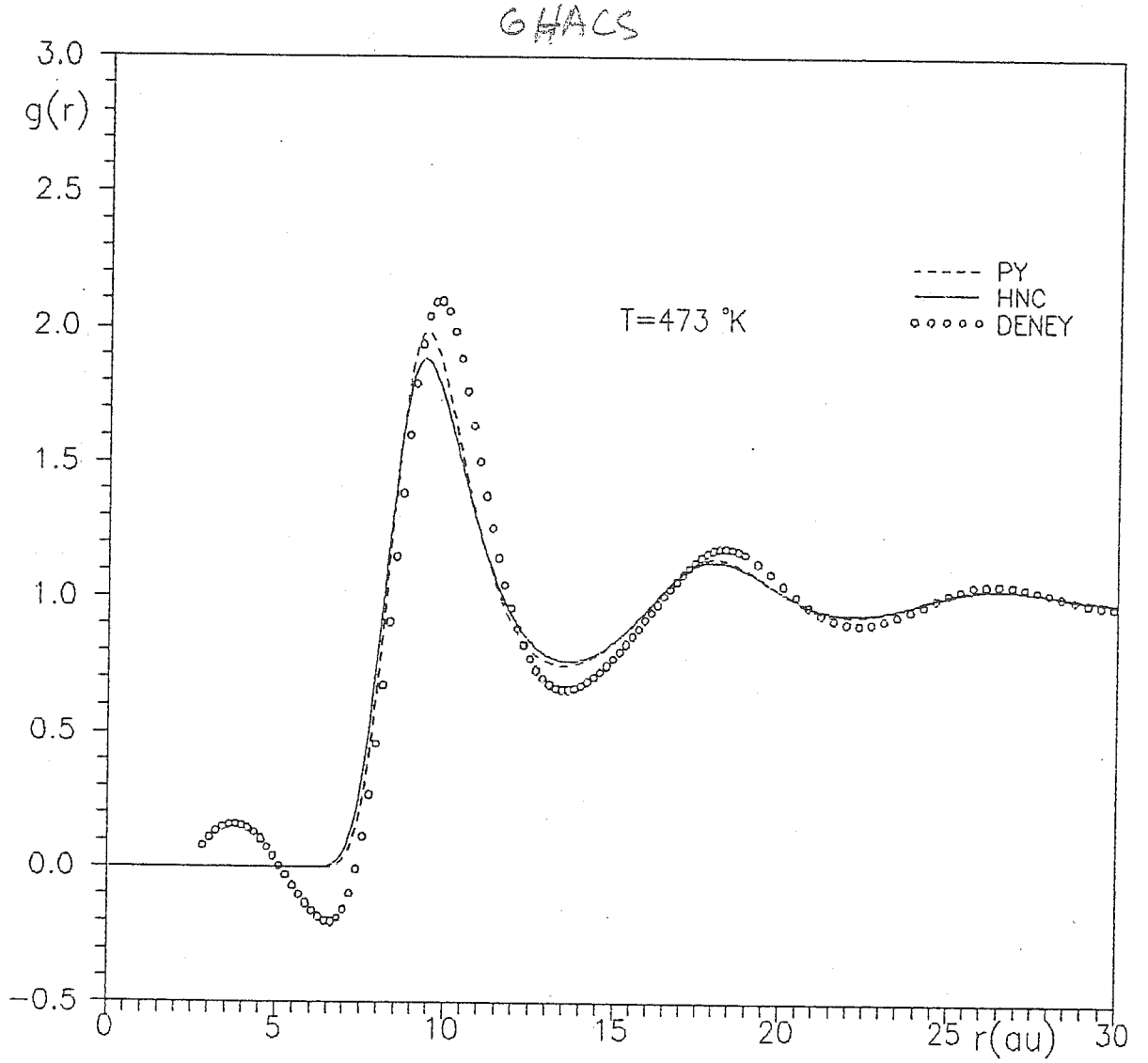
Şekil 5.14a. Rb için EC takma potansiyeli ile PY ve HNC yaklaşıklığı altında hesaplanan $S(q)$ statik yapı faktörleri.



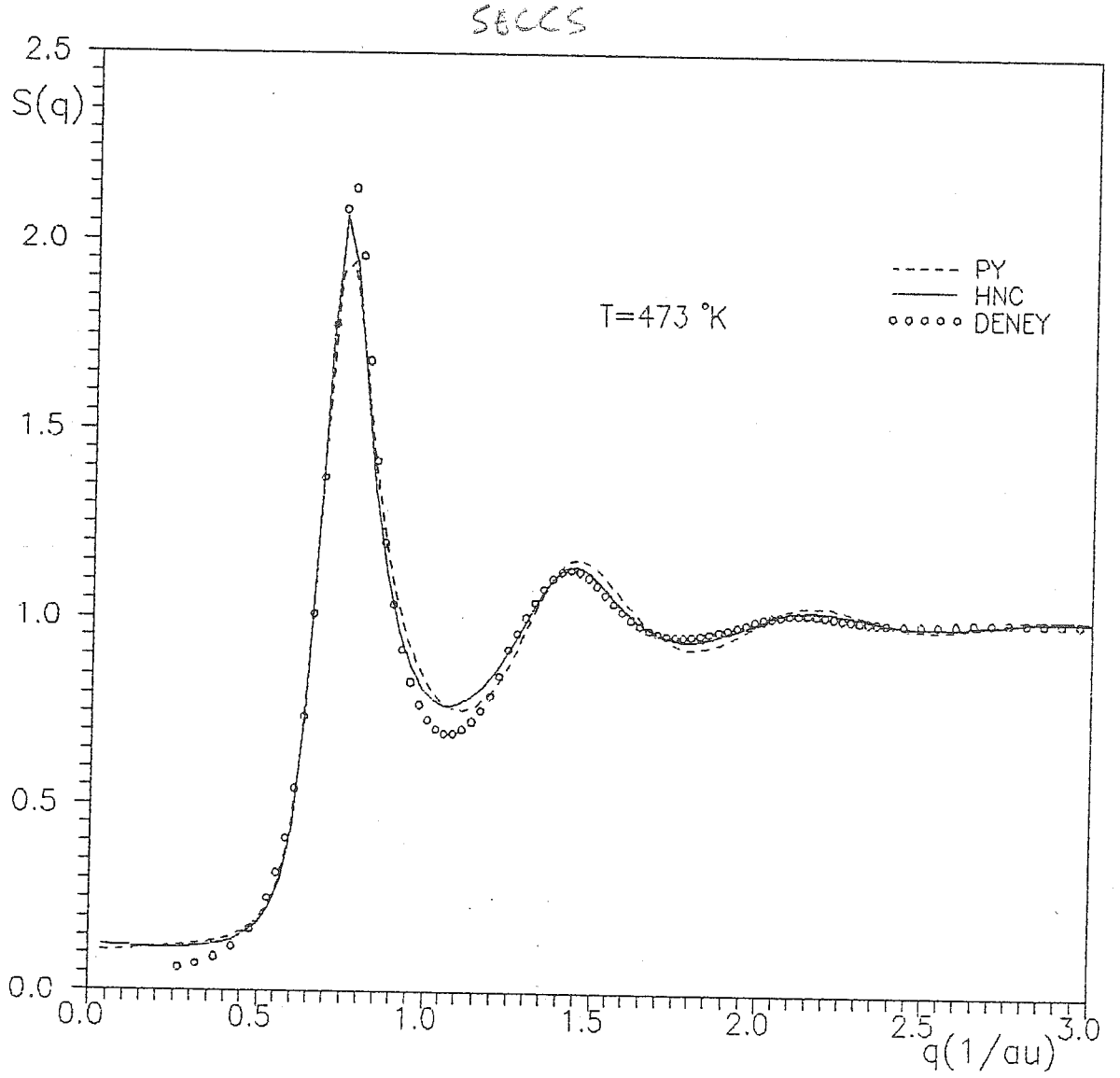
Şekil 5.14b. Rb için HA takma potansiyeli ile PY ve HNC yaklaşıklığı altında hesaplanan $S(q)$ statik yapı faktörleri.



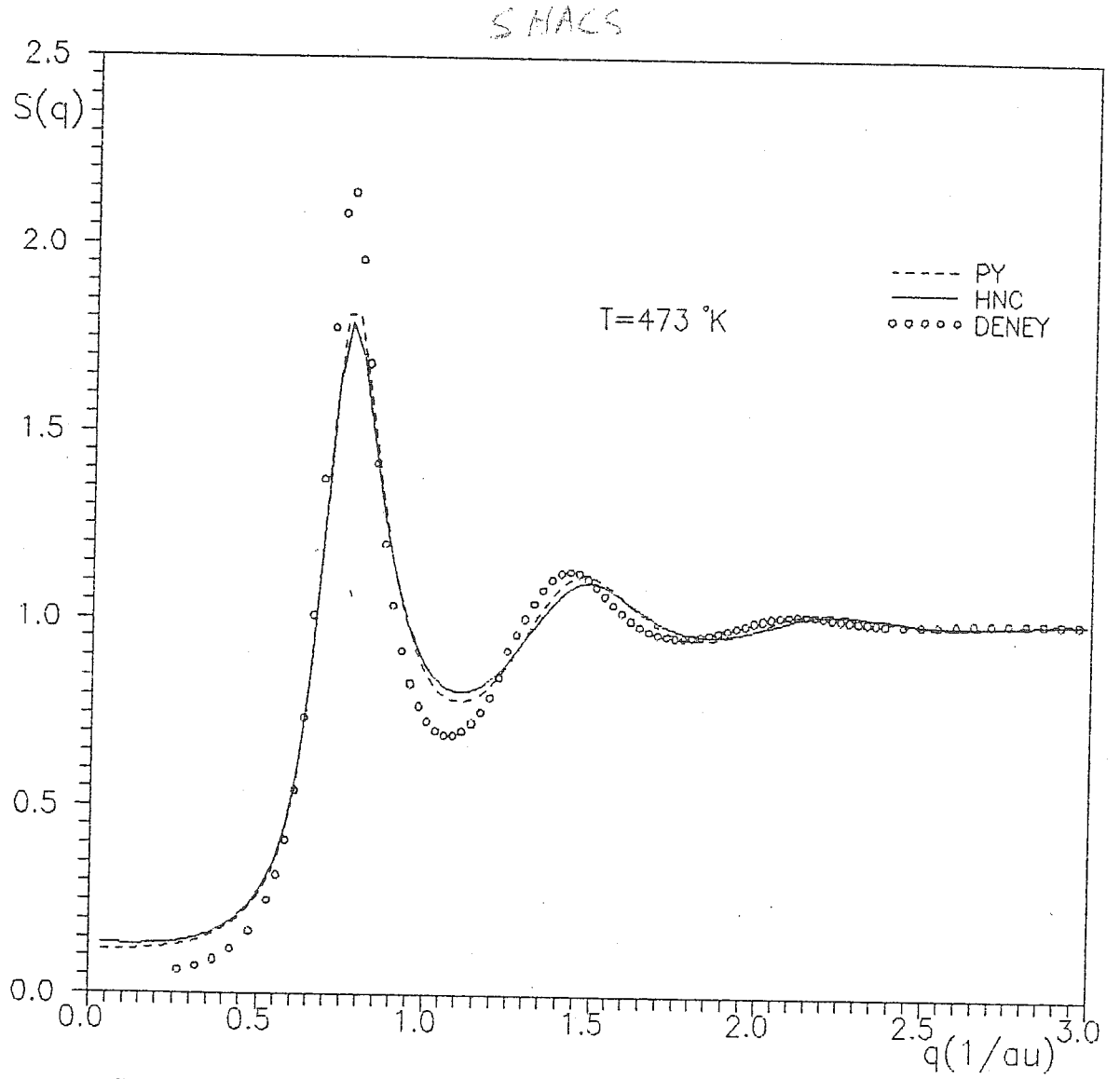
Şekil 5.15a. Cs için EC takma potansiyeli ile PY ve HNC yaklaşıklığı altında hesaplanan $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.



Şekil 5.15b. Cs için HA takma potansiyeli ile PY ve HNC yaklaşıklığı altında hesaplanan $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.



Şekil 5.16a. Cs için EC takma potansiyeli ile PY ve HNC yaklaşıklığı altında hesaplanan $S(q)$ statik yapı faktörleri.



Şekil 5.16b. Cs için HA takma potansiyeli ile PY ve HNC yaklaşıklığı altında hesaplanan $S(q)$ statik yapı faktörleri.

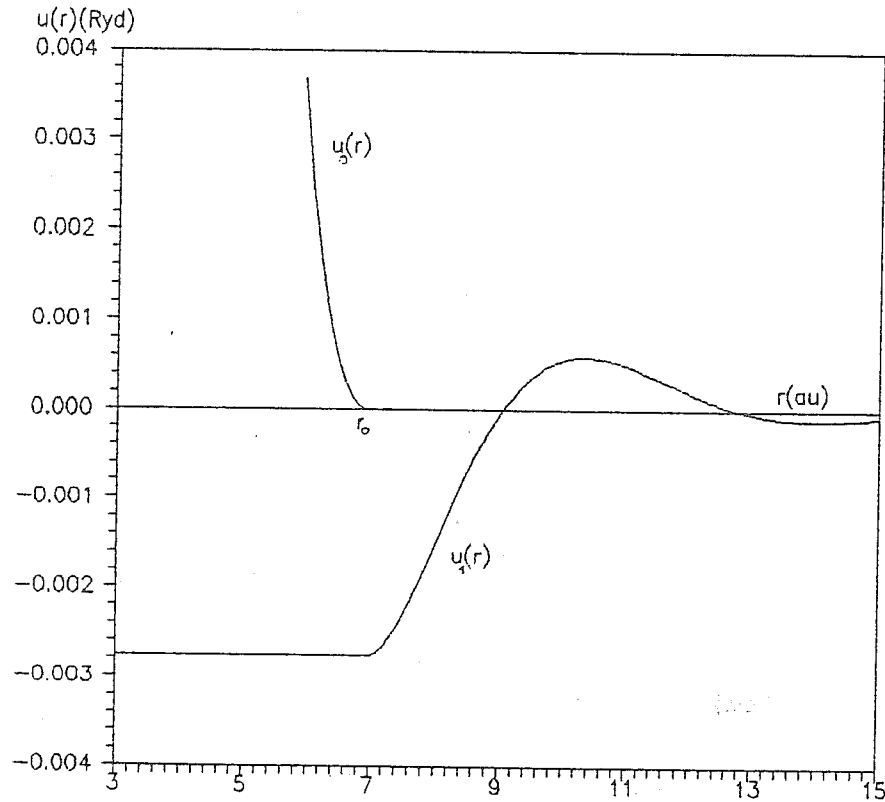
5.2. YAPININ TERMODİNAMİK PERTÜRBASYON KURAMINA DAYALI YAKLAŞIMLA TAYİNİ

Bu kısımda, etkin çiftli potansiyele sahip bir sıvı metali, bir referans katı küre akışkanı üzerinde potansiyelin yumuşak itici ve çekici kısımlarının sebep olduğu pertürbasyonları gibi işleme alarak, yapıyı belirleyeceğiz.

Takma potansiyeller olarak boş iç kabuk ve yerel Heine-Abarenkov potansiyellerini alacağız. Herbir hal için WCA, RPA ve ORPA pertürbasyon kuramlarını uygulayacağız.

5.2.1. BOŞ İÇ KABUK (EC) TAKMA POTANSİYELİ İLE YAPININ TAYİNİ

Herbir sıvı metal için kısım(5.1.2)'de hesap edilen ve Şekil 5.3.'te gösterilen etkin çiftli potansiyelini kısım(4.2)'de belirtildiği gibi iki kısma ayırdık. Na için sonuç Şekil 5.17.'de gösterilir.

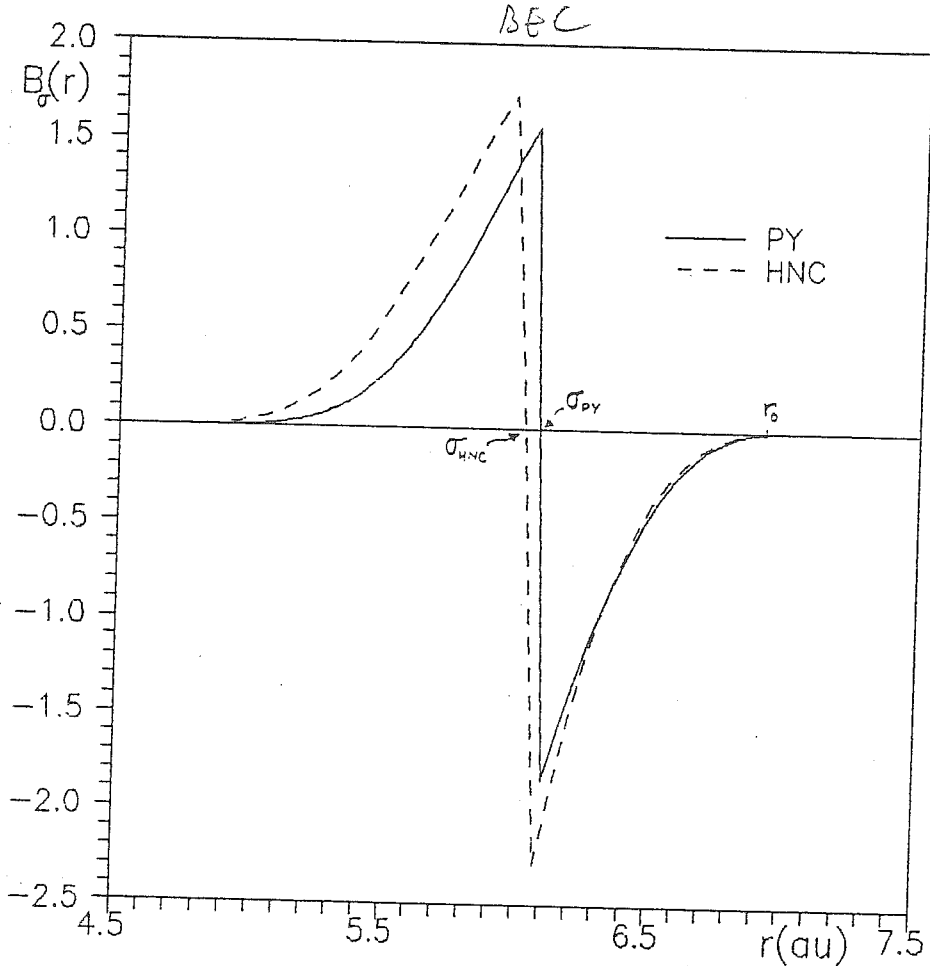


Şekil 5.17. Na için EC takma potansiyeli ile hesaplanan $u(r)$ etkin çiftli potansiyelin $u_0(r)$ ve $u_1(r)$ olarak ikiye ayrılması.

Herbir sıvı metal için (4.3.1) denklemi ile verilen $B_\sigma(r)$ blip fonksiyonunu oluşturdktan sonra (4.3.3) ile verilen WCA koşulundan σ katı küre çapını tayin ettik. Na'a ait sonuç Şekil 5.18.'da gösterilir ve bulunan σ katı küre çapları Tablo 5.4.'te verilir.

Tablo 5.4. *EC takma potansiyel kullanılarak PY ve HNC yaklaşıklıkları altında WCA şartından elde edilen σ değerleri.*

Metal	$\sigma_{PY} (au)$	$\sigma_{HNC} (au)$	$\rho (1/au^3)$	$T (^\circ K)$
Li	5.116	5.011	0.00648	523
Na	6.105	6.021	0.00350	473
K	7.630	7.521	0.00182	473
Rb	8.155	8.043	0.00145	473
Cs	8.819	8.693	0.00116	473



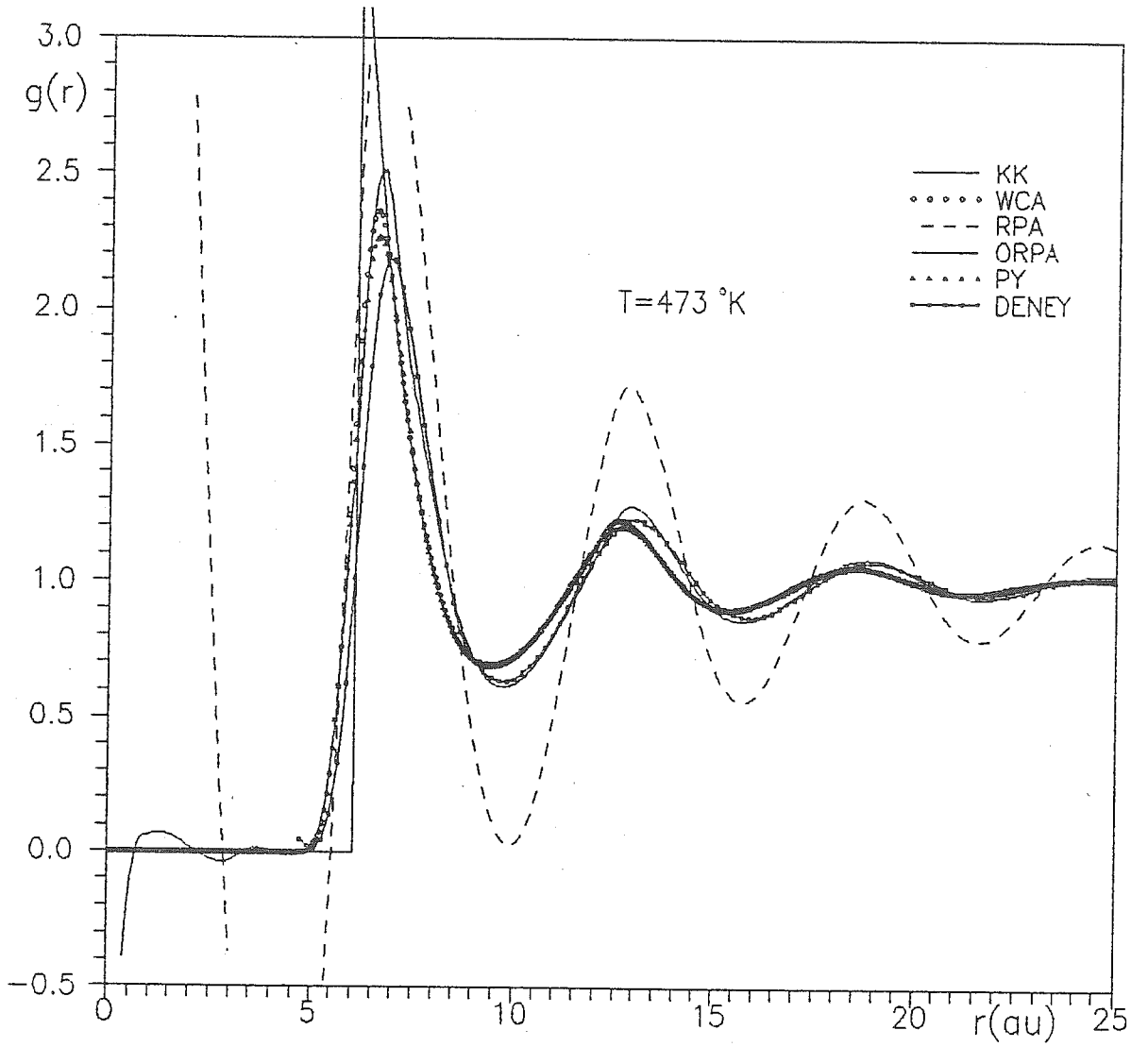
Şekil 5.18. Na için EC takma potansiyeli kullanılarak WCA şartını sağlayan $B_\sigma(r)$ blip fonksiyonu.

Tayin edilen $B_\sigma(r)$ ve kısım (5.1.1)'de elde edilen $g_\sigma(r)$ katı küre akışkanının çiftli korelasyon fonksiyonu ile (4.3.4) denkleminde WCA kuramına dayalı olan $g_0(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonu bulundu. $B_\sigma(r)$ 'nin Fourier dönüşümü olan $B_\sigma(q)$ ve kısım (5.1.1)'de elde edilen $S_\sigma(q)$ katı küre akışkanının statik yapı faktörü ile (4.3.5) denkleminde $S_0(q)$ WCA statik yapı faktörünü tayin ettik.

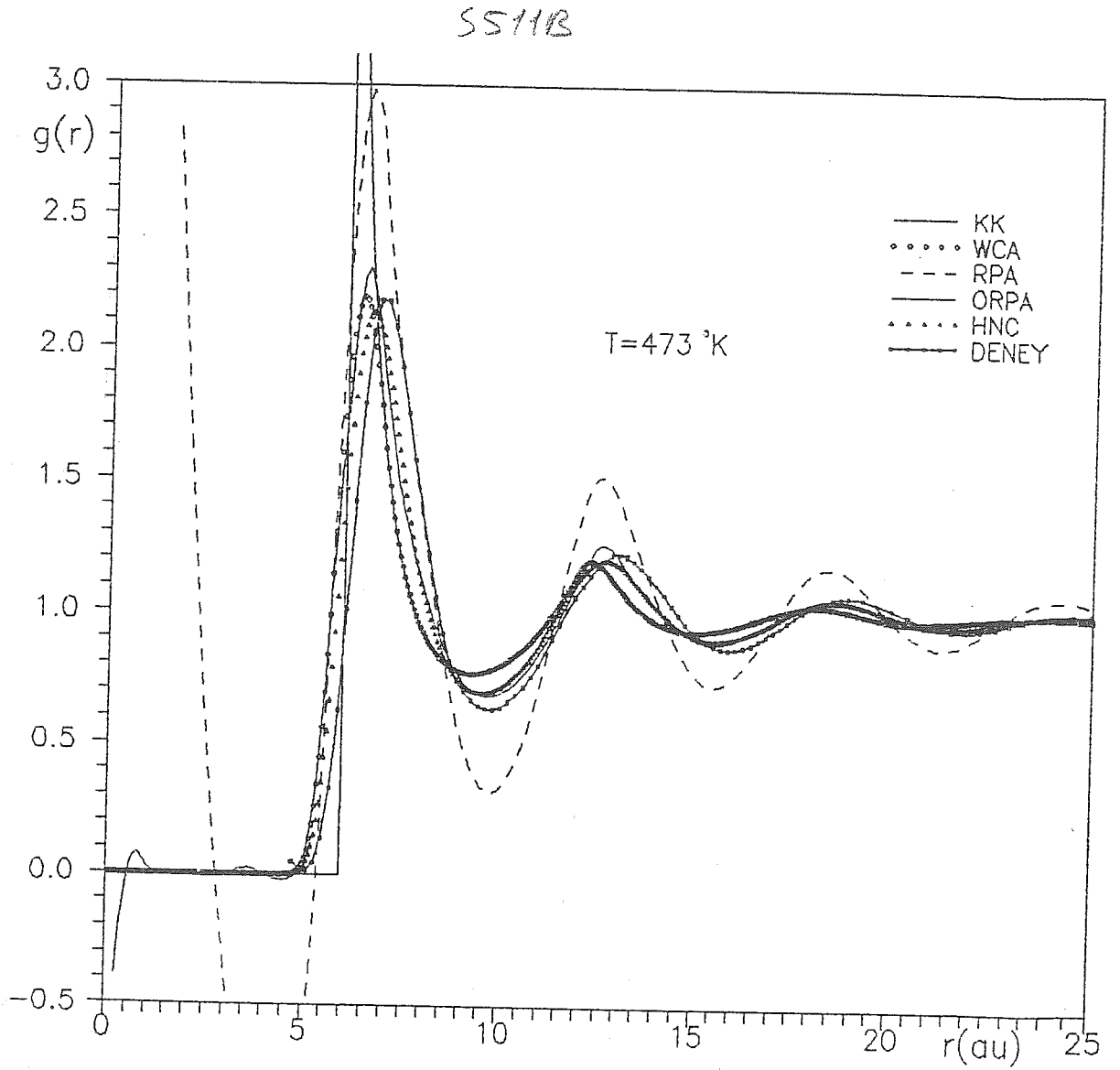
Bundan sonra çiftli potansiyelin çekici kısmının etkisini gözönüne alan ve (4.4.7) denklemi ile verilen koşula sahip gelişigüzel faz yaklaşıklığında sıvı metallerin yapıları tayin edilir. Kısım (5.2.1)'de elde edilen $u_1(r)$ çekici potansiyel ile (4.4.7) ve (4.4.6b) denklemlerinden bulunan $h_1(q)$ ve böylece onun ters Fourier dönüşümü $h_1(r)$ (4.4.8) ve (4.4.9) denklemlerinde yerine konularak RPA kuramında $g_{RPA}(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonu ve $S_{RPA}(q)$ statik yapı faktörü bulundu.

RPA kuramında dahil edilen kısa menzilli çekici potansiyelin etkisini en uygun yapmak üzere (4.5.3) denklemi ile verilen $\phi(r)$ fonksiyonu alınarak (4.5.5) denklemi ile verilen F serbest enerji fonksiyoneli minimum yapan a_n katsayıları belirlenir. Bu belirleme işleminde altı parametrelili uzayda gradient (veya Steepest descent) yöntemini kullandık (William H. Press ve ark.1986). Böylece (4.5.3) ve (4.5.2) denklemleri ile bulunan yeni $c_1(r)$ ve dolayısıyla $c_1(q)$ ile (4.4.6b) denkleminde $h_1^*(q)$ elde edilir. Sonunda $h_1^*(r)$ ve $h_1^*(q)$ (4.5.7) ve (4.5.8) denklemlerinden en uygun yapıları gelişigüzel faz yaklaşıklığında $g_{ORPA}(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonu ve $S_{ORPA}(q)$ statik yapı faktörü tayin edilir. Na için sonuçlar Şekil 5.19. ve Şekil 5.20.'de verilir.

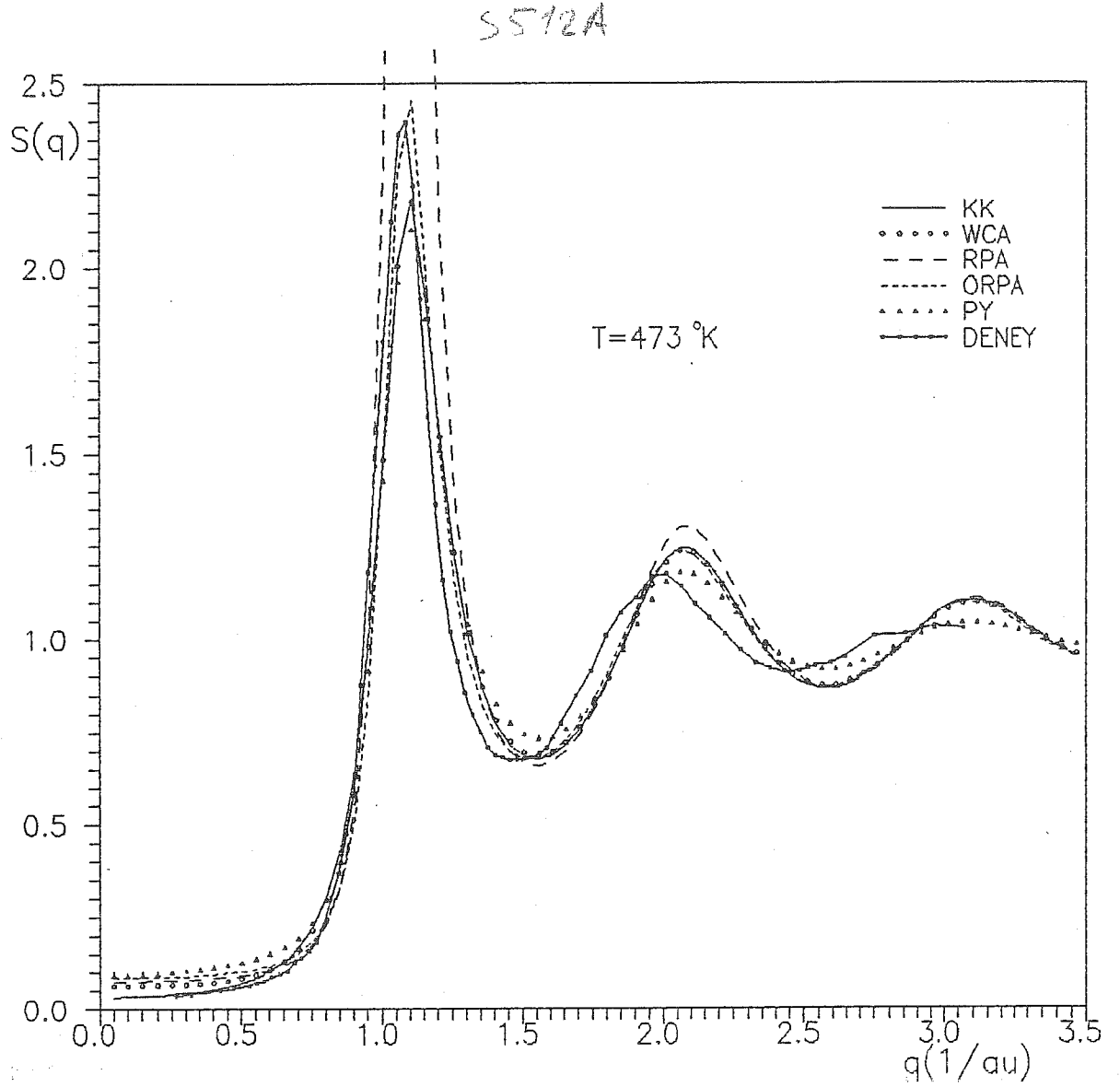
5511A



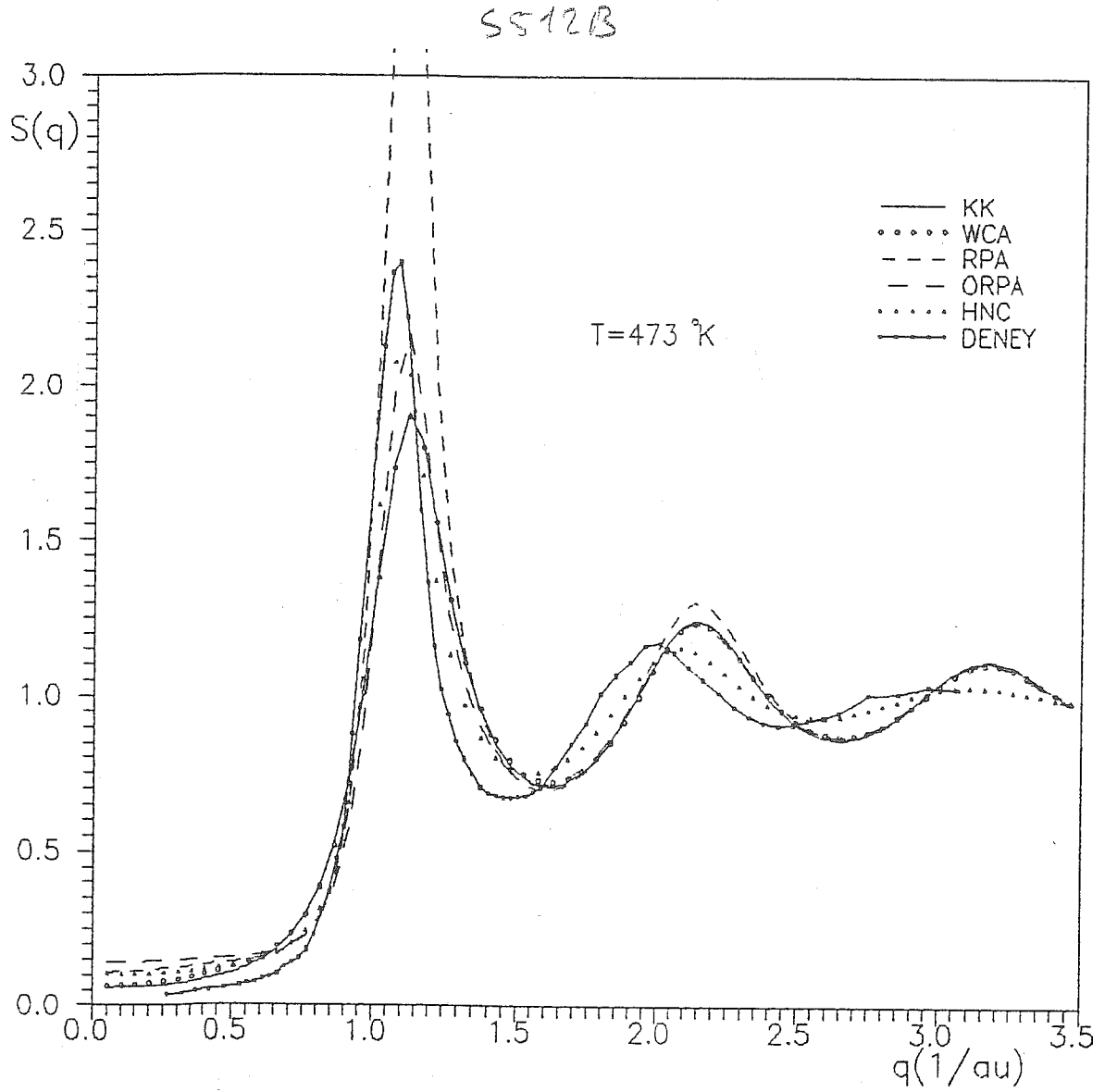
Şekil 5.19a Na için EC takma potansiyeli kullanılarak PY yaklaşıklığı altında elde edilen WCA, RPA, ORPA ile birlikte katı küre (KK), doğrudan çözüm ve deneysel $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.



Şekil 5.19b Na için EC takma potansiyeli kullanılarak HNC yaklaşıklığı altında elde edilen WCA, RPA, ORPA ile birlikte katı küre (KK), doğrudan çözüm ve deneysel $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.



Şekil 5.20a Na için EC takma potansiyeli kullanılarak PY yaklaşıklığı altında elde edilen WCA, RPA, ORPA ile birlikte katı küre (KK), doğrudan çözüm ve deneysel $S(q)$ statik yapı faktörleri.



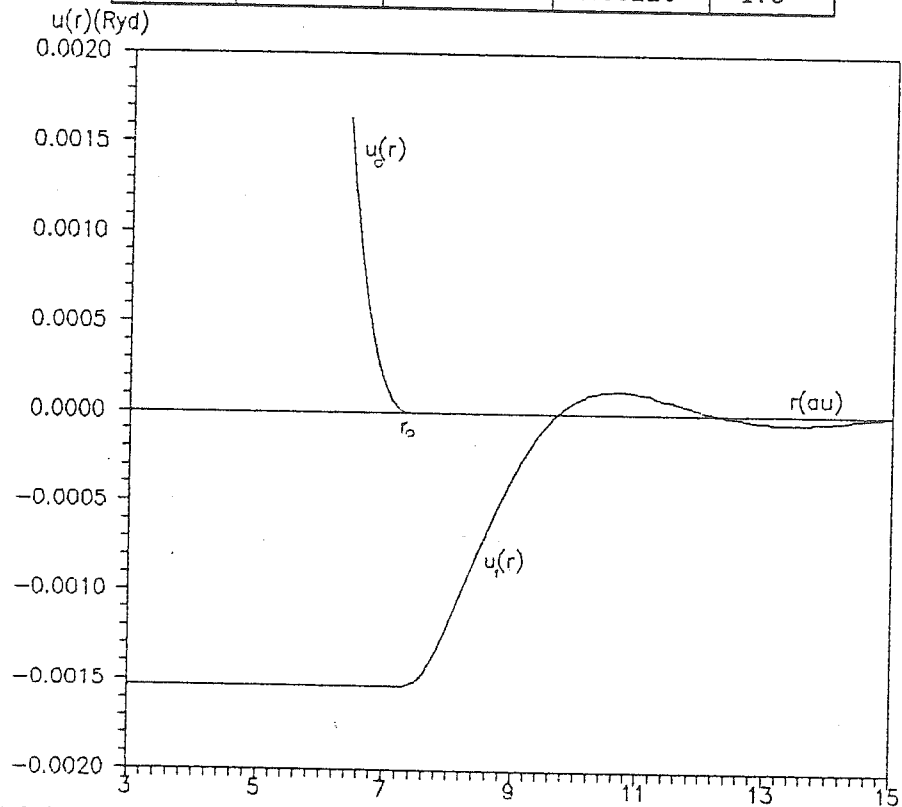
Şekil 5.20b Na için EC takma potansiyeli kullanılarak HNC yaklaşıklığı altında elde edilen WCA, RPA, ORPA ile birlikte katı küre (KK), doğrudan çözüm ve deneysel $S(q)$ statik yapı faktörleri.

5.2.2. YEREL HEINE-ABARENKOV (HA) TAKMA POTANSİYEL İLE YAPININ TAYİNİ

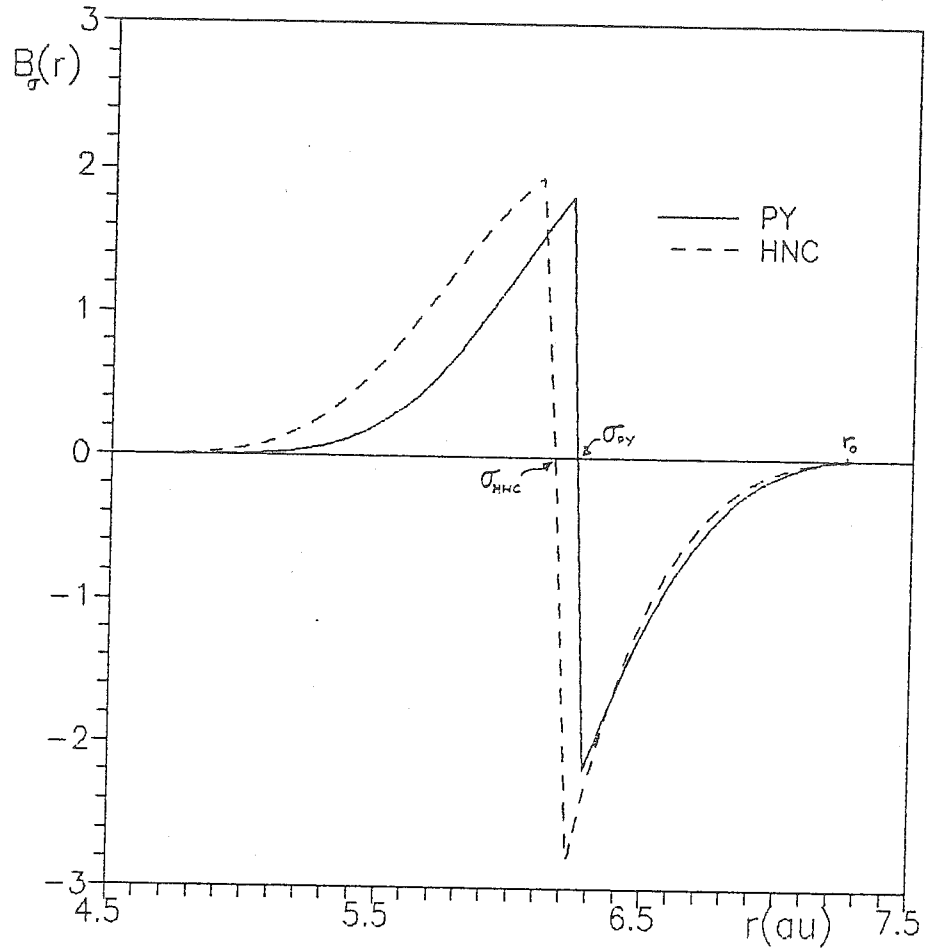
Herbir sıvı metal için kısım (5.1.3)'te hesaplanan ve Şekil 5.6.'da gösterilen analitik çiftli potansiyel önceki kısımdaki gibi iki kısma ayrıldı. Na'ya ait potansiyelin ayrılması Şekil 5.21.'de gösterilir. (4.3.1) ile verilen $B_{\sigma}(r)$ blip fonksiyonu kurularak WCA koşulundan herbir sıvı metal için σ çapı tayin edildi. Na için sonuç Şekil 5.22.'de verilir. Bulunan σ çapları da Tablo 5.5.'te gösterilir.

Tablo 5.5. HA takma potansiyel kullanılarak PY ve HNC yaklaşıklıkları altında WCA şartından elde edilen σ değerleri.

Metal	$\sigma_{PY} (au)$	$\sigma_{HNC} (au)$	$\rho(1/au^3)$	T($^{\circ}K$)
Li	4.419	4.389	0.00648	523
Na	6.287	6.163	0.00350	473
K	7.747	7.575	0.00182	473
Rb	8.262	8.087	0.00145	473
Cs	8.555	8.418	0.00116	473



Şekil 5.21. Na için HA takma potansiyeli ile hesaplanan $u(r)$ etkin çiftli potansiyelin $u_0(r)$ ve $u_1(r)$ olarak ikiye ayrılması.



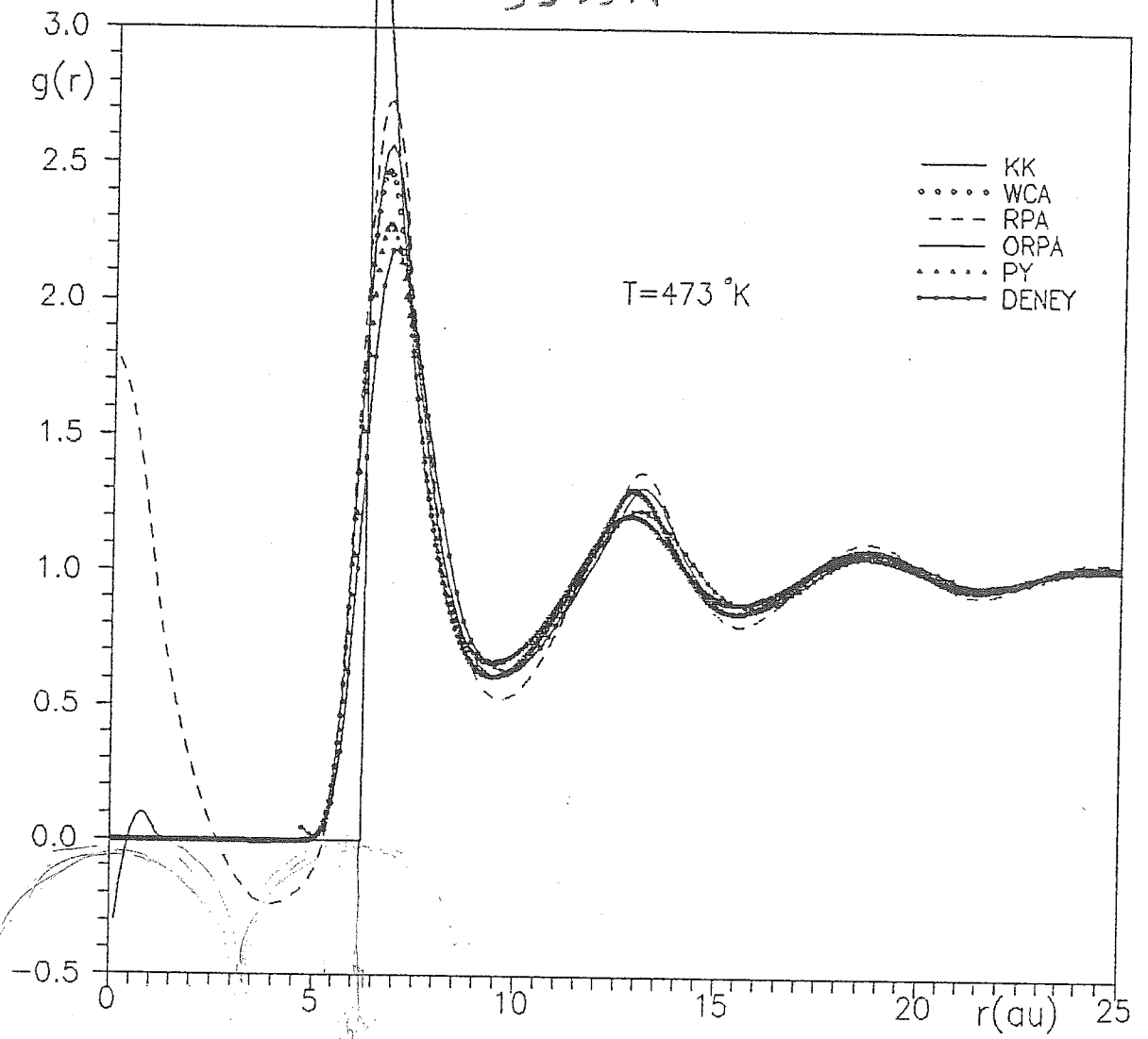
Şekil 5.22. Na için HA takma potansiyeli kullanılarak WCA ıartını sağlayan $B_{\sigma}(r)$ blip fonksiyonu.

WCA pertürbasyon kuramına göre herbir sıvı metalin $g_0(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonu ve $S_0(q)$ statik yapı faktörü, kısım (5.1.1)'de hesaplanan katı küre akışkanının bilgileri ile birlikte sırasıyla (4.3.4) ve (4.3.5) denklemlerinden bulundu.

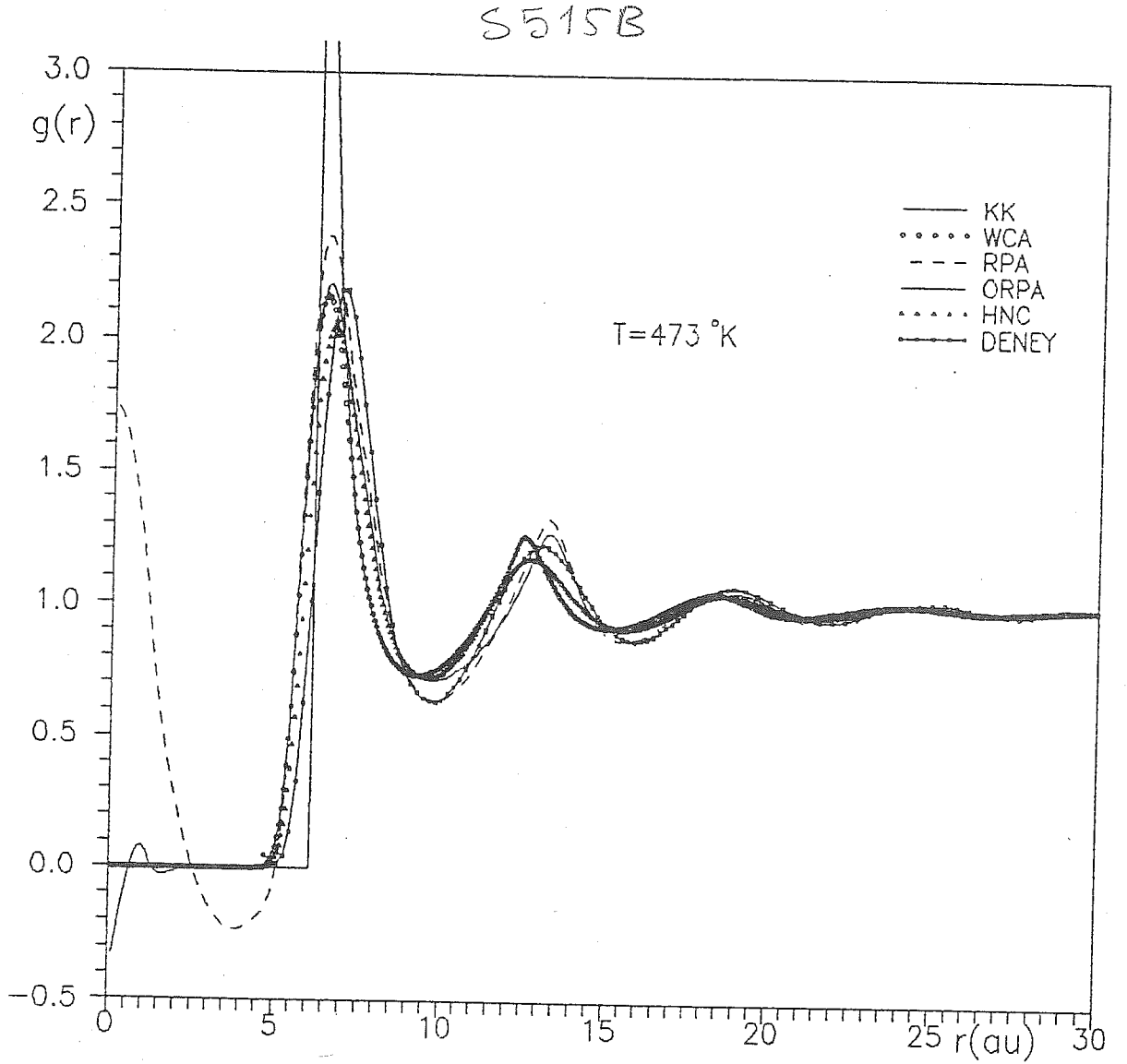
RPA ve ORPA pertürbasyon kuramları önceki kısımda açık olarak ifade edildiği şekilde uygulanarak herbir sıvı metal için yapısal bilgiler $[g_{RPA}(r), S_{RPA}(q)]$ ve $[g_{ORPA}(r), S_{ORPA}(q)]$ belirlendi. Na için sonuçlar Şekil 5.23. ve Şekil 5.24.'te verilir.

G. N. S. 1974

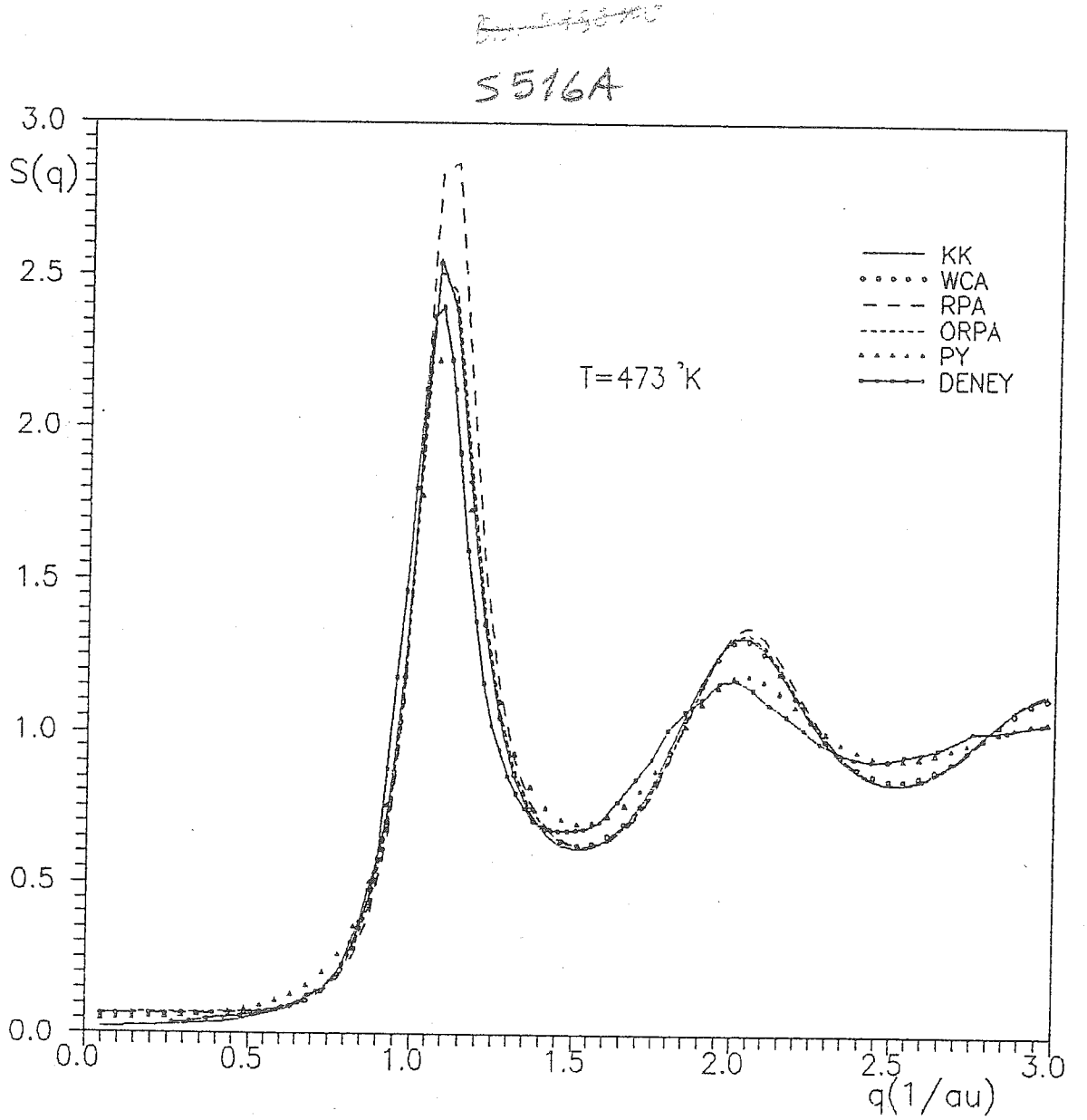
S515A



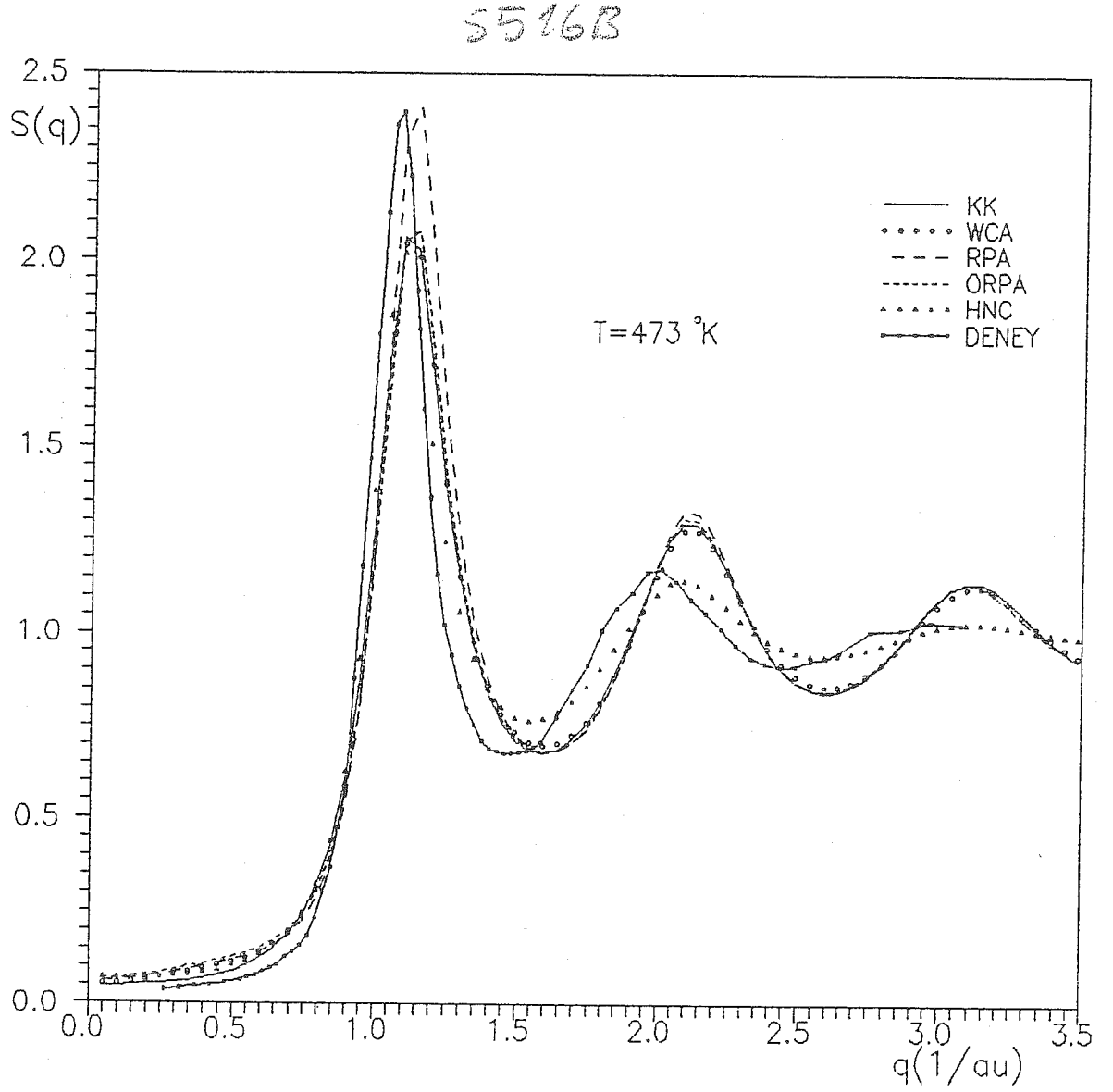
Şekil 5.23a Na için HA takma potansiyeli kullanılarak PY yaklaşıklığı altında elde edilen WCA, RPA, ORPA ile birlikte katı küre (KK), doğrudan çözüm ve deneysel $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.



Şekil 5.23b Na için HA takma potansiyeli kullanılarak HNC yaklaşıklığı altında elde edilen WCA, RPA, ORPA ile birlikte katı küre (KK), doğrudan çözüm ve deneysel $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.



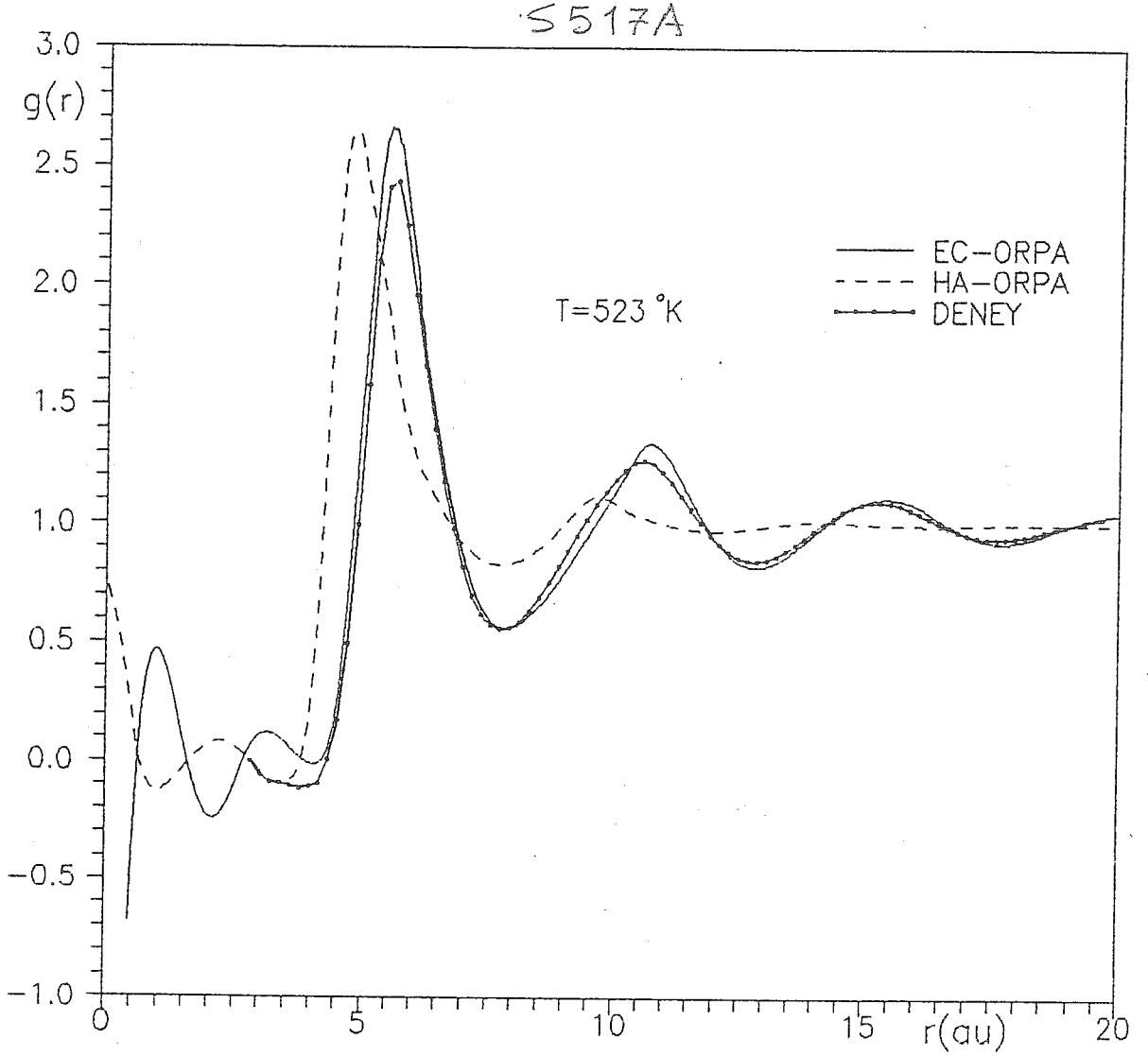
Şekil 5.24a Na için HA takma potansiyeli kullanılarak PY yaklaşığında elde edilen WCA, RPA, ORPA ile birlikte katı küre (KK), doğrudan çözüm ve deneysel $S(q)$ statik yapı faktörleri.



Şekil(5.24b) Na için HA takma potansiyeli kullanılarak HNC yaklaşıklığı altında elde edilen WCA, RPA, ORPA ile birlikte katı küre (KK), doğrudan çözüm ve deneysel $S(q)$ statik yapı faktörleri.

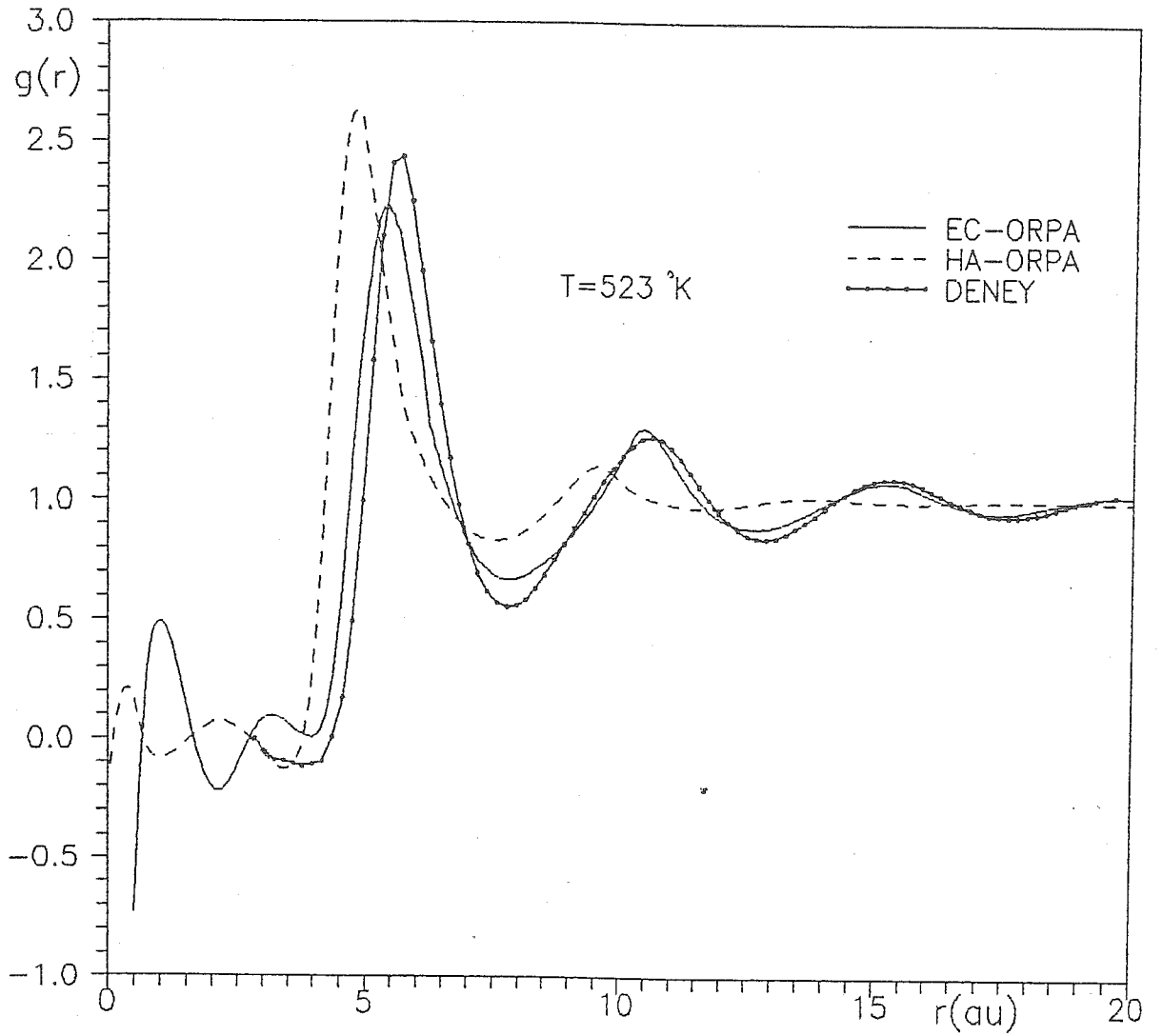
5.2.3. SIVI ALKALİ METALLER İÇİN SONUÇLAR

Bu kısımda alkali sıvı metallerin termodinamik pertürbasyon kuramına dayalı olarak bulunan yapısal bilgilerinden sadece, EC ve HA takma potansiyelleri kullanılarak PY ve HNC yaklaşıklıkları altında hesaplanan ORPA sonuçları, deneysel sonuçlar (Waseda, 1980) ile birlikte toplu olarak aşağıdaki Şekil 5.25.'ten Şekil 5.34.'e kadar verilir.



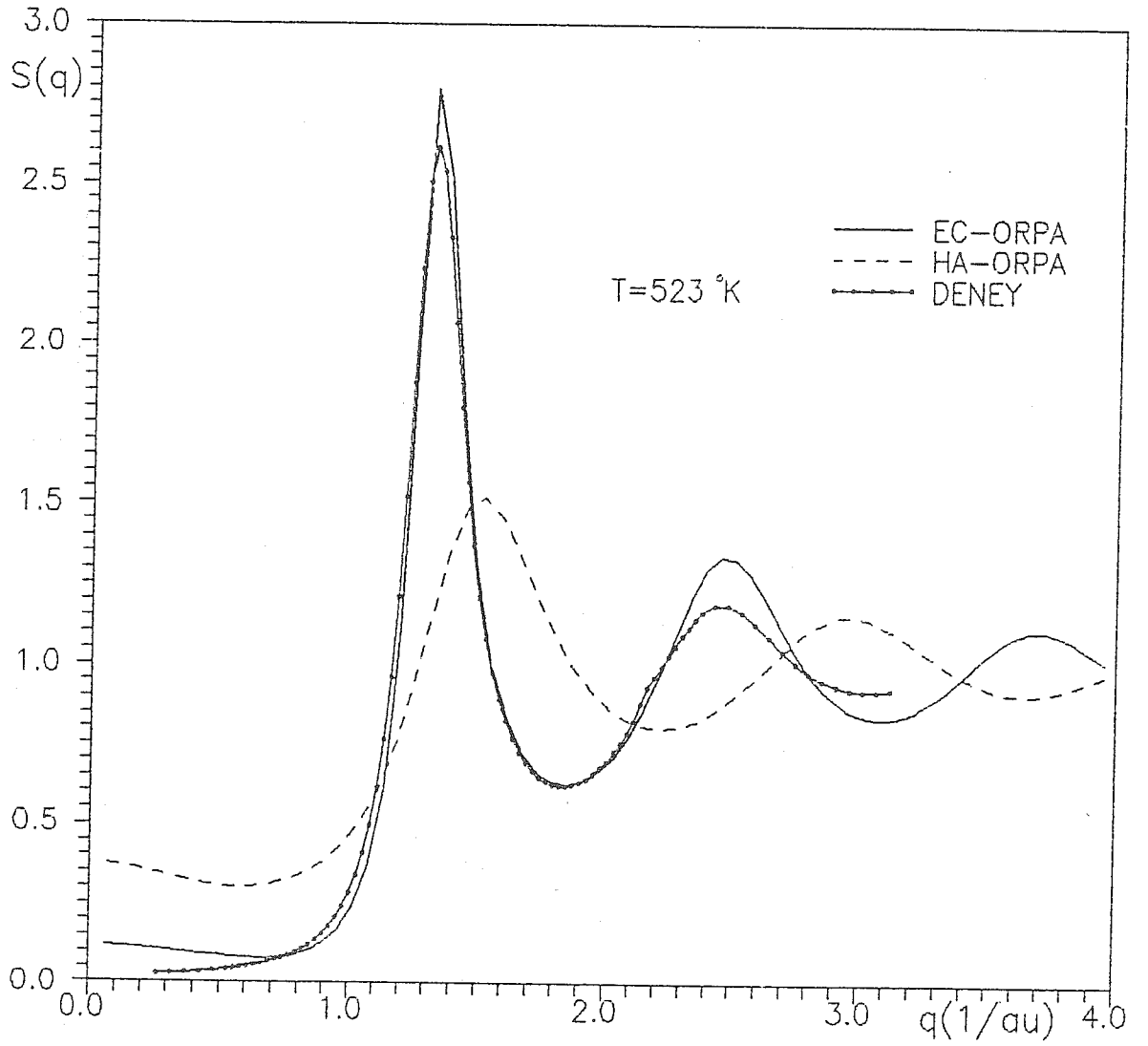
Şekil 5.25a Li için EC ve HA takma potansiyelleri kullanılarak PY yaklaşığı altında elde edilen ORPA ile birlikte deneysel $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.

S 517B

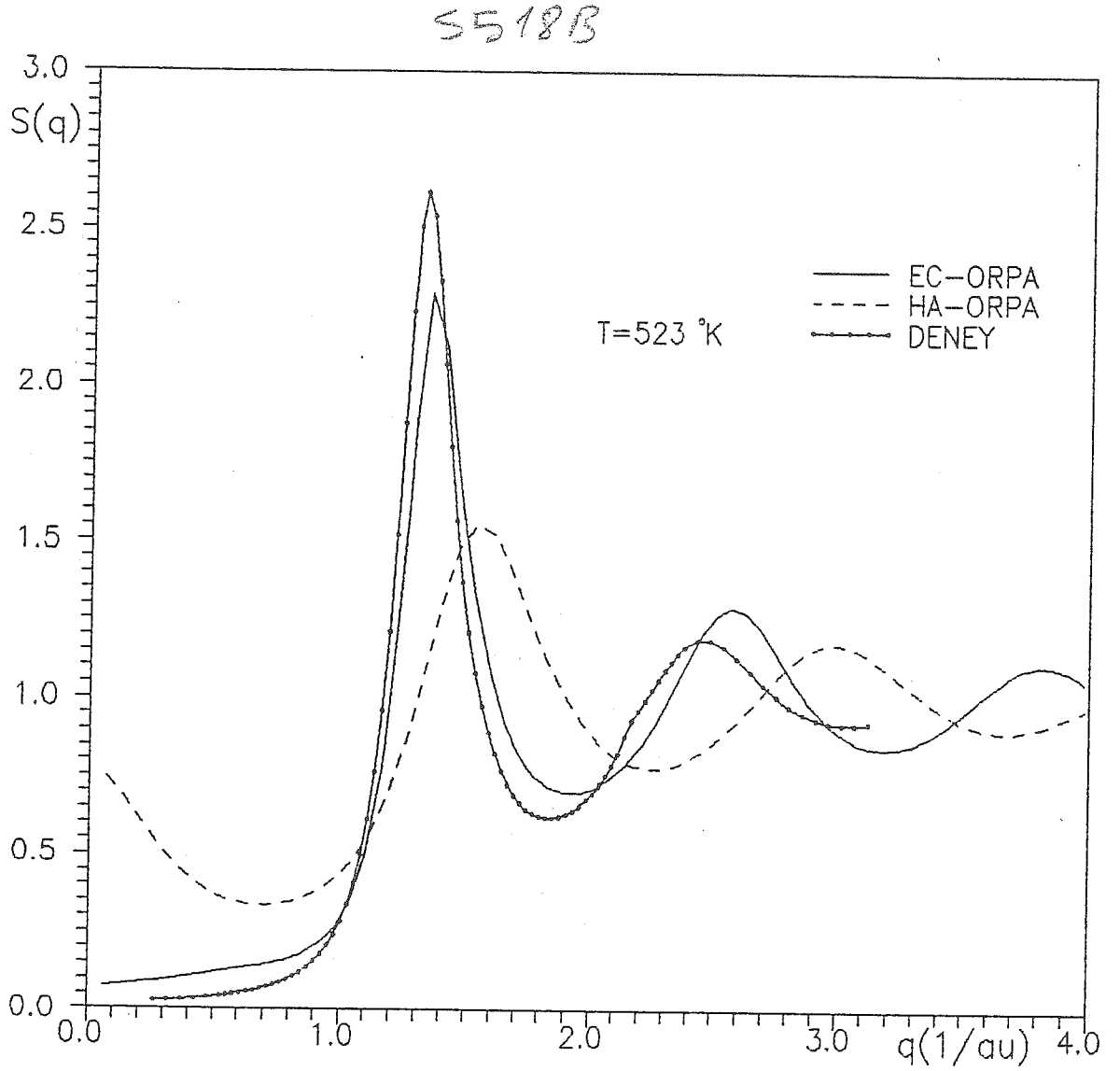


Şekil 5.25b Li için EC ve HA takma potansiyelleri kullanılarak HNC yaklaşığında elde edilen ORPA ile birlikte deneysel $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.

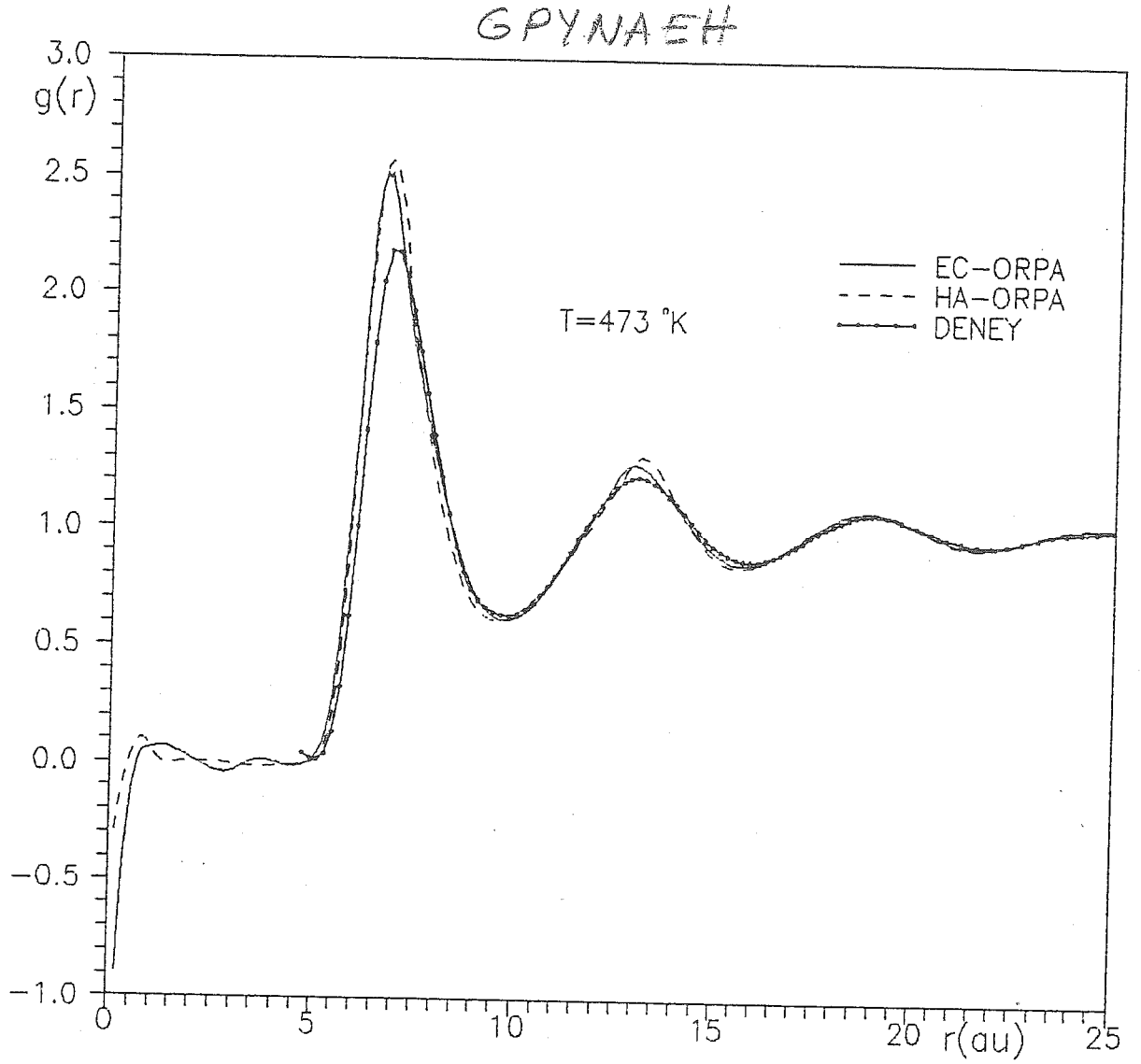
S 518A



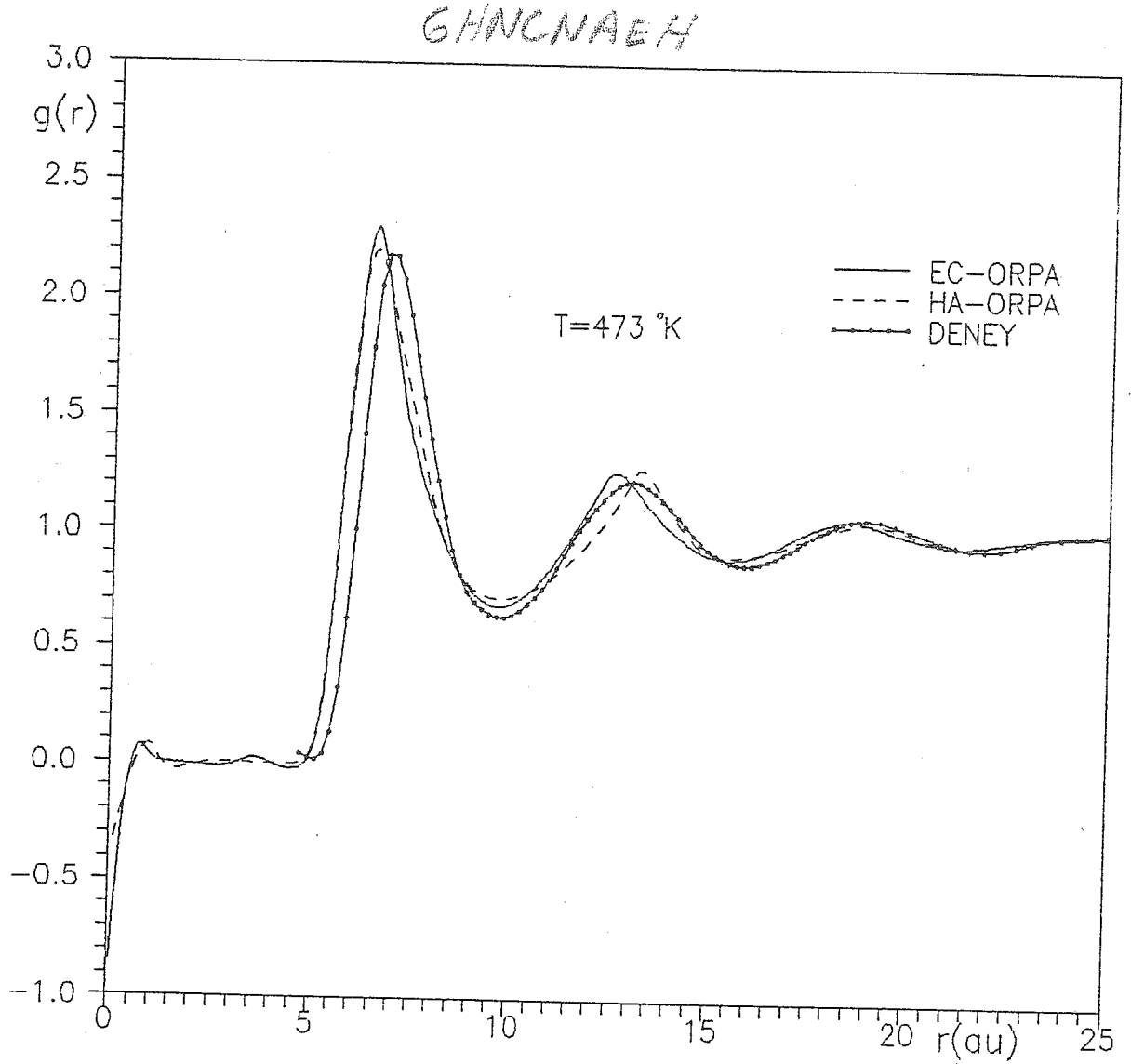
Şekil 5.26a Li için EC ve HA takma potansiyelleri kullanılarak PY yaklaşıklığı altında elde edilen ORPA ile birlikte deneysel $S(q)$ statik yapı faktörleri.



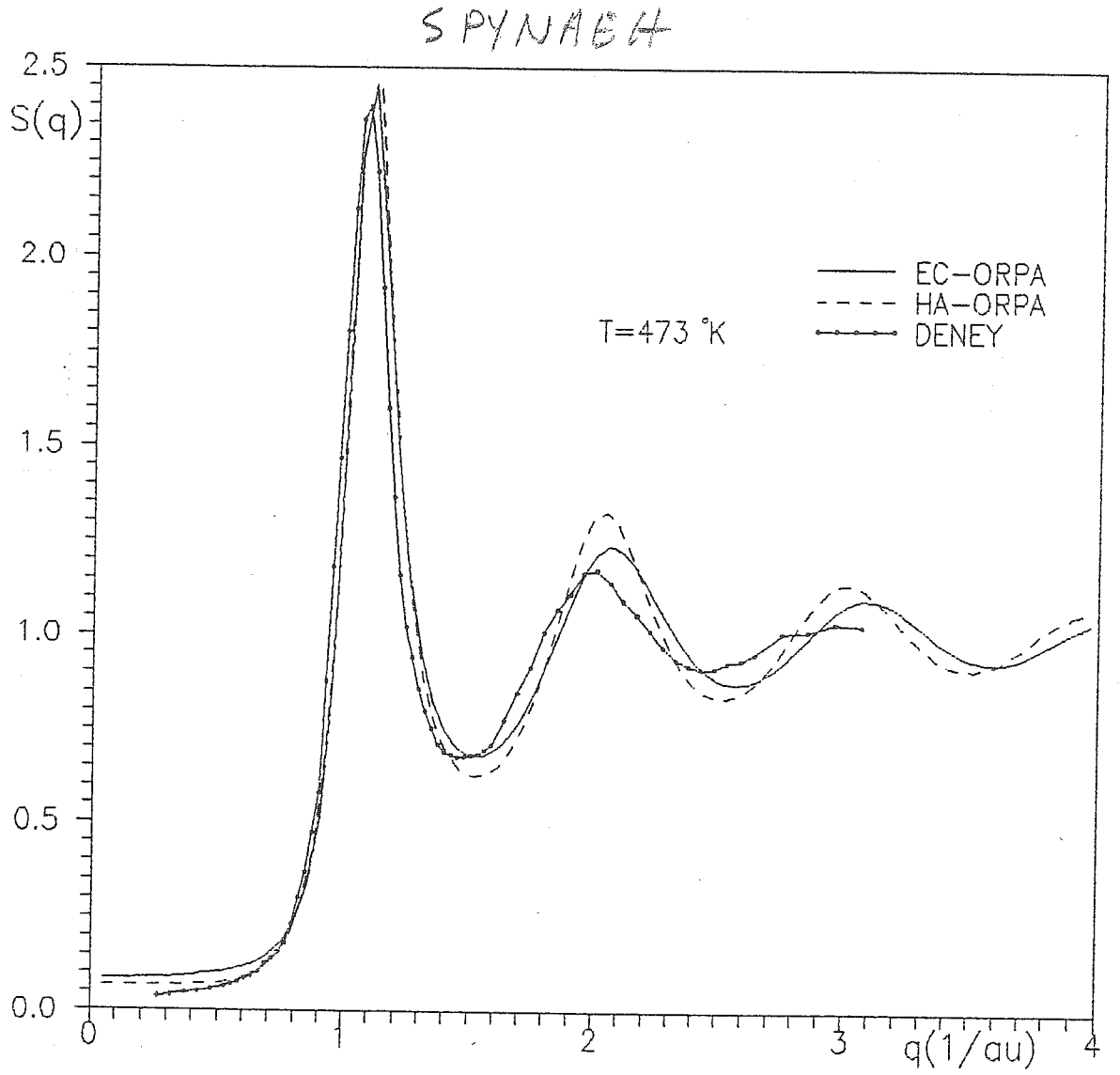
Şekil 5.26b Li için EC ve HA takma potansiyelleri kullanılarak HNC yaklaşığında elde edilen ORPA ile birlikte deneysel $S(q)$ statik yapı faktörleri.



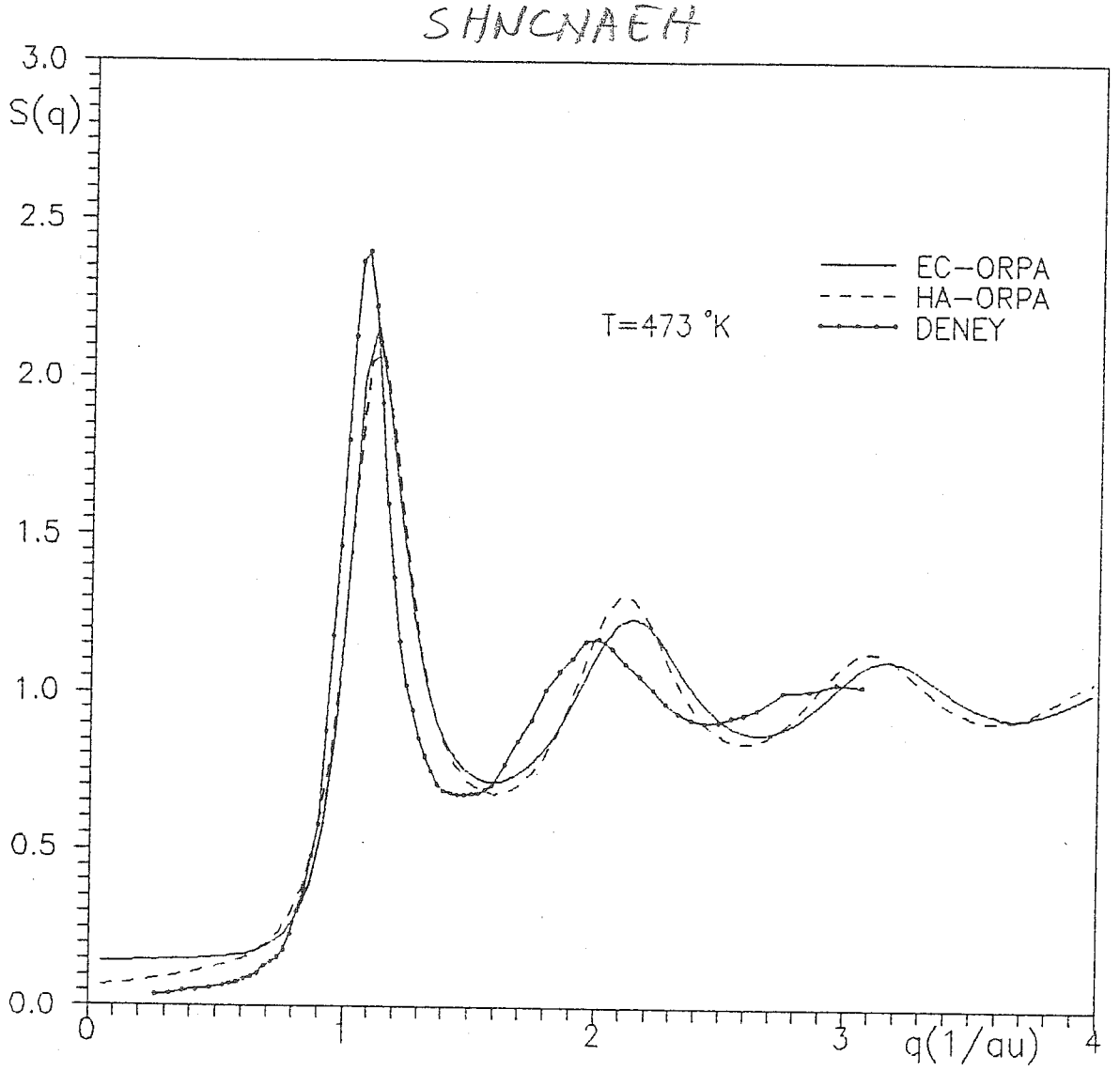
Şekil 5.27a Na için EC ve HA takma potansiyelleri kullanılarak PY yaklaşığı altında elde edilen ORPA ile birlikte deneysel $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.



Şekil 5.27b Na için EC ve HA takma potansiyelleri kullanılarak HNC yaklaşıklığı altında elde edilen ORPA ile birlikte deneysel $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.

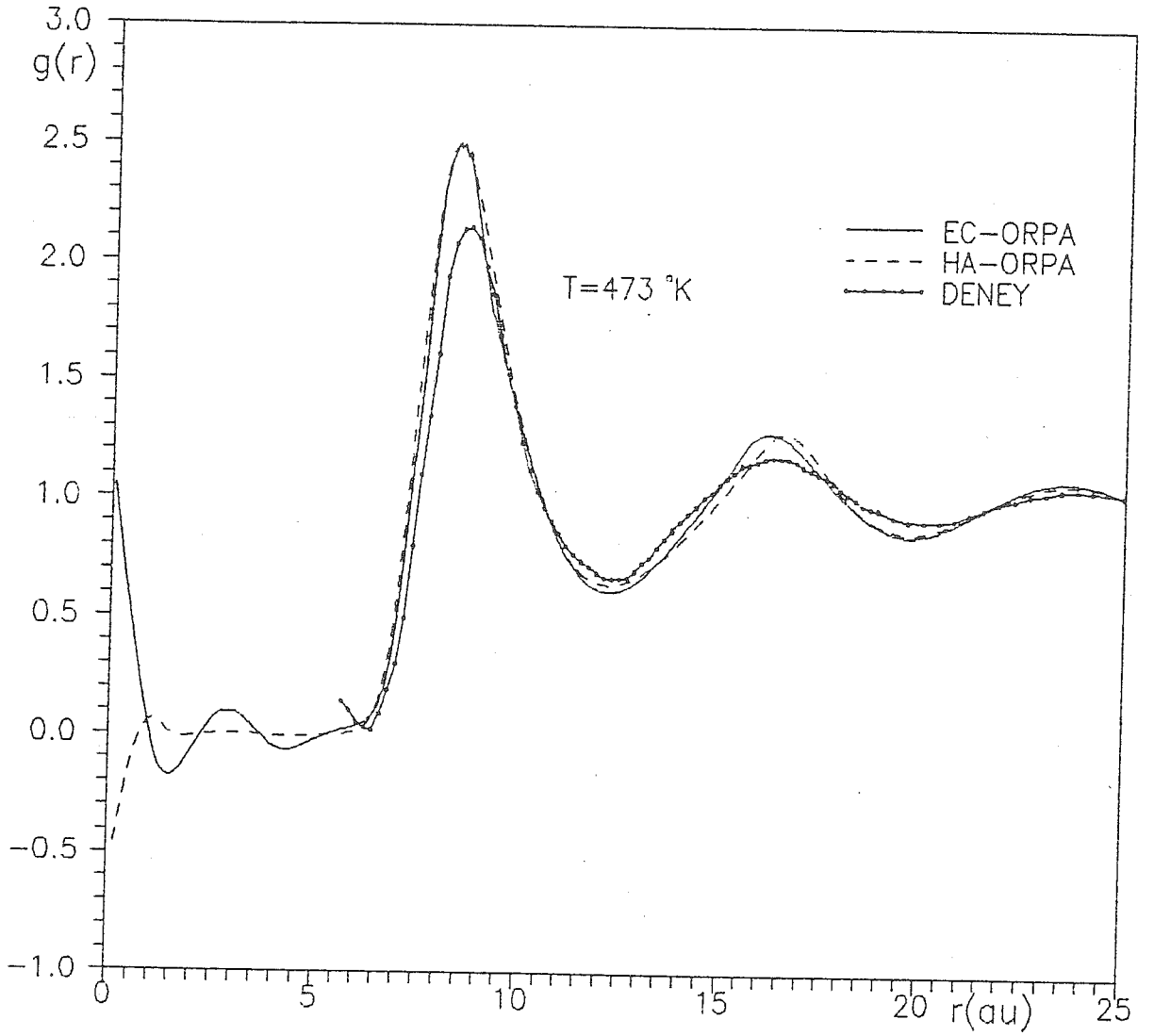


Şekil 5.28a. Na için EC ve HA takma potansiyelleri kullanılarak PY yaklaşık-
lığı altında elde edilen ORPA ile birlikte deneysel $S(q)$ statik yapı faktörleri.

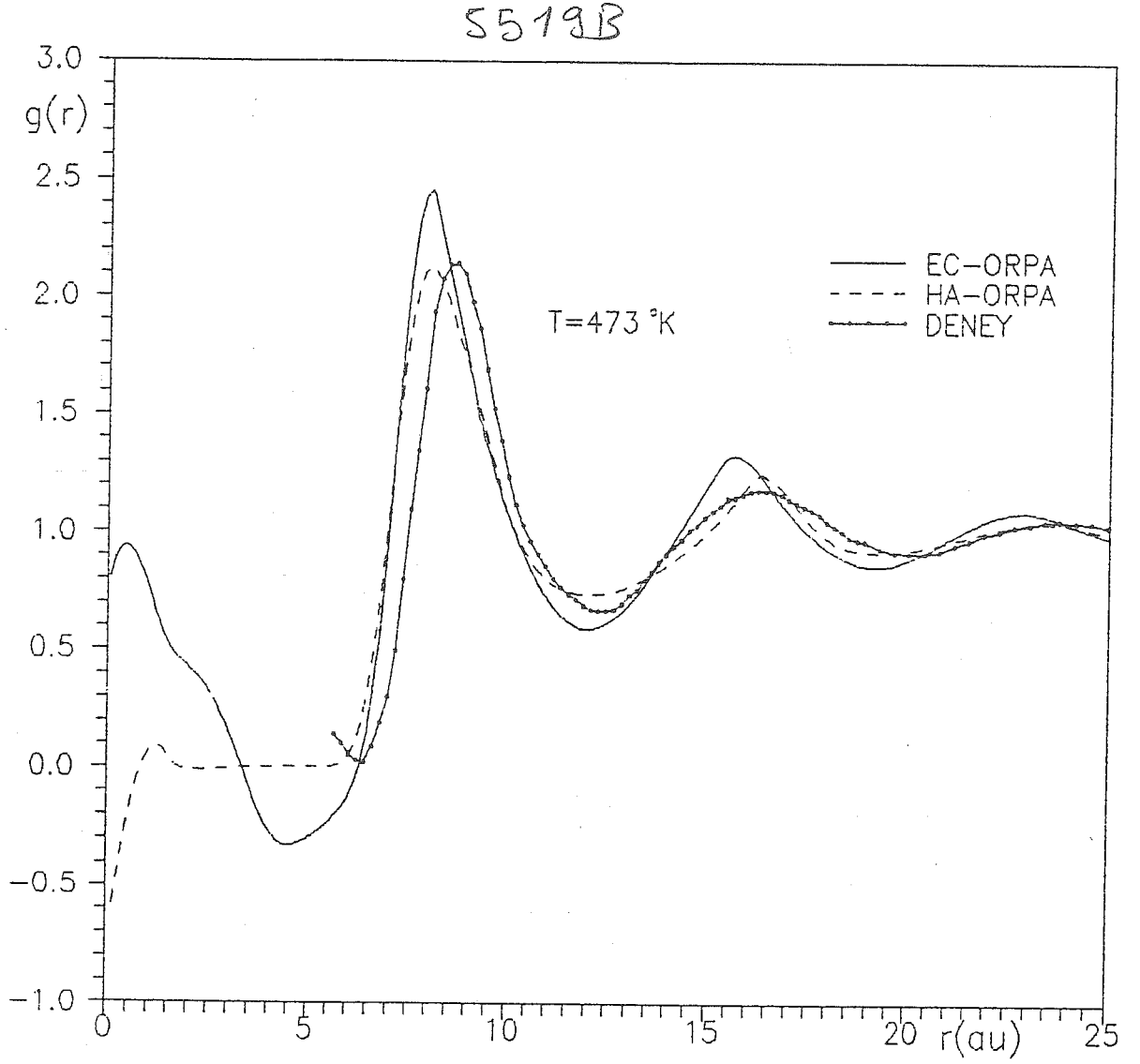


Şekil 5.28b Na için EC ve HA takma potansiyelleri kullanılarak HNC yaklaşığında elde edilen ORPA ile birlikte deneysel $S(q)$ statik yapı faktörleri.

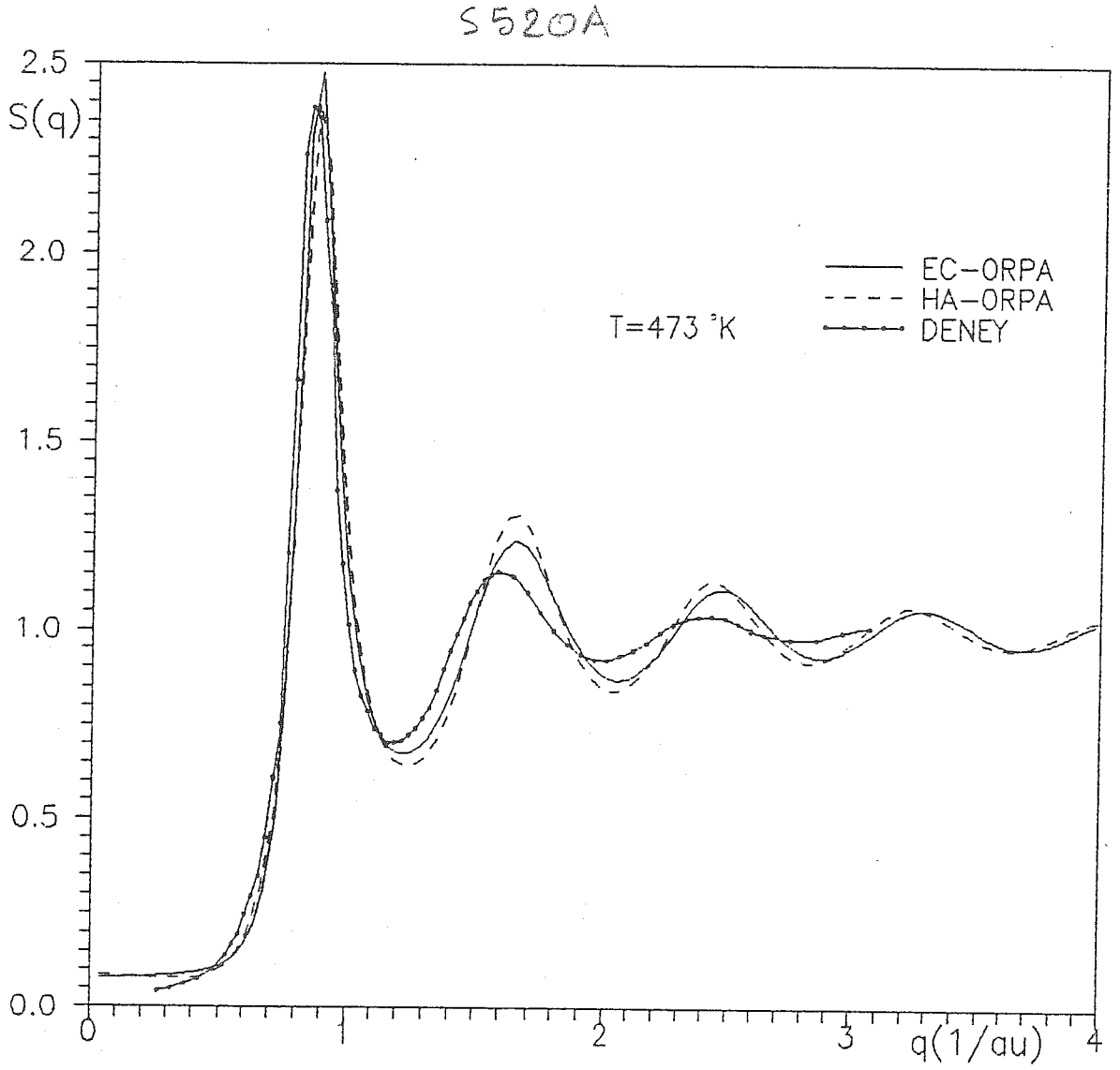
5519A



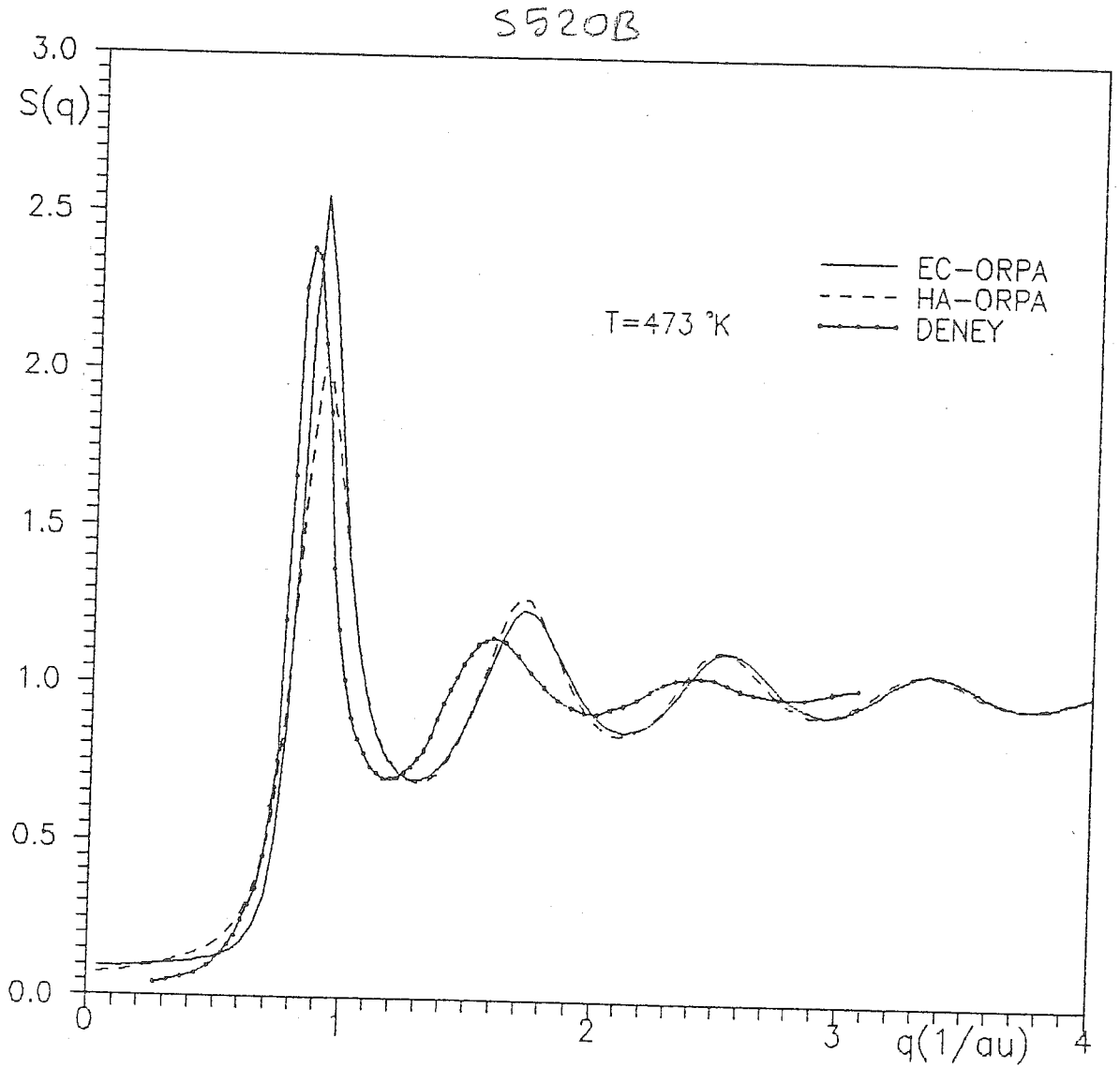
Şekil 5.29a K için EC ve HA takma potansiyelleri kullanılarak PY yaklaşığı altında elde edilen ORPA ile birlikte deneysel $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.



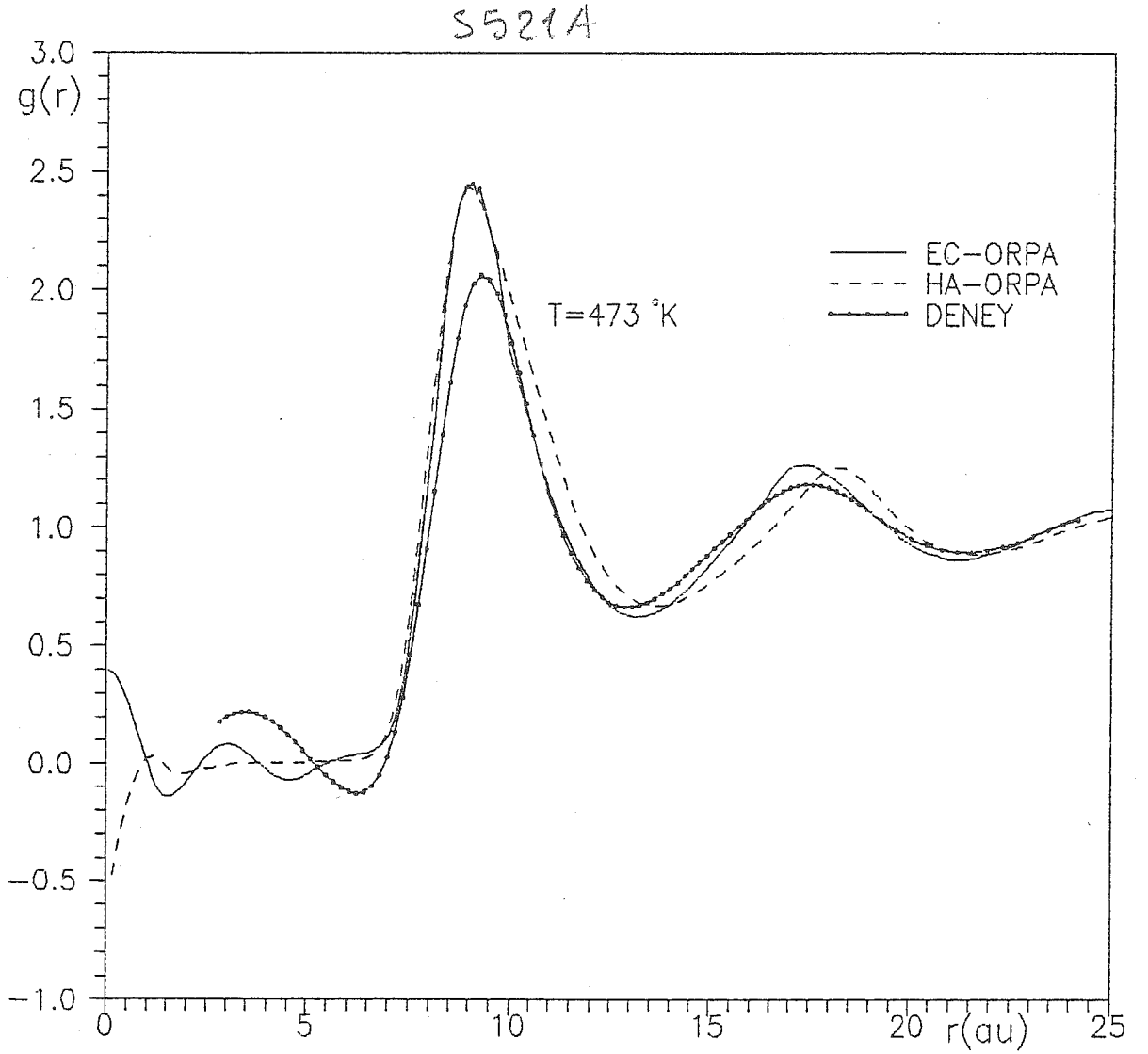
Şekil 5.29b K için EC ve HA takma potansiyelleri kullanılarak HNC yaklaşığında elde edilen ORPA ile birlikte deneysel $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.



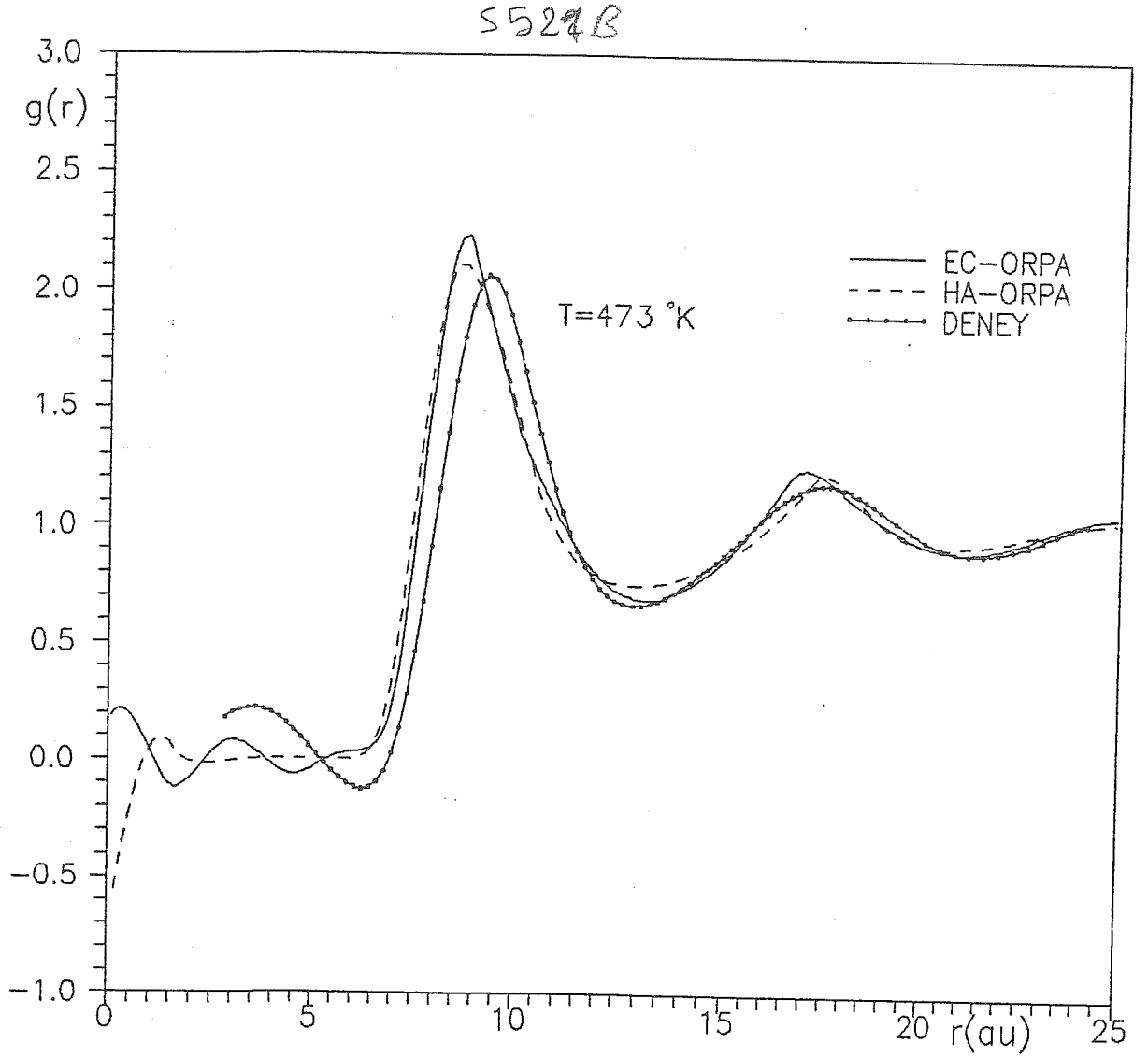
Şekil 5.30a *K* için EC ve HA takma potansiyelleri kullanılarak PY yaklaşığı altında elde edilen ORPA ile birlikte deneysel $S(q)$ statik yapı faktörleri.



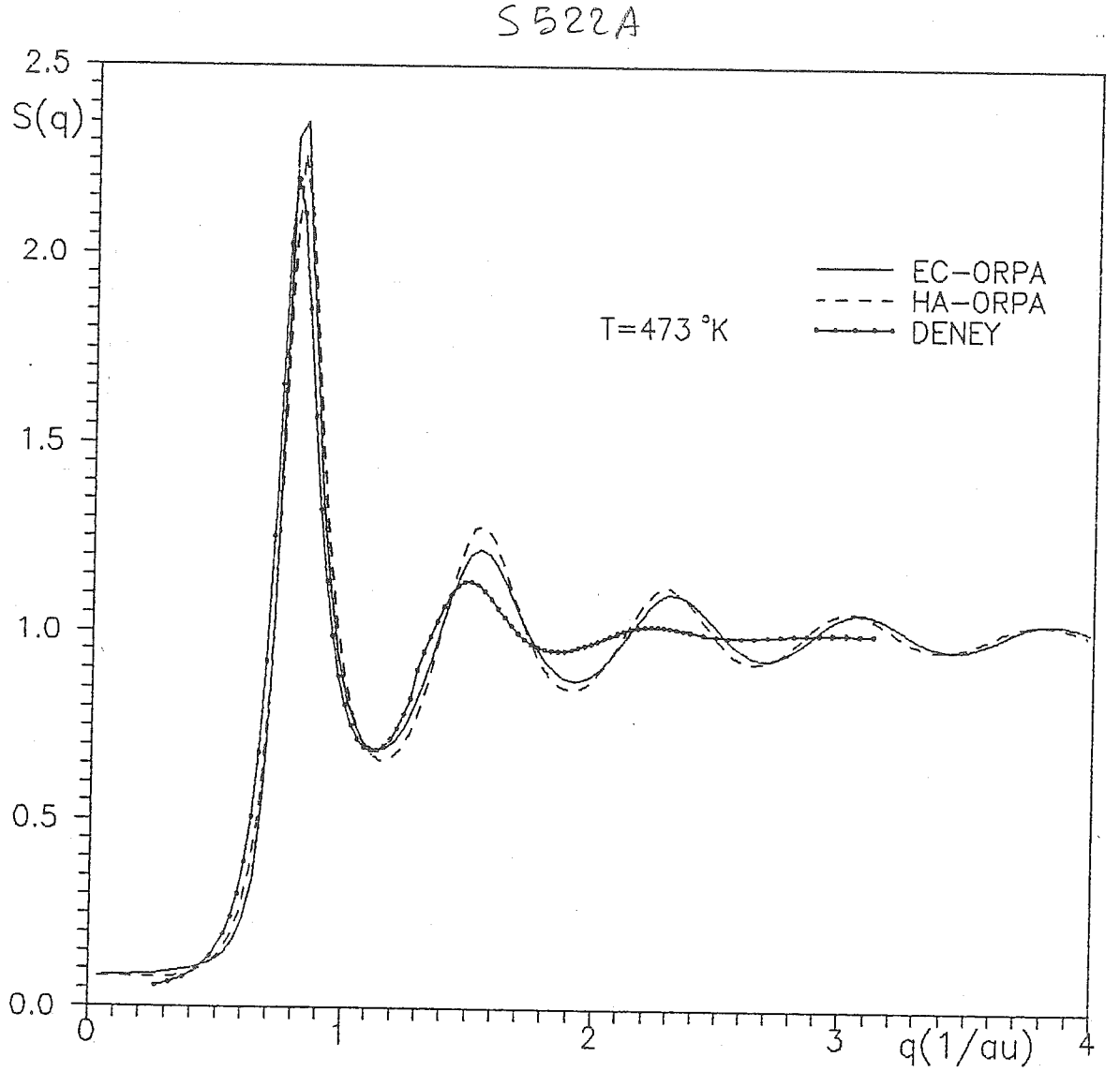
Şekil 5.30b K için EC ve HA takma potansiyelleri kullanılarak HNC yaklaşığında elde edilen ORPA ile birlikte deneysel $S(q)$ statik yapı faktörleri.



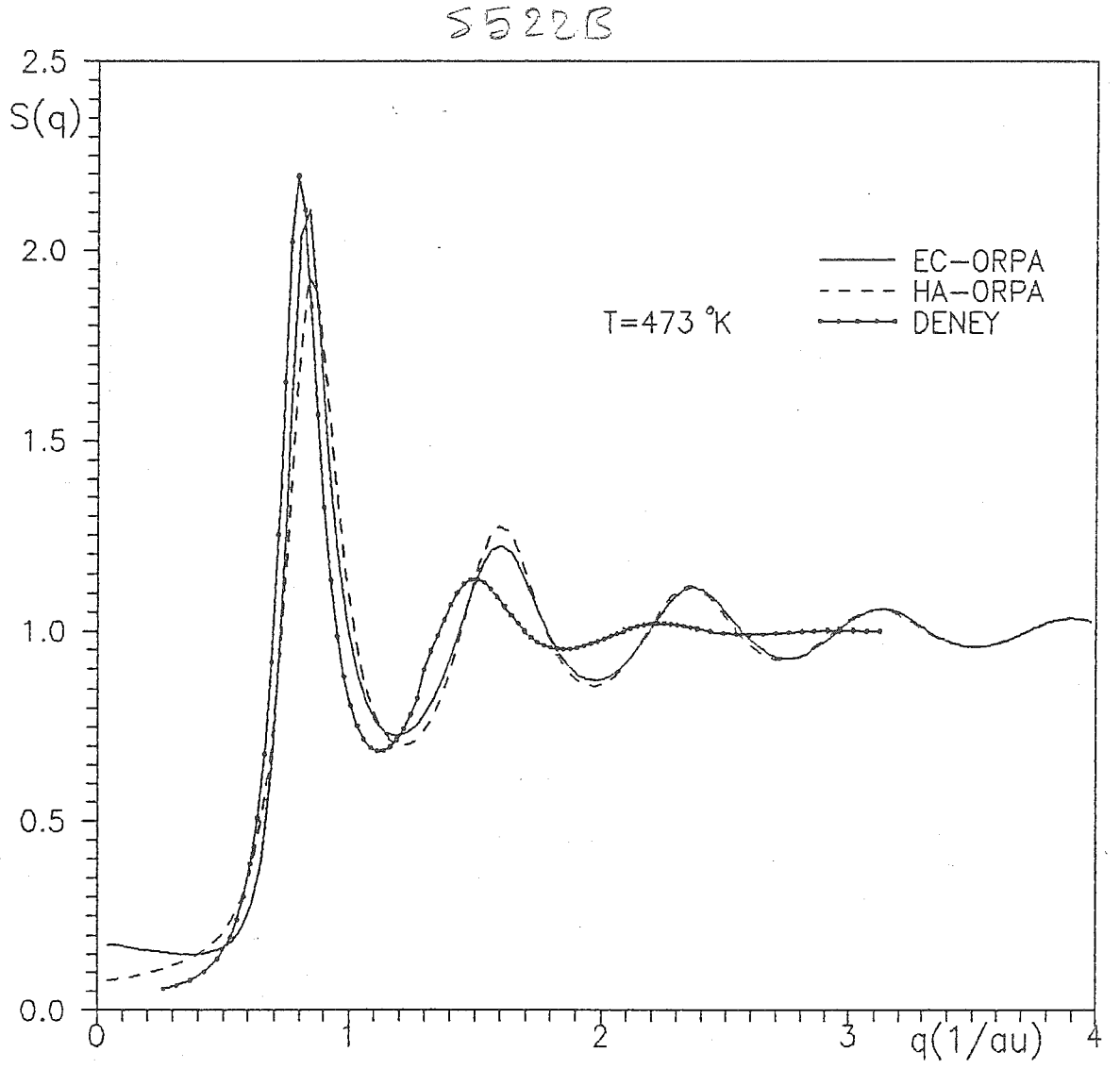
Şekil 5.31a Rb için EC ve HA takma potansiyelleri kullanılarak PY yaklaşıklığı altında elde edilen ORPA ile birlikte deneysel $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.



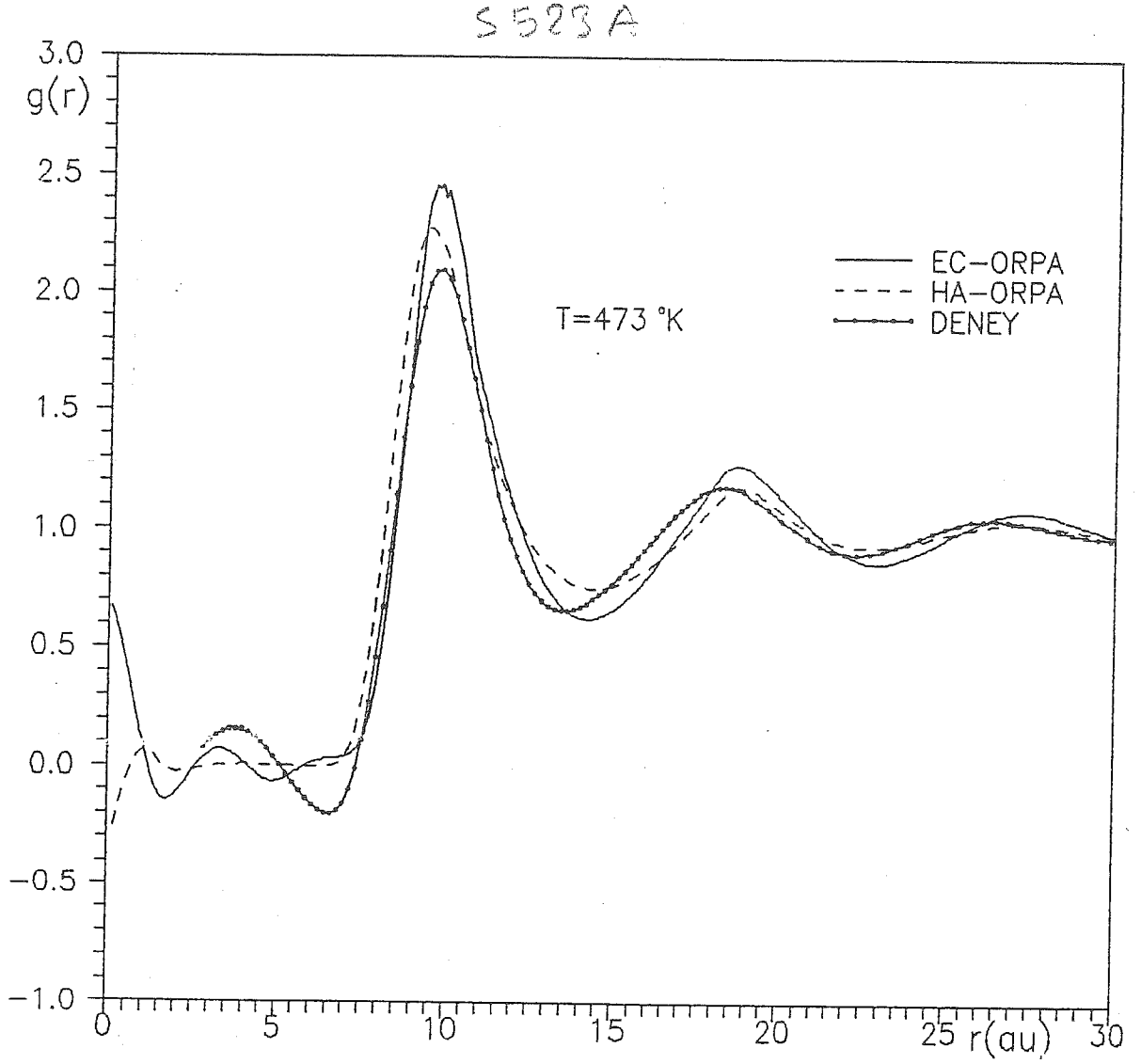
Şekil 5.31b Rb için EC ve HA takma potansiyelleri kullanılarak HNC yaklaşıklığı altında elde edilen ORPA ile birlikte deneysel $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.



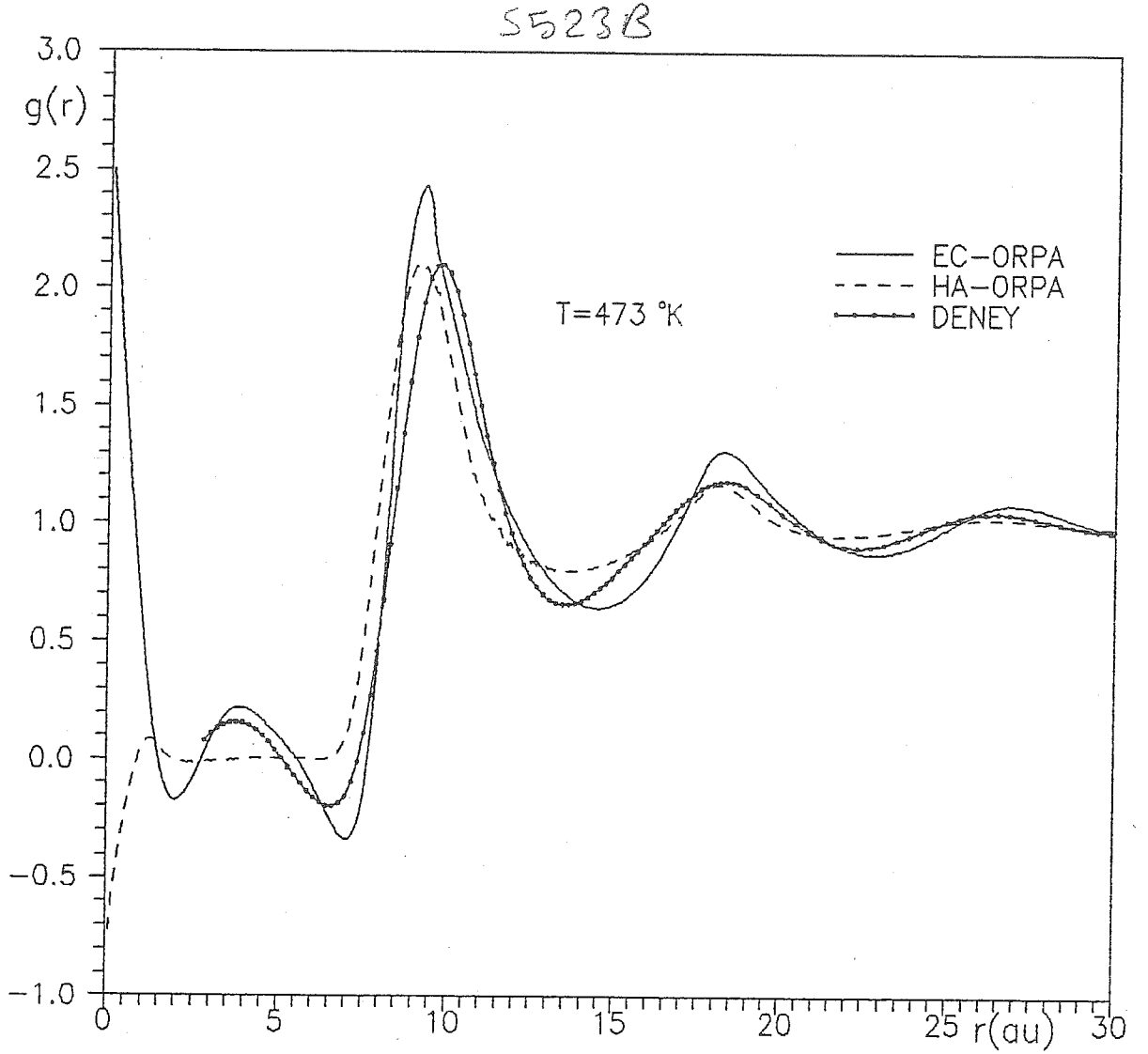
Şekil 5.32a Rb için EC ve HA takma potansiyelleri kullanılarak PY yaklaşıklığı altında elde edilen ORPA ile birlikte deneysel $S(q)$ statik yapı faktörleri.



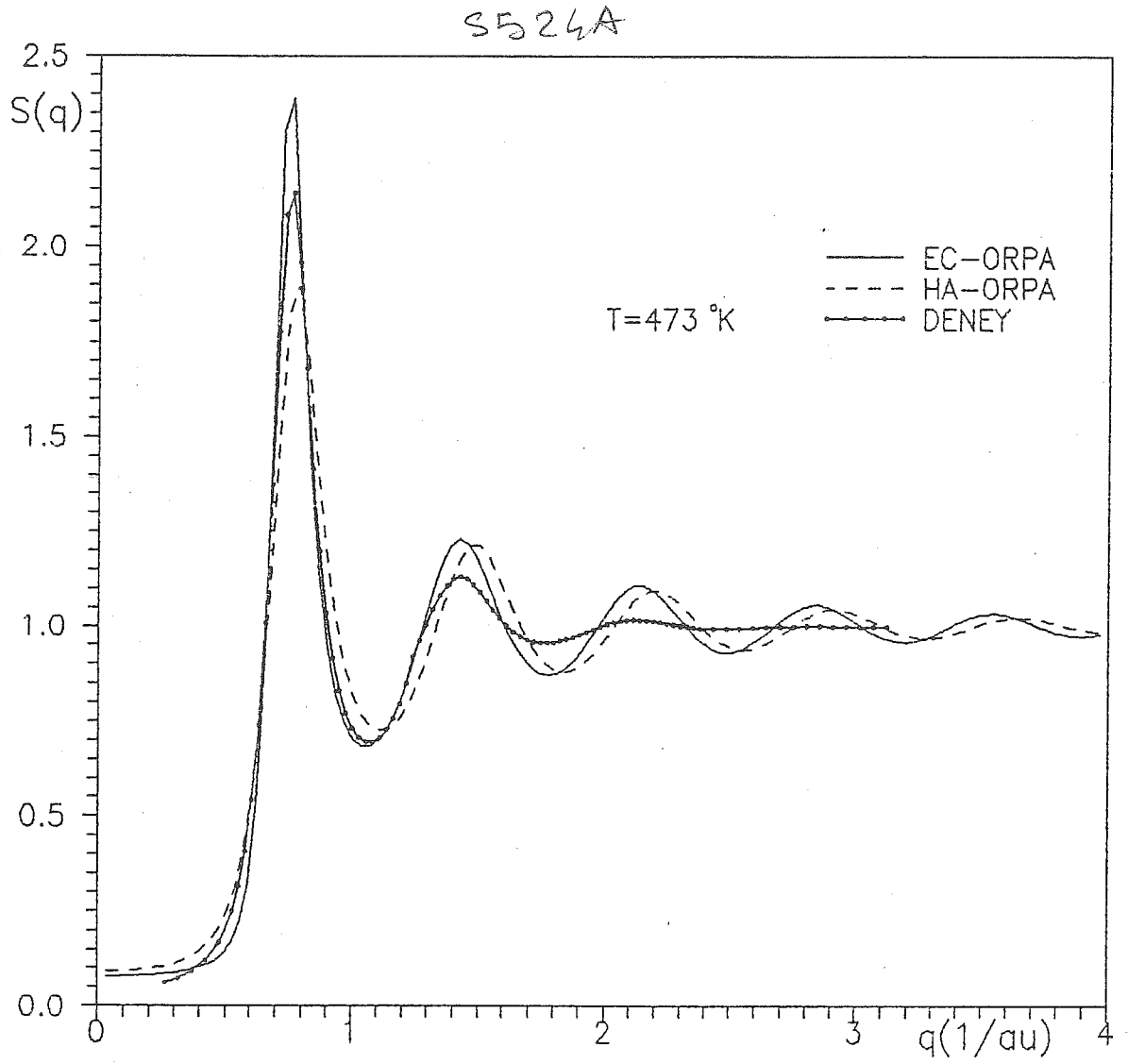
Şekil 5.32b *Rb* için *EC* ve *HA* takma potansiyelleri kullanılarak *HNC* yaklaşıklığı altında elde edilen *ORPA* ile birlikte deneysel $S(q)$ statik yapı faktörleri.



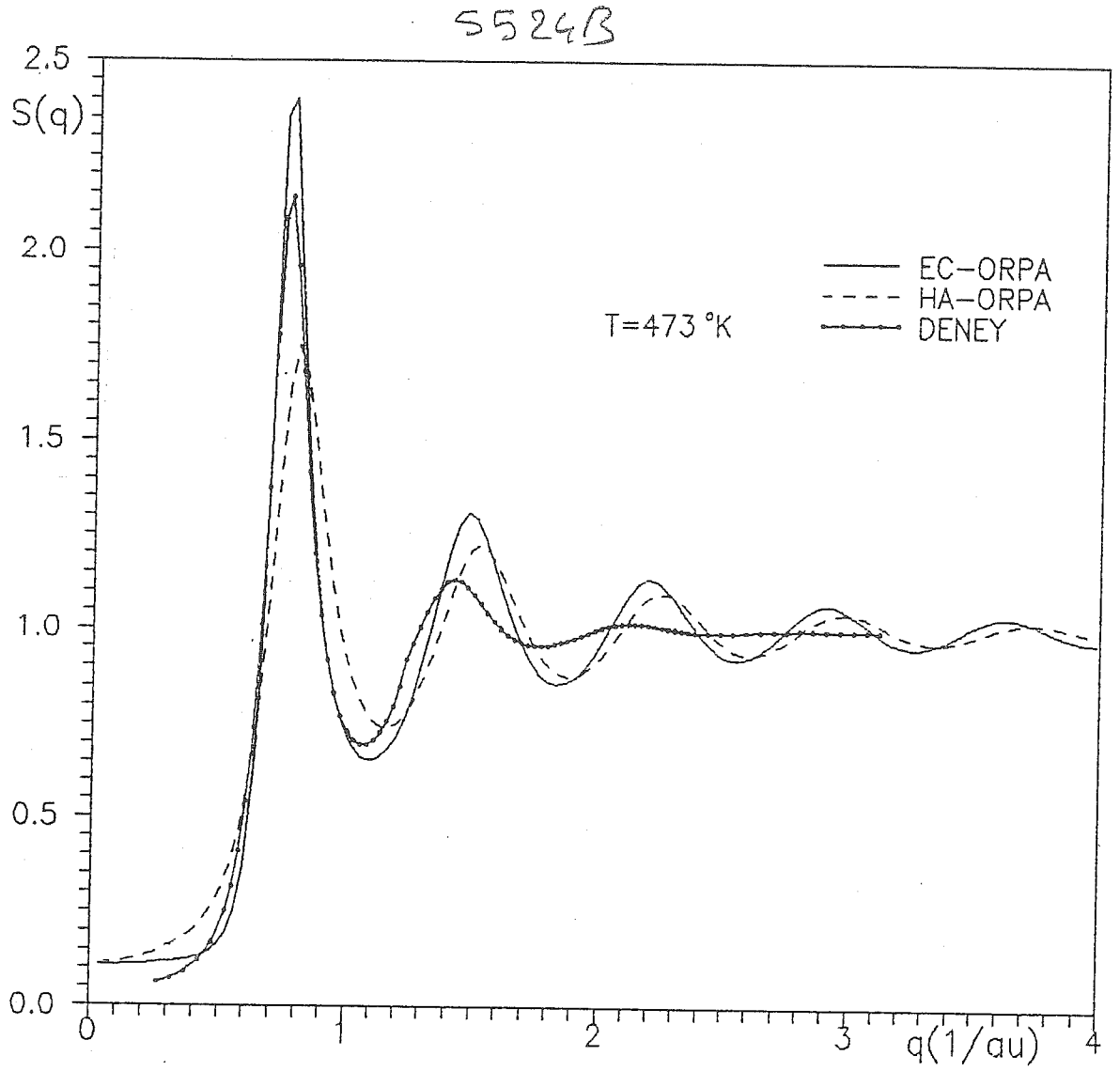
Şekil 5.33a Cs için EC ve HA takma potansiyelleri kullanılarak PY yaklaşığında elde edilen ORPA ile birlikte deneysel $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.



Şekil 5.33b Cs için EC ve HA takma potansiyelleri kullanılarak HNC yaklaşığında elde edilen ORPA ile birlikte deneysel $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları.



Şekil 5.34a Cs için EC ve HA takma potansiyelleri kullanılarak PY yaklaşıklığı altında elde edilen ORPA ile birlikte deneysel $S(q)$ statik yapı faktörleri.



Şekil 5.34b Cs için EC ve HA takma potansiyelleri kullanılarak HNC yaklaşığı altında elde edilen ORPA ile birlikte deneysel $S(q)$ statik yapı faktörleri.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez dördüncü ve beşinci bölümlerde şu özgün çalışmaları içermektedir:

1. Kısım (5.1.3)'te anlatıldığı gibi sıvı alkali metallerin yapısal bilgileri olan $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonları ve $S(q)$ statik yapı faktörleri, yerel Heine-Abarenkov takma potansiyeli ile oluşturulan analitik çiftli potansiyel ile Ornstein-Zernike integral denklemi Percus-Yevick ve Hypernetted-Chain yaklaşıklıkları altında S.Labik ve ark.(1985) tarafından verilen yöntemle göre nümerik olarak çözülerek bulunmuştur.

2. Kısım (5.2.2)'de tasvir edildiği gibi, sıvı alkali metallerin yapısal bilgileri, termodinamik pertürbasyon kuramına dayalı yaklaşımla, yerel Heine-Abarenkov takma potansiyeli ile oluşturulan analitik çiftli potansiyel kullanılarak tayin edilmiştir.

Bu özgün çalışmalarımızla yakın zamanda yapılmış olan çalışmaları da (Kahl ve Hafner,1984,1984; Hafner ve Kahl,1984; McLaughlin ve Young,1982) yaparak şu karşılaştırmalara sahip olunmuştur:

a.- Boş iç kabuk takma potansiyeli ile oluşturulan etkin çiftli potansiyeli ve yerel Heine-Abarenkov takma potansiyel ile oluşturulan analitik çiftli potansiyeli kullanarak PY ve HNC yaklaşıklıkları altında nümerik olarak doğrudan tayin edilen yapısal bilgilerin karşılaştırılması Şekil 5.9 - Şekil 5.16 arasında gösterilmiştir.

b.- Yukarıda sözü edilen her bir takma potansiyeli kullanarak termodinamik pertürbasyon kuramına dayalı yaklaşımla tayin edilen yapısal bilgilerin karşılaştırılması da Şekil 5.25 - Şekil 5.34 arasında bulunmaktadır.

Özgün çalışmamızın sonuçları şöyle sıralanabilir:

i) 1. maddede ifade edildiği gibi, Lityum hariç diğer sıvı alkali metallerin hesaplanan yapısal bilgileri genellikle deneysel sonuçlarla uyum içindedir. Lityum için

nümerik çözümlerin bulunamamasının sorumlusu olarak A ve R_M parametrelerinin uygun düşmemesi gösterilebilir.

ii) 2. maddede anlatıldığı gibi, sıvı alkali metallerin pertürbasyon kuramına dayalı yaklaşımla yerel Heine-Abarenkov takma potansiyel için tayin edilen yapısal bilgiler de deneysel sonuçlarla uyum içindedir.

Bu özgün çalışmalarınızın çerçevesinde

a.- A ve R_M yerel Heine-Abarenkov takma potansiyel parametrelerinin, deneysel yapı bilgileri ile daha iyi uyum sağlayan bilgileri elde etmek için, ayarlanabileceğini,

b.- Elde ettiğimiz bu yapısal bilgilerin sıvı alkali metallerin termodinamik ve transport özelliklerinin hesaplanmasında elverişli şekilde kullanılabileceğini önerebiliriz.

KAYNAKLAR

- 1- Abernethy, G.M. and Gillan, M.J., 1980. *Mol.Phys.*, 39: 839-847.
- 2- Andersen, H.C. and Weeks, J.D. and Chandler, D., 1971. *Phys.Rev. A* 4: 1597-1607.
- 3- Andersen, H.C. and Chandler, D., 1972. *J.Chem.Phys.*, 57: 1918-1929.
- 4- Andersen, H.C. and Chandler, D. and Weeks, J.D., 1972. *Journal of Chem. Phys.*, 56: 3812-3822.
- 5- Animalu, A.O.E. and Heine, V., 1965. *Phil.Mag.* 12: 1249-1270.
- 6- Ashcroft, N.W., 1966. *Phys.Lett.* 23: 48-50.
- 7- Chandler, D. and Weeks, J.D., 1970. *Phys.Rev.Lett.*, 25: 149-152.
- 8- Dalgıç, S., 1992. *Atomlararası Potansiyeller ve Sıvı Metallerin Yapısı*. Doktora tezi. Trakya Üniversitesi.
- 9- Eise, O. and Reissland, J.A., 1973. *J.Phys.* 3: 2066-2074.
- 10- Gillan, M.J., 1979. *Molecular Physics*, 38: 1781-1794.
- 11- Hafner, J. and Kahl, G., 1984. *J.Phys. F :Met. Phys.* 14: 2259-2278.
- 12- Hafner, J., 1987. *From Hamiltonians to Phase Diagrams*. Springer-Verlag.
- 13- Hansen, J.P. and McDonald, I.R., 1986. *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, New York.
- 14- Harrison, W.A., 1966. *Pseudopotentials in the Theory of Metals*. W.A. Benjamin, Inc.
- 15- Hill, T.L., 1956. *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill.
- 16- Ichimaru, S. and Utsumi, K., 1981. *Phys.Rev.*, B24: 7385-7388.
- 17- Kahl, G. and Hafner. J., 1982. *Phys.Chem.Liq.*, 12: 109-134.
- 18- Kahl, G. and Hafner. J., 1984. *Solid State Com.*, 49: 1125-1128.
- 19- Kahl, G. and Hafner, J., 1984. *Phys.Rev. A*, 29: 3310-3319.
- 20- Kahl, G. and Hafner, J., 1985. *Z. Phys., B. Condensed Matter*, 58: 283-291.
- 21- Labik, S., Malijevsky, A. and Vonka, P., 1985. *Molecular Physics*, 56: 709-715.

- 22- March, N.H., 1990. *Liquid Metals*. Cambridge Uni. Press.
- 23- McLaughlin, I.L. and Young, W.H., 1982. *J.Phys. F : Met.Phys.* 12: 245-257.
- 24- Pettifor, D.G. and Ward, M.A., 1984. *Solid State Com.*, 49: 291-294.
- 25- Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T. 1986. *Numerical Recipes*, Cambridge Uni. Press.
- 26- Shaw, R.W. and Harrison, W.A., 1967. *Phys.Rev.* 163: 604-611.
- 27- Shaw, R.W., 1968. *Phys.Rev.* 174: 769-781.
- 28- Shimoji, M., 1977. *Liquid Metals*. Academic Press.
- 29- Waseda, Y., 1980. *The Structure of Non-Crystalline Materials*, McGraw-Hill.
- 30- Weeks, J.D., Chandler, D. and Andersen, H.C., 1971. *Journal of Chem. Phys.*, 54: 5237-5247.
- 31- Wertheim, M.S., 1963. *Phys.Rev.Lett.*, 10: 321-323.
- 32- Wertheim, M.S., 1964. *Journal of Math. Phys.*, 5: 643-651.
- 33- Young, W.H., 1987. *Can. J.Phys.* 65: 241-265.

ÖZGEÇMİŞ

- Doğum tarihi : 17 Eylül 1965
- Doğum yeri : Edirne
- İlkokul : Kadri Paşa İlkokulu, 1971-1976
- Ortaokul : Gazi Turhan Bey Ortaokulu, 1976-1979
- Lise : Uzunköprü Lisesi, 1979-1982
- Üniversite : Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü,
1982-1986
- Yüksek Lisans : Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 1987-1989
- 1987 yılından beri Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Katı Hal Fiziği Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.