

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERS MONTE CARLO MODELİ İLE
SIVI KALGOJENLER VE SIVI KALGOJEN
ALAŞIMINDA YAPISAL HESAPLAMALAR

SEBİLE SİBEL YAVUZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ

EDİRNE-2008

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

**TERS MONTE CARLO MODELİ
İLE SIVI KALGOJENLER VE
SIVI KALGOJEN ALAŞIMINDA
YAPISAL HESAPLAMALAR**

SEBİLE SİBEL YAVUZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

DANIŞMAN: DOÇ. DR. SEYFETTİN DALGIÇ

**2008
EDİRNE**

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERS MONTE CARLO MODELİ
İLE SIVI KALGOJENLER VE
SIVI KALGOJEN ALAŞIMINDA
YAPISAL HESAPLAMALAR

SEBİLE SİBEL YAVUZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez/...../ 2008 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından Kabul Edilmiştir.

.....
Doç. Dr. Seyfettin Dalgıç
Danışman

.....
Doç. Dr. Mesut Kaçan
Üye

.....
Yrd. Doç. Dr. Hülya Kes
Üye

ÖZET

TERS MONTE CARLO MODELİ İLE SIVI KALGOJENLER VE SIVI KALGOJEN ALAŞIMINDA YAPISAL HESAPLAMALAR

Bu tez çalışmasında Ters Monte Carlo (RMC) metodu kullanılarak Se ve Te gibi sıvı kalgojenlerin ve kalgojen alaşımının değişik sıcaklıklarda yapısal özellikleri hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Ayrıca bu sistemlerin atomik konfigürasyonları ve bağ açısı dağılımları da hesaplanmıştır. Bu çalışma, bir RMC modelleme çalışması olup literatürde yer alan nötron deneyleri ile elde edilmiş toplam statik yapı faktörleri kullanılarak diğer yapısal hesaplamalar yapılmıştır. Sıvı kalgojen ve kalgojen alaşım sistemlerinin statik yapısal fonksiyonlara ait modelleme sonuçları, deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, elde edilen veriler, RMC modelleme yönteminin, üç-boyutlu atomik konfigürasyonların üretilmesinde kullanılabileceğini göstermiştir. Bu tezde elde edilen sonuçların, deneysel çalışmalar ile iyi bir uyum içinde oldukları görülmektedir.

ABSTRACT**THE STRUCTURAL CALCULATIONS OF LIQUID
CHALCOGENIDES AND CHALCOGENIDE ALLOY WITH
THE REVERSE MONTE CARLO MODEL**

In this work, the structural properties of the liquid chalcogenides Se and Te and chalcogenide alloy have been calculated using Reverse Monte Carlo (RMC) model and also have been compared with experimental values. At the same time, the atomic configurations and the bond angle distributions of these systems have been calculated. This work is a RMC simulation and the other structural calculations have been made using the static structure factor which is obtained by neutron diffraction experiments. The modelling results belong to the static structural functions of the liquid chalcogenides and chalcogenide alloy have been compared with the available experimental values. Finally, the obtained results show that the RMC modelling technique can be used to produce three dimensional atomic configurations. In this thesis, we show that our results are in good agreement with those obtained by experimental Works.

TEŐEKKÖR

Bu alıőmada danıőmanlıęımı űstlenen ve alıőmanın her aőamasında bilgilerinden faydalandığım hocam, sayın Do. Dr. Seyfettin DALGI'a sonsuz teőekkűrlerimi sunarım.

alıőmanın yapıldıęı T.Ő. Fen-Edebiyat Fakűltesi Fizik Bűlűmű Baőkanı Prof. Dr. Hasan AKBAŐ'a ve çalıőmam boyunca bilgi desteęini esirgemeyen arkadaőım Araő.Gűr. Mutlu OLAKOęULLARI'na teőekkűr ederim.

Son olarak da beni gűzel bir insan olarak sevgiyle bűyűten aileme, çalıőmam boyunca manevi desteęini űzerimden eksik etmeyen sevgili eőim Remzi YAVUZ'a ve en çok da annesine űzlemle çalıőmanın bitmesini bekleyen canımın içi Gűlce Naz'a sonsuz teőekkűrler ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	vii
ÖZGEÇMİŞ	ix
1. GİRİŞ	1
2. BİLGİSAYAR SİMÜLASYONLARI	3
2.1. Bilgisayar Simülasyon Metotları	3
2.2. Deterministik ve Stokastik Karşılaştırması	9
2.3. Moleküler Dinamik	10
2.4. Monte Carlo	12
2.5. Moleküler Dinamik ile Monte Carlo Karşılaştırılması	14
3. MONTE CARLO VE TERS MONTE CARLO SİMÜLASYONLARI	16
3.1. Monte Carlo Metodu	16
3.1.1. Etkili Örnekleme	18
3.1.2. Metropolis Metodu	21
3.2. Ters Monte Carlo (RMC) Metodu	26
3.2.1. Temel Metot	28
3.2.2. Ters Monte Carlo (RMC) Algoritması	30
3.2.3. RMC’de Sınırlamalar	32
3.2.4. Veri Uyumu ve Sınırlamalar	34
3.2.5. Yapılan Ortak Yanılgılar	36
3.2.6. Neden RMC?	41
3.2.7. RMC’ye Özgü Özellikler	42
4. KALGOJEN SİSTEMLERİNDE RMC HESAPLAMALARI, SONUÇLAR VE	

TARTIŞMA	44
4.1. Sıvı Kalgojenlerin Yapısı	45
4.1.1. Sıvı Se	47
4.1.2. Sıvı Te	57
4.2. Sıvı Kalgojen $Se_{20}Te_{80}$ Alaşımının Yapısı	70
4.3. Sonuçlar ve Tartışma	80
KAYNAKLAR	

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1. Sıvı kalgojen Se için giriş parametreleri	51
Tablo 4.2. Sıvı kalgojen Te için giriş parametreleri.	63
Tablo 4.3. Sıvı Kalgojen $Se_{20}Te_{80}$ Alaşımının Değişik Sıcaklıklardaki RMC Giriş Parametreleri	71

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Farklı moleküler simülasyon metotlarındaki göreceli deterministiklik derecesi.	10
Şekil 2.2. Dinamik moleküler modellemedeki temel aşamaların sıralanışı.	11
Şekil 3.1. SiO ₂ için RMC modeli ile hesaplanan yapı faktörünün (sürekli çizgi) deneysel değerlerle karşılaştırılması	35
Şekil 3.2. ESPR modelinden türetilmiş su için uzaysal yoğunluk fonksiyonu.	40
Şekil 4.1. Sıvı kalgojen Se'nin 225 °C'deki deneysel yapı faktörü (P. Jovari, J. Neufeind).	48
Şekil 4.2. Değişik sıcaklıklarda sıvı kalgojen Se için statik yapı faktörleri.	52
Şekil 4.3a. Sıvı kalgojen Se için radyal dağılım fonksiyonları.	53
Şekil 4.3b. Sıvı kalgojen Se için radyal dağılım fonksiyonları.	53
Şekil 4.4a. Sıvı kalgojen Se için 250°C'de RMC simülasyonlarından elde edilen atomik konfigürasyonu	54
Şekil 4.4b. Sıvı kalgojen Se için 350°C'de RMC simülasyonlarından elde edilen atomik konfigürasyonu	55
Şekil 4.5a. Sıvı kalgojen Se için 250°C'de RMC simülasyonlarından elde edilen bağ açısı dağılım olasılığı ve koordinasyon dağılım olasılığı.	56
Şekil 4.5b. Sıvı kalgojen Se için 350°C'de RMC simülasyonlarından elde edilen bağ açısı dağılım olasılığı ve koordinasyon dağılım olasılığı.	57
Şekil 4.6. Sıvı Te'nin 455 °C'deki deneysel yapı faktörü (P. Jovari, I. Kaban).	58
Şekil 4.7. Sıvı Te'nin 500 °C'de, değişik Q _{max} değerleri ile hesaplanan çiftler dağılım fonksiyonu (W. Hoyer, 2001).	59
Şekil 4.8. Sıvı kalgojen Te için statik yapı faktörü	63
Şekil 4.9a. Sıvı kalgojen Te için radyal dağılım fonksiyonları.	64
Şekil 4.9b. Sıvı kalgojen Te için radyal dağılım fonksiyonları.	65

Şekil 4.10a. Sıvı kalgojen Te için 470°C’de RMC simülasyonlarından elde edilen atomik konfigürasyonu	66
Şekil 4.10b. Sıvı kalgojen Te için 570°C’de RMC simülasyonlarından elde edilen atomik konfigürasyonu	67
Şekil 4.11a. Sıvı kalgojen Te için 470°C’de RMC simülasyonlarından elde edilen bağ açısı dağılım olasılığı ve koordinasyon dağılım olasılığı.	68
Şekil 4.11b. Sıvı kalgojen Te için 570°C’de RMC simülasyonlarından elde edilen bağ açısı dağılım olasılığı ve koordinasyon dağılım olasılığı.	69
Şekil 4.12. Sıvı kalgojen alaşımı $Se_{20}Te_{80}$ için 420°C, 530°C ve 650°C’de statik yapı faktörleri.	72
Şekil 4.13. Sıvı kalgojen alaşımı $Se_{20}Te_{80}$ için 420°C, 530°C ve 650°C’de radyal dağılım fonksiyonları.	73
Şekil 4.14. Sıvı kalgojen alaşımı $Se_{20}Te_{80}$ için 420°C, 530°C ve 650°C’de kısmi radyal dağılım fonksiyonları.	74
Şekil 4.15. Sıvı kalgojen alaşımı $Se_{20}Te_{80}$ için 420°C, 530°C ve 650°C’de kısmi statik yapı faktörleri.	75
Şekil 4.16. Sıvı kalgojen alaşımı $Se_{20}Te_{80}$ için a) 420°C, b) 530°C ve c) 650°C’de koordinasyon dağılım olasılıkları.	77
Şekil 4.17. Sıvı kalgojen alaşımı $Se_{20}Te_{80}$ için 420°C, 530°C ve 650°C’de bağ açısı dağılım olasılıkları.	78
Şekil 4.18. Sıvı kalgojen alaşımı $Se_{20}Te_{80}$ için a) 420°C, b) 530°C ve c) 650°C’de elde edilen 3-boyutlu atomik konfigürasyon.	80

ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında İpsala'da doğdum. İlk ve orta öğretimimi 1986 yılında İpsala Lisesi'nden mezun olarak tamamladım. 1986 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi- Fen ve Edebiyat Fakültesi- Fizik bölümüne girdim ve 1992'de üniversiteden mezun oldum. Özel Tekirdağ Lisesi, Özel Yeni Dünya Lisesi ve Özel 21. Yüzyıl Lisesi'nde Fizik Öğretmeni olarak görev yaptım. 1997'de evlenerek, 1998'de devlet okullarında Fizik Öğretmeni olarak çalışmaya başladım. Halen bu görevime devam etmekteyim. 2005 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Fizik Yüksek Lisansı'na başladım. Gülce Naz adında bir kızım var.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Moleküler dinamik simülasyonları katı, sıvı ve gaz modellerindeki her bir molekülün hareketini hesaplamaktadır. Buradaki ana fikir zaman ile konumların, hızların ve yönelimlerin nasıl değiştiğini tanımlayan harektir. Newton'dan günümüze doğanın bu deterministik (saptamacı) mekaniksel açıklaması günümüzde bilime öncülük etmektedir.

Günümüzde gelişen bilgisayar teknolojisinin hızına bağlı olarak moleküler modellemeler, görel olarak küçük moleküllerden büyük moleküllere doğru ilerlemektedir. Büyük kompleks sistemler yüksek dereceden çözümlere ihtiyaç duymaktadır. Hesaplama işlemlerini hızlandırmak için farklı algoritmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Günümüzde; temelde deterministik moleküler dinamik ve stokastik (tesadüfi) Monte Carlo olmak üzere iki farklı tür moleküler simülasyon metodu bulunmaktadır. Çeşitli amaçlar için bu teknikler geliştirilmiştir. Aslında her iki metod birbirlerinden farklı yapılarda olsa da esasen temel nicelikleri integre edebilmeye dayanmaktadır.

Çok parçacıklı kompleks sistemlere doğru yönelim, hesaplanması gereken integral sayısını arttırmaktadır. Buna paralel olarak daha kısa sürede sonuca giden bir algoritmanın kullanılması uygundur. Monte Carlo metodu, görel olarak bu tür çok parçacıklı kompleks sistemlerde çalışılması en uygun yöntemdir. Literatürde dinamik Monte Carlo algoritmaları da yer almaktadır. Bu dinamik algoritmalarda Monte Carlo metotları, çalışılan sistemin zamanla geçirdiği değişimi tanımladığı öne sürülen temel denklemin sayısal çözümünü üretmekte kullanılmaktadır.

Reverse Monte Carlo adı ile bilinmekte olan ve temel prensibi Metropolis Monte Carlo algoritmasına dayalı moleküler modelleme yöntemi literatürde yer alan modellemeler

içinde en iyi işleyenlerden birisidir. Bu algoritmada amaç, nötron, x-ışını ve EXAFS gibi kırınım deneyleri ile elde edilen yapı faktörlerine bazı sınırlamalar ile fitleme yapılarak, bu sistemin üç boyutlu moleküler düzeninin elde edilmesidir. Ayrıca moleküler dinamik ve Monte Carlo simülasyonlarında kullanılan moleküller arası potansiyele ihtiyaç duyulmamaktadır. Fitleme işlemindeki iterasyon toplam yapı faktörü üzerinden yapıldığından Monte Carlo algoritması önüne Reverse ifadesini alır.

Bu tezde; Bölüm 1’de simülasyon yöntemlerine kısa bir giriş yapılmıştır. Bölüm 2’de simülasyon yöntemleri açıklanmış ve birbirleriyle karşılaştırılmaları yapılmıştır. Bölüm 3’de Monte Carlo ve Reverse Monte Carlo yöntemi ve algoritması hakkında detaylı bilgiler verilmiştir. Tezin son bölümünde ise Reverse Monte Carlo modelleme tekniği basit sıvı kalgojenlere, sıvı kalgojen alaşımlara uygulanmış ve hesaplama sonuçları elde edilmiştir. Bu sonuçlar literatürde bulunan deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

BÖLÜM 2

BİLGİSAYAR SİMÜLASYONLARI

2.1. Bilgisayar Simülasyon Metotları

Bilgisayar simülasyon metotları, bilimin birçok alanına yerleşmiş bir araçtır. Fiziksel sistemlerin bilgisayar simülasyonlarına uyarlanması nedenleri çok çeşitlidir. Temel nedenlerden biri, analitik hesaplamalarda yapılan yaklaşımları ihmal etmesidir. Genellikle, analitik olarak bir problemin ele alınması için bazı yaklaşımların kullanılması gerekir. Bir bilgisayar simülasyonu, analitik metotların kolaylıkla çözemediği sistemleri sonuçlandırılabilir. Bilgisayar simülasyon yaklaşımı kompleks sistemlerin çalışmasına izin verir ve bu gibi sistemlerin davranışının incelenmesini sağlar. Gerçekten bu karmaşıklık, şimdiki analitik metotların çok ötesinde bulunabilir.

Kompleks sistemler ile yapılan çalışmalarda bilgisayar simülasyon metotlarının kullanılması, yaklaşım teorilerinde karşılaştırılabilir standartlar sağlar. Aynı zamanda simülasyonlar, deney ile modellerin karşılaştırılmasına izin verirler ve bir modelin geçerliliğini sağlarlar.

Bilgisayar simülasyonlarının önemli bir özelliği, teori ve deney arasındaki boşluğu doldurabilir. Bazı niceliklerin ya da davranışların bir deney sırasında ölçülmesi imkansız ya da zor olabilir. Bilgisayar simülasyonları böyle nicelikleri gerçeğe çok yakın olarak hesaplayabilir.

Bir simülasyonun başlangıcında, fiziksel bir sistemin oldukça iyi tanımlanmış bir modeli yer alır ve bu sistemin özelliklerinin hesaplanması ile ilgilenilir. Asıl ilgilenilen yer, örneklenen uzay üzerinden ortalamalar şeklinde ortaya çıkan gözlenebilir durumlardır. Örneğin perkolasyon probleminde, p_c eşik değeri tüm konfigürasyonların uzay bileşeni

üzerinden ortalama perkolasyon olasılığıdır. Yay probleminde sıcaklık, üretilen yol boyunca ortalama kinetik enerji olarak hesaplanmaktadır.

Simülasyonun ana bölümü için, göz önünde bulundurulan sistemin \mathcal{H} hamiltonyenine sahip olduğu farz edilsin. n serbestlik derecesini göstermek üzere sistemin durumunu $x = (x_1, \dots, x_n)$ ile belirtilsin. Durumların oluşturduğu grup, Ω faz uzayını oluşturmaktadır. Hesaplanacak \mathcal{A} niceliği, sistemin durumlarının bir fonksiyonu olacaktır. Bu açıklanan durum istatistiksel mekaniktir. \mathcal{A} niceliğini hesaplamak için açıkça belirtmeye ihtiyaç duyulan ifade bir $f(\cdot)$ dağılım fonksiyonudur. Bu durumda belirlenen değer,

$$\langle \mathcal{A} \rangle = z^{-1} \int_{\Omega} \mathcal{A}(x) f(\mathcal{H}(x)) dx \quad (2.1)$$

formunda verilmektedir. Burada $z = \int_{\Omega} f(\mathcal{H}(x)) dx$ şeklinde ifade edilir ve bu topluluk ortalamasının bölüşüm fonksiyonudur. f dağılım fonksiyonu, eldeki problem için uygun topluluğu açıkça belirtir.

Topluluk ortalaması bilgisayar simülasyonlarında elde edilemeyebilir. Böyle simülasyonlarda \mathcal{A} niceliği faz uzayındaki bir yol boyunca elde edilebilmektedir. Yay problemi ele alınırsa, benzer sistemleri büyük sayılar kullanarak sistemin sıcaklığı hesaplanamamaktadır. Buna karşın, faz uzayındaki bir yörünge boyunca parçacığın yayılımı incelenir ve yol boyunca kinetik enerjisi hesaplanabilir. Hesaplanan nicelik,

$$\bar{\mathcal{A}}_t = (t_o - t_1)^{-1} \int_{t_o}^{t_1} \mathcal{A}(x(\tau)) d\tau \quad (2.2)$$

formundaki bir zaman ortalamasıdır. Bu durumda aşağıdaki sorular ortaya çıkar. Acaba bahsedilen her iki ortalama da aynıdır? Bunun için zaman topluluk ortalamasının, zaman ortalaması ile yer değiştirmesi, *ergodik*'lik sayesinde elde edilmektedir, $\langle \mathcal{A} \rangle = \bar{\mathcal{A}}_{\infty}$. Bu noktada bilgisayar simülasyon metotlarının iki büyük sınırlamasından biri ortaya çıkar. Açıkçası, bir bilgisayar simülasyonu sonsuz bir zaman üzerinden bir yol takip etmez.

Aslında var olan faz uzayının örneklenmesi için gözlem zamanının sonlu bir yol uzunluğuna sınırlandırılmaktadır. Bu işlem $\bar{\mathcal{A}} \cong \langle \mathcal{A} \rangle$ ile yetinmek zorundadır.

Bazı problemler için sonlu gözlem zamanı, sonsuz olarak göz önünde bulundurulabilmektedir. Örneğin gözlem zamanının moleküler zamandan çok daha büyük olduğu bir moleküler sistemin hesaplanmasını göz önüne alınsın. Ayrıca istatistiksel hatalar da hesaba katılmak zorundadır. Bu durumda, sorulacak olan soru faz uzayı boyunca sistemin nasıl yayılacağıdır. Bu, iki ayrı metodun bulunduğu noktadır. Burada geliştirilen yaklaşımlar, Deterministik ve Stokastik metotlardır.

İlk olarak deterministik metotlar incelenecektir. Bunun arkasındaki düşünce, sistemi ilerleten modelin *öz dinamiklerini* kullanmaktır. Hareket denklemleri belirlemek ve zamanda ileriye doğru integre edilmek zorundadır. Klasik mekaniksel olarak bir parçacık topluluğu için bu, sabit $x_1(0), \dots, x_N(0)$ başlangıç konumları ve sabit $p_1(0), \dots, p_N(0)$ momentumu için faz uzayında $(x^N(t), p^N(t))$ şeklinde bir yörünge sağlar.

Stokastik metotlar, biraz daha farklı bir yaklaşımı ele alır. Açıkçası, sistemin sadece konfigürasyonel kısmının hesaplanması için ne gereklidir? Her zaman momentum kısmı integre edilebilir. Asıl problem bir konfigürasyondan bir diğerine nasıl geçileceğidir. Deterministik yaklaşımda bu işlem momentum ile yapılmaktadır. Stokastik metotlardaki böyle geçişler Markov süreci aracılığıyla bir olasılıksal hesabın yapılmasına neden olmaktadır. Markov süreci, *öz dinamiklere* gelen olasılıksal durumdur. Bu yaklaşım, herhangi bir öz dinamiğe sahip olmayan modellerin simülasyonlarına izin vermesi avantajını sağlar.

Sonlu gözlem zamanına ek olarak simülasyon fiziği, sonlu sistem boyu olarak adlandırılan ikinci bir büyük sınırlamayla karşı karşıyadır. Genellikle, sonsuza giden parçacık sayısı gibi, termodinamik sınırdaki bir özelliğin hesaplanmasında bunlar ile ilgilenilmektedir. Bilgisayar simülasyonları, mevcut sonlu-boyut etkilerini olası kılmak için sadece termodinamik sınır ile karşılaştırıldığında küçük boyutlu olan sisteme izin verebilir. Sonlu sınır etkilerini indirmek için bir yaklaşım yapılır. Bu yaklaşım sınır koşullarıdır. Sınır koşulları açıkça bazı özelliklere etkimektedir.

Daha önceki açıklamalarda vurgulanan noktalar takip edilirse, deterministik ve bunun yanında stokastik bilgisayar simülasyon metotlarında, başarılı konfigürasyonlar ile ilişkilendirilmektedir. Sadece sonlu bir gözlem zamanını kapsayabilen bir \mathcal{A} gözlenebilirinin zaman ortalamasını hesaplayabilmek ne anlama gelir? \mathcal{A}_i ($i=1, \dots, n$) n başarılı gözlem için,

$$\langle (\delta \mathcal{A})^2 \rangle = \left\langle \left[n^{-1} \sum_{i=1}^n (\mathcal{A}_i - \langle \mathcal{A} \rangle) \right]^2 \right\rangle. \quad (2.3)$$

formunda verilebilen istatistiksel hata göz önünde bulunsun. \mathcal{A} gözlenebilirliği ile ilişkili otokorelasyon fonksiyonu,

$$\phi_{\mathcal{A}}(t) = \frac{\langle \mathcal{A}(0)\mathcal{A}(t) \rangle - \langle \mathcal{A} \rangle^2}{\langle \mathcal{A}^2 \rangle - \langle \mathcal{A} \rangle^2} \quad (2.4)$$

ve karakteristik korelasyon zamanı,

$$\tau_{\mathcal{A}} = \int_0^{\infty} \phi_{\mathcal{A}}(t) dt \quad (2.5)$$

formlarında verilmektedirler. Buna göre istatistiksel hata,

$$\langle (\delta \mathcal{A})^2 \rangle \cong \frac{2\tau_{\mathcal{A}}}{n\delta t} \left[\langle \mathcal{A}^2 \rangle - \langle \mathcal{A} \rangle^2 \right] \quad (2.6)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Burada δt gözlemler arasındaki zamandır ve buna göre $n\delta t$, τ_{goz} toplam gözlem zamanıdır.

Ayrıca belirtmelidir ki, hata, gözlemler arasındaki aralığa bağlı olmamasına karşın toplam gözlem zamanına bağlıdır. Ayrıca hata tek değildir, fakat eğer yapılan gözlemler

birbirinden bağımsız olsaydı tek olacaktı. Hatayı, konfigürasyonlar arasındaki karakteristik korelasyon zamanı arttırmaktadır. Sadece örnekleme boyutundaki bir artış ve/veya karakteristik korelasyon zamanındaki azalma hatayı azaltabilir.

Şimdiye kadar bir \mathcal{A} gözlenebilirliği için istatistiksel hatanın sonlu gözlem zamanına nasıl bağlı olduğu anlatılır ve sonlu sistem boyutuna bağıllığını artık araştırılabilir. Bunun için,

$$\Delta(n, L) = \sqrt{\left(\langle \mathcal{A}^2 \rangle_L - \langle \mathcal{A} \rangle_L^2 \right) / n} \quad (2.7)$$

ifadesi tanımlanabilir. Burada L sistemin doğrusal boyutudur. Ayrıca $\langle \dots \rangle_L$ ifadesi ortalama göstermek üzere yazılmaktadır. Bu, sonlu sistem boyutu ile ilişkili ortalama şeklinde ifade edilebilir. Bu L 'ye bağımlılık nasıl bir hatadır?

Termodinamik dengeye göre sonsuz boyutlu bir sistem için tek bir gözlem \mathcal{A} 'nın elde edilebilmesi için yeterli olmaktadır. Diğer bir anlatım şekli ile, eğer $L \rightarrow \infty$ ise n ne olursa olsun $\Delta(n, L)$ sifira gitmelidir yada eğer sistem boyunu arttırsak, gözlemlerin etkin sayısı artacaktır. L sistem boyu ve L' yeni sistem boyu olsun. Yeni boy, $b > 1$ koşulunun olduğu bir ölçek çarpanı ile $L' = bL$ formunda elde edilir. Etkin gözlemlerin sayısı $n' = b^{-d} n$ 'e değişecektir. Burada d , boyutu göstermektedir. Daha doğru bir biçimde,

$$\Delta(n, L) = \Delta(n', L') = \Delta(b^{-d} n, bL) \quad (2.8)$$

formunda anlatılan fikri ifade edilebilir. Δ 'nın tanımından yararlanarak bu ifade geliştirilirse,

$$\langle \mathcal{A}^2 \rangle_L - \langle \mathcal{A} \rangle_L^2 \propto L^{-x}, \quad 0 \leq x \leq d \quad (2.9)$$

ifadesi bulunur. $x = d$ olduğu durumda \mathcal{A} gözlenebilir *kuvvetli kendiliğinden-ortalama* ve $0 < x < d$ durumlarında ise *zayıf kendiliğinden-ortalama* olarak adlandırılmaktadır. L artarsa, Δ ifadesi L 'den bağımsız sonlu bir değere ilerlemektedir.

Sistemin sonlu boyda sahip olması, ikinci dereceden termodinamiklerin hesaplanmasına imkan sağlar. Sonlu boylu bir sistemde, sistemi tanımlayan asıl özellikler ortalama bir değer etrafında dalgalanma gibi değerlerinden saparlar. Bu dalgalanmalar elbette ki topluluğa bağlıdır. Sıcaklık dalgalanması örneği ele alınsın. Deterministik metotlarda uygulandığı üzere mikrokronik topluluk ile çalışıldığı farz edilsin. Bu, özgül ısıyı sıcaklık dalgalanması ile ilişkilendirmekle ilgilidir. Bu termodinamik büyüklük F serbestlik enerjinin ikinci türevinden,

$$C_V = -\frac{\partial}{\partial T} \left[T^2 \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right]_V \quad (2.10)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Sıcaklık dalgalanmaları özgül ısıya,

$$\frac{\langle T^2 \rangle - \langle T \rangle^2}{\langle T \rangle^2} = \frac{3}{2N} \left(1 - \frac{3k_B N}{2C_V} \right) \quad (2.11)$$

formuyla bağlıdır.

Benzer bağıntılar bir kanonik toplulukta izotermal duygunluğun manyetik dalgalanmalar ile ilişkisi olarak elde edilebilir. Moleküler dinamik metodu için doğal topluluk mikrokronik topluluktur. Bu toplulukta enerji bir hareket sabitidir. Bununla birlikte, yinede, sıcaklığın ve/veya basıncın bir hareket sabiti olduğu sistemlerle çalışmak istenir. Böyle bir durumda sistem kapalı değildir ve bir ısı banyosu ile temas halindedir. Burada geçen temas sadece kavramsalıdır. Ele alınan yaklaşım bazı serbestlik derecelerini zorlayacaktır. Sabit bir sıcaklık için ortalama kinetik enerji invarianttır. Bu öngörüler, ortalama kinetik enerjinin verilen bir değerde sınırlandırılmasının algoritma tarafından yapılabileceğini ortaya koymaktadır. Sınırlamalardan dolayı bir kanonik topluluk ile

gerçekte çalışılmaz. Daha çok sadece topluluğun konfigürasyonel kısmı elde edilir. Yaklaşım, bir durumdan diğerine geçişlerin Markov karakterini bozmadığı sürece geçerlidir. Bununla birlikte, dinamik özelliklere sınırlamalar ile etki edilebilir.

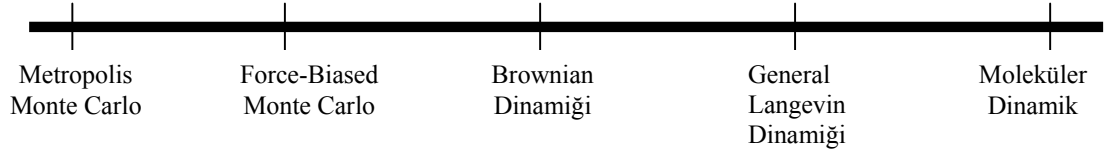
2.2. Deterministik ve Stokastik Durumların Karşılaştırılması

Moleküler-ölçekte bir simülasyon üç temel adımdan oluşmaktadır.

1. Bir modelin oluşturulması,
2. Moleküler yörüngelerin hesaplanması,
3. Özelliklere ait değerlerin elde edilmesi için moleküler yörüngelerin analizidir.

İkinci adım gerçekçi bir simülasyon oluşturmaktadır. İkinci adımda hesaplanan \mathbf{r}^N moleküler pozisyonların bulunma şekli simülasyon metotları arasındaki farkı görmek için kullanılır.

Moleküler dinamikte konumlar diferansiyel hareket denkleminin sayısal çözümüyle elde edilmektedir ve bu nedenle konumlar zamanda bağlantılı kalmaktadır. Konumlar, bir hareket görüntüsündeki gibi bireysel moleküllerin dinamiğini göstermektedir. Diğer simülasyon metotlarında moleküler konumlar geçici olarak bağlantılı değildir. Örneğin, Monte Carlo simülasyonlarında konumlar, sadece önceki konfigürasyona bağlı bir \mathbf{r}^N moleküler konfigürasyonu biçiminde stokastik olarak oluşturulmaktadır. Birbirini izleyen bir sırada oluşan bir dizi olaylarda, rasgele bir olayın sonucu sadece hemen önceki bir olayın sonucuna bağlı olması durumunda, bu sıra Markov zinciri olarak adlandırılmaktadır. Hali hazırda diğer simülasyon metotlarında konumlar, Monte Carlo'daki gibi bazı stokastik özelliklerin moleküler dinamikteki gibi bazı deterministik özellikleri içeren hibrid algoritma kullanılarak hesaplanmaktadır. Bu çeşitli metotlar Şekil 2.1'deki gibi oluşturulan moleküler konumlarda kullanılan deterministik derecesine göre düzenlenebilir.



Şekil 2.1. Farklı moleküler simülasyon metotlarındaki göreceli deterministiklik derecesi.

2.3. Moleküler Dinamik

Moleküler dinamik metodu,

1. Dengedeki sistemler için,
2. Dengeден uzak sistemler için

olmak üzere iki genel formda bulunur. 1950'lerin sonlarında Alder ve Wainwright [B.J. Alder, T. E. Wainwright, 1959] tarafından yapılan tasarlama, denge moleküler dinamiği sabit V hacmindeki sabit N molekül içeren bir izole bir sisteme uygulandı. Sistemin izole olması nedeniyle E toplam enerjisi de dolayısıyla sabittir. Burada E , moleküler kinetik ve potansiyel enerjilerin toplamıdır. Buna göre, N , V ve E değişkenleri termodinamik durumu belirler. (N, V, E) moleküler dinamiğinde \mathbf{r}^N moleküler konumları,

$$\mathbf{F}_i(t) = m_i \mathbf{a}_i(t) = - \frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.12)$$

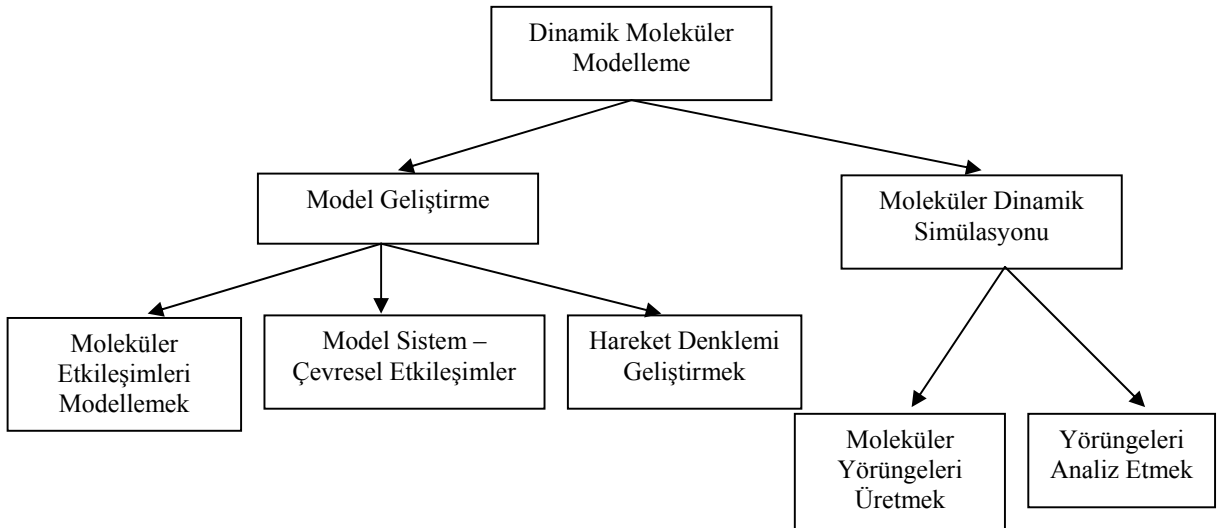
formunda verilen Newton hareket denklemlerinin çözülmesiyle elde edilmektedir. Burada \mathbf{F}_i diğer bir $(N-1)$ molekül tarafından i molekülü üzerine etkileyen kuvvettir. Noktalar, toplam zaman türevlerini belirtir ve m moleküler küttedir. Bu denklemin yazılmasında, moleküller arası potansiyel enerji-kuvvet ilişkisini kullanılır. Son denklemin bir kere integre edilmesiyle atomik momentum elde edilir ve aynı işlemin ikinci kez tekrarlanmasıyla atomik konumlar elde edilir. Bir kaç bin kez bu integrasyon işlemi tekrarlanarak makroskobik özelliklerin zaman ortalamasının hesaplanabildiği,

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_t^{t_0+t} \mathcal{A}(\tau) d\tau \quad (2.13)$$

ifadesinden bireysel atomik yörüngeler üretilir. Dengede bu ortalama t_0 başlangıç zamanından bağımsız olabilmektedir. Konumlar ve momentum elde edildiğinde üstteki zaman ortalaması ifadesi termodinamik nicelikler gibi statik özellikleri ve taşıma katsayıları gibi dinamik özellikleri gösterir.

Ergodik hipotezine göre moleküler dinamik ile elde edilen zaman ortalaması Monte Carlo ile elde edilen topluluk ortalamasına eşit olmalıdır. Her ne kadar ergodik hipotezinin kesin bir ispatı sadece katı-küre gazı için mevcut olsa da Monte Carlo sonuçları ile moleküler dinamik sonuçlarının karşılaştırılması ile test edilebilir.

Şekil 2.2’de dinamik modelleme probleminin, problem için uygun bir model geliştirmek ve modele moleküler dinamiğin uygulanması olarak iki büyük konuya bölüldüğü görülmektedir. Simülasyon probleminin kendisi moleküler yörüngeleri üreten hareket denkleminin çözülmesi ve ilgili özellikler için bu yörüngelerin analizi olmak üzere iki konuya ayrılır. (Mutlu Çolakoğulları- Doktora Semineri 2007)



Şekil 2.2. Dinamik moleküler modellemedeki temel aşamaların sıralanışı.

Moleküler dinamik simülasyonları kullanılabilir durumdaki bilgisayarların hız ve bellek sınırlamalarıyla büyük ölçüde sınırlanmaktadır. Bu nedenle, simülasyonlar genellikle 100 yada 1000 parçacık içeren sistemler üzerine uygulanmaktadır. Bu boyut ve sınırlama nedeniyle simülasyonlar göreceli olarak kısa menzilli kuvvetler ile etkileşen parçacık sistemlerine sınırlandırılır. Tüm sistemin en kısa boyutunun yarısına eşit bir mesafeyle moleküller birbirinden ayrıldıklarında moleküller arası kuvvetler zayıf olmalıdır. Hız sınırlaması nedeniyle simülasyonlar, 100-1000 pikosaniye'den daha kısa zamanda ortaya çıkan göreceli olarak kısa-ömürlü çalışmalara sınırlandırılmaktadır. İnceleme altındaki problem için karakteristik gevşeme zamanı bir simülasyonun bir kaç gevşeme zamanı üretmesi için yeteri kadar kısa olmalıdır.

Denge moleküler dinamiğine ek olarak, dengesiz metotlar geliştirildi. Bu metotlar başlangıçta taşıma katsayılarını hesaplamak için denge simülasyonlarına alternatif olarak 1970'lerin başlarında ortaya çıktı. Bu metotlarda bir dış kuvvet, ilgilenilen dengesiz durumu oluşturmak için sisteme uygulanmaktadır ve kuvvete sistemin verdiği yanıt simülasyondan elde edilmektedir. Dengesiz moleküler dinamik shear viskosite, bulk viskosite, termal iletkenlik ve difüzyon katsayılarını elde etmekte kullanılmaktadır [W.G. Hoover, 1983].

Metot ve uygulamalarının en detaylı anlatımı Cicotti ve Hoover [G. Cicotti, W.G. Hoover, 1986] ile Allen ve Tildesly [M.P. Allen, D.J. Tildesly, 1987] tarafından düzenlenmiştir. Ayrıca literatürde moleküler dinamiğin çeşitli fiziksel problemlere uyarlamaları literatürde yer almaktadır.

2.4. Monte Carlo

Monte Carlo gibi tam bir stokastik metot, sabit bir mutlak sıcaklıkta sabit bir hacimde yer alan sabit N molekül üzerinden gerçekleştirilmektedir. Simülasyon işlemi, çok boyutlu integrallerin hesaplanması için genel Monte Carlo metotlarını benimsemektedir. Buradaki ilgili integraller, N-cisim sisteminin $\langle \mathcal{A} \rangle$ konfigürasyonel özelliklerine ait istatistiksel-mekaniksel topluluk ortalamalarıdır. Atomik parçacıklar için bu integraller,

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{1}{Z} \int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] \mathcal{A}(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.14)$$

$$Z = \int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.15)$$

formlarına sahiptir. Bu integraller herbir diferansiyel hacim elemanı $d\mathbf{r}_1 = dx_1 dy_1 dz_1$ olmak üzere 3 bileşen içermesi nedeniyle $3N$ -katlıdır.

Monte Carlo simülasyonlarında topluluk ortalamaları, \mathbf{r}^N atomik konumlar gibi bağımsız değişkenlerin rasgele üretilen değerlerindeki integralin toplanmasıyla elde edilebilmektedir. $\exp(-\beta U)$ Boltzmann çarpanından dolayı çoğu konfigürasyon integrale büyük katkılar sağlarken geri kalanlar hiç katkı getirmemektedir. Bu nedenle bu şekildeki en olası konfigürasyonları ortaya çıkarmaya yönelik örnekleme aranmaktadır. Bu tür bir örnekleme elde edebilmek için Metropolis ve arkadaşları [N.A. Metropolis ve Ark., 1953] tarafından etkili örnekleme denilen bir yöntem ortaya konuldu. Metropolis metodu, şu temel adımları içerir. İlk önce, N molekül için \mathbf{r}_i başlangıç konumları atanır ve toplam potansiyel enerji hesaplanır. Daha sonra, rasgele seçilen \mathbf{r} konumundaki bir molekül, rasgele seçilen bir uzaklık ve doğrultudan yeni bir \mathbf{r}' konumuna hareket ettirilmesi sağlanarak yeni bir konfigürasyon oluşturulur. Bu yeni konfigürasyon için yeni toplam potansiyel enerji hesaplanır. Eğer, yeni potansiyel enerji eskiden küçük ise hareket ve dolayısıyla yeni konfigürasyon kabul edilir. Eğer, yeni potansiyel enerji eskisinden büyük ise $\Delta U = U^y - U^e$ olmak üzere $\exp(-\beta \Delta U)$ çarpanına orantılı bir olasılık ile kabul edilir. Öngörülen hareket geri çevrilir ise eski konfigürasyon yeni konfigürasyon olarak kalır ve diğer başka bir keyfi molekül kullanılarak süreç tekrarlanır. Bu işlem tarafından üretilen herbir yeni konfigürasyon için daha önce verilen integrallerin değerleri hesaplanır ve daha sonra bir sürekli toplama içinde toplanır.

Metropolis Monte Carlo metodu üzerine yapılan bazı değişik yöntemler ortaya konulmuştur. Bunlar force-biased algoritması gibi istatistiksel olarak daha duyarlı sonuçlar ortaya çıkarabilirken konfigürasyon başına düşen hesaplamayı arttırmaları yada bunun tam tersi gibi sonuçlar yaratmaktadırlar. Buna göre literatürde, tek bir en istatistikçi ve en kısa

hesaplamalı bir algoritmanın olmadığı anlamına gelmektedir. Dolayısıyla seçilecek olan algoritma ilgili konuya göre değişim gösterebilmektedir. Metropolis algoritmasını da içeren Monte Carlo metotlarına ait daha geniş bilgi Kalos ve Whitlock tarafında yazılan kitapta bulunabilir [M.H. Kalos, P.A. Whitlock, 1986]. Monte Carlo'nun istatistik mekanik problemlerine uygulaması Wood [W.W. Wood, 1968] tarafından bir makale ile gösterilmiştir. Daha yeni gelişmeler Valeau ve arkadaşlarının [J.P. Valleau, S.G. Whittington, 1977] çalışmalarında yer almaktadır. Binder tarafından düzenlenen kitaplar [K. Binder, 1986, K. Binder, 1984] metodun uygulamalarına yönelik iyi bir kaynaktır.

2.5. Moleküler Dinamik ile Monte Carlo Karşılaştırılması

Simülasyon çalışmalarına yeni başlayan birisi için, her ne kadar Monte Carlo'nun fiziksel ve matematiksel dayanağı moleküler dinamiğe göre daha az anlaşılır olsada, Monte Carlo genellikle Fortran gibi yüksek seviye bir programlama dilinde kodlanması için moleküler dinamikten daha kolaydır. Monte Carlo, potansiyel enerjiden moleküller arası kuvvet kanunlarını çıkartmanın zor olduğu sistemlere uygulaması da daha kolaydır. Bu zorluğu içeren sistemler, katı-küre ve katı konveks cisim modellerinde olduğu gibi süresiz kuvvetler boyunca etkileşen moleküler oluşumu içerir. Benzer zorluklar, ab-initio hesaplamalarıyla üretilebilen potansiyel fonksiyonunun karmaşık çok-boyutlu bir yüzey olduğu sistemlerde ortaya çıkar.

Atomik akışkanlardaki basınç gibi basit denge özelliklerinin belirlenmesi için Monte Carlo ve Moleküler Dinamik eş değerdedir. Her ikisi de benzer istatistiksel duyarlılık seviyelerine ulaşmak için aynı miktarda bilgisayar zamanına gereksinim duyar. Bununla birlikte, moleküler dinamik, ısı kapasiteleri, sıkıştırılabilirlikler ve arayüzey özellikleri gibi özellikleri daha doğru hesaplar. Konfigürasyonel özelliklerin yanısıra moleküler dinamik, taşıma katsayıları ve zaman korelasyon fonksiyonları gibi dinamik niceliklere de giriş sağlar. Bu hesaplamalar genellikle Monte Carlo ile elde edilememektedir.

Yörüngelerin deterministik yoldan üretilmeleri nedeniyle moleküler dinamik mutlak hesaplama avantajlarını sağlar. Bilinen bir zaman değişkeninin olması, bir simülasyon çalışmasının ihtiyaç duyduğu uzunluğun elde edilmesine izin verir. Zaman, çalışılan en

yavaş problem için en azından gevşeme zamanının birkaç katı kadar olmalıdır. Böyle uygun bir durum Monte Carlo hesaplamasında gereken uzunluğun elde edilmesinde kullanılabilir değildir. Sonuç olarak, bir moleküler dinamik programında, bir çok türde küçük hata zamanla birikmeye yönelir ve hata miktarı artar. Bir Monte Carlo programında ise küçük hata miktarları, belirgin bir biçimde belli olmadığından önemsenmezler.

BÖLÜM 3

MONTE CARLO VE TERS MONTE CARLO SİMÜLASYONLARI

3.1. Monte Carlo Metodu

Bu bölümde Monte Carlo Metodu temel prensipleriyle geniş şekilde ele alınacaktır. Özellikle, verilen sabit V hacminde, T sıcaklığında ve N parçacıklı termodinamik büyüklüklere sahip bir sistemin simülasyonları üzerinde durulacaktır.

İkinci bölümde klasik istatistik mekaniğin bazı kavramları verilmiştir. Burada amaç, Monte Carlo Metodu'nun çıkış kaynağını açıklamaktır. Bölüşüm fonksiyonunun klasik ifadesi,

$$Q = c \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp[-\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)/k_B T] \quad (3.1)$$

formunda verilir. Burada c bir orantı sabiti, \mathbf{r}^N ve \mathbf{p}^N tüm N parçacıklarının konumlarını ve momentumlarını göstermektedir. $\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ fonksiyonu sistemin Hamiltonyenidir. Hamiltonyen, konumların ve momentumların bir fonksiyonu olarak izole bir sistemin toplam enerjisini $H = K + U$ ifade eder. Burada K sistemin kinetik enerjisi U ise potansiyel enerjisidir. Serbestlik enerjisinin,

$$F = -k_B T \ln Q = -k_B T \ln \left(\sum_i \exp(-E_i/k_B T) \right) \quad (3.2)$$

formunda ifade edilen kuantum durumları üzerinden toplam, $\eta \rightarrow 0$ limitinde klasik bölüşüm fonksiyonuna yaklaştıracak biçimde seçilir. Örneğin, tanımlı N atomdan oluşan bir sistemde $c = 1/(h^{3N} N!)$ 'dir. Kuantum mekaniğinde bir \mathcal{A} gözlenebilirinin termal ortalaması,

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{\sum_i \exp(-E_i/k_B T) \langle i | \mathcal{A} | i \rangle}{\sum_i \exp(-E_i/k_B T)} \quad (3.3)$$

formunda ifade edilir ve buna karşılık gelen klasik denklem,

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \mathcal{A}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)]}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)]} \quad (3.4)$$

formundadır. Burada $\beta = 1/k_B T$ 'dir. Ayrıca bu denklemde \mathcal{A} gözlenebilir koordinatların ve momentumların bir fonksiyonu olarak ifade edilmektedir. K ise momentumun bir kuadratik fonksiyonu iken momentum üzerinden bir integrasyon analitik olarak ilerletilebilir. Bundan dolayı, sadece momentuma bağlı fonksiyonların ortalamalarını hesaplamak genellikle kolaydır. Problemin zor olan kısmı, $\mathcal{A}(\mathbf{r}^N)$ fonksiyonunun ortalamasının hesaplanmasıdır. Parçacık konumları üzerinden integral, sadece birkaç durum haricinde analitik olarak hesaplanabilmektedir. Diğer tüm durumlarda sayısal teknikler kullanılmalıdır.

En doğru yaklaşımın Simpson kuralı gibi bir sayısal kuadratiklik yöntemi ile (3.4) denklemindeki $\langle \mathcal{A} \rangle$ 'nin hesaplanabileceği gibi görünebilir. Buna karşın böyle bir metodun, \mathcal{DN} bağımsız koordinatlarının sayısı hala $\mathcal{O}(100)$ gibi oldukça küçük bir değere sahip olsa bile tamamıyla kullanışsız olduğu kolayca görülebilir. Burada \mathcal{D} sistemin boyutunu göstermektedir. \mathcal{DN} -boyutlu konfigürasyon uzayında örgü noktaları üzerinden integralin hesaplanmasını kuadratik metod kullanarak başarılabilirliği farz edilsin. Her bir koordinat eksenini boyunca m eş mesafeli noktalar alındığı düşünülürse integraldeki noktaların toplam

sayısı hesaplanabilir ve ayrıca m^{DN} 'e eşit olmalıdır. m küçük değerler alsada en küçük sistemler için bile bu sayı astronomik büyüklükte olur. Örneğin, üç-boyut içinde 100 parçacık alınsın ve $m=5$ olsun. Bu durumda 10^{210} noktada integralin hesaplanması gerekir. Böyle büyüklükteki bir hesaplama bilinen evrende yapılabilmesi imkansıza yakındır. Bu bir şanstır. Çünkü işlem sonrasında elde edilecek olan cevap büyük bir istatistiksel hataya konu olmaktadır. Sayısal kuadratikliklerin, örgü noktalarına karşılık gelen mesafelerde yumuşak olan fonksiyonlar üzerinde en iyi çalışan yöntemler olduğu unutulmamalıdır. Fakat moleküller arası potansiyellerin çoğunda (3.4) denklemindeki Boltzmann faktörü, parçacık koordinatlarına göre hızla değişen bir fonksiyondur. Bu nedenle doğru bir kuadratiklik kısa örgü aralığı yani büyük bir m değeri gerektirir. Ayrıca, yoğun bir sıvı için integral hesaplandığında, aşırı miktarda çok nokta için ise Boltzmann faktörü yok denecek kadar küçük olarak bulunur. Örneğin, donma noktasında 100 katı küre parçacıklı bir akışkan için Boltzmann faktörü her 10^{260} konfigürasyonda bir için sıfırdan farklı olacaktır.

Daha ileri seviye bir örnekten bahsedebilmek için termal ortalamaları daha iyi sayısal teknikler ile hesaplamaya gereksinim duyulur. Böyle bir teknik, Monte Carlo metodudur yada, daha belirgin bir biçimde, Metropolis ve arkadaşları tarafından 1953'te ortaya konulan Monte Carlo etkili örnekleme algoritmasıdır. Yoğun moleküler sistemlerin sayısal hesaplamaları bu metodun uygulaması, bu bölümün konusudur.

3.1.1. Etkili Örnekleme

Etkili örneklemeyi tartışmadan önce, en basit Monte Carlo tekniğine yani rastgele örnekleme bakalım. Sayısal olarak tek-boyutlu integral,

$$I = \int_a^b dx f(x) \quad (3.5)$$

hesaplanması istensin. İntegralin yatay eksen boyunca önceden belirlenen değerlerinde bulunduğu geleneksel bir kuadratiklik yöntemi kullanmak yerine başka şeyler yapılarak sonuca gidilebilir. Ayrıca belirtmelidir ki, (3.5) denklemini,

$$I = (b - a) \langle f(x) \rangle \quad (3.6)$$

formunda yeniden yazılabilir. Burada $\langle f(x) \rangle$, $[a, b]$ integrali üzerinden $f(x)$ 'in ağırlıklandırılmamış ortalamasıdır. Monte Carlo'da sarf edilen en büyük çaba, söz konusu bu ortalamayı, $[a, b]$ aralığında rastgele dağılmış çok miktardaki (L olarak bahsedilen) x değerlerinde, $f(x)$ fonksiyonunun hesaplanmasında harcanmaktadır. $L \rightarrow \infty$ limitinde bu işlemin I 'nin doğru değerini vereceği açıkça görülmektedir. Bununla beraber, geleneksel kuadratiklik prosedürü ile aynı şekilde bu metod, hesaplamının büyük kısmının Boltzmann faktörünün ihmal edilebildiği noktalar üzerinde harcanması nedeniyle (3.4) denklemindeki gibi ortalamaları hesaplamak için kullanılmaktadır. Boltzmann faktörünün büyük ve bazı yerlerde küçük olduğu bölgedeki bir çok noktayı örneklemede böyle bir metodun daha çok tercih edileceği açıkça görülmektedir. Bu etkili örneklemenin arkasında bulunan temel düşüncedir.

“Konfigürasyon uzayı boyunca örnek nasıl dağıtılabiliyor?” sorusuna yanıt aramak ile işe başlanır. Bunu görmek için, ilk önce basit tek-boyutlu bir örnek göz önünde bulundurulsun. Monte Carlo örneklemesiyle (3.5) denkleminde yer alan tanımlı integralin hesaplanması istenilir fakat negatif olmayan olasılık yoğunluğu $w(x)$ 'e göre $[a, b]$ aralığında örnekleme noktalarında düzensiz dağılım gösterdiği farz edilir. Uyumluluk için $[0, 1]$ aralığında (3.5) denklemi,

$$I = \int_0^1 dx w(x) \frac{f(x)}{w(x)} \quad (3.7)$$

formunda yeniden yazılabilir. $w(x)$ 'in negatif olmayan ve azalmayan başka bir $u(x)$ fonksiyonunun türevi olduğunu varsayalım ve $w(x)$ 'in normalize olduğunu belirtmek için $u(0) = 0$ ve $u(1) = 1$ başlangıç koşulları kullanılsın. Bu düzenlemeden sonra integral,

$$I = \int_0^1 du \frac{f[x(u)]}{w[x(u)]} \quad (3.8)$$

formunu alır. Bu denklemde $x(u)$ 'yu, integrasyon değişkeni u seçilirse, x 'in u 'nun bir fonksiyonu olarak ifade edilmesinin gerekli olduğunun belirtilmesi için yazıldı. Bir sonraki adım, $[0,1]$ aralığında düzenli olarak dağılmış u 'nun L rastgele değerlerinin üretilmesidir. Bu durumda integral için,

$$I = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \frac{f[x(u_i)]}{w[x(u_i)]} \quad (3.9)$$

formu elde edilir. İntegralin yeniden bu formuyla yazılmasının ne kazandırdığı $w(x)$ 'in seçimine kesin olarak bağlıdır. Bunu görmek için L rastgele örnek noktaları ile (3.9) denkleminde elde edilen integralin sonucunun gösterildiği I_L 'deki değişimi,

$$\sigma_I^2 = \frac{1}{L^2} \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^L \left\langle \left(\frac{f[x(u_i)]}{w[x(u_i)]} - \langle f/w \rangle \right) \left(\frac{f[x(u_j)]}{w[x(u_j)]} - \langle f/w \rangle \right) \right\rangle \quad (3.10)$$

elde edilmelidir. Buradaki köşeli parantezler $L \rightarrow \infty$ limitinde elde edilecek gerçek ortalamayı ifade eder. Farklı i ve j örneklerinin tamamıyla birbirinden bağımsız olacağı farz edilirse (3.10) denklemindeki tüm çapraz terimler ortadan kaybolur ve geriye kalan ifade,

$$\begin{aligned} \sigma_I^2 &= \frac{1}{L^2} \sum_{j=1}^L \left\langle \left(\frac{f[x(u_j)]}{w[x(u_j)]} - \langle f/w \rangle \right)^2 \right\rangle \\ &= \frac{1}{L} \left[\langle (f/w)^2 \rangle - \langle f/w \rangle^2 \right] \end{aligned} \quad (3.11)$$

formunda bulunur. Bu denklem, Γ 'daki değişimin $1/L$ 'ye gittiğini gösterir fakat bu değişimin büyüklüğü, $f(x)/w(x)$ 'in x 'in yumuşak bir fonksiyonu olduğu $w(x)$ 'in seçimiyle büyük bir miktara da düşürülebilmektedir. İdeal olarak, değişimin ortadan kaybolduğu durumda $f(x)/w(x)$ sabit olmalıdır. Buna zıt olarak, $w(x)$ sabit olursa Γ 'daki hata oldukça büyük olabilir. Örneğin, $f = 10^{-260}$ gibi sadece küçük bir f oranının girilebilir olduğu Ω hacimli çok boyutlu bir konfigürasyon uzayında örnekleme yapılırsa büyük kuvvetli bir MC örneklemesindeki sonuçların hatası, $1/(Lf)$ kadar olacaktır. (3.4) denklemindeki integrasyonun Boltzmann faktörünün sıfırdan farklı olduğu konfigürasyonlar için sadece sıfırdan farklı iken konfigürasyon uzayının düzenli olmayan Monte Carlo örneklemesiyle elde edilmesi açıkça tavsiye edilmektedir. Böyle bir w ağırlık fonksiyonu yaklaşık olarak Boltzmann faktörü ile orantılı olmalıdır. Ne yazık ki, daha önce tanımlanan basit tesirli örnekleme algoritması (3.4) denklemindeki gibi konfigürasyon uzayı üzerinden çok boyutlu integralleri örneklemede kullanılamamaktadır. Bunun nedeni basittir. Boltzmann faktörüne orantılı bir olasılık yoğunluğu ile konfigürasyon üzerindeki noktaların üretilmesine olanak sağlayan (3.7) denklemden (3.8) denklemine bir dönüşümün nasıl oluşturulacağı bilinmemektedir. Aslında ikinci probleme getirilmesi gerekli fakat tam yeterli olmayan bir çözüm durumu, çalışılan sistemin bölüşüm fonksiyonunun hesaplanabilmesidir.

3.1.2. Metropolis Metodu

Monte Carlo örneklemesiyle doğrudan $\int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta H(\mathbf{r}^N, p^N)]$ gibi bir integralin hesaplanabilmesinin genellikle olası olmadığı önceki bölümde öne sürülmüştü. Bununla birlikte, bir çok durumda, bölüşüm fonksiyonunun kendisinin konfigürasyonel kısmı ile ilgilenilmez fakat

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N) \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}^N)]}{\int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}^N)]} \quad (3.12)$$

formundaki bir ortalama ile ilgilenilir. Bu nedenle iki integralin oranının bilinmesi istenir. Metropolis ve arkadaşlarının gösterdiği şey, böyle bir örnekleme için etkin bir Monte Carlo algoritmasının tasarlanmasının olası olduğunu göstermekti. Metropolis metodunu anlamak için (3.12) denklemi daha yakından incelenilmelidir. Bölüşüm fonksiyonunun konfigürasyonel kısmı,

$$Z = \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{r}^N)] \quad (3.13)$$

formunda gösterilir. (3.12) denklemindeki $\exp(-\beta U)/Z$ oranı \mathbf{r}^N civarındaki bir konfigürasyonda olan sistemin bulunma olasılık yoğunluğudur. Bu olasılık yoğunluğu,

$$N(\mathbf{r}^N) = \frac{\exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{r}^N)]}{Z} \quad (3.14)$$

formunda gösterilsin. Açıkça görüldüğü üzere $N(\mathbf{r}^N)$ negatif değildir.

Artık, bu olasılık dağılımının $N(\mathbf{r}^N)$ 'ye göre konfigürasyon uzayında bir şekilde rastgele noktalar üretilebildiği varsayalım. Bu, ortalama olarak, bir \mathbf{r}^N noktası civarında birim hacim başına üretilen n_i noktalarının sayısı $LN(\mathbf{r}^N)$ 'dir. Burada L üretilen noktaların toplam sayısıdır. Diğer bir deyişle bu ifade,

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L n_i A(\mathbf{r}_i^N) \quad (3.15)$$

formunda gösterilmektedir. Şimdiye kadar (3.15) ve (3.9) denklemleri arasındaki herhangi bir farkla ilgili, eğer varsa, neredeyse kesin olarak bir anlam kargaşası ortadadır. (3.9) denkleminde \mathbf{r}^N civarındaki $d\mathbf{r}^N$ hacminde bir noktanın örnekleme olasılığı bilinirken yani $\exp(-\beta U(\mathbf{r}^N))$ ve Z 'in her ikisinde bilinirken buna karşıt olarak (3.15)

denkleminde sadece $\exp(-\beta U(\mathbf{r}^N))$ bilinir. Sadece bilgi görelisi olarak bilinir fakat konfigürasyon uzayındaki farklı noktaları dolaşma mutlak olasılığı bilinmez.

Göz önünde bulundurulacak olan bir sonraki durum, Boltzman faktörüne orantılı göreceli bir olasılığa sahip konfigürasyon uzayında noktaların nasıl üretileceğidir. Genel yaklaşım, o ile $\exp(-\beta U(o))$ gösterilen ve sıfıra gitmeyen bir Boltzmann çarpanına sahip bir \mathbf{r}^N konfigürasyonundaki sistemin ilk olarak hazırlanmasıdır. Örneğin bu konfigürasyon katı-küre binmeleri olmayan tek bir kristal örgüye karşılık gelebilir. Bu aşamadan sonra, o 'ya küçük bir Δ rastgele yerdeğiştirmesi eklenerek n ile gösterilen yeni bir \mathbf{r}'^N deneme konfigürasyonu üretilir. Bu deneme konfigürasyonunun Boltzmann çarpanı $\exp(-\beta U(n))$ 'dir. Artık sıra deneme hareketinin kabul edilip edilmeyeceğindedir. Bu kararın verilmesi için birçok kural, bir n konfigürasyonunda sistemin bulunma olasılığının $N(n)$ 'e orantılı olması şeklindeki bir sınırlamayı sağlar.

Şimdi, Metropolis algoritmasını o konfigürasyonundan n konfigürasyonuna gitmek için $\pi(o \rightarrow n)$ geçiş olasılığını belirlenmesi için türetilim. Bunun için bir deneyle aslında bir simülasyon ile başlanması uygundur. M ile gösterilen çok büyük sayıda birbirine paralel Monte Carlo simülasyonları oluşturulsun. Burada M girilebilir konfigürasyonların toplam sayısından çok daha büyüktür. $m(o)$ ile herhangi bir o konfigürasyonundaki noktaların sayısını belirtelim. Ortalama olarak, $m(o)$ 'nun $N(o)$ 'ya orantılı olması istenir. $\pi(o \rightarrow n)$ matris elemanları dengeye ulaşılır ulaşılmaz böyle bir dengeyi ortadan kaldıramamaları şeklindeki belli bir koşulu sağlamalıdır. Bunun anlamı dengede kabul edilen deneme hareketlerinin sayısıdır. Yani o durumundan ayrılan sistemde tüm diğer n durumlarından o durumuna kabul edilmiş deneme hareketlerinin sayısına kesin olarak denk olmalıdır. Çok daha güçlü bir koşulun empose edilmesi uygundur. Denge durumunda o durumundan herhangi bir n durumuna ortalama kabul edilen hareketlerin sayısı, ters hareketlerin sayısı ile kesin olarak örtüşmelidir. Bu ayrıntılı denetimin olduğu balans koşulu,

$$N(o)\pi(o \rightarrow n) = N(n)\pi(n \rightarrow o) \quad (3.16)$$

eşitliğini ifade eder. $\pi(o \rightarrow n)$ geçiş matrisinin birçok olası formu (3.16) denklemini sağlar. Pratikte $\pi(o \rightarrow n)$ 'i oluşturmak için iki bölümden oluşan bir Monte Carlo hareketi oluşturulur. İlk bölümde, o durumundan n durumuna bir deneme hareketi gerçekleştirilir ve o durumundan n durumuna bir deneme hareketinin gerçekleştirilmesinin olasılığını belirleyen $\alpha(o \rightarrow n)$ geçiş matrisi belirlenir. Burada α , genellikle Markov zincirinin [N.G. van Kampen, 1981] temelini teşkil eden matris olarak gösterilir. İkinci bölüm, bu deneme hareketini ya kabul etme ya da geri çevirme kararının verilmesidir. o durumundan n durumuna geçen bir deneme hareketinin kabul edilme olasılığı $acc(o \rightarrow n)$ ile gösterilsin. Bu durumda,

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) \times acc(o \rightarrow n) \quad (3.17)$$

formu açık olarak ifade edilebilir. Orjinal Metropolis algoritmasında, α simetrik matris olarak seçilmektedir. Buna karşın, simetrik olmayan matris durumunda da seçilebilmesi mümkündür. Eğer α simetrik ise (3.1.13) denklemini $acc(o \rightarrow n)$ ile ilişkili olarak,

$$N(o) \times acc(o \rightarrow n) = N(n) \times acc(n \rightarrow o) \quad (3.18)$$

formu yeniden yazılabilir. (3.18) denkleminde ise,

$$\frac{acc(o \rightarrow n)}{acc(n \rightarrow o)} = \frac{N(n)}{N(o)} = \exp\{-\beta[U(n) - U(o)]\} \quad (3.19)$$

ifadesi elde edilir. $acc(o \rightarrow n)$ için birçok seçim bu koşulu ve $acc(o \rightarrow n)$ olasılığının 1'i aşamama koşulunu gerektirir. Metropolis ve arkadaşları,

$$acc(o \rightarrow n) = \begin{cases} N(n)/N(o) & ; N(n) < N(o) \\ 1 & ; N(n) \geq N(o) \end{cases} \quad (3.20)$$

seçimini yapmışlardır. $acc(o \rightarrow n)$ için diğer seçimler de [M.P. Allen, D.J. Tildesly, 1987] olasıdır fakat Metropolis ve arkadaşlarının orjinal seçimi ortaya atılan tüm diğer stratejilerden daha verimli bir konfigürasyon uzayı örnekleme yapılabildiği göstermektedir.

Özetlenirse, Metropolis algoritmasında o durumundan n durumuna ilerleme geçiş olasılığı,

$$\begin{aligned} \pi(o \rightarrow n) &= \alpha(o \rightarrow n) && ; N(n) \geq N(o) \\ &= \alpha(o \rightarrow n) [N(n)/N(o)] && ; N(n) < N(o) \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$\pi(o \rightarrow n) = 1 - \sum_{n \neq o} \pi(o \rightarrow n)$$

ifadesiyle verilir. Hala simetrik olması haricinde α matrisi belirlenmedi. Bu deneme hareketlerimizin seçiminde göz önüne alınabilir serbestliktir.

Deneme hareketinin kabul etme yada geri çevirme kararının nasıl verilmesi önemli bir işlem sırasına bağlıdır. Genel olarak kullanılan işlem sırası aşağıdaki gibidir. $U(n) > U(o)$ koşulu ile o durumundan n durumuna geçen bir deneme hareketi üretildiğini farz edilsin. Denklem (3.19)'ya göre deneme hareketi,

$$acc(o \rightarrow n) = \exp\{-\beta[U(n) - U(o)]\} < 1 \quad (3.22)$$

formunda gösterilen olasılığı ile kabul edilecektir. Deneme hareketini kabul etme yada geri çevirmek için gereken kararı vermek için $[0,1]$ aralığındaki bir uniform dağılımdan $Ranf$ ile gösterilen rastgele bir sayı üretilir. $Ranf$ 'in $acc(o \rightarrow n)$ 'den küçük olması durumunda, $Ranf$ $acc(o \rightarrow n)$ 'ye eşit olur. Bu kural, o durumundan n durumuna geçen deneme hareketinin kabul edilme olasılığının gerçekten $acc(o \rightarrow n)$ 'ye eşit olmasını garanti eder. Bu nedenle,

kullanılan rastgele-sayı üreticinin ciddi bir şekilde $[0,1]$ aralığında uniform rasgele sayılar üretmesi fazlasıyla önemli hale gelmektedir. Aksi durumda Monte Carlo örnekleme sapma gösterecektir. Rastgele sayı üreticilerinin kalitesi asla garanti edilemez. Rastgele sayılar üzerine yapılan bir inceleme Numerical Recipes'te [W.H. Press ve ark., 1986] bulunabilmektedir.

Konfigürasyon uzayındaki her erişilebilir noktaya herhangi diğer bir noktadan sonlu sayıda Monte Carlo adımlarında ulaşılabilmesi anlamına gelen ergodiklikten yani diğer bir elde edilmesi gereken koşul $\pi(o \rightarrow n)$ 'den şimdiye kadar bahsedilmedi. Her ne kadar bazı basit Monte Carlo algoritmaları ergodik olacaklarını garanti etse de, bunlar genellikle en etkin algoritmalar değildir. Bunun tersine, bir çok verimli Monte Carlo algoritmasının ya ergodikliği yada daha kötüsü ergodiksizliği kanıtlanamamıştır. Bu problemin üstesinden gelmenin bir yolu genellikle daha az verimli fakat ergodik algoritmanın bir deneme hareketi ile verimli ve ergodiksiz algoritmalar karıştırılmalıdır. Bu şekilde algoritma en azından pratikte ergodik olacaktır.

3.2. Ters Monte Carlo (RMC) Metodu

Düzensiz sistemlerdeki kırımın verisinin analizindeki büyük problemlerden biri veri ile niceliksel uyumlu yapısal modeller üreten genel bir metodun olmamasıdır. Analizin büyük bir kısmı son derece niteldir ve radyal dağılım fonksiyonundan türetilen koordinasyon sayıları ve bu fonksiyoların tepe noktaları gibi verinin birkaç özelliğine dayalıdır. Atomlararası potansiyele dayalı Monte Carlo ve Moleküler Dinamik simülasyonları zaman zaman deney ile uyumludur fakat uyumluluk genellikle niteldir ve zaman zaman deney ile simülasyon arasında büyük farklılıklar vardır. Uyumluluğun seviyesini geliştirmek için potansiyelin nasıl değiştirilmesi yada nasıl düzeltilmesi gerektiği çoğu durumda açık değildir. Bu durumun üstesinde gelebilecek bir itearasyon, işlem hesaplama süreci bakımından fazlasıyla masraflıdır ve bu masraftan dolayı sadece bir kaç kere uygulanmaktadır.

Ters Monte Carlo (RMC) metodu, bu problemlerin üstesinden gelir. Deneysel kırınım verisi ile nicel olarak uyumlu, düzensiz materyallerin yapısının üç-boyutlu modellerini üreten bir metottur. Nötron, x-ray ve EXAFS gibi farklı kaynaklardan elde edilen kırınım verisini birleştirebilir. RMC'nin en önemli özelliklerinden biri de atomlararası potansiyel gerektirmemesidir. Simülasyon süreci sonunda elde edilen yapısal modeli kırınım verisine fit eder ve bu fitleme işlemi nedeniyle model ile veri arasında iyi bir uyum olmalıdır.

RMC, standart Metropolis Monte Carlo (MMC) işleminin bir türüdür. Bu gibi az bilinen Monte Carlo metotları için ilk önce MMC algoritmasının kısaca tanıtılması yararlıdır. Temel prensip, Boltzmann enerji dağılımı ile atomların istatistiksel topluluğunun yada diğer bir deyişle atomik konfigürasyonun üretilmeye çalışılmasıdır. Konfigürasyonun basitçe üretilmesinden ve rastgele bir konfigürasyon olmasından daha çok ağırlıklı örnekleme yada Markov zinciri kullanılır. Bu kurala göre;

1. $x^{(n)}$ değişkenleri, $x^{(n+1)}$ olasılık dağılımına sahip olunması için $(n+1)$ 'inci elemanın gerektiği ve bunun sadece x 'inci elemanın $x^{(n)}$ dağılımına dayalı olduğu bir kural ile üretilmektedir.
2. Eğer $P(x \Rightarrow y)$, x durumundan y durumuna geçen olasılık ise $P(x \Rightarrow y)$, topluluktaki her duruma ilerleyişi kabul etmelidir.
3. Sistem dengedeysen $xP(x \Rightarrow y) = yP(y \Rightarrow x)$ mikro dönüşebilirliği beklenmelidir.

Sabit parçacıklı, sabit hacimli ve sabit sıcaklıklı (N, V, T) bir topluluk için aşağıdaki algoritma kullanılabilir:

1. N tane atom periyodik sınır koşullu bir hücre içinde rastgele yada belirli bir kristal örgü düzeninde dizilir. Normal olarak kübik hücre seçilebildiği gibi başka bir geometrik hücrede seçilebilir. L kenarlı bir küp için $\rho = N/L^3$ atom sayı yoğunluğu sistemin yoğunluğuna eşit olmalıdır. Bu özel başlangıç konfigürasyonunun olasılığı "e" indisi ile belirtilmek üzere,

$$P_e \propto \exp(-U_e/k_B T) \quad (3.23)$$

formunda verilmektedir. Burada U_e , özel bir forma sahip atomlar arası potansiyele dayalı olarak hesaplanan toplam potansiyel enerjiyi ve T ise sistemin sıcaklığını belirtmektedir.

2. Bir atom rastgele hareket ettirilir ve “y” indisi ile belirtilen yeni konfigürasyonun olasılığı,

$$P_y \propto \exp(-U_y/k_B T) \quad (3.24)$$

ile gösterilir ve her iki denklemi kullanırsak,

$$P_y/P_e = \exp(-(U_y - U_e)/k_B T) = \exp(-\Delta U/k_B T) \quad (3.25)$$

formu elde edilir.

3. Eğer $\Delta U < 0$ ise yeni konfigürasyon kabul edilir ve bir sonraki başlangıç konfigürasyonu olarak kabul edilir. Eğer $\Delta U > 0$ ise P_y/P_e ile konfigürasyon kabul edilir.

Diğer durumlarda yeni konfigürasyon kabul edilmez ve önceki konfigürasyona geri dönülür.

4. İşlem 2. adımdan tekrarlanır.

Atomlar hareket ettirilirken U dengeye varana kadar azalır. Rastgele hareketin maksimum sayısı denge durumunda kabul edilen hareketlerin geri çevrilen hareketlere oranının yaklaşık olarak “bir” olması için ayarlanabilir. Konfigürasyonlar, istatistiksel bağımsız N tane kabul edilen hareket şeklinde göz önünde bulundurulur ve saklanır. Bu şekilde uygun bir topluluk üretilir.

3.2.1. Temel Metod

RMC’de normal dağılıma sahip sadece istatistiksel hataları içeren deneysel olarak ölçülmüş $S^E(k_i)$ yapı faktörü göz önünde tutulur. Gerçekçi bir yapı modelinden hesaplanan $S^C(k_i)$ yapı faktörü ve deneysel olarak ölçülen arasındaki fark,

$$e_i = S^C(k_i) - S^E(k_i) \quad (3.26)$$

formunda gösterilir ve olasılığı,

$$p(e_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(k_i)} \exp\left(-\frac{e_i^2}{2\sigma(k_i)^2}\right) \quad (3.27)$$

formundadır. Burada $\sigma(k_i)$ normal dağılımın standart sapmasıdır. S^C 'nin toplam olasılığı,

$$P = \prod_{i=1}^m p(e_i) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\bar{\sigma}}\right)^m \exp\left(-\sum_{i=1}^m \frac{e_i^2}{2\sigma(k_i)^2}\right) \quad (3.28)$$

formundadır. Burada m , S^E 'deki k_j noktalarının sayısıdır ve

$$\bar{\sigma} = \left(\prod_{i=1}^m \sigma(k_i)\right)^{1/m} \quad (3.29)$$

ile gösterilir. S^E 'yi kullanarak bir sistemin yapısını modellemek için yapı faktörü üstteki olasılık dağılımını sağlayan atomların istatistiksel topluluğunu yaratmayı istemektedir. Eksponansiyel ifade,

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(S^C(k_i) - S^E(k_i))^2}{\sigma(k_i)^2} \quad (3.30)$$

formunda yazılır. Dolayısıyla $P \propto \exp(-\chi^2/2)$ olmaktadır ve RMC'deki $(\chi^2/2)$ ifadesi MMC'deki $(U/k_B T)$ 'ye denk olduğu kolayca görülmektedir.

3.2.2. Ters Monte Carlo (RMC) Algoritması

Ters Monte Carlo (RMC) metodu, standart Metropolis Monte Carlo (MMC) metodunun bir değişimidir. Amaç, yanlışlarını da içine alan bir veya daha fazla deneysel veriyle uyumlu ve sınırlandırılmış bir parçaya maruz bırakılmış bir model (genellikle bir konfigürasyon olarak bahsedilen atom grubu) üretmektir. Hatalar tamamen istatistiksel olarak değerlendirilir ve normal bir dağılıma sahiptir. Burada, bir sıvı veya camın nötron difraksiyon verileri uygulaması için bu metot açıklanır. Farklı veri türlerine olan paralellik başka bir yerde tanımlanmaktadır (McGreevy R.L. 1997). Bu algoritmayı uygulamak için kullanılan en yaygın program RMCA olarak bilinir (McGreevy R.L. 1993).

a) N tane atom periyodik sınır koşulları içinde hücre içine yerleştirilir, hücre kendi görüntüsü ile çevrelenmiş kabul edilir. Normalde kübik hücreler kullanılır, fakat diğer geometriler de kullanılabilir (Örneğin, bir kristalin birim hücresi, bir süper hücresini yapmak için seçilebilir). Hücre boyutları mümkün olduğunca eşit değerlendirilmelidir. Atomik sayı yoğunluğu da deneysel değerle aynı olmalıdır. Atomların dağılımı gelişi güzel seçilebilir, bilinen bir kristal yapısına sahip olabilirler veya farklı bir simülasyon veya modelden alınabilirler. Atom koordinatlarının kombinasyonu ve hücre boyutları konfigürasyon olarak alınabilir.

b) Bu konfigürasyon için kısmi radyal dağılım fonksiyonu

$$g_{eski}^h(r) = \frac{n_{eski}^h(r)}{4\pi r^2 dr \rho} \quad (3.31)$$

formunda hesaplanır.

Burada ρ atomik sayı yoğunluğu, $n_{eski}^c(r)$ ise merkezdeki atomdan r ile $r+dr$ arasında belli bir uzaklıktaki atomların sayısıdır. Temel prensip olarak, konfigürasyon hücresinin büyüklüğü karşıdan etkileşimler olmayacak kadar geniş olmalıdır ki $g(r>L/2)=1$ olsun. Radyal dağılım fonksiyonu, sadece $r < L/2$ uzaklığı için hesaplanır ve en yakın görüntü topluluğu atomik dağılımları belirlemek için kullanılır.

c) Hesaplanan radyal dağılım fonksiyonu $g_{eski}^{h_i}(r)$ 'nin Fourier dönüşümü alınırsa,

$$A_{eski}^h(Q) = \rho \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (g_{eski}^h(r) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (3.32)$$

formunda kısmi yapı faktörleri hesaplanır. Burada Q momentum transferidir.

d) Ölçümlerden elde edilen statik yapı faktörü, $S^d(Q)$, ile konfigürasyondan hesaplanan toplam yapı faktörü, $S_{eski}^h(Q)$, arasındaki farkı hesaplamada,

$$\chi_{eski}^2 = \sum_{i=1}^m (S_{eski}^h(Q_i) - S^d(Q_i))^2 / \sigma^2(Q_i) \quad (3.33)$$

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

e) Bir atomun gelişigüzel hareketinde, bir maksimum hareket mesafesi vardır. Eğer her iki atom da önceden tanımlanan bir mesafeden daha fazla yaklaşmışsa, hareket kabul edilmez. Yeni bir atom gelişigüzel seçilir ve yeni bir hareket yapılıır.

f) Yeni radyal dağılım fonksiyonu $g_{yeni}^h(r)$ den yeni statik yapı faktörü, $S_{yeni}^h(Q)$ hesaplanır ve hesaplanan bu yeni yapı faktörü ile deneysel yapı faktörü arasındaki fark

$$\chi_{yeni}^2 = \sum_{i=1}^m (S_{yeni}^h(Q_i) - S^d(Q_i))^2 / \sigma^2(Q_i) \quad (3.34)$$

formundan bulunur.

g) Eğer $\chi_{yeni}^2 < \chi_{eski}^2$ ise, yeni konfigürasyon kabul edilir. Yeni konfigürasyon eski konfigürasyon ile değiştirilir.

h) $\chi_{yeni}^2 > \chi_{eski}^2$ ise, yeni konfigürasyon

$$\exp(-(\chi_{yeni}^2 - \chi_{eski}^2)/2) \quad (3.35)$$

olasılığıyla kabul edilir. Aksi halde konfigürasyon değiştirilmeden kalır.

i) Olumsuz durumda f ye geri dönülerek tekrar edilir. Bu durumda bir denge değerine varılırken χ^2 başlangıçtaki değerinden azalacaktır.

Sonuç konfigürasyonu, deneysel yapı faktörü ve deneysel hataları da içine alan, üç boyutlu ve uyumlu bir yapı olmalıdır. Deneysel verilere göre belirlenen radyal dağılım fonksiyonu da uygun olmasına rağmen, yapı faktörü uygulanması tercih edilir.

MMC ve RMC arasındaki fark, MMC’de potansiyel enerjinin büyüklüğü, $(U_n^2 - U_o^2)/kT$ modellenirken, RMC’de hesaplanan ve deneysel statik yapı faktörleri arasındaki farkın modellenmesidir. T sıcaklık ve k Boltzmann sabitidir. U ise atomlar arası potansiyele dayalı olan konfigürasyonun potansiyel enerjisidir. Bu nedenle yapı faktörü enerjinin rolünü oynar, yani metodu yürütür, σ ise sıcaklık rolü oynar. χ^2 ’nin elde edilen en açık tanımı, özellikle önemli değildir. Başka bir deyişle her iki algoritma da birbirinin aynısıdır. RMC’de son konfigürasyon ilkinden bağımsız olsun diye Markov zinciri kullanılır. MMC modelinin amacı, Boltzmann enerji dağılımı ile bir konfigürasyon üretmektedir. RMC modelinin amacı ise, çoğunlukla en önemli sistematik hatalarını da içinde barındıran veri ile uyumlu bir model üretmektir. χ^2 ’nin bir formu seçilir çünkü MMC modeli ile benzerlik uygundur ve onu çalıştırır.

3.2.3. RMC’de Sınırlamalar

RMC metodunun bir diğer anahtar özelliği de sınırlamaların kullanımınıdır. En önemlileri yoğunluk ve en yakın kesme noktası kullanımınıdır. Bunlar, temel algoritmanın zorunlu birer parçasıdır. Herhengi bir yapıyı belirlemenin ilk etmeni paketlemedir. Çünkü, bu onu başlangıçtan itibaren içerecek şekilde anlamlı kılar. Bu sınırlamalar olmaksızın, veri noktalarının sayısı, modeldeki $(3N)$ değişkenlerin sayısından küçük olduğu sürece RMC modeli herhangi bir veri setine, hatta geniş hatalara uyumlu hale getirilebilir. Sınırlamalarla birlikte atomik koordinatlar artık bağımsız değişken değildir, bunun yerine onlar sıkıca sınırlandırılmıştır. Veri setleri, önemli sistematik hatalar içerdiğinden ve RMC modeli pek

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

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

Bir sonraki en yaygın kullanılan sınırlama, atomik konfigürasyon üzerinedir. Bir anlamda yapay bir kovalent bağı harekete geçirir ve bundan dolayı çok cisim potansiyelinin bir şekli olarak düşünülmelidir. Bu, birkaç katı veya yumuşak sınırlamalar şeklinde de uygulanabilir. Koordinasyon sayısı, α tipi atomun iki kararlaştırılmış mesafesi içindeki, β tipi atom sayısı olarak tanımlanır. Normalde kararlaştırılmış düşük mesafe, β ve α atomlarının en yakın yaklaşımıdır. f_{RMC} gibi koordinasyon sınırlaması sağlayan konfigürasyondaki α tipi atomların oranını tanımlarsak,

$$\chi_{coord}^2 = (f_{req} - f_{RMC})^2 / \sigma_{coord}^2 \quad (3.36)$$

formunda bir terim χ^2 'nin tümüne eklenir. σ_{coord} , veri ile ilgili koordinasyon sınırlamasını ölçmede kullanılır. Eğer çok küçük bir değere sahipse (etkili olarak sıfır), sınırlama zordur, bu nedenle bir atom onu kaybedemeyeceği gerekli atomu birleştirir. σ_{coord} 'nun daha büyük bir değeri, örneğin yumuşak sınırlama, seçili koordinasyonun olasılığını arttıracaktır. Belirgin şekilde, çoklu sınırlamalar sadece χ^2 'nin terimlerine eklenerek uygulanabilir. Atom tipleri karıştırılabilir. Örneğin camsı silisyum içindeki bütün silisyumlar dörtlü oksijene koordine edilebilir ve tüm oksijenler ikili silisyuma koordine edilebilir. Hidrojenleştirilmiş amorf silisyumda bir atomun tüm hidrojenleri bir silisyuma koordine edilerek ve bütün silisyumlar dörtlü koordine edilerek sınırlandırılmıştır. Fakat silisyum veya hidrojenin herhangi bir koordinasyonu yoktur.

Ortalama atomik koordinasyonda sınırlandırılabilir. Bu nadiren kullanılan bir sınırlamadır. Örneğin, EXAFS veri seti için ortalama bir koordinasyon değeri, kendi kendine kullanıldığında yaklaşık bir değer verilmesi için uygun hale gelebilir. Fakat bu , verilerin bazı sonuçları için doğrudan modellenemez.

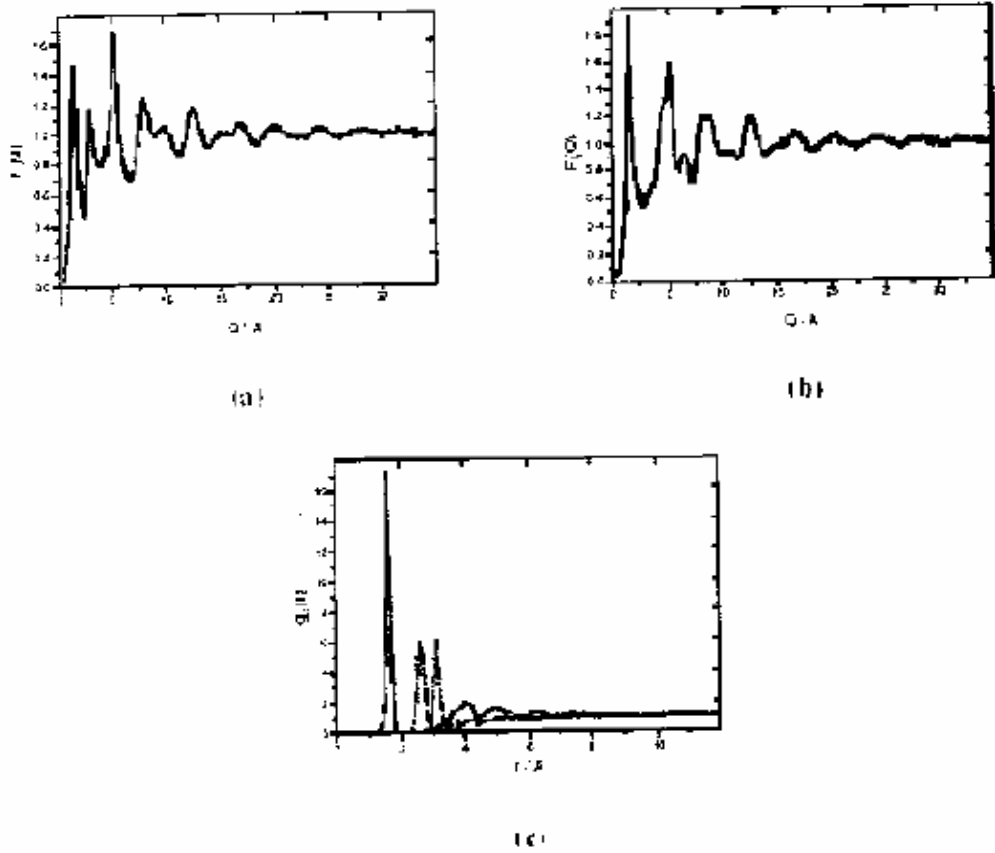
Bir başka metot, atom tiplerinden daha çok özel atomların koordinasyonunu sınırlamaktır, örneğin konfigürasyon içindeki 247. atomun 591. atomla koordine edilmesi gibi (Pusztai L. 2001). Bu katı bir sınırlamadır, sınırlanmış atom çiftleri ve uzaklıkların bir listesi olarak uygulanır. Örneğin CS₂ sıvısında moleküller arası ve molekül içi C-S uzaklıkları üst üste biner, bu nedenle bu atom tipi sınırlaması çalışmaz. Bununla birlikte her bir C atomu iki özel S atomu ile koordine olması için sınırlandırılırsa özel CS₂ molekülleri ne olursa olsun diğer moleküllerin konumlarını sürdürür. Daha çok polimer gibi kompleks birimler aynı biçimde sürdürülebilir.

Prensip olarak, herhangi gerekli bir karmaşıklığın sınırlaması uygulanabilir. Bu ise atom çiftlerine uygulamaya uzak olarak tanımlanır. Bağ açıları gibi üç atom sınırlamaları da uygulanabilir (Kugler S. 1998, Keen D.A. 1997). Bununla birlikte, uygulamanın dikkate değer bir şekilde hesabının pahalı olacağına dikkat edilmelidir. Aynı şekilde pek çok sınırlamaların uygulanması, geniş katı moleküllerin tanımlanması istendiği gibi uygulanması da çok pahalı olabilir.

3.2.4. Veri Uyumu ve Sınırlamalar

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

bağ uzunluk dağılımı ile sınırlanırsa veri ile de uyumlu olmayacaktır. Sınırlama veya veri daha büyük ölçümü veriyorsa sonuç kullanıcının yargısına bırakılmalıdır. Örneğin camsı silisyum içindeki Si-O koordinasyonunun dördümlü olması normal olarak değerlendirilir. Bununla birlikte, Şekil 3.1' de görüldüğü üzere nötron ve X - ışını difraksiyonu verisinin mükemmel bir uyumu sadece 3. 75'in koordinasyonu ile başarılabilir (Kohara S. 2001).



Şekil 3.1. SiO₂ için RMC modeli ile hesaplanan yapı faktörünün (sürekli çizgi) deneysel değerlerle karşılaştırılması ((a) Nötron difraksiyonu, (b) X-ışını difraksiyonu, (c) RMC modelinden hesaplanan radyal dağılım fonksiyonları ($g_{SiO}(r)$) (sürekli çizgi), $g_{OO}(r)$ (kesikli çizgi) ve $g_{SiSi}(r)$ (noktalı çizgi) (Kohara S. 2001)).

Sabit yoğunluğun uygulanması ve RMC modelindeki en yakın kesme noktası sınırlaması, deneysel veri içindeki normalizasyon hataları ve düz geri plan için otomatik düzeltmeye izin verir. Bir diğer sistematik hata ise düşük dereceli polinomial geri plandır ve RMC modeli bunu doğrulayamazken, bunun normalde de ona uymaması mümkün değildir, bu nedenle bu fiziksel olmayan yakın mesafelerde atomları etkileyecektir. Veri ve RMC uyumu arasındaki fark bu forma sahipse yaklaşık bir tahmini fark uyumu, bir polinomalden basitçe çıkarma işlemiyle yapılabilir (Bu işlemin MCGR programında kullanılması mümkündür(Pusztai L. 1999)). Bununla birlikte, hata verinin formuyla bağlantılı değilse, magnetik saçılma durumunun ihmal edilmesi gibi, veri uyum farkı hatanın iyi bir göstergesi olmayabilir ve bir düzeltme olarak kullanılmalıdır. Bu özellikler RMC modeli veri kalite kontrolü için değerli bir araçtır. Kullanıcı, sadece en basit atom modelini üretirse, RMC uyumu kişisel kalite ve farklı veri setlerinin uyumu içerisinde çok hızlı bir geri besleme sağlayabilir.

3.2.5 Yapılan Ortak Yanılgılar

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

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

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

c. Tek bir RMC modeli yoktur. Bu, metodun asıl avantajlarından biridir, bir dezavantaj değildir. Bir metot sadece tek bir model üretebiliyorsa, o model bu metodun tekidir. Fakat bu, modelin doğru olacağı anlamına gelmeyeceği gibi başka bir modelin de aynı veriye dayalı olması mümkündür.

d. RMC modeli araştırmaya izin verir (Örneğin, farklı sınırlamaların yüklenmesi veya farklı başlangıç konfigürasyonlarının kullanımı ile elde edilebilen veriyle uyumlu yapısal modellerin bir dağılımı). Bununla birlikte, sürekli sonsuz uyumlu yapı modelleri seti olacağından, kullanıcı ne kadar ileri gideceğini belirlemek için bazı seçimler yapmak zorundadır. Farklı modeller daha ileri deneyler tarafından elde edilecek sonuç tahminlerini geliştirmek için kullanılabilir. Bu yüzden, RMC modelinin bu tür bir uygulaması klasik bilim metodolojisinin mükemmel bir örneğidir.

e. Bu bize anahtar bir nokta getirir. RMC modeli yapısal modelden başka bir şey değildir. Bununla birlikte, modeldeki atomik koordinatlar kendi ilgilerinin yönetiminde değildirler. Modellerin faydalı olup olmadığı tartışmalıdır. Modeller, maddeleri bazı açılardan anlamamıza yardımcı olabilirler mi?

f. RMC modelleri istatistikselidir. Modeller belli düzeyde kolaylıkla tanımlanabilen fakat kolaylıkla kaldırılamayan yapısal hataları daima içerecektir. Aslında modeldeki bazı eksiklikler verideki hataların temelini oluşturur ve onları kaldırma girişimi sadece farklı eksikliklere neden olacaktır. Eksikliklerin az sayıdaki kısmı, bir modelin faydalı oluşunu geçersiz kılmaz.

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

h. Bununla birlikte, daha önceki veriyi açıklamak için önerilen düşüncelerin bilinen özellikler olduğunu bulmak, alışılmışın dışındadır. Bir RMC modeli, bağımsız bir şekilde önerilen özelliği üretirse, bu düşüncüyü güçlü bir şekilde desteklemeye yol açar. Fakat bu gerçekleşmezse, bu özellik, uygun bir sınırlamanın zorlamasıyla veriyle uyumlu olması için

de gösterilebilir. Hatta bazen belirgin bir şekilde karşıt özellikler, tek bir modelle uyumlu olarak da bulunur.

i. Bir RMC modeli beklenmeyen özellikler üretirse, özellikler basitçe reddedilemez. Yeniden objektif bir yaklaşımın, taraflı bir reaksiyondan daha değerli olduğunu düşünmek gerekir. RMC modeli veri ve sınırlamalar ile uyumlu olan en düzensiz yapıları üretmeye eğilimlidir (Pratikte bu, başlangıç konfigürasyonundan bağımsız olsa bile seçilen parametreler tam çalışır). İşte bu nedenle, bu tür özelliklerin ciddi olarak düşünülmesi gerektiği için beklenmeyen düzen, veri ve sınırlamalar tarafından çalıştırılmadıkça ortaya çıkmayacaktır. Bu yüzden eğer bir problem için basit bir çözüm bulunuyorsa, bu daha karmaşık çözümleri atmaya yöneltecektir.

Ortak yanılgıların bir kısmı, Evans tarafından da bir makalede (Evans R. A. 1990) belirtildiği gibi, RMC modelinin ilk zamanlarından kaynaklanmaktadır. Evans, çift taraflı ek bir potansiyel tarafından tanımlanabilen bir sistem için (Örneğin, sadece iki cisim kuvvetleri), çiftler korelasyon fonksiyonu ve potansiyel arasında eşsiz bir fonksiyonel bağlantı olduğunu göstermiştir. Potansiyel, bütün yüksek dereceden korelasyon fonksiyonlarını ve dolayısı ile yapıyı belirler. Bu işlem, RMC modelinin doğru cevabı üretmek zorunda olduğu, üretmezse metodun yanlış olması gerektiği türünden önerilerde olduğu gibi bazıları tarafından yanlış yorumlandı. Bununla birlikte, dört sebepten dolayı, sonuç direkt olarak RMC modeli ile ilgili değildir:

a. Çiftler korelasyon fonksiyonu (veya yapı faktörü) tam olarak ve sonsuz bir dağılım üzerinde bilinmelidir.

b. Fonksiyonel bağıntının ne olduğunu bilemeyiz, yalnızca onun varlığını bilebiliriz.

c. Sadece bir dereceye kadar sınırlı sayıdaki sistemler, çift taraflı ek potansiyeller tarafından yeterince tanımlanır.

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

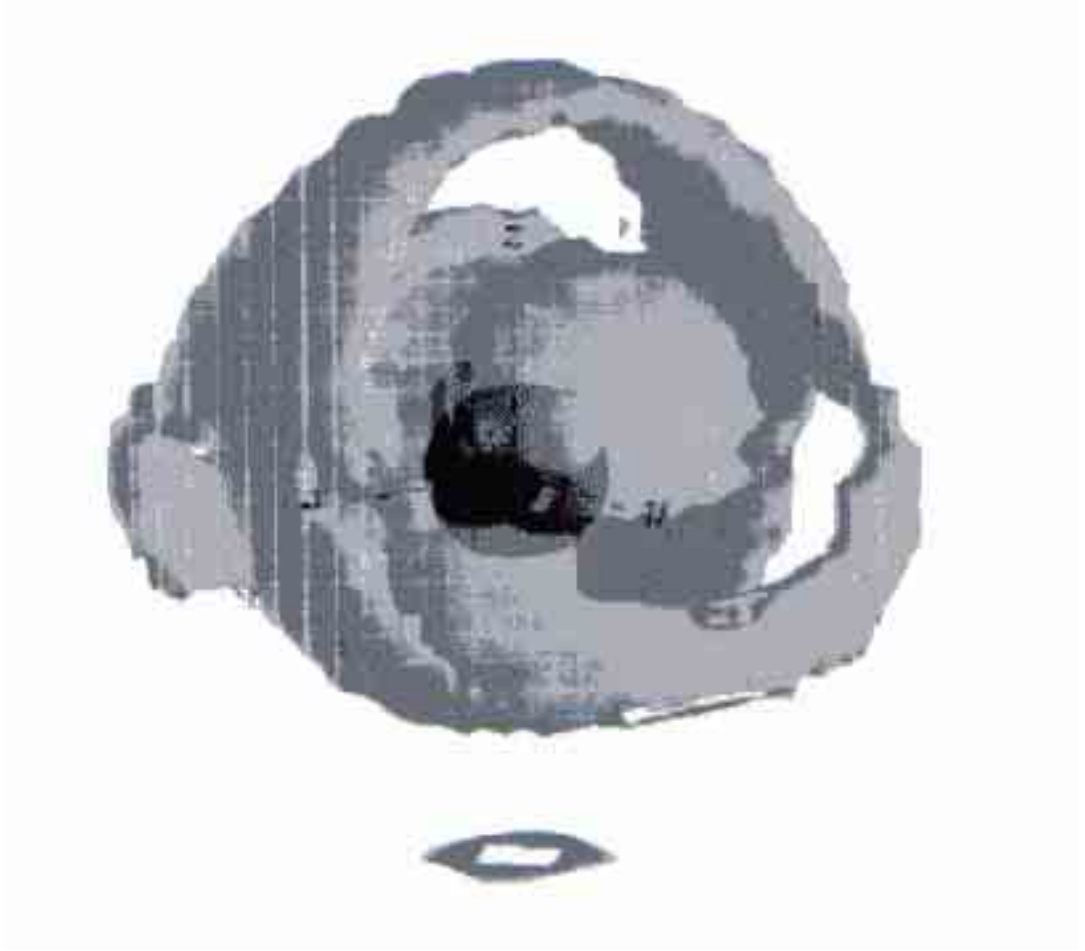
Evans'ın sonucu, RMC modelinin direkt olmayan bir anlayışı içinde konu ile ilgilidir. Bu yüzden sonuç, yanlışlığa ihtimal vermeyecek şekilde ölçülmüş yapı faktörünün

iki-cisim ve verinin dağılımı hakkında epey bilgi içermesini ve var olan bilginin, verinin dağılımını arttırdığını önerir. Bununla birlikte, eğer potansiyele çok cisim katkıları büyükse iki cisim verisi yetersiz kalabilir. Böylece örnekteki RMC modelinin korelasyon sınırlamaları tanıtılır.

Çok cisim korelasyonlarının, çiftler korelasyon fonksiyonu veya yapı faktöründen türetilebileceğini araştırmak için, RMC modelinin test çalışmaları hakkında epeyce çalışma vardır. Howe ve McGreevy (1991), monoatomik sistem için, üç cisim korelasyonların yeniden üretildiğini bulmuştur. Gerekli koordinasyon baskın olsa bile, RMC metodu atomik koordinasyonların bir karışımını üretir. Bununla birlikte, uygun koordinasyon sınırlamaları uygulandığında, akla yatkın sonuçlar elde edilmiştir. Soper (2001), üç cisim korelasyonlarını iyi bir şekilde üreten atomik ve moleküler sistemler için ESPR metodunu kullanarak, iki cisim potansiyellerinin bir çeşidinin genelleştirilebileceğini gösteren bir dizi test çalışması uygulamıştır. Bu çalışma Howe ve McGreevy'nin sonuçlarını da desteklemiştir (Howe M. A. 1991).

Colegnesi ve arkadaşlarının (1996) çalışmasının farklı sonucu, kalite değerlendirme metodunun kullanımından dolayı olabilir. Beş özel yöneltme korelasyon fonksiyonu hesaplandı. Fakat tipik dalgalanmalar belirlenmedi. Örneğin, fonksiyonların ne kadar etki yaptığı, orijinal modelin özel konfigürasyonları ile onları tanımlayan açısall sınırlar içindeki varyasyonlar arasında değişir. Örneğin, RMC modeli bu fonksiyonlar açısından değerlendirildiğinde orijinal model ile arasındaki farklar ne kadar önem taşır? Soper (2001), Şekil 3.2' de gösterildiği gibi, tek bir genel açısall korelasyon örneği kullanmıştır. Burada kalite değerlendirmesi görsel bir temel üzerine yapılmıştır.

Bu test çalışması türü ilginç olmakla beraber, RMC modeli veya herhangi bir metot kullanılsın veya kullanılsın, modeldeki gerçek verinin sonuçlarına daima dikkatle yaklaşılması gerektiğini de açıklar. Eğer özel çok cisim korelasyonları detaylı bir ilginin odağı ise, uygun sınırlamalar, veri ile uyumlu bu tür korelasyonların dağılımını keşfetmek için kullanılmalıdır.



Şekil 3.2. Su için uzaysal yoğunluk fonksiyonu, ESPR modelinden türetilmiştir. Bir sıvı molekülü alanının merkezi noktası, koordinat eksenlerinin bir parçası ile gösterilir. Yoğunluk alanlarının dışı, bu koordinat sistemi içinde kutupsal koordinatların (r, θ, ϕ) bir fonksiyonu olarak su moleküllerinin göreceli yoğunluğuna karşılık gelir.

3.2.6. Neden RMC?

Literatürde birçok yapısal modelleme metodu vardır. Bu metotlara göre RMC' nin bazı avantajları vardır.

1. RMC, nicellikten daha çok nitel anlamda sadece özel bazı özelliklere bakmaksızın tüm kullanılabilir yapısal veriyi kullanır. Radyal dağılım fonksiyonlarından elde edilen tepe noktaları ve koordinasyon sayıları gibi temel özellikleri kullanan birçok model yanlış izlenim verebilir.
2. RMC potansiyelden bağımsızdır. Moleküler Dinamik yada Monte Carlo simülasyonları kullanıldığında deneysel yapı faktörleri ile niceliksel uyum sağlayan potansiyel(ler) vardır. Bu şekilde üretilen bir modelin neredeyse RMC ile üretilene denk yada benzer olması beklenir. Bununla birlikte, sadece birkaç potansiyel böyle nicel bir uyum sağlar. Ayrıca, birçok simülasyon $g(r)$ bölümünde deney ile karşılaştırılır. Çünkü konfigürasyonlar $S(q)$ 'ya dönüşüme izin vermesi için çok küçüktür. Üstte bahsedilen bu nedenlerden ötürü $S(q)$ bölümünde karşılaştırmanın yapılması iyi bir yapısal modelleme için önemlidir.
3. RMC, üç boyutlu bir yapı modeller. Dolayısıyla, $g^C(r)$ ve $S^C(q)$ olası bir fiziksel yapıya karşılık gelmelidir. Model, basit fakat sabit yoğunluk ve hacim gibi kuvvetli sınırlamalara maruz kalır. Bununla birlikte, geleneksel metotlar ile türetilen $g^E(r)$, olası bir fiziksel yapıya karşı gelmeyen hatalar içerebilir. Çok bileşenli sistemlerde, geleneksel metotlar tarafından türetilen kısmi radyal dağılım fonksiyonlarının birbirleriyle uyumlu olması aranmaz iken RMC' de uyumlu ve fiziksel olarak mümkün olmalıdırlar. Bu sınırlama, ayırma matrislerinin kötü olduğu durumlarda kısmi fiziksel fonksiyonların ayrılması işlemi geliştirir. Ayrıca, geleneksel metotlar ile hiçbir sonucun elde edilemediği durumlarda bile RMC ile kısmi fiziksel fonksiyonlar üzerine bilgi elde edilebilir.
4. Nötron ve x-ışını kırınımı gibi farklı veri tipleri modellenebilir. Farklı veri grupları farklı q menzillerine, veri sayısına ve adım aralıklarına sahip olabilir. Yapı üzerine ek sınırlamalar eklenmesi de ayrıca kolaydır. Bunlar, başka deneysel bilgilerden (NMR gibi) yada başka bir sisteme ait bilinenlerden ve öngörülerden (kimyasal bağlanmalar gibi) gelebilir.
5. RMC farklı fiziksel problemlere kolayca uygulanabilir.

3.2.7. RMC'ye Özgü Özellikler

RMC ile üretilen üç-boyutlu yapı özel değildir. Deneysel veri ile ve bazı ek sınırlamalar ile uyumlu basit bir modeldir. Veri ile eşit uyumlulukta yapılar üreten diğer metotlar eşit geçerliliktedir ve herhangi bir ek bilgi olmadığında doğru veriyi tanımlamanın yolu yoktur. RMC'nin tek olası dezavantajı, konfigürasyonel entropiyi maksimize eden veri ve sınırlamalar ile uyumlu en düzensiz yapıyı elde etmeye yönelmesidir.

Tamamıyla çiftler etkileşim katkılı atomlararası potansiyellerin bulunduğu özel bir sistemde tek boyutlu bir $g(r)$ yada $S(q)$ 'dan üç-boyutlu yapının tanımlanması için bir gerekçe vardır [R.A. Evans, 1990]. Yapıyı tanımlayan özel potansiyel,

$$\phi(r) \Rightarrow g^{(2)}(r_1, r_2), g^{(3)}(r_1, r_2, r_3), g^{(4)}(r_1, r_2, r_3, r_4) \dots \quad (3.37)$$

formunda gösterilmektedir. Burada $g^{(2)}(r_1, r_2) = g(r)$ 'dir ve $g^{(n)}(\dots)$ ise n-cisimli korelasyon fonksiyonudur. Çiftler katkılı bir potansiyel için $\phi(r)$ ve $g(r)$ arasında,

$$g^{(2)}(r_1, r_2) \Rightarrow \phi(r) \quad (3.38)$$

formunda fonksiyonel bir ilişki vardır. Buna göre $g(r)$, $\phi(r)$ 'ye özgü olarak tanımlanır. Eğer $g(r)$, $\phi(r)$ 'yi tanımlarsa ve $\phi(r)$ yapıyı tanımlar ise $g(r)$,

$$g(r) \Rightarrow g^{(3)}(r_1, r_2, r_3), g^{(4)}(r_1, r_2, r_3, r_4) \dots \quad (3.39)$$

şeklinde yapıyı tanımlar. Teoriksel testler, potansiyelin sadece çiftler katkılı olduğu durumlarda RMC metodunun arzulandığı şekilde çalıştığını göstermektedir [M. A. Howe, R. L. McGreevy, 1991].

Her ne kadar böyle potansiyeller MC ve MD simülasyonlarının büyük bir bölümünde kullanılsalar da gerçek sistemlerdeki potansiyeller asla tam olarak çiftler katkılı değildir. Bununla birlikte üstteki sonuçlar, duyarlı bir şekilde ölçülmüş $g(r)$ yada

$S(q)$ 'nin üç boyutlu yapı hakkında bir hayli bilgi içerdiğini gösterir. RMC, bu bilgilerin açığa çıkarılmasında kullanılabilir yollardan biridir. Üç-cisim terimlerinin bulunduğu potansiyelerde sınırlamalar, var olan bilgiyi hesaplamalara dahil edecek şekilde kullanılmaktadır. Örneğin moleküler sıvı durumunda, moleküller model içinde açık bir biçimde bulunabilmektedir.

BÖLÜM 4

KALGOJEN SİSTEMLERİNDE RMC HESAPLAMALARI, SONUÇLAR VE TARTIŞMA

RMC metodu McGreevy ve Pusztai [R.L. McGreevy, L. Pusztai, 1988] tarafından deneysel hatalar içinde ölçülmüş kırınım verisi ile uyumlu düzensiz yapının üç-boyutlu bir modelini üretmek için yapılmıştır. Moleküler dinamik ve geleneksel Monte Carlo simülasyonları gibi atomlar arası potansiyel gerektirmez. Diğer taraftan RMC metodu kırınım verisinin analizini yapmak ve moleküler görüntüyü elde etmek için kullanışlı bir yöntemdir. Bu modelleme tekniği kristallere [D.A. Keen ve ark., 1990, D.A. Keen ve ark., 1990], sıvı metal alaşımlarına [M.A. Howe, R.L. McGreevy, 1991, W. Hoyer ve ark., 2005, P.H.K. de Jong ve ark., 1993], sıvı metallere [V.M. Niels ve ark., 1991, M.A. Howe ve ark., 1993, V. Petkov, G. Yunchov, 1994], sıvı yarı-iletkenlere [M.A. Howe ve ark., 1993, M.A. Howe, 1989, S. Dalgic, M. Colakogullari 2007], ergimiş tuzlara [R.L. McGreevy, M.A. Howe, 1989], sıvı metalik camlara [L. Börjesson, ve ark. 1992, E.W. Iparraguirre ve ark., 1993, P. Jovari ve ark., 2005, L. Pusztai, 1998, P. Biswas ve ark., 2004, J.K. Walters ve ark., 1997, N. Zotov ve ark., 2005] ve manyetik materyallere uygulanmıştır [D.A. Keen, R.L. McGreevy, 1991].

Bu tezin amacı, farklı fiziksel özelliklere sahip sıvı kalgojenlerin ve kalgojen alaşımlarının yapısal özelliklerini hesaplamak ve elde edilen bilgiler ile bu yapıların diğer hesaplama teknikleri ile karşılaştırmasını yapmaktır. Ayrıca en yakın komşu moleküller arasındaki konfigürasyonel korelasyonu belirlemeye çalışarak RMC modellemesinin düzensiz sistemlere uygulanabilirliğini göstermektir. Bunun için sıvı kalgojen Se ve Te, farklı sıcaklıklarda kalgojen alaşımı $Se_{20}Te_{80}$ sistemi ele alındı. Sonuç konfigürasyonu

üzerine başlangıç konfigürasyonunun etkilerini araştırmak için aşağıdaki model her bir çalışma için ayrı ayrı uygulandı.

1. Kübik hücre içinde periyodik sınır koşulları kullanılarak ve rastgele dağılım seçimi yapılarak moleküler yapı oluşturuldu. Kübik hücrenin boyutları yoğunluk ve seçilen moleküler sayıya göre belirlenmektedir.
2. Deneysel veriye fitleme yapılmaksızın katı küre mesafesi fitlemesi yapıldı. Herhangi bir sınırlama olmaksızın katı küre RMC kullanılarak atomların birbirlerine en fazla katı küre çapları kadar yakınlaşmaları sağlandı. Böylelikle rasgele düzen içinde moleküler yapıyı veren ve fiziksel olarak doğru 3-boyutlu atomik dizilim elde edildi.
3. Literatürde bulunan toplam yapı faktörüne fitleme sınırlaması yapıldı. σ değeri 0.1'den 0.0001'e kadar adım adım değiştirilerek en iyi fitleme işlemi yapılmaya çalışıldı. Bu adımda aynı zamanda minimum ve maksimum bağ uzunlukları ayrıca test edildi. Atomların her bir Monte Carlo adımındaki maksimum hareketleri rastgele konfigürasyondan ortaya çıkabilecek kafes etkilerini ortadan kaldırmak için 5Å'dan adım adım 0.01Å değerine kadar azaltıldı. Böylelikle daha iyi bir fitleme sağlanmış oldu.
4. Deneysel veriler ile uyumlu en doğru moleküler yapıyı elde edebilmek için koordinasyon sınırlaması maksimum ve minimum bağ uzunlukları göz önünde bulundurularak 1. koordinasyon sayısı için simülasyon yeniden başlatıldı.
5. Sonuç konfigürasyon dosyasından toplam ve kısmi statik yapı faktörleri, toplam ve kısmi radyal dağılım fonksiyonları, iç- ve dış-moleküller arası bağ açı olasılıkları ve en yakın komşu koordinasyon dağılımları elde edildi.

4.1 Sıvı Kalgojenlerin Yapısı

Selenyum ve Tellür gibi sıvı kalgojenlerin statik yapı faktörleri, X-ışını ve nötron difraksiyonu deneyleri ile uzun zamandır araştırılmaktadır. Sıvının uzaysal atom konfigürasyonu, sadece tek boyutlu yapı bilgisi veren statik yapı faktörü $S(Q)$ 'dan türetilmemektedir. Buna rağmen, Reninger ve arkadaşları (1974), Monte Carlo(MC) Metodu'nu kullanarak bazı As-Se amorf alaşımlarının atomik düzenleme modellerini yapmışlardır. Son zamanlarda, Mc Greevy ve arkadaşları, difraksiyon verilerini analiz etmek için kullanışlı bir yöntem olan Ters Monte Carlo (RMC) simülasyonunu

geliştirmiştir. RMC metodu, atomik konumunu gelişigüzel değiştirerek, deneysel statik yapı faktörüne veya çiftler dağılım fonksiyonuna uygun ve en olası atomik konfigürasyonları sağlayabilmektedir. RMC metodunun avantajı, moleküler dinamik ve temel Monte Carlo hesaplamaları için önemli olan çiftler potansiyelinin, RMC için gerekli olmayışıdır. Son yıllarda RMC simülasyonu birçok düzensiz maddede yapısal çalışmalar için uygulanmıştır.

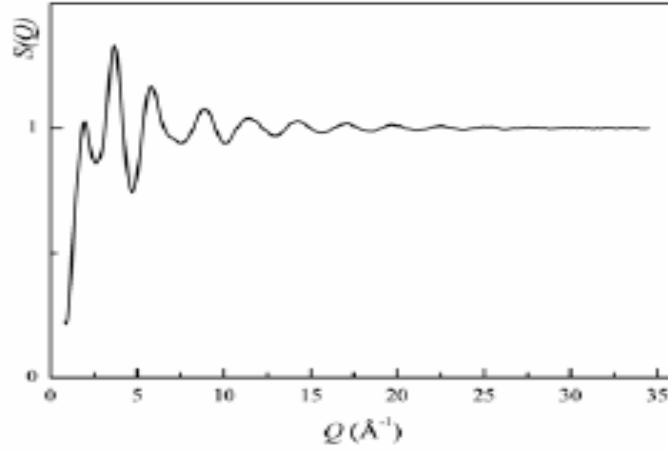
Kalgojen kristaller iki katlı koordine edilmiş atomların helisel zincirlerinden oluşurlar. Sıvı halde, Se zincir oluşturmak için göz önünde bulundurulur ve zincir uzunluğunun artan sıcaklıkla azaldığı magnetik duyarlılık (W. Freyland 1980, M. Misonou 1982, W. W. Warren 1980), NMR (M. Misonou 1982) ve ESR ölçümleriyle de desteklenmektedir. Diğer yandan, sıvı kalgojen Te için, Cabane ve Friedel (1971), nötron difraksiyon verilerine dayanarak, artan sıcaklık ile koordinasyon sayısını da 2'den 3'e çıkarmayı amaçladılar. Yüksek sıcaklıkta sıvı kalgojen Te, üçlü koordine edilmiş bir Arsenik yapıya sahiptir. Düşük sıcaklıkta yapı üçlü ve ikili bağların karışımına dönüşmüştür. Benzer sonuçlar Hoyer ve arkadaşları (1975) ve Waseda ve Tomaki (1975)'nin X-ışını çalışmalarında da bulunmuştur. Takeda ve arkadaşları (1984) metalik olmayan yapıdan metalik yapıya benzer geçiş sunmuşlardır. Fakat Enderby ve Barnes (1990), yeni difraksiyon verilerini denediler ve bağlı olmayan Te atomlarının birinci koordinasyon kabuğunun önemli bir giriş olduğunu ve atom başına ortalama kovalent bağ sayısının iki veya ikiden daha az olduğunu göstermişlerdir. Son yıllarda Misawa (1992), deneysel $S(Q)$ 'yu tekrar üretmek için polimerize edilmiş Te_2 dimerlerini dağıtan kısa bir zincir modeli amaçladı ve artan sıcaklık ile zincir uzunluğunun azaldığını ve bağlı olmayan Te_2 dimerlerinin konfigürasyonunu göstermiştir. Bütün bu çalışmalara rağmen, halen sıvı kalgojen Te içindeki atomik konfigürasyonu belirsizdir.

RMC metodunun sıvı kalgojenlere uyarlanması ile atomik konfigürasyonun üç boyutlu görüntüsünün elde edilmesi beklenir. Bu bölümde, RMC metodunu kullanarak sıvı kalgojen Se ve Te gibi kalgojen malzemelerin yapısal özellikleri ve atomik konfigürasyonları çalışılarak, diğer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır.

4.1.1. Sıvı Kalgojen Se

Selenyum (Se) elementi, bir inorganik polimerdir ve sülfür gibi çeşitli kristal formları ile karakterize edilir (M.A. Popescu 2000). Selenyumun bütün kristal yapıları, en yakın komşu atomların 2.32 Å ile 2.40 Å arası uzaklıktaki konfigürasyonlarını gösterir. En kararlı trigonal (gri veya metalik) Se, paralel helisel zincirlerden oluşmuştur. Zincir içindeki atomlar kovalent bağlarla birbirine bağlanmış ve zincirler arasında Van Der Waals kuvvetleri ve kısmen de metalik bağlar vardır. Monoklinik Se, Se₈ çemberlerinden oluşmuştur. Rhombohedral Se birim hücresi ise Se₆ çemberlerini bulundurur. Se ~221 °C 'de erir.

Sıvı kalgojen Se yarı iletken bir karakter sergiler (V.M. Glazov 1967). Viskosite ve serbest yayılma gibi fiziksel özellikleri sıcaklığa kuvvetlice bağlıdır. Örneğin, sıvı kalgojen Se'nin ergime noktası civarındaki viskositesi, sıcaklık 700°C'nin üzerine çıktığında daha da düşer. Sıvı kalgojen Se'nin bu davranışı, zincir başına 10⁴-10⁵ Se atomları ile serbestçe dönebilen zincirlerden oluştuğu gerçeği ile anlatılmıştır (V.M. Glazov 1967). G. Lukovksky (1982), sıvı hal içinde Se₈ çemberleri olmadığını ve bunların çok küçük miktarda amorf yapı içinde olabileceğini ortaya koymuştur. Enderby ve Barnes (1990), sıvı kalgojen Se'nin yapısı üzerine deneysel verileri analiz etmişler ve katı Se'nin gerekli yapısal özelliklerinin sıvı kalgojen Se'de de korunduğu ve sıvı kalgojen Se'nin çiftler dağılım fonksiyonu özelliklerinin en iyi şekilde serbestçe dönen zincir modeli ile anlatılabildiği sonucuna varmışlardır. Şekil 4.1, Jovari ve Neufeind tarafından Hamburg HASYLAB, BW5 deney istasyonunda synchrotron ışınması ile yapılan ölçümlerden elde edilen, sıvı kalgojen Se'nin 225°C'deki yapı faktörünü göstermektedir.



Şekil 4.1. Sıvı kalgojen Se'nin 225 °C'deki deneysel yapı faktörü (P. Jovari, J. Neuefeind).

Hoyer ve arkadaşları (1975), 235°C, 350°C ve 460°C 'deki sıvı kalgojen Se'nin yapısını araştırmışlardır. Ergime noktası yakınlarında sıvı kalgojen Se'nin koordinasyon sayısının ~2'ye eşit olduğunu, sıcaklık 460°C'ye yükseldiğinde ise ~1.7'ye düştüğünü ve zincir uzunluğunun artan sıcaklıkla azaldığını bulmuşlardır. 460°C'de zincir uzunluğunun 4°Å ile 20°Å arasında olduğu belirlenmiştir

Sıvı-gaz kritik noktası (~1600°C, ~380 bar) yakınlarında sıvı kalgojen Se, yarı iletken metal geçişine doğru gider. Bu davranış, W.W. Warren ve R.Dupree (1980) 'nin çalışmasında da desteklenmiştir. W. W. Warren ve R. Dupree (1980), bu çalışmada, sıvı kalgojen Se üzerine nötron magnetik rezonans (NMR) araştırmaları temel alarak, polimerizasyon derecesinin 600°C'de molekül başına 750 atomdan, 1550°C'de 7 atoma düştüğü sonucuna varmışlardır. K. Tamura (1990) da, sıvı-gaz kritik noktası yakınlarındaki Se'yi araştırmış ve yüksek sıcaklıklarda bir ortalama zincir sayısının 7 atom olduğu sonucuna varmıştır.

Son yıllarda, 1500°C'ye kadar ve yüksek basınçta genişletilmiş sıvı kalgojen Se üzerine araştırmaların yapıldığı iki makale (M. Inui 1999, K. Tamura 2001) görünmektedir.

Burada, kaynama noktası yakınındaki sıvı kalgojen Se'nin birinci koordinasyon sayısı 2'ye çok yakın bulunmuştur.

Hohl ve Jones (1991), amorf ve sıvı kalgojen Se'nin geniş moleküler dinamik simülasyonlarını çalışmışlardır. Sıvı haldeki her Se atomunun, 2.39°A 'da 2.1-2.2 kadar en yakın komşu atomunun olduğunu bulmuşlardır. Atomların önemli bir kısmının (%75) iki katlı koordine olduğunu, bununla birlikte %16'sının üçlü koordine edilmiş atomlar, %8'nin tekli ve %1'nin de dörtlü koordine edilmiş atomlar olduğu tespit etmişlerdir. Özetle şu sonuca varmışlardır: hem amorf hem de sıvı kalgojen Se, kristal Se'nin değerlerine yakın bağ uzunluğu ve açılara sahip, gelişigüzel fazda genellikle değişen dihedral açıları ile epeyce karmaşık atomların dallanmış zincirleri olarak görüntülenebilir. Buna rağmen, simülasyon kutusunun sınırlandırılmış ölçülerinden dolayı (64 atom), ortalama zincir uzunlukları veya izole edilmiş çemberlerin bulunması olasılığı üzerine yorum yapmak mümkün olmamıştır.

Bichara ve arkadaşları (1994), sıvı kalgojen Se'nin zincir yapısını, sıkı paketlenmiş Monte Carlo simülasyonunda 648 atomla araştırmışlardır. Hohl ve Jones (1991)'un çalışması ile uyumlu olarak, birinci komşularının dağılımını, %11'nin tekli, %18'nin üç katlı ve %71'nin iki katlı koordinasyon olarak saptamışlar ve birinci komşularının ortalama sayısının 2.1 atom olduğunu da belirlemişlerdir. Zincirler oldukça kısa, zincir başına beş atom dizilmiştir.

300°C , 600°C ve 1100°C sıcaklıklarındaki sıvı kalgojen Se çalışması, yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan moleküler dinamik kullanılarak yapılmıştır (F. Kirchoff 1996). Şu da belirtilmelidir ki, bu çalışmada elde edilen çiftler dağılım fonksiyonu, yerel yoğunluk yaklaşımında başlanılan derece düzeltmeleri nedeniyle deneysel verilerle çok iyi uyum göstermiştir. Ortalama koordinasyon sayısı da 2'ye yakın bulunmuştur. 300°C 'deki atomların önemli bir kısmı (~95) iki katlı koordine olmuştur. Bununla birlikte, tek ve üç katlı koordine olmuş atomların sayısı da artan sıcaklıkla yükselmiştir. Bu yüzden, sıvı halde basit zincir benzeri yapının epeyce engellendiği sonucuna varılmıştır.

Caprion ve Schober (2000), 2000 Se atomunun üç parçalı potansiyel yoluyla etkileştiği bir sistemde, klasik moleküler dinamik simülasyonlarını çalışmışlardır. Simülasyonu yapılan yapı faktörü üzerinde $Q \approx 1^{\circ}\text{A}$ 'da küçük bir pik buldular. Sıvı kalgojen

Se'nin deneysel yapı faktöründe böyle bir pik olmamakla birlikte asıl maksimum pikin hemen sağ tarafında bir sırt görünmektedir. Bu pik, Se zincirleri arasındaki bir etkileşim boşluğu ile anlatılmaktadır.

Ters Monte Carlo (RMC) metodu, sıvı kalgojen Se'de atomik dağılım simülasyonları için Petkov ve Yunkov (1996) ve Jovari ve Pusztai (2001) tarafından uygulanmıştır. Petkov ve Yunkov (1996)'un simülasyon çalışmaları, Se atomlarının önemli bir kısmının (%65) iki katlı koordine edildiğini gösterdi. Bununla beraber, %12 tekli ve %22'de üçlü koordinasyona sahip atomlar bulundu. Çalışmayı yapan bilim adamları, sıvı kalgojen Se içinde zincirlerin bulunmasını onun karakteristik özelliği olduğuna inanmaktadırlar. Bununla birlikte zincirler oldukça kısa görülmüş ve zincir başına ortalama 3.5 bağ bulunmuştur. Bu, sıvı kalgojen Se içindeki atomların yaklaşık olarak üçte ikisinin, Se₈ veya Se₉ çemberlerinin daha az tercih edildiği değişik ölçülerdeki çemberlere katıldığı şeklinde desteklenmiştir.

Jovari ve Pusztai (2001), 300°C'deki sıvı kalgojen Se'nin Inui ve arkadaşları (1999) tarafından ölçülmüş deneysel yapı faktörü üzerinde çalışmışlardır. RMC tekniğini kullanarak, 8000 ile 12000 arası sıvı kalgojen Se atomundan oluşan büyük yapısal modeli oluşturmuşlardır. Diğer çalışmaların aksine, 300°C'deki sıvı kalgojen Se'nin ortalama koordinasyon sayısını ~1.8 olarak buldular. Kısa zincir modelinin (ortalamada zincir başına maksimum 8 atom), difraksiyon deneyinin doğal sonucu olduğu sonucuna varmışlardır. Son yıllarda, Jovari ve Neufeind de sıvı kalgojen Se üzerinde çalıştılar ve 300°C'deki sıvı kalgojen Se'nin koordinasyon sayısını 2.0'ye çok yakın bulmuşlardır.

Çeşitli sıvı kalgojen Se yapısal çalışmalarından elde edilen sonuçlar özetlenirse, analiz metotlarına bağlı olarak difraksiyon verisinin yorumlanmasında bir dizi farklılıklar oluştuğunu da belirtmek gerekir. Daha önce de belirtildiği gibi, sıvı kalgojen Se'de, fiziksel özelliklerinin analizinden ve bu özelliklerin sıcaklığa ve viskoziteye bağlılığından serbestçe dönen zincir modeli görülmüştür. Bu, koordinasyon küreleri ve koordinasyon sayısı gibi yapısal parametrelerin belirlenmesi temel alınarak yapılan difraksiyon verisinin geleneksel analizi ile doğrulanmıştır. Bu zincirlerin çokluğu, sıvı kalgojen Se'de birinci en yakın atomların sayısının 2'ye yakın veya 2'den birazcık yüksek olmasını sağlar. Bununla birlikte bu değerler, Jovari ve Pusztai (2001) çalışmasında da görüldüğü gibi açıkçası

değerlendirmede biraz abartılmıştır. Bu abartının sebebi, sıvı tellürdeki durumun (kesik etkisi) aynısı olabilir (W. Hoyer, H. Neumann 1992 ve W. Hoyer, I. Kaban 2001 'de olduğu gibi). Sıvı kalgojen Se'nin bilgisayar simülasyonlarında, kısa zincirlerin baskın olduğu da ilginçtir.

Bununla birlikte, eğer bir sıvıda geniş-açı difraksiyonu göz önünde bulundurulursa, kısa (10 atom gibi) veya uzun (1000 atom gibi) zincirler hakkında bir sonuca varmak mümkün değildir. Bunun için küçük-açı difraksiyonu yapmak gereklidir (Örneğin, M. Inui, K. Tamura ve C. Li (1996)'nin kritik nokta yakınlarında 400-bar basınçta sıvı kalgojen Se için yaptıkları çalışma gibi).

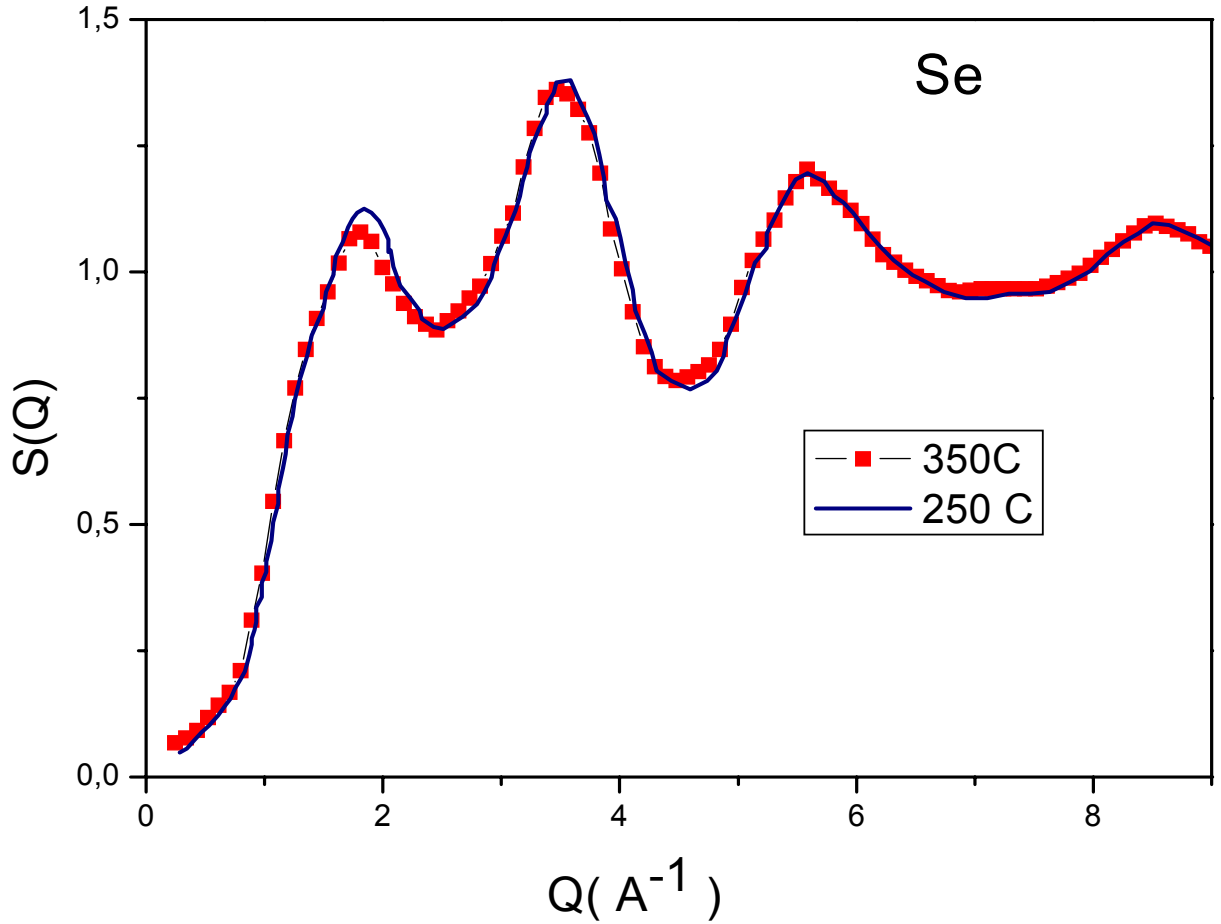
Ergime noktası yakınındaki sıvı kalgojen Se'nin yüksek viskozitesi ve kuvvetli sıcaklık bağıllığını uzun zincirler ve artan sıcaklıkla uzunluklarının azalmasını, zincir uzunlukları ile anlatmak daha iyi görünmektedir.

Farklı iki sıcaklıkta sıvı kalgojen Se için yapılan hesaplamalarda kullanılan giriş parametreleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Ayrıca Tablo 4.1'de sıcaklık ve sayı yoğunlukları kullanılarak hesaplanan kutu boyutları da listelenmiştir. Ergime sırasında atomik konfigürasyonunun nasıl değiştiğini görmek için RMC simülasyonlarının, sıvı kalgojen Se için seçilen temel koşulu, ikili helisel zincir konfigürasyonunda bulunmalarıdır. Simülasyonda kullanılan atom sayısı 540'tır. Sayı yoğunlukları Y.Waseda'dan alınmıştır (Y. Waseda: The Structure of Non-Crystalline Materials (McGraw-Hill, New York, 1980) Chap.3.).

Tablo 4.1 Sıvı kalgojen Se için giriş parametreleri

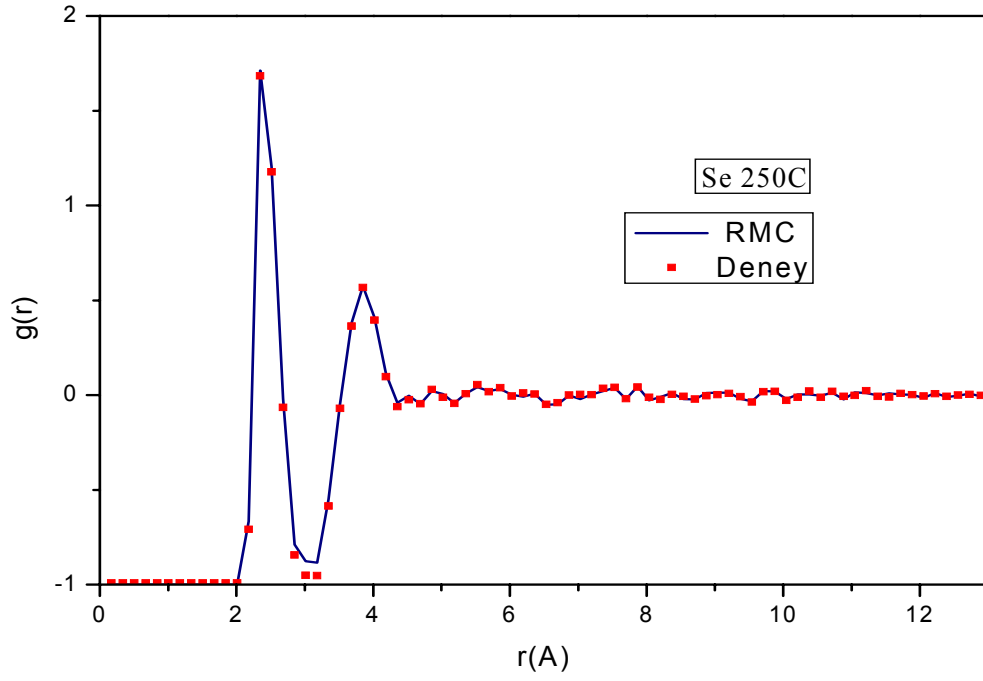
Sıvı kalgojen	T(°C)	ρ (°A ⁻³)	L(°A)
Se	250	0.0300	26.2074
	350	0.0298	26.2659

Sıvı kalgojen Se için kullanılan deneysel yapı faktörleri, nötron difraksiyon ölçümlerinden elde edilen ve S. Takeda, M. Inui, S. Tamaki, K. Maruyama ve Y. Waseda tarafından ölçülen değerlerdir. Bu yapı faktörleri Şekil 4.2’de gösterilmiştir.

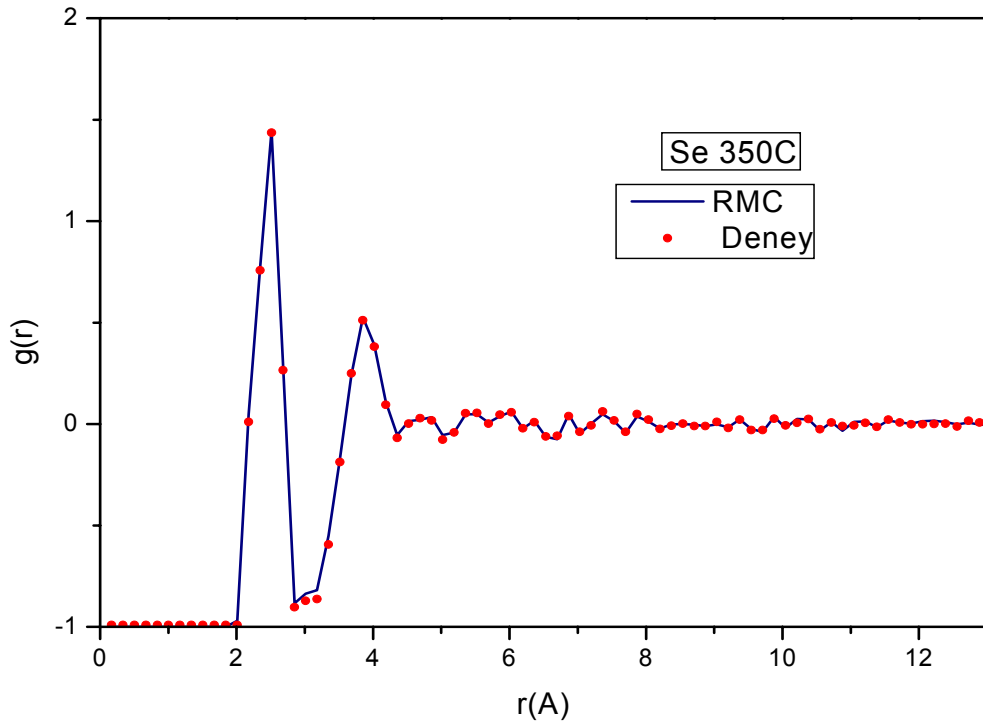


Şekil 4.2. Değişik sıcaklıklarda sıvı kalgojen Se için statik yapı faktörleri.

Bu yapı faktörleri giriş parametreleri kullanıldı ve RMC simülasyonları ile elde edilen radyal dağılım fonksiyonları sırası ile Şekil 4.3a ve Şekil 4.3b’de, deneysel değerleri ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



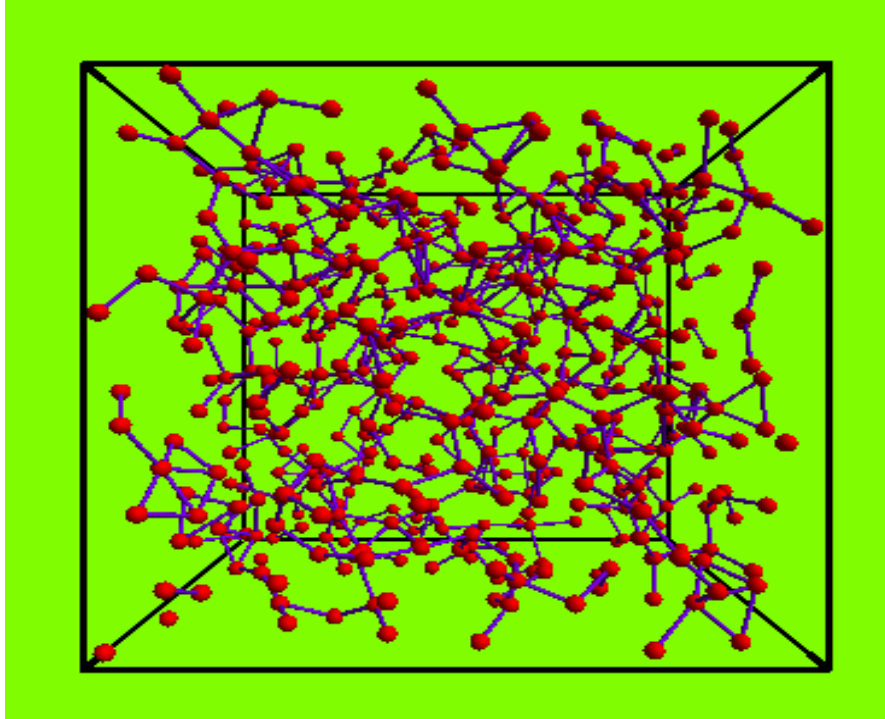
Şekil 4.3a. Sıvı kalgojen Se için radyal dağılım fonksiyonları.



Şekil 4.3b. Sıvı kalgojen Se için radyal dağılım fonksiyonları.

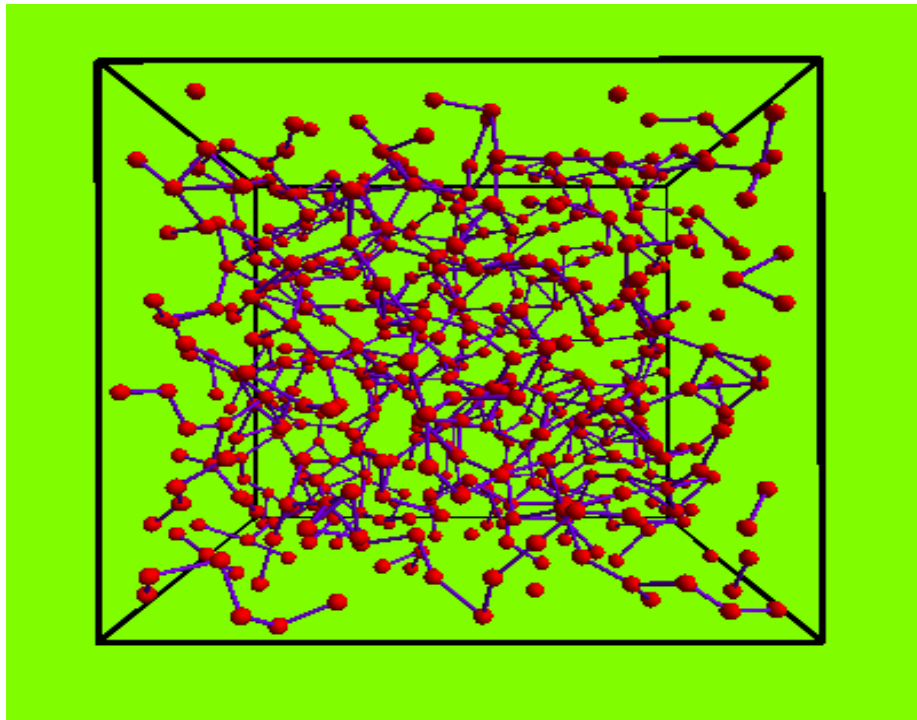
Buradaki deneysel radyal dağılım fonksiyonları, deneysel statik yapı faktörlerinden hesaplanmıştır. Şekillerden de anlaşılacağı gibi her iki sıcaklık için iyi bir uyum görülmektedir.

Ayrıca sıvı kalgojen Se'nin simülasyonlarla elde edilen tipik atomik konfigürasyonları değişik sıcaklıklarda şekil 4.4a ve 4.4b'de verilmiştir. Hesaplanan ve grafiklenen radyal dağılım fonksiyonlarından görüldüğü gibi, birinci koordinasyon kabuğu diğer atomlardan çok iyi ayrılmıştır. Bu yüzden uzaklığı 3.0Å 'dan daha kısa olan iki atomun kovalent bağlarla bağlandığı göz önüne alınarak, bağlantılar çubuk ile gösterilmiştir. Yine bu şekillerde difraksiyon deneylerinden beklendiği gibi birçok zincire benzer yapı açıkça gözlenmektedir. Aynı zamanda, bazı üçgenler ve diğer poligonlar da zincirlerin sonlarında veya dallanma noktalarında bulunmaktadır. Bununla birlikte, tekli koordinasyona sahip atom da bulunmaktadır.



Şekil 4.4a. Sıvı kalgojen Se için 250°C 'de RMC simülasyonlarından elde edilen atomik konfigürasyonu

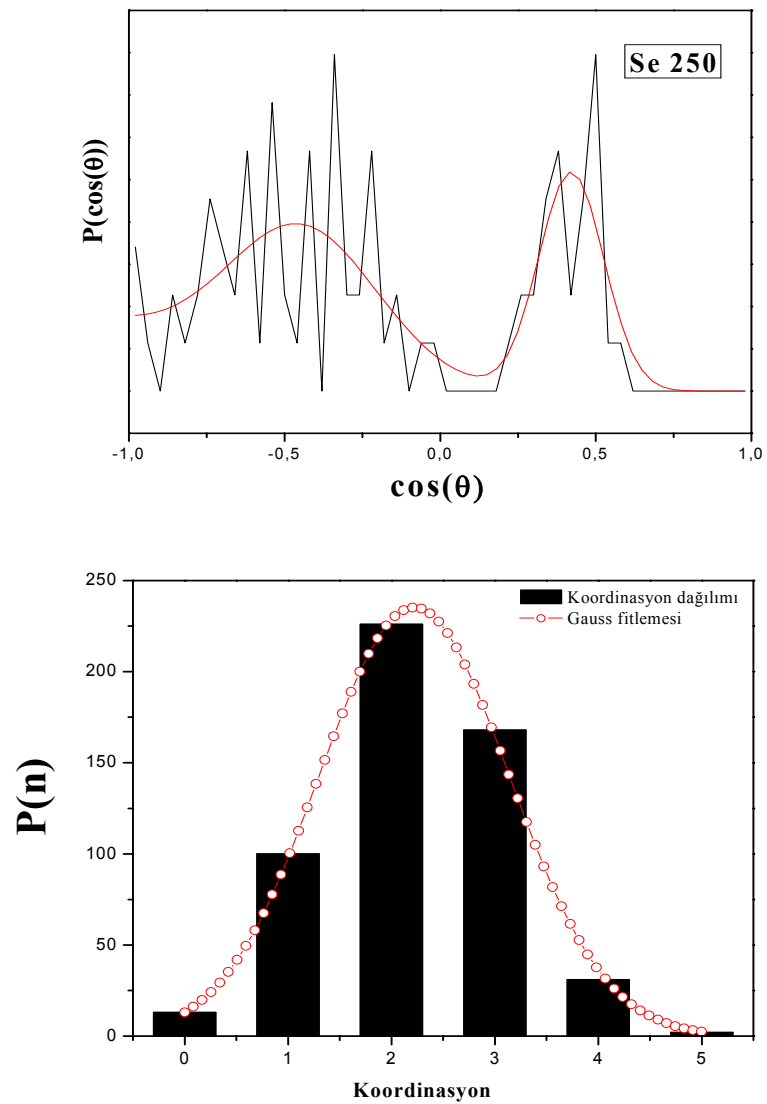
Se atomlarının bir çoğu ikili koordine olmuştur. Aynı zamanda Se atomları üçlü ve dördü koordinasyona da sahiptir. Tek veya üç katlı koordine edilmiş atomların büyük bir kısmı ve Se_3 üçgenleri, RMC simülasyonunun kaçınılmaz bir sonucu olarak görünmektedir. Se_3 üçgenlerinin, yüklü zincirlerin sonlarında oluşması, yarı-ampirik model hesaplamaları tarafından beklenen bir sonuçtur. İki katlı koordine olmuş atomların kesri, daha yüksek sıcaklıkta (350°C) daha küçük hale gelir. Bu değişiklik, zincir benzeri yapının yok oluşunu gösterir olabilir.



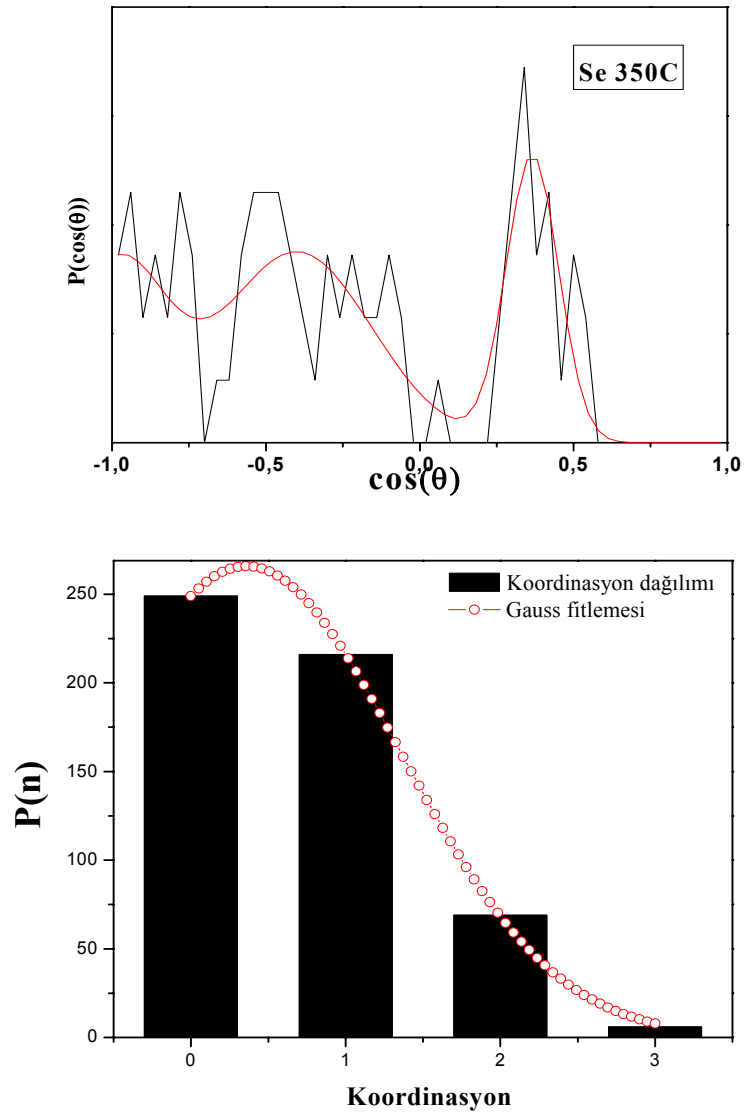
Şekil 4.4b. Sıvı kalgoben Se için 350°C 'de RMC simülasyonlarından elde edilen atomik konfigürasyonu

Diğer hesaplamalar da, her bir sıcaklıkta bağ açısı dağılımlarının bağ açlarına göre değişimleri ve simülasyonda kullanılan atom sayısına göre koordinasyon dağılım olasılıklarıdır. Ayrıca bu hesaplamalarda Gaussian eğrileri de gösterilmiştir. Atom sayısına göre koordinasyon dağılım olasılığında tipik Gaussian eğrisi gözlemlenmiştir. Bu değişimler sırasıyla şekil 4.5a ve 4.5b'de gösterilmiştir. Bu şekillerde, 60° ve 100° lik açılar

civarında 2 pik gözleniyor. Diğer yandan, Hohl ve Jones (1991) tarafından ortaya çıkarılan sonuçlar 100° civarında daralan dağılımı ve 60° civarında pik olmadığını gösterir. Se_3 üçgenlerinden oluşan, 60° civarındaki pik altındaki alan, 100° civarındaki pikin altındaki alandan daha küçüktür. Bu sonuç da sıvı kalgojen Se'nin yapısının daha çok iki katlı koordine olmuş atomlardan oluştuğunu desteklemektedir. Pik açısı, 100° , kristal Se'deki bağ açısına benzerdir.



Şekil 4.5a. Sıvı kalgojen Se için RMC simülasyonlarından elde edilen bağ açısı dağılım ve koordinasyon dağılım olasılıkları.



Şekil 4.5b. Sıvı kalgojen Se için RMC simülasyonlarından elde edilen bağ açısı dağılım ve koordinasyon dağılım olasılıkları.

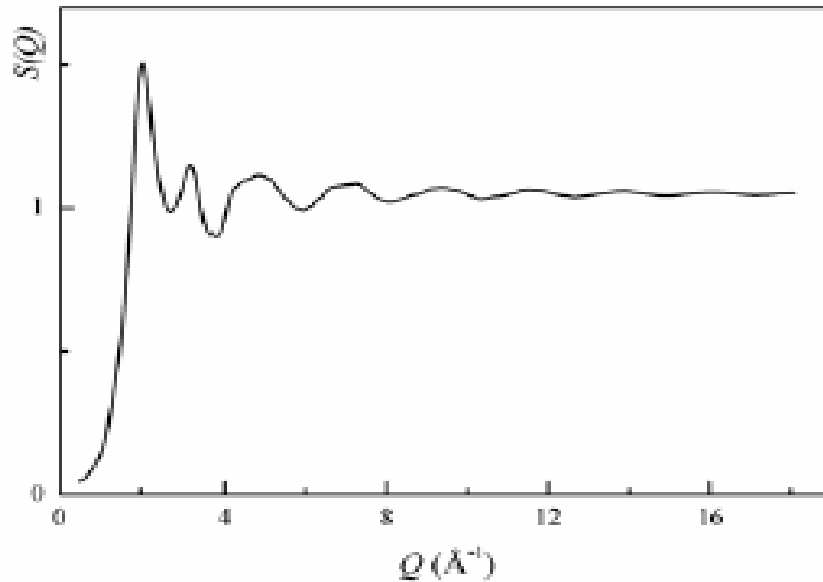
4.1.2 Sıvı Te

Sülfür ve selenyumun aksine, tellürün (Te) normal basınçta sadece bir kristal şekli-trigonal veya α -Te- (M. A. Popescu, 2000) oluşur. Kristal Te, gri Se kristali gibi, uzun ve spiral atom zincirleri bulundurur. Yüksek basınçlarda, kristal Te'nin β ve γ

modifikasyonlarının olduğu da bilinmektedir. Diğer kalgojenlerin aksine Te, ergimeden sonra metalik özellikler sergiler (A. F. Joffe, A. R. Regel, 1960).

Sıvı Te'nin fiziksel özellikleri lineer olmayan sıcaklık bağıllığı gösterir. Ioffe ve Regel, ergime noktası üzerinde ($\sim 452^\circ\text{C}$) sıvı Te'nin yoğunluğunun arttığı bir sıcaklık aralığı olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu olağanüstülük başlangıçta soru oluşturmuş, fakat daha sonraki araştırmalarda doğrulanmıştır. Örneğin, Tsuchiya (1991, 1993, 2002), sıvı Te'nin sadece yoğunluğunun değil diğer fiziksel özelliklerinin (ses hızı, ısıl genleşme katsayısı, adyabatik sıkıştırılabilirlik, özısı) de ergime sıcaklığının hemen üzerindeki yakın bir sıcaklık bölgesinde, lineerlikten kuvvetli sapmalar sergilediğini göstermiştir.

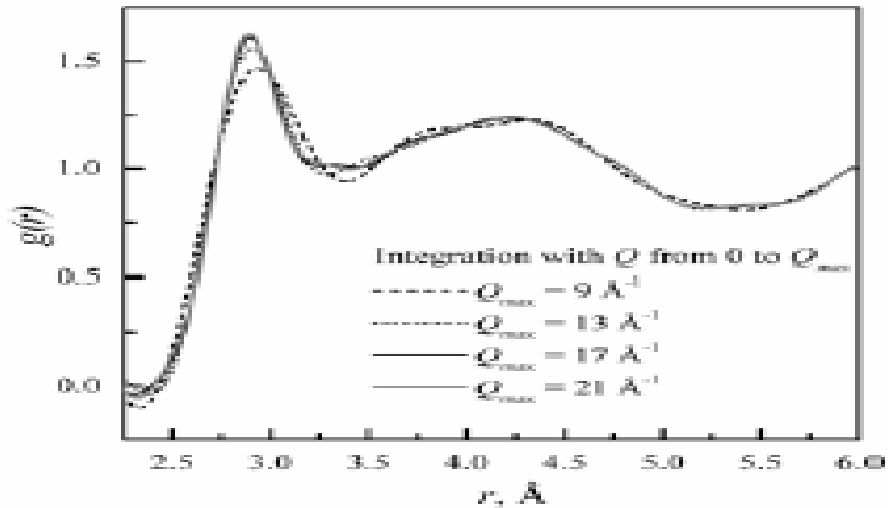
Böylelikle, sıvı Te'nin metalliğinin başlangıcı, fiziksel özelliklerinin tuhaf sıcaklık bağıllığı gibi, bir çok deneysel ve teorik araştırmalara sebebiyet vermiştir. Sıvı Te'nin yapısı bir çok çalışmada X-ışını ve nötron difraksiyonu ile çalışılmaktadır. Şekil 4.6, Jovari ve Kaban tarafından HASYLAB, Hamburg'da BW5 deney istasyonunda synchrotron ışınması ile elde edilen 455°C 'deki sıvı Te'nin yapısını göstermektedir.



Şekil 4.6. Sıvı Te'nin 455°C 'deki deneysel yapı faktörü (P. Jovari, I. Kaban).

Esas fark, sıvı Te için birinci koordinasyon sayısının belirlenmesinde oluşan deneysel veri çizgileri arasındadır. Daha önceden de belirtildiği gibi, asıl sorun çiftler dağılım fonksiyonundaki birinci maksimum yoğunluğunu kuvvetlice etkileyen kesim etkisi ile bağlantılıdır. Bundan başka, sıvı Te'nin çiftler dağılım fonksiyonundaki birinci minimumu çok sığdır ve bu yüzden de birinci koordinasyon küresinin limitlerinin belirlenmesi de sorunludur. Şekil 4.7, örneğin, 500°C'deki sıvı Te'nin çiftler dağılım fonksiyonunun birinci ve ikinci maksimum bölgelerini, difraksiyon vektörünün çeşitli üst limitlerinin hesaplanması ile göstermiştir.

1971 ve 1982 yılları arasında yapılan (ilk) difraksiyon deneylerinden elde edilen radyal dağılım fonksiyonunda sıvı Te'de en yakın komşular için ~ 3 değeri bulunmuştur. Sıvı Te için en yakın komşu mesafesinin sıcaklığa bağlı olmadığı birinci koordinasyon sayısı, W. Hoyer (1975) ve Y. Waseda (1975) tarafından yapılan iki çalışmada belirtilmiştir. 403°C'de soğutulmuş sıvı Te'de, birinci koordinasyon sayısının 2.85 olduğu G. Tourand'ın (1975) çalışmasında tespit edilmiştir. Bu, koordinasyon sayısının asla göze çarpacak kadar 3'ün altına düşmeyeceğini göstermiştir. B. Cabane ve J. Friedel (1971), ergime noktası ve $\sim 600^\circ\text{C}$ arasındaki iki katlı zincirlerde dereceli bir bozulmaya aynı anda üç katlı koordine edilmiş bir ağ büyümesinin eşlik ettiğini varsayımlardır.



Şekil 4.7. Sıvı Te'nin 500 °C'de, değişik Q_{\max} değerleri ile hesaplanan çiftler dağılım fonksiyonu (W. Hoyer, 2001).

Diğer deneysel çalışmalar, sıvı Te'nin yapısal parametrelerinin sıcaklıkla değiştiğini göstermiştir. Örneğin, Sh. Takeda (1984), sıvı Te için 460°C 'de çiftler dağılım fonksiyonundaki birinci pik değerinin 2.82°Å ve birinci koordinasyon sayısının da 2.6'ya eşit olduğunu buldu. Bu değerler sıcaklıkla değişerek 730°C 'de sırasıyla 2.91°Å ve 3.1 atoma eşit olmak tadır. Ergimenin, metal olmayan ikili koordinasyon bölgelerinin karışımı olduğu, sıvı kalgojen Se gibi zincir benzeri bir yapıya sahip olduğu ve metalik üçlü koordinasyonların gruplandığı bir olay olduğu anlatılmıştır.

Menelle ve arkadaşları (1987), sıvı Te ile geniş bir sıcaklık aralığında çalışmaya başlamışlardır. Bütün sıcaklıklar için birinci koordinasyon kabuğu yarıçapı sabit tutulurken, 410°C 'de 2.41 olan birinci koordinasyon sayısı, 800°C 'de 3.06'ya yükselmiştir.

Cutler (1977), sıvı Te'nin üç katlı koordine edilmiş yapısal bir modeli ile elektronik yapı arasındaki ilişkiyi analiz etmiş ve uyumsuz oldukları sonucuna varmıştır. Sıvı Te'nin elektriksel özelliklerini üçlü bağlardan oluşan bir model ile anlatmak mümkün değildi. Sıvı Te'de, ikili kovalent bağların kaldığını savunmuştur.

Enderby ve Barnes (1990), 1989'a kadar sıvı Te üzerine çalışılan deneylerin sonuçlarını analiz ederek, yapısal verilerdeki hiçbir şeyin, atom başına düşen kovalent bağların ortalama sayısının iki veya daha az olduğunu inkar edemeyeceği sonucuna varmışlardır.

Son deneysel araştırmalar, ortalama her atomun yaklaşık 2 yakın komşusu olduğunu ortaya koymuştur. Hoyer ve arkadaşları (1992, 2001), sıvı Te'nin çiftler dağılım fonksiyonunun Fourier dönüşümünün, kesimi tarafından kuvvetlice etkilendiğini göstermiştir. Sıvı Te için, difraksiyon vektörünün üst limiti 2'ye, daha düşük Q değerleri için de birinci koordinasyon sayısı 3'e yaklaşmıştır.

Endo ve arkadaşları (1994), 400°C 'de katı Te, 400°C 'de süper soğutulmuş Te ve 467°C 'de sıvı Te üzerinde, yarı esnek ve esnek olmayan nötron difraksiyon ölçümleri yapmışlar ve Te'nin üç farklı halinden elde edilen deneysel verilerin karşılaştırılmasından, sıvı halde de zincir yapısını korunduğu sonucuna varmışlardır. Sıvı Te'nin titreşim yoğunluğu (V-DOS), sıcaklıkla fark edilir şekilde değişir ki bu da sıvı halin zincir yapısındaki yenilenmeyi ifade eder. Ergime noktası yakınındaki sıvı Te'nin zincirlerinde kısa ve uzun bağlarla zig zag oluşumu olduğu ileri sürülmüştür. Sıcaklık süper soğukluk

haline doğru azaldıkça, uzun bağ sayısı artmakta ve yapı helisel oluşuma doğru değişmektedir. Tam tersinde ise, sıcaklık süper soğukluk bölgesinden ergime noktasının üzerine doğru arttıkça, zincirlerin kırılmakta ve zincir sonundaki terminal Te atomlarının kesri artmaktadır.

Sıvı Te'nin yapısı üzerine birçok teorik çalışma da bulunmaktadır. Hafner (1990), küp şeklinde bir kutuya yerleştirilmiş 216 ile 1024 atomdan oluşan bir düzenleme için klasik moleküler dinamik kullanarak, ergimiş Te'nin yapısını simüle etmiştir. Hesaplanan korelasyon fonksiyonları ve yapısal parametreler, Menelle ve arkadaşlarının (1987) nötron difraksiyonu verileri ile karşılaştırılarak, atomlar arası uzaklıklar ve koordinasyon sayıları çok iyi olan bir model oluşturulmuştur. Birinci koordinasyon sayısı, ergime noktasının hemen üzerinde yaklaşık 2.5 olacak şekilde bulunmuştur. Bağ açısı dağılım fonksiyonu $\theta=100^\circ$ 'de tek bir pik göstermiştir ki, bu trigonal Te'deki bağ açısına ($\theta=103^\circ$ (M. A. Popescu, 2000)) çok yakındır. Buna rağmen, simüle edilen ve deneysel olan yapı faktörleri ve çiftler dağılım fonksiyonları arasında daha kuvvetli farklılıklar tespit edilmiştir. Modelin yerel topolojisi analiz edildikten sonra, sıvı Te içindeki atomların kısa ve iç içe geçmiş zincirler oluşturduğu sonucuna varılmıştır.

Bihara ve arkadaşları (1996), sıvı Te'nin atomik yapısını ve bağ mekanizmasını sıkıca paketlenmiş Monte Carlo metodu ile çalışmışlardır. 480°C ve 770°C 'de simüle edilen yapı faktörleri, Menelle ve arkadaşlarının (1987) düşük Q değerleri ile çok iyi uyum göstermiştir. Buna rağmen, hesaplanan $S(Q)$ 'daki titreşimler ölçülen fonksiyonlardakilerden daha yoğun bulunmuştur. 480°C 'de modellenen çiftler etkileşim fonksiyonunun analizine dayandırarak, sıvı Te'nin, $\sim 2.85 \text{ \AA}$ 'ta , uzunluğu $\sim 3.10 \text{ \AA}$ olan üçüncü bir bağ tarafından çapraz bağlanmış ikili koordine edilmiş zincirler kapsadığı sonucuna varmışlardır.

Sıvı Te'nin 475°C ve 850°C 'deki yapısal ve elektronik özelliklerinin ab initio moleküler dinamik çalışmaları K. Seifert-Lorenz (2001) tarafından sunulmuştur. Başlangıç konfigürasyonu olarak 125 atomlu bir basit kübik ağ seçildi. Hesaplanan yapı faktörü Hoyer (1992) ve Menell (1987) çalışmalarındaki ölçüm verileri ile daha iyi uyum göstermiştir. Buna rağmen, aynı çalışmalarda belirlenen deneysel fonksiyonlar ile

karşılaştırıldığında, simüle edilmiş çiftler dağılım fonksiyonları dikkate değer farklılıklar göstermiştir.

K. Seifert-Lorenz (2001)'in çalışmasında ölçülen yapı faktörlerindeki sınırlandırmanın, bu farklılıkların nedenlerinden biri olduğu iddia edilmiştir. Buna rağmen, bu iddia farklılıkların sayısal karakterleri ve boyutları alındığında çok zayıf bir argüman olarak görünmüştür. Bununla beraber, Te-Te koordinasyon sayılarının dağılımının analizi, sıvı Te'de ~%25'i tek katlı, ~%50'si iki katlı ve ~%25'inin üç katlı atomların bulunduğunu göstermiştir. 475°C ve 850°C'deki ortalama birinci koordinasyon sayısının kesinlikle 2 olduğu belirlenmiş, böylece Te içindeki zincir yapısının ergimede de korunduğu sonucuna varılmış ve sıvı Te, üç katlı koordine edilmiş atomlar yolu ile birbirine düğümlenmiş veya sallanan bağlar ile sonlanan kısa zincirler ağı olarak tanımlanmıştır.

Sıvı Te'nin yapısal çalışmalarının toplamından, en yakın komşularının sayısının 2.5-3 olduğu ilk çalışmalara karşılık, son yirmi yıl boyunca yapılan ölçüm çalışmalarında birinci koordinasyon sayısının yaklaşık 2 olduğu dikkate alınmıştır. Bu sonuca deneysel doğruluğun önemli gelişimi ve difraksiyon vektör uzunluğunun göze çarpan artışı sayesinde ulaşılmıştır. Teorik çalışmalar da ergime noktasına yakın sıvı Te'deki en yakın komşuların değerini 2'ye yakın vermiştir. Büyük olasılıkla, ergimeden sonra sıvı Te kısa zincirlerden oluşuyor ve sıcaklık yükselince aşamalı olarak kırılıyor. Bazı sıcaklık aralığında süper soğutulmuş sıvı hali veya ergimeden hemen sonraki sıvı hali ile karşılaştırıldığında, yapı daha sıkı hale gelmiştir. Bu yapısal değişime, ısı kapasitesi ve isotermler sıkıştırılabilirlik tarafından eşlik edilmiştir.

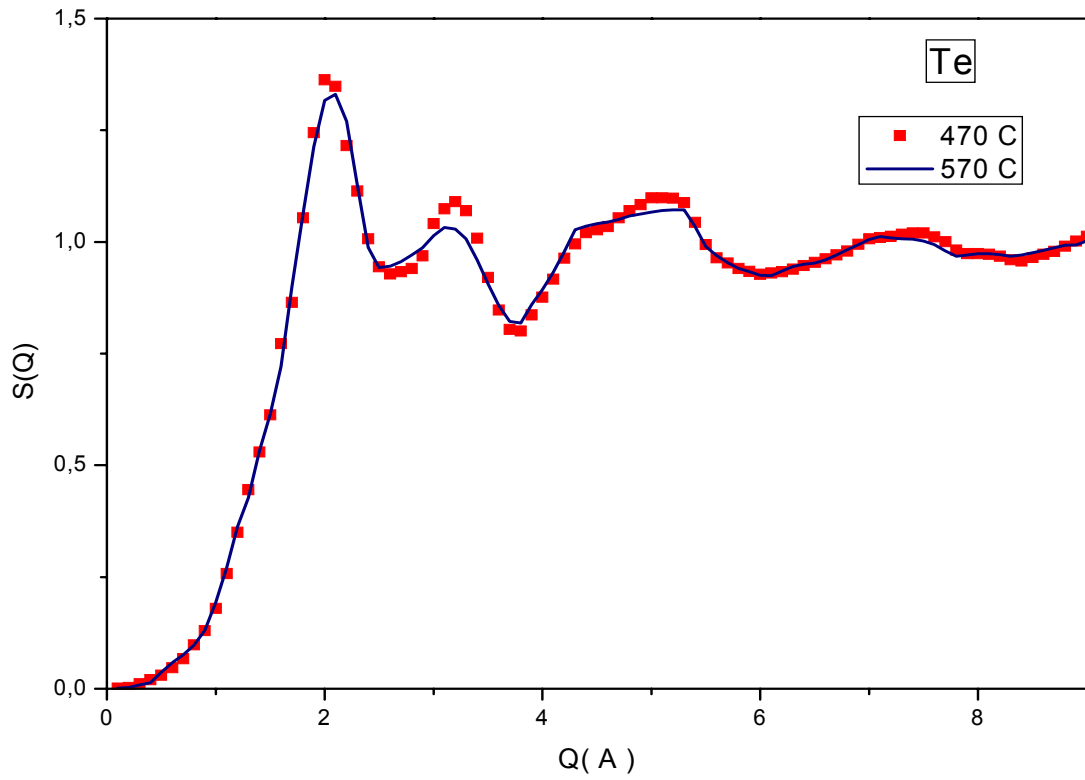
Simüle edilen yapılardan, atomik dağılımın görsel resminin elde edilebileceği de önemlidir. Buna rağmen, sıvı Te'nin hesaplanan ve deneysel etkileşim fonksiyonları arasında hala önemli farklılıklar olduğu da vurgulanmalıdır.

Sıvı kalgojen Te için farklı iki sıcaklıkta yapılan hesaplamalarda kullanılan giriş parametreleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Ayrıca Tablo 4.2'de sıcaklık ve sayı yoğunlukları kullanılarak hesaplanan kutu boyutları da listelenmiştir. Simülasyonda kullanılan atom sayısı sıvı kalgojen Se'de olduğu gibi sıvı Te'de de 540'tır. Sayı yoğunlukları Y. Waseda'dan alınmıştır (Y. Waseda: The Structure of Non-Crystalline Materials (McGraw-Hill, New York, 1980) Chap.3.).

Tablo 4.2 Sıvı kalgojen Te için giriş parametreleri

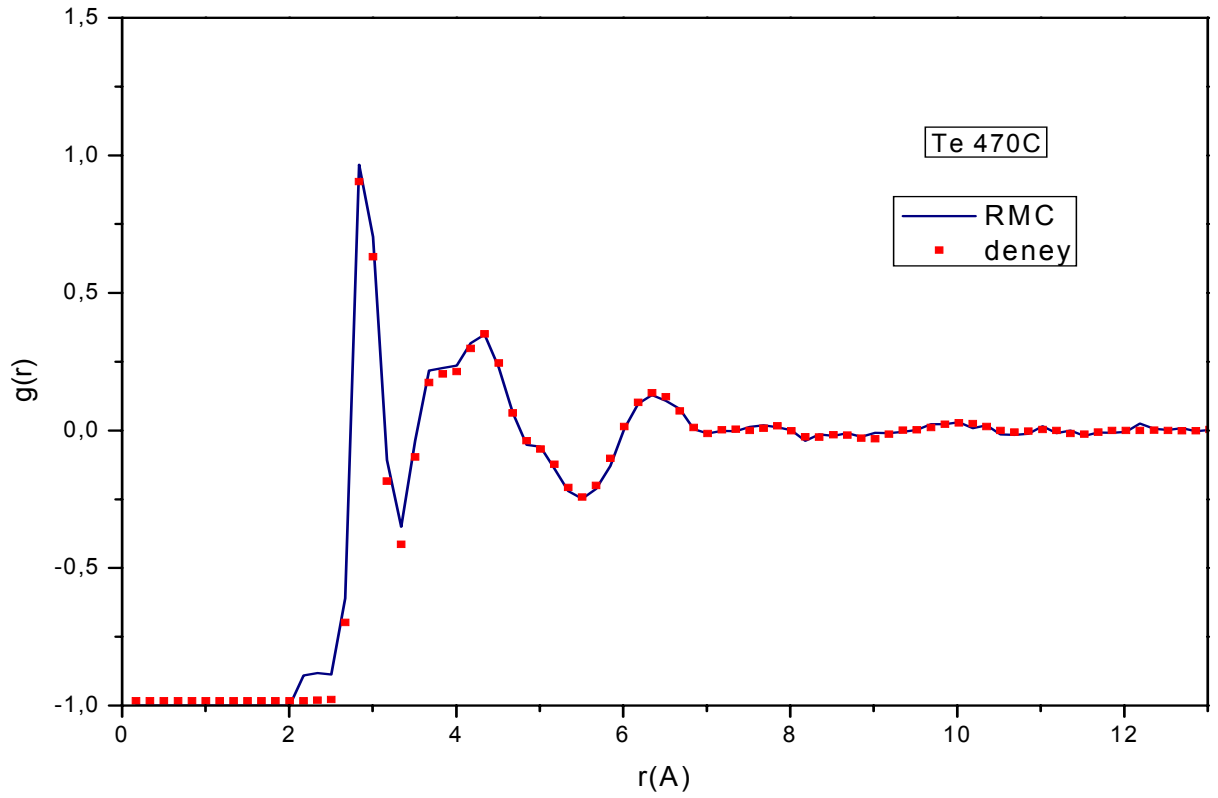
Sıvı kalgojen	T(°C)	$\rho(^{\circ}\text{A}^{-3})$	L(°A)
Te	470	0.0273	27.0444
	570	0.0270	27.1442

Sıvı kalgojen Te için kullanılan deneysel yapı faktörleri, nötron difraksiyon ölçümlerinden elde edilen ve S. Takeda, M. Inui, S. Tamaki, K. Maruyama ve Y. Waseda tarafından ölçülen değerlerdir. Bu yapı faktörleri Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Radyal dağılım fonksiyonu $g(r)$, Fourier dönüşümü ile $S(Q)$ ’dan türetilmiştir.

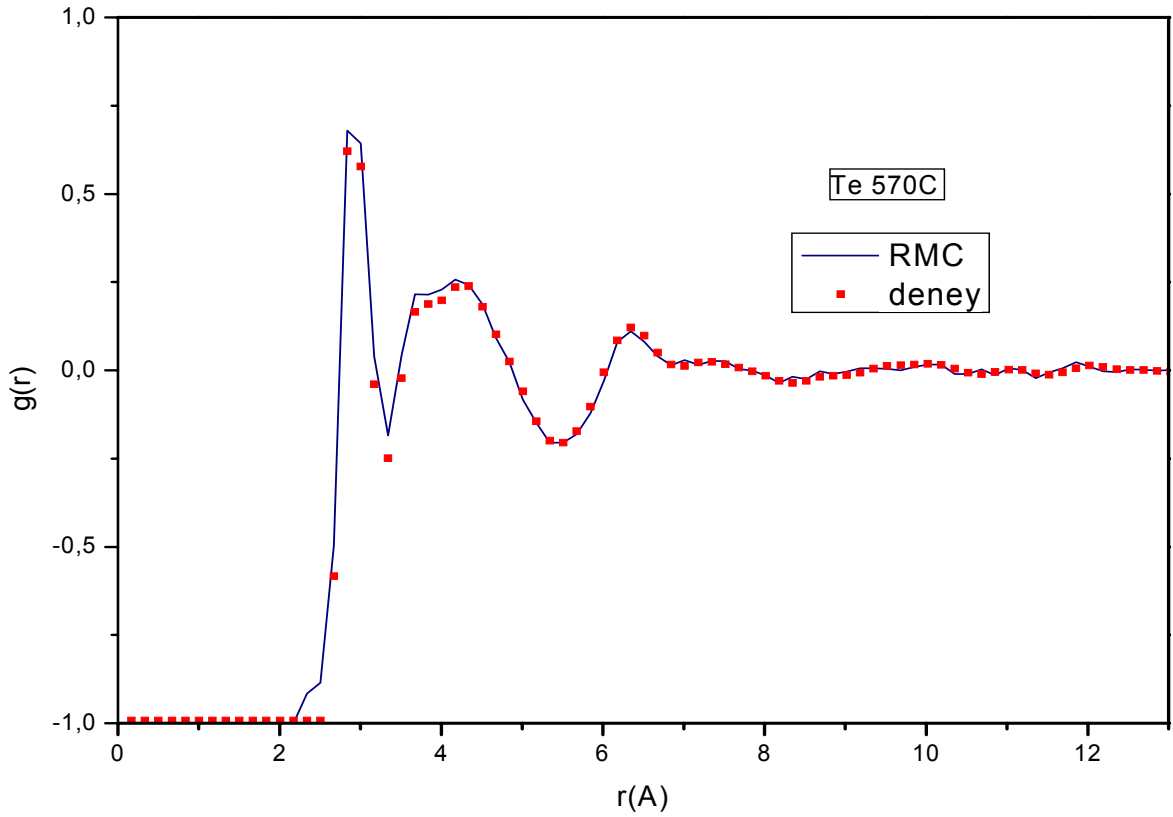


Şekil 4.8. Sıvı kalgojen Te için statik yapı faktörü

Sıvı kalgojen Se'de olduğu gibi sıvı kalgojen Te için statik yapı faktörlerini kullanarak RMC simülasyonları ile elde edilen radyal dağılım fonksiyonları sırası ile Şekil 4.9a ve şekil 4.9b'de, deneysel değerleri ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil dikkatlice incelendiğinde her iki sıcaklık için iyi bir uyum görülmektedir.



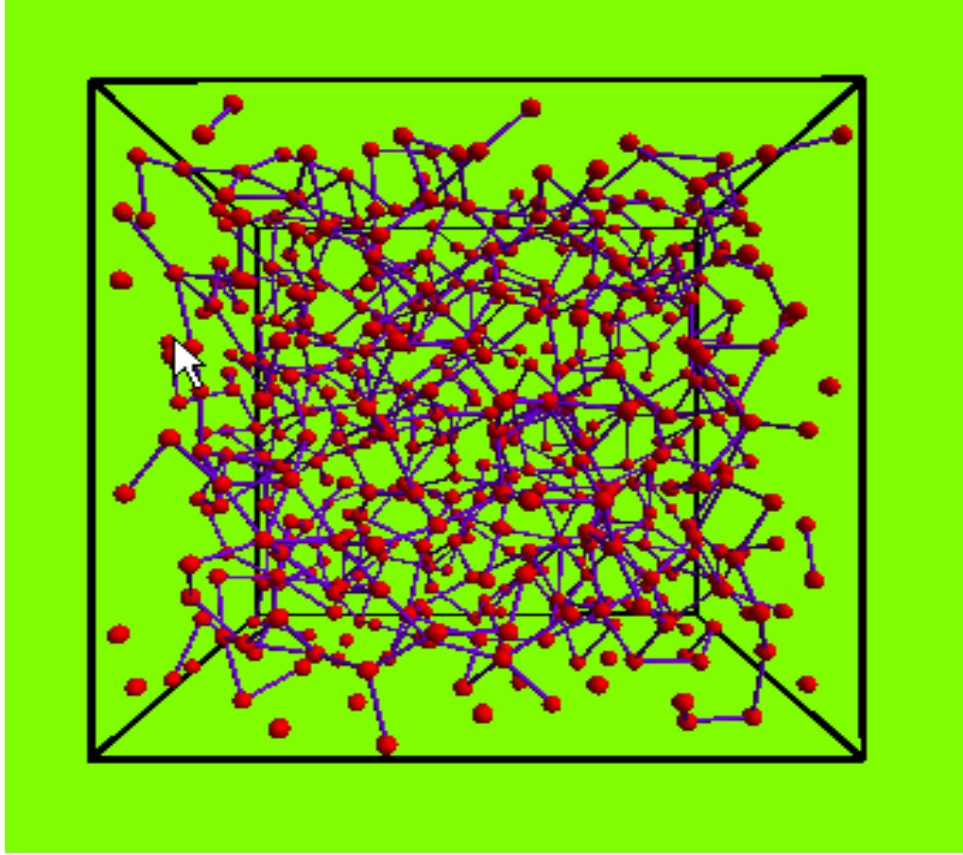
Şekil 4.9a. Sıvı kalgojen Te için radyal dağılım fonksiyonları.



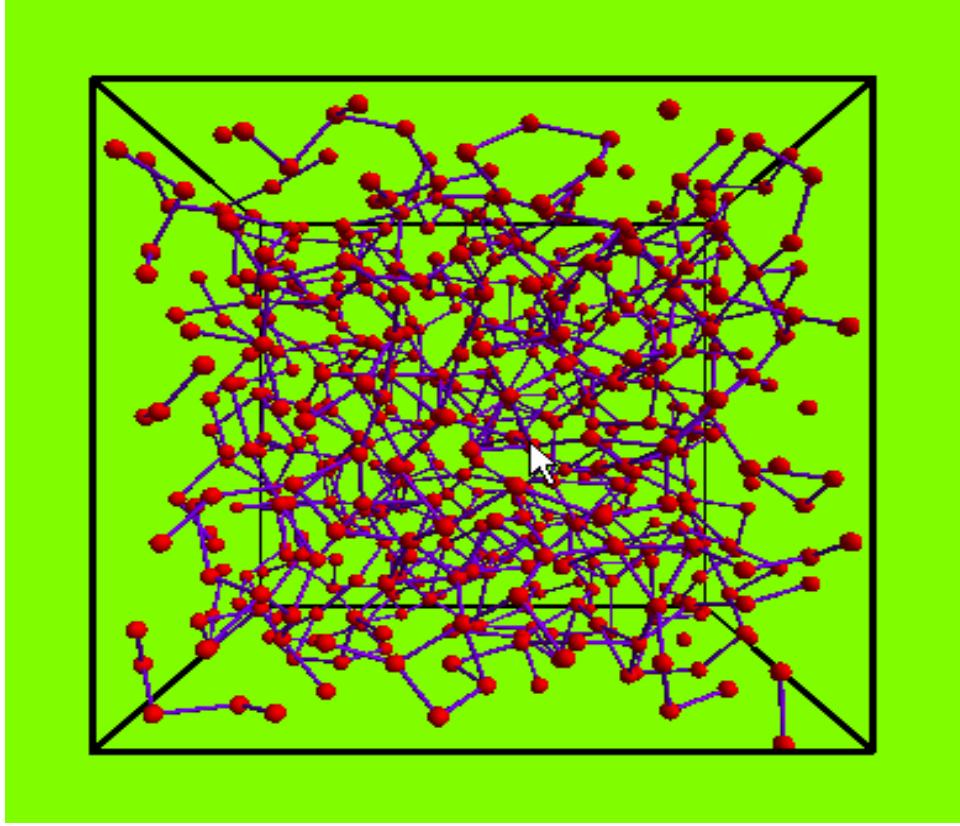
Şekil 4.9b Sıvı kalgojen Te için radyal dağılım fonksiyonları.

Ayrıca sıvı kalgojen Te'nin simülasyonlarla elde edilen tipik atomik konfigürasyonları değişik sıcaklıklarda şekil 4.10a ve 4.10b'de verilmiştir. Hesaplanan ve grafiklenen radyal dağılım fonksiyonlarından görüldüğü gibi, sıvı kalgojen Se'ye benzer şekilde, birinci koordinasyon kabuğu diğer atomlardan çok iyi ayrılmıştır. Bu yüzden aralarında 3.3 Å dan daha kısa bir uzaklık olan iki atomun arasındaki kovalent bağ bir çubuk ile gösterilmiştir. Eşik mesafesi $g(r)$ 'deki birinci minimuma benzer. Birinci koordinasyon kabuğunda, zincirleri ayırmak ve bağımsız atomlar yapmak imkansız olmasına rağmen, bundan daha iyi bir metod yoktur. Yine bu şekillerde, zincirler birçok kola sahip olduğu halde zincir benzeri yapılar, sıvı kalgojen Se için olduğu gibi, açıkça görünmektedir. Bu yüzden atomik yapı zincir ve ağ karışımına benzetilir. Sıvı kalgojen Te atomlarının büyük bir kısmı üç katlı koordine edilmiştir. Ortalama koordinasyon sayısı

yükselen sıcaklıkla birlikte yavaşça büyük hale gelmektedir. Bağlı ve bağımsız atomları birbirinden ayırt etmek için bağ uzunlukları arasındaki etkileşim, koordinasyon sayıları ve bağ açıları üzerine daha detaylı analizler devam etmektedir.

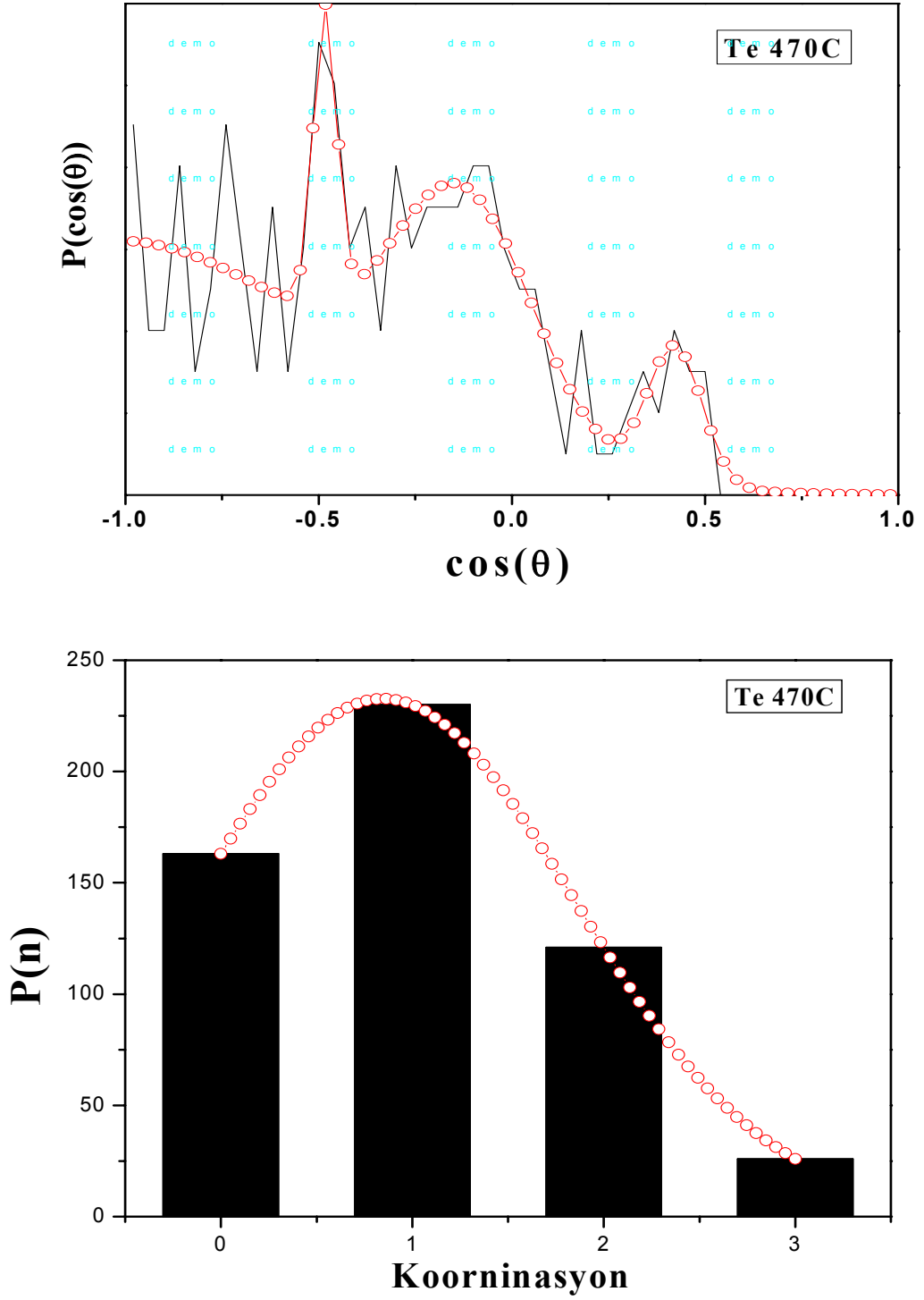


Şekil 4.10a. Sıvı kalgojen Te için 470°C’de RMC simülasyonlarından elde edilen atomik konfigürasyonu

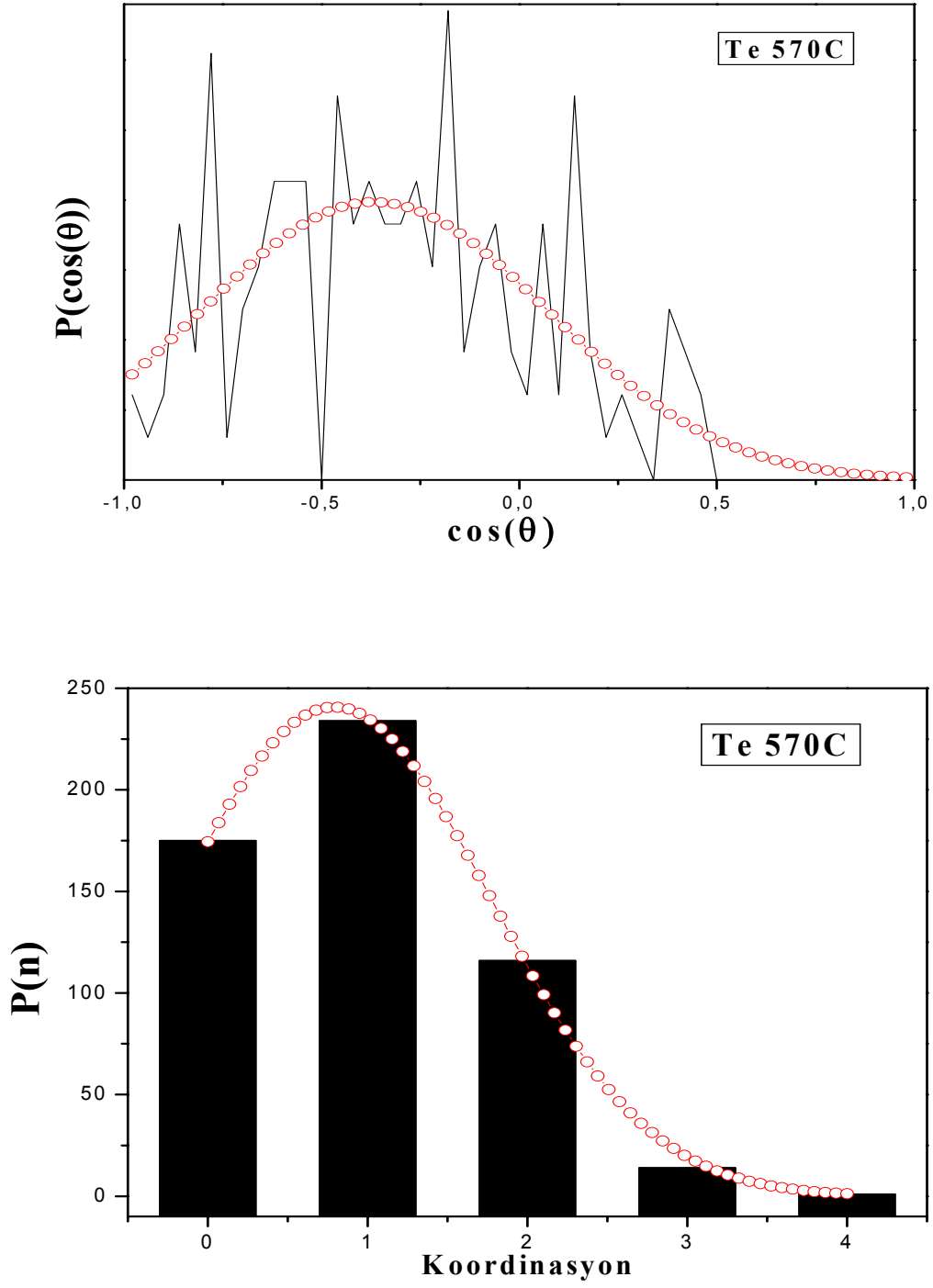


Şekil 4.10b. Sıvı kalgojen Te için 570°C’de RMC simülasyonlarından elde edilen atomik konfigürasyonu

Sıvı kalgojen Te için yapılan başka bir hesaplama da, her bir sıcaklıkta bağ açısı dağılım olasılığı ve koordinasyon dağılım olasılıklarıdır. Bu olasılıklar sırasıyla şekil 4.11a ve 4.11b’de gösterilmiştir. Burada açısı dağılımları sıvı kalgojen Se’deki dağılımlardan farklı olarak 60 civarında bir pik dikkati çekiyor. Bu değişim sıvı kalgojen Te’nin ağ-benzeri yapısıyla ilgili olabilir. Bu çalışmada sıcaklıkla birlikte yapının sert değişimi gözlenmiyor.



Şekil 4.11a. Sıvı kalgojen Te için RMC simülasyonlarından elde edilen bağ açısı dağılım ve koordinasyon dağılım olasılıkları.



Şekil 4.11b. Sıvı kalgojen Te için RMC simülasyonlarından elde edilen bağ açısı dağılım ve koordinasyon dağılım olasılıkları.

4.2 Sıvı Kalgojen $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$ Alaşımının Yapısı

Sıvı kalgojen Se-Te alaşımı çok geniş olarak araştırılan alaşımlardan biridir. Geçmiş yıllarda yapılan çalışmalarla, çoğu dikkatler sıvı kalgojen Se-Te alaşımlarındaki metal-ametal geçişlerde fiziksel değişimlere çevrilmiştir. Molar hacim, adiyabatik sıkıştırılabilirlik ve öz ısı gibi birçok termodinamik özelliğin yanı sıra, iletkenlik ve magnetik duyarlılık gibi elektronik özelliklerin de beklenmedik sıcaklık bağıllığı gösterdiği bilinmektedir.

Sıvı haldeki sistemin metal-ametal geçişindeki beklenmedik sıcaklık bağıllığının anlatılmasında, sıcaklığın artışı ile zincir benzeri iki katlı koordinasyondan, As gibi piramit benzeri üç katlı koordinasyona yapısal değişiklik de eşlik etmektedir. Bu değişikliğe artan sıcaklıkla atomun iki katlı koordinasyondan dolayı sahip olduğu yalnız elektron çiftlerinden birinin iletkenlik bandına serbest konularak diğer bağların yeniden birleşmesi neden olmaktadır. Aynı zamanda sıcaklık bağıllıkları, bir ağ yapısal değişimi veya bir zincirarası düzensizlik artışı ile bağlantılı kusur oluşumuyla da ilişkilendirilebilir.

Raman saçılması, yansıtma ve optik iletkenliği gibi son optik araştırmalar da, ergime noktası üzerindeki sıvı $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ alaşımlarının, $x=0.2$ ve $x=0.3$ aralığında, iki katlıdan üç katlı koordinasyona yapısal bir geçişe sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Magana ve Lannin'e göre, $0.2 < x < 0.3$ aralığında ergime noktası yakınındaki $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ sıvı kalgojen alaşımları esaslı bir değişime sahiptir. Bu araştırmacılar, o aralıkta üç katlıdan iki katlı bağlanmaya bir geçiş eşiği olduğunu ve sonuç olarak $x \geq 0.3$ alaşımları için zincirler arası düzensizlikte bir artış olduğunu belirtmişlerdir. Sıvı $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ kalgojen alaşımlarının öz ısısı da artan sıcaklık sonucu kusur oluşumu ile ilişkilendirilmiş bir Schottky sıcaklık bağıllığı sergiler.

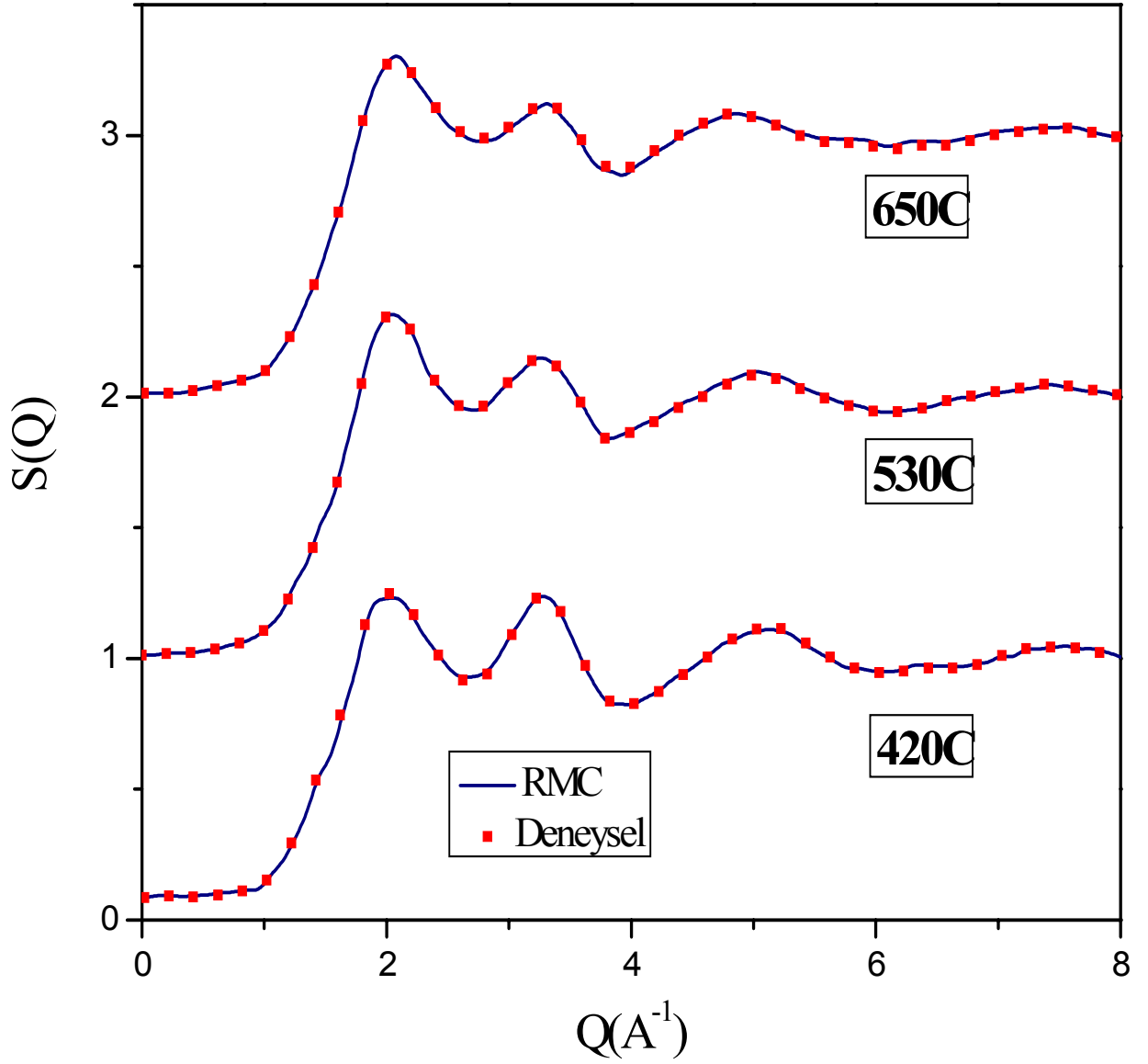
Bu çalışmada değişik sıcaklıklardaki sıvı $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$ kalgojen alaşımına RMC simülasyon metodu uygulanmıştır. Uygulamada kullanılan sıcaklıklar ve giriş parametreleri Tablo 4.3'te verilmiştir. Kutu boyutları kullanılan malzemenin yoğunluğuna ve simülasyonda kullanılan atom sayısına bağlı olarak değişmektedir.

Tablo 4.3 Sıvı Kalgojen $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$ Alaşımının Değişik Sıcaklıklardaki RMC Giriş Parametreleri

Sıvı kalgojen alaşım	T(°C)	$\rho(\text{Å}^{-3})$	Atom Sayısı	L(Å)
$\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$	420	0.02627	10000 (2000 Se+8000 Te)	36.236813
	530	0.02672	10000 (2000 Se+8000 Te)	36.029987
	650	0.02688	10000 (2000 Se+8000 Te)	35.960598

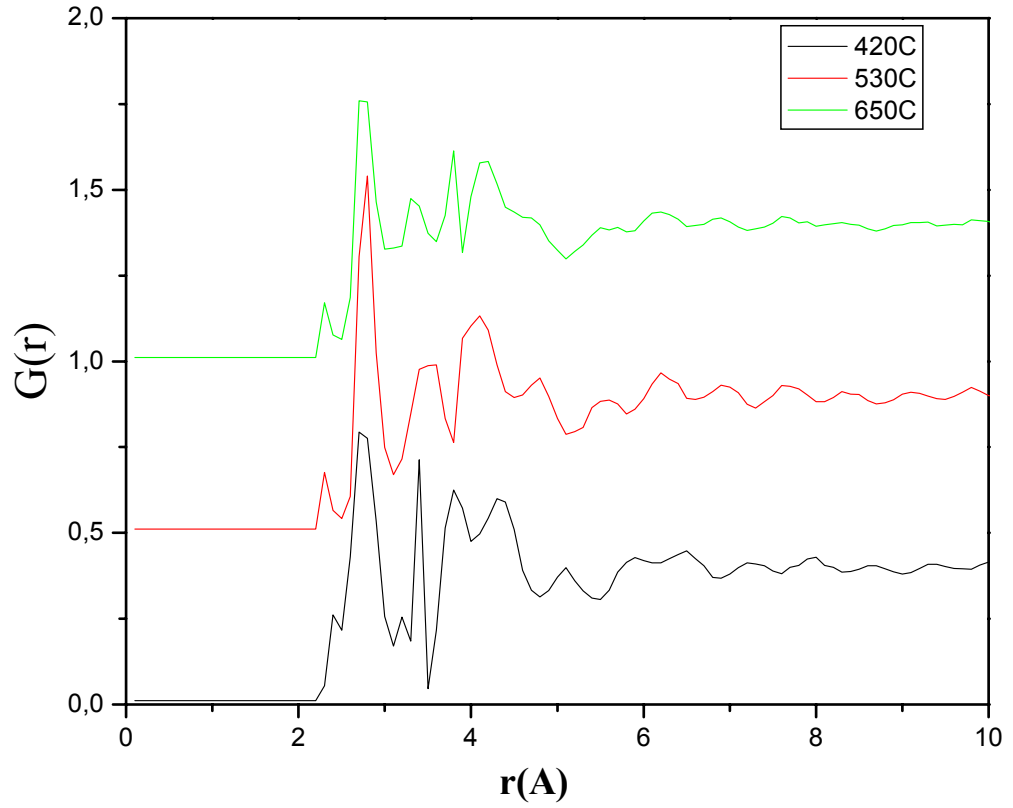
Yukarıdaki tabloda yoğunluklar H. Thurn ve J. Ruska'nın [H. Thurn ve J. Ruska, 1976] deneysel çalışmasından alınmıştır. Sıcaklık arttıkça yoğunluğun da arttığı gözlenmiştir. Bu artış, alaşım içindeki sıvı kalgojen Te'nin konsantrasyon yoğunluğuna ve malzemenin cinsine bağlıdır.

Bir dizi RMC simülasyonu sonrasında, nötron difraksiyon deneylerinden elde edilen toplam statik yapı faktörüne [S. Takeda, S. Tamaki ve Y. Waseda, 1986] fitleme yapıldı. Şekil 4.12'de 420°C, 530°C ve 650°C'de sıvı kalgojen $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$ alaşımı için RMC fitlemesi ile elde edilen statik yapı faktörü deneysel verileri ile birlikte karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Statik yapı faktörünün deneysel veri ile RMC hesaplaması arasındaki uyumun oldukça iyi olduğu görülmektedir. Bu iyi uyum bize bundan sonraki hesaplamaları RMC modelinde yapabileceğimizi sağladı.



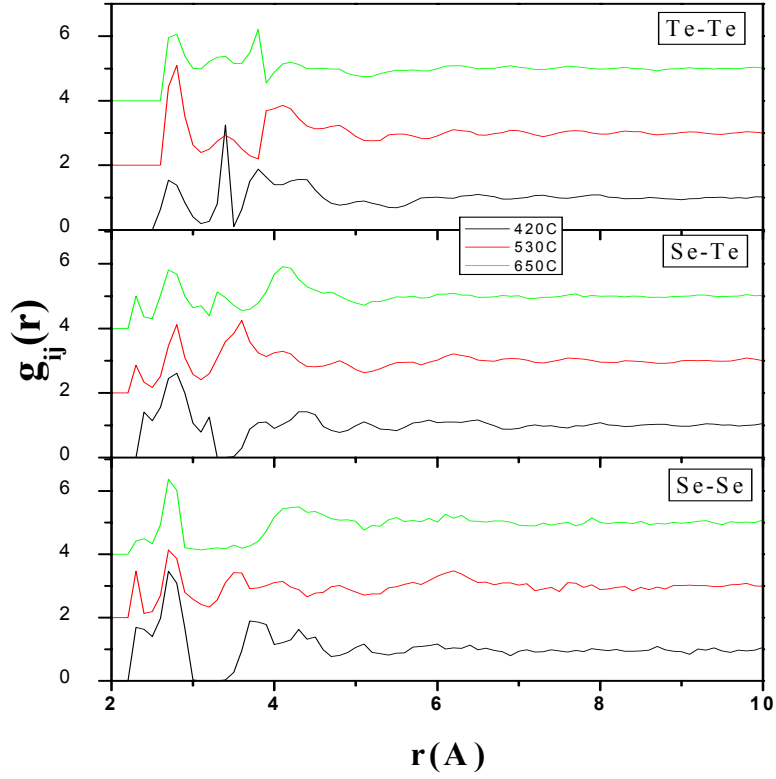
Şekil 4.12. Sıvı kalgojen $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$ alaşımı için 420°C, 530°C ve 650°C’de statik yapı faktörleri. Grafikler y ekseninde bir birim kaydırılarak çizilmiştir.

Aynı sıcaklıklarda statik yapı faktörlerinin ters Fourier dönüşümünden toplam radyal dağılım fonksiyonları hesaplanmıştır. Bunlar, Şekil 4.13'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi bütün sıcaklıklarda 2.8 Å civarında ilk pikler dikkat çekicidir.



Şekil 4.13. Sıvı kalgojen $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$ alaşımı için 420°C, 530°C ve 650°C'de toplam radyal dağılım fonksiyonları. Grafikler y ekseninde (0.5) birim kaydırılarak çizilmiştir.

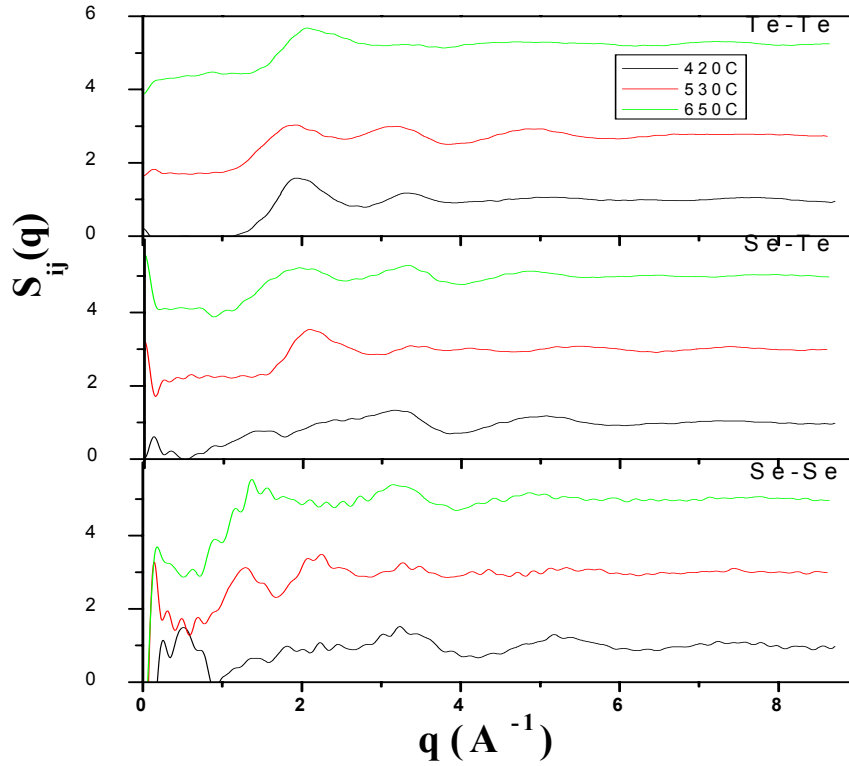
Temel olarak ikili sıvı sisteminin yapısını anlamak için kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının bilinmesi gereklidir. Bunu yapmanın etkin bir yolu, ek sınırlamalar kullanarak nötron difraksiyonu verisine RMC fitlemesi yapmaktır. İşlemin sonunda üç-boyutlu atomik dizilimden kısmi çiftler dağılım fonksiyonları üretilir. Simülasyon hesaplamalarında ortaya çıkan Se-Se, Se-Te ve Te-Te için çiftler dağılım fonksiyonları Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14. Sıvı kalgojen $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$ alaşımı için 420°C, 530°C ve 650°C’de kısmi radyal dağılım fonksiyonları. Grafikler y ekseninde iki birim kaydırılarak çizilmiştir.

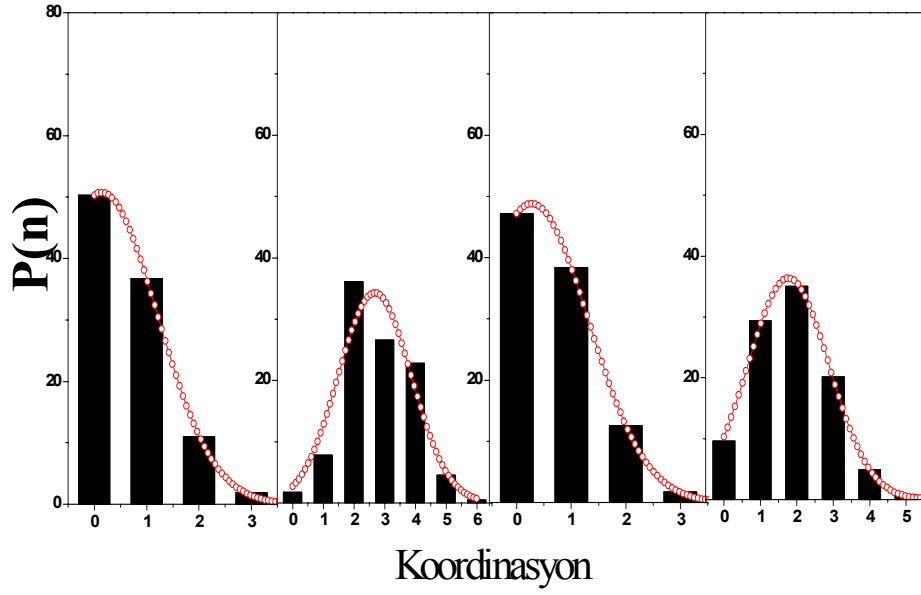
Grafiklerden görüldüğü üzere ana pik konumları sıcaklıkla fazla değişmemektedir. Sıcaklık artıkça ana pik genişliğinin daralmasına rağmen birinci koordinasyon sayısının arttığı görülmektedir. Yine ana pikten sonraki piklerin konumları sıcaklık artışı ile azda olsa kaymaktadır. Bu grafiklerde Se-Te grafikleri alaşım oluşumu nedeni ile diğerlerinden hem farklı hem de daha önemlidir. Ana pikten önce oluşan pikler sıcaklık artışıyla daha belirgin hale gelmektedir. Ana pikten sonraki piklerde bazı hörgüçlerin bulunması amorf yapıdan sıvı kalgojen yapıya geçişi gösterir. Diğer bir deyişle bu tür yapı gösteren malzemeleri çalışmak oldukça zordur.

Ayrıca farklı sıcaklıklarda bu sıvı kalgojen alaşımının kısmi statik yapı faktörleri hesaplanarak, Şekil 4.15'te verilmiştir.

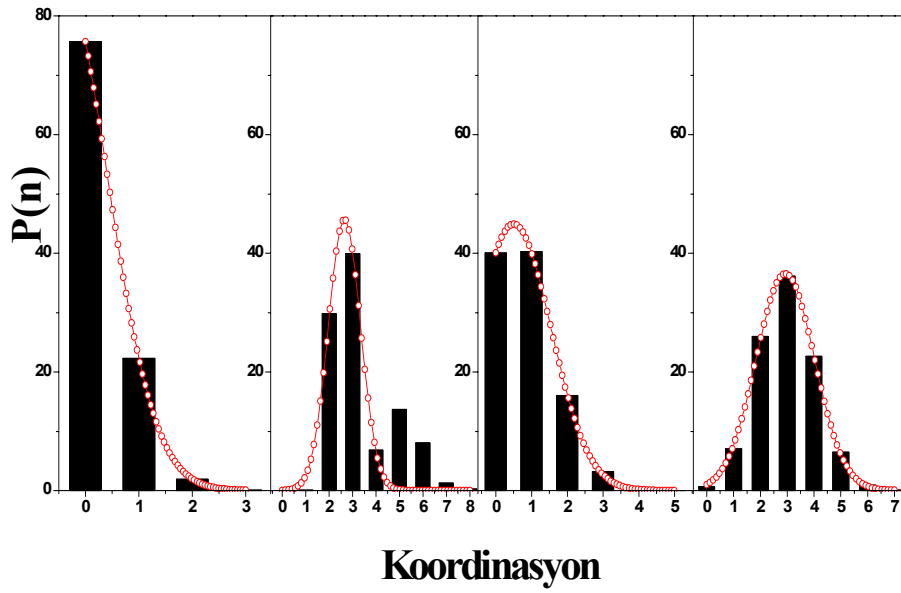


Şekil 4.15. Sıvı kalgojen $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$ alaşımı için 420°C, 530°C ve 650°C'de kısmi statik yapı faktörleri. Grafikler y ekseninde iki birim kaydırılarak çizilmiştir.

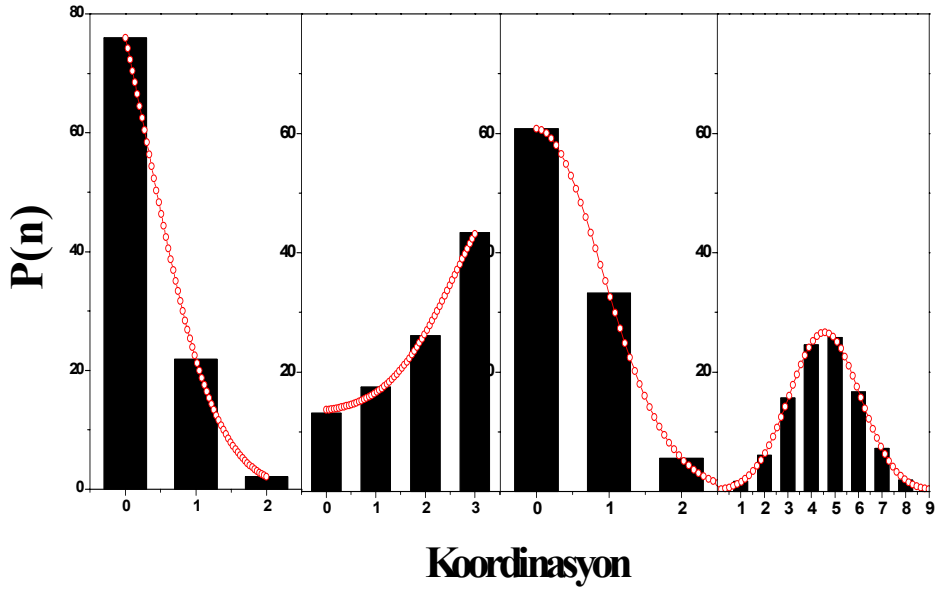
Sıvı kalgojen $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$ alaşımı için 420°C, 530°C ve 650°C'de, RMC modellemesinin sonuç konfigürasyon dosyasından elde edilen koordinasyon dağılım olasılıkları sırasıyla Şekil 4.16.a, Şekil 4.16.b ve Şekil 4.16.c'de sırasıyla Se-Se, Se-Te, Te-Se ve Te-Te bağları için gösterilmiştir. Her bir histogramda da görüldüğü gibi sıcaklık artışı sonucu koordinasyon sayısı artmaktadır. Bu ise sıcaklıkla koordinasyon sayısı arasındaki bağılılığı gösterir. Bu sonuç kısmi radyal dağılım fonksiyonları ile uygunluk göstermektedir.



Şekil 4.16.a



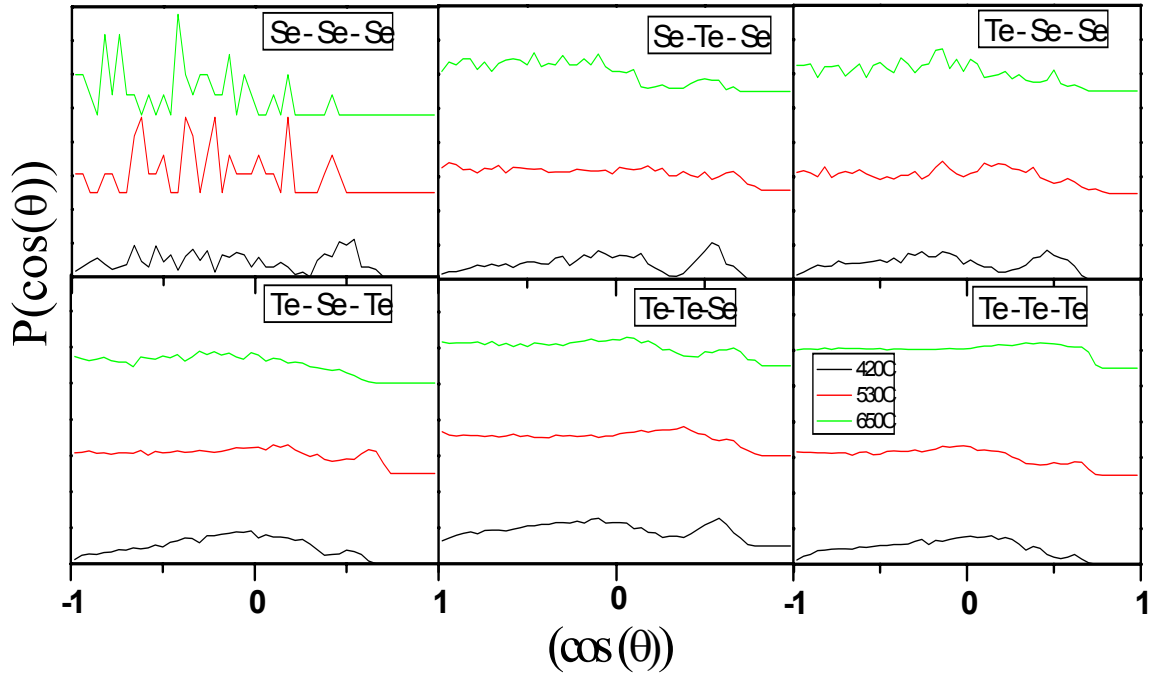
Şekil 4.16.b



Şekil 4.16.c

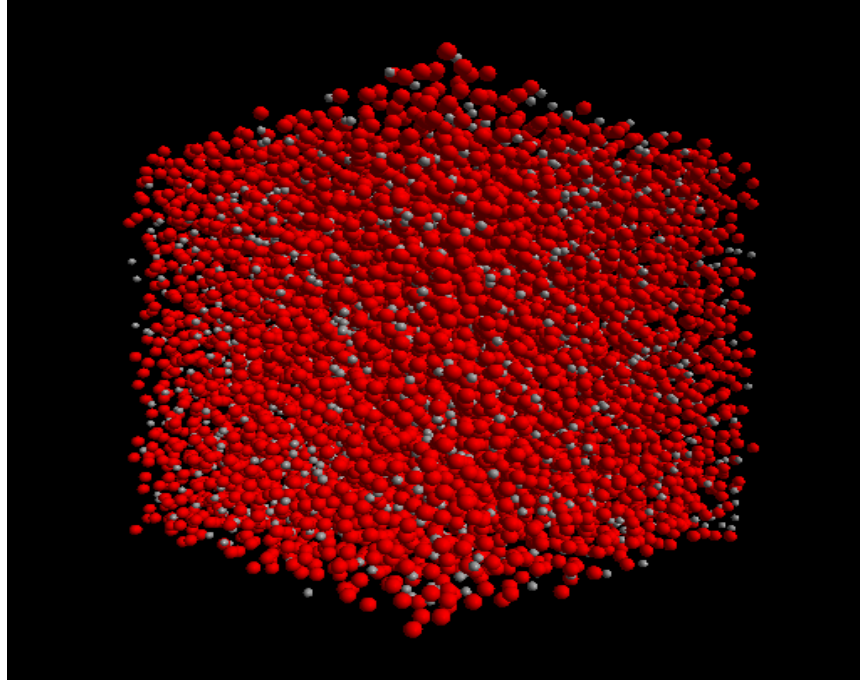
Şekil 4.16. Sıvı kalgojen $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$ alaşımı için a) 420°C, b) 530°C ve c) 650°C'de koordinasyon dağılım olasılıkları.

Ayrıca sıvı kalgojen $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$ alaşımı için sırasıyla, 420°C, 530°C ve 650°C'de atomların birbirleriyle bağlanmaları ile ortaya çıkan iç ve dış moleküler bağ açığı dağılımları hesaplanarak Şekil 4.17.'de verilmiştir. RMC simülasyonu sonucunda sıcaklık artışına bağlı olarak bağ açılarının arttığı görülmektedir. Ayrıca Se-Se-Se üçlü etkileşme fazla salınımlı olmasına rağmen diğer etkileşmelerde bu durum farklılık göstermekte ve neredeyse salınımsız gibi davranmaktadır.

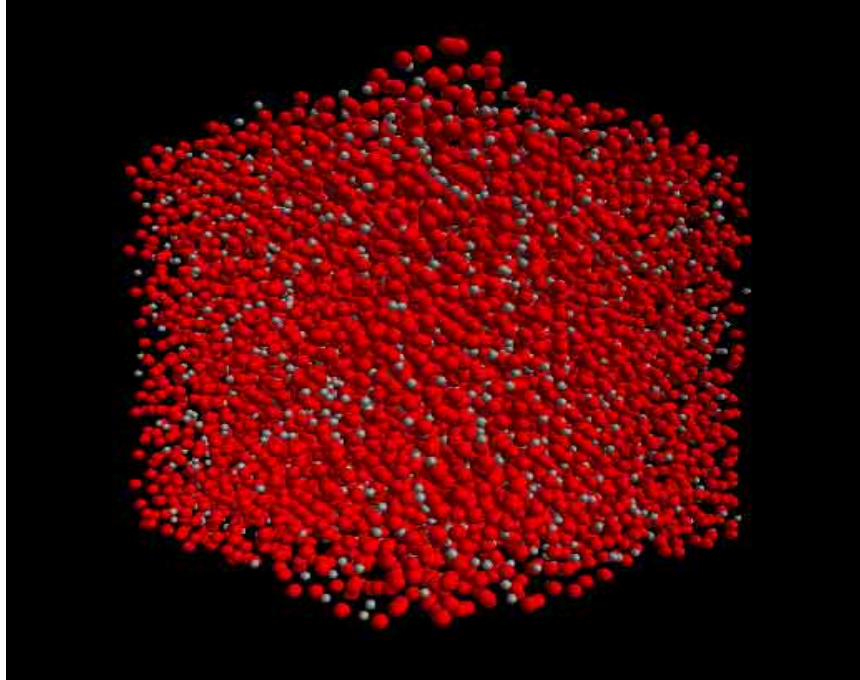


Şekil 4.17. Sıvı kalgojen $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$ alaşımı için 420°C, 530°C ve 650°C’de bağ açısı dağılım olasılıkları.

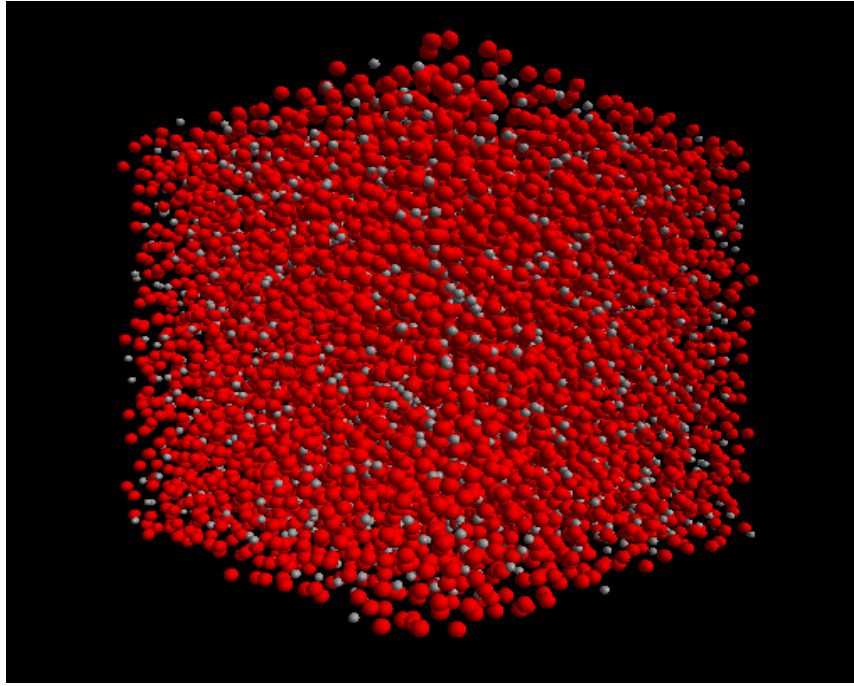
Şekil 4.18’de, sıvı kalgojen $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$ alaşımı için sırasıyla, 420°C, 530°C ve 650°C’de modellenen sonuç konfigürasyondan elde edilen 3-boyutlu atomik dağılım yer almaktadır. Gri toplar Se atomlarını gösterirken kırmızı toplar Te atomlarını göstermektedir. Her bir sıcaklıkta kutu boyutu farklıdır. Bu ise atomik dağılımda pek fark edilmese de hesaplamalarda önemini korumaktadır. Atomik dağılımın görüntüleri $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$ alaşımının simülasyon sonucunda ortaya çıkan bilimsel güzelliğidir.



Şekil 4.18a



Şekil 4.18b



Şekil 4.18c

Şekil 4.18. Sıvı kalgojen Se₂₀Te₈₀ alaşımı için a) 420°C, b) 530°C ve c) 650°C’de elde edilen 3-boyutlu atomik konfigürasyonları.

4.3. Sonuçlar ve Tartışma

Bu tez çalışmasında, öncelikle basit sıvı kalgojenlerden Se ve Te’ye RMC modeli uygulanarak üç boyutlu atomik konfigürasyonu araştırıldı. Bunun için deneysel statik yapı faktörü giriş parametresi olarak kullanıldı. Buradan RMC simülasyonları ile statik yapı faktörü ve radyal dağılım fonksiyonları hesaplandı. Bunlar deneysel değerler ile karşılaştırıldı ve iyi bir uyum olduğu görüldü. Ayrıca, bu kalgojenler için açılı dağılımları ve koordinasyon sayıları hesaplandı.

Atomik konfigürasyon dikkatle incelendiğinde, sıvı kalgojen Se için 250C’de çoğunlukla iki katlı koordine edilmiş atomlardan oluşan yapı elde edildi fakat artan sıcaklıkla üç katlı koordinasyona sahip Se atomu ve birçok Se₃ üçgenleri de gözlemlendi. Sıvı

kalgojen Te için ise, Te atomlarının büyük bir kısmının tek katlı koordinasyona sahip ve sıvı yapısının, sıvı kalgojen Se'den çok farklı bir ağ benzeri olduğu gözlemlendi.

Elde edilen atomik konfigürasyonların deneysel değerlerle uyumlu, diğer metotlarla elde edilen sonuçlarla benzer olduğu görülmüştür. Ancak, Se₃ üçgenleri ve sıvı kalgojen Te'nin yapısını anlamak için, bağlı ve bağımsız atomları ayırt edici daha detaylı analizler yapılmasına ihtiyaç vardır.

Alaşım kalgojene gelince, farklı sıcaklıklardaki Se₂₀Te₈₀ alaşımına RMC modellemesi uygulanarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Nötron difraksiyonu deneylerinden elde edilen toplam statik yapı faktörleri üzerine RMC metodu uygulanarak sıvı kalgojen alaşımının üç-boyutlu atomik konfigürasyonu elde edildi. Bu model yapıdan, deneysel olarak elde edilmesi masraflı ve zor olan kısmi radyal dağılım fonksiyonları ile kısmi statik yapı faktörleri hesaplandı. Ayrıca uzun ve yoğun hesaplamalar sonucunda elde edilen modelden bağ açısı dağılımları ve ortalama koordinasyon sayıları hesaplanarak oluşturulan modellemenin deney ile uyumluluğu sağlandı. Bu hesaplamalar sonucunda ulaşılan veriler ile oluşturulan modeller deneysel yapılarla tamamen uyumludur. RMC metodu ile atomlar arası çiftler potansiyeline ihtiyaç duyulmadan, statik yapısal özellikleri türetilmesinin ve düzensiz sistemlerin üç-boyutlu gösterimlerinin kolayca yapılabildiği gözlemlendi

Bu hesaplamalarda elde edilen sonuçların yeterli doğrulukta elde edilmesi, bu tür kalgojen ve kalgojen alaşımı malzemelerinin yapısal incelenmesine yönelmemiz gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda, RMC metodu ile farklı düzensiz kalgojen sistemlerinin moleküler modellemeleri üzerinde çalışmaların yapılması faydalı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Amzil A., Gilbert M., Bichara C. and Mathieu J.C., 1996, J.Phys.: Condens. Matter 8, 5281.
- Allen M.P., Tildesley D.J., "Computer Simulation of Liquids", Clarendon, Oxford, 1987.
- Bellissent R. ve Tourand G., 1980, J. Non-Cryst. Solids **35&36** 1221.
- Bichara C. vd., 1994, Phys. Rev. **B49** 6581.
- Bichara C. vd., 1996, J. Non-Cryst. Solids **205-207** 361.
- Cabane B. ve J. Friedel, 1971, J. Phys. (Paris) **32** 73.
- Caprion D. ve Schober H.R., 2000, Phys. Rev. **B62** 3709.
- Çolakoğulları M., 2007, Trakya Üniversitesi - Doktora Semineri.
- Dalgic S., Colakoğulları M., J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 1936.
- Dupree R., 1980, Phys.Rev. **B22** 2257.
- Edling E. ve Freyland W., 1981, Ber.Bunsenges. Phys. Chem **85** 1049.
- Enderby J. E. ve Barnes A. C., 1990, Rep. Prog. Phys. **53** 85.
- Endo H., 1993, J. Non-Cryst. Solids **156-158** 667.
- Endo H. vd., 1994, J. Phys. Soc. Jpn. **63** 3200.
- Freyland W. ve Cutler M., 1980, J.Chem. Soc. Faraday II **76** 750.
- Hafner J., 1990, J.Phys. Condensed Matter **2** 1271.
- Hohl D. ve Jones O., 1991, Phys. Rev. **B43** 3856.
- Hoyer W., Thomas E. ve Wobst, 1975, Z. Naturforsch. **a30** 235-1633. Waren W.W. ve
- Ikawa A. ve Fukutome H., 1990, J. Phys. Soc. Jpn. **59** 1002.
- Inui M., Noda T., Tamura K. ve Li C., 1996, J.Phys. Condensed Matter. **8** 9347.
- Inui M., Tamura K. vd., 1999, J. Non-Cryst. Solids **250-252** 519.
- Jovari P. ve Pustai L., 2001, Phys. Rev. **B64** 014205.
- Kawakita Y. vd., 1999, J. Non-Cryst. Solids **250-252** 447
- Kawakita Y. vd., 2001, J. Non-Cryst. Solids **293-295** 620.
- Maruyama K., Tamaki S., Takeda S. ve Inui M., 1993, J. Phys. Soc. Jpn. **62** 4287.
- Kirchhoff F. vd., 1996, J.Phys. Condensed Matter. **8** 9353.
- Lukovskiy G., 1982, in The physics of Selenium and Tellurium.

Magana J.R. and Lannin J.S., 1984, Physical Review **B29** 10

McGreevy R. L. vd., 1993, Studsvik Neutron Research Laboratory Internal Report.

McGreevy R. L., 1997, Computer Modelling in Inorganic Crystallography ed. C. R. A. Catlow (New York: Academic) p 151.

McGreevy R. L., 2001, J.Phys. Condensed Matter **13** R887-R913.

Menelle A., Bellisent R., Flank A. M., 1987, Europhys. Lett. **4** 705.

Misawa M., 1992, J. Phys. Condens. Matter **4** 9491.

Misawa M. ve Suzuki K., 1977, Trans. JIM **18** 427.

Misonou M. ve Endo H., 1982, J. Phys. Soc. Jpn. **51** 2285.

Misonou M. ve Endo H., 1982, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **86** 645.

Nguyen V. T., Gay M., Enderby J. E., Newport R. J., Howe R. A., 1982, J. Phys. C: Solid State Phys. **15** 4627.

Petkov V. ve Yunchov G., 1996, J.Phys. Condensed Matter. **8** 1869.

Popescu M. A., 2000, Non-Crystalline Chalcogenides, Kluwer Acad.Publ., Dordrecht.

Puzstai L., 1998, J. Non-Cryst. Solids. **227** 88.

Reninger A.L.;Rechtin M.D. ve Averbach B.L., 1974, J.Non-Cryst. Solids **16** 1.

Seifert-Lorenz K. vd., 2001, J. Non-Cryst. Solids **293-295** 193.

Takeda S., Tamaki S. ve Waseda Y., 1984, J. Phys. Soc. Jpn. **53** 3830.

Takeda S., Tamaki S. ve Waseda Y., 1986, J. Phys. Soc. Jpn. **55** 4283.

Takeda S., Inui M., Tamaki S., Maruyama K. ve Waseda Y., 1993, J. Phys. Soc. Jpn. **62** 4277.

Takeda S., Inui M., Tamaki S., Maruyama K. ve Waseda Y., 1994, J. Phys. Soc. Jpn. **63** 1378.

Takeda S., Okazaki H., Tamaki S., 1985, Physical Review **B31** 11.

Tamura K., 1990, J. Non-Cryst. Solids **117-118** 450.

Tamura K. ve Inui M., 2001, J.Phys. Condensed Matter. **13** R337.

Thurn H. ve Ruska J., 1976, J. Non –Cryst. Solids **22** 331.

Tourand G. ve Breuil M., 1971, J. Phys. (Paris) **32** 813.

Tourand G., 1975, Phys. Lett. **54** 209

Tsuchiya Y. and Seymour E.F.W, 1982, J.Phys. C: Solid State Phys., **15** L687-L695.

Tsuchiya Y., 1991, J.Phys. Condensed Matter. **3** 3163.

Tsuchiya Y., 1991, J. Phys. Soc. Jpn. **60** 227.

Tsuchiya Y., 1993, J. Non-Cryst. Solids **156-158** 704.

Tsuchiya Y., 2002, J. Non-Cryst. Solids **312-314** 212.

Waseda Y. ve Tamaki S., 1975, Z. Naturforsch. **a30** 1655.

Waseda Y., 1980, The Structure of Non-Crystalline Materials (McGraw-Hill, New York)

Chap. 3.