

57309

T.C.  
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI METALLERİN ATOMLARARASI  
POTANSİYELLERİ ÜZERİNDE ELEKTRONİK  
DEĞİŞ-TOKUŞ VE KORELASYON ETKİLERİ

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Fikret IŞIK

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Serap DALGIÇ

Edirne - 1996

T.C.  
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI METALLERİN ATOMLARARASI  
POTANSİYELLERİ ÜZERİNDE ELEKTRONİK  
DEĞİŞ-TOKUŞ VE KORELASYON ETKİLERİ

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

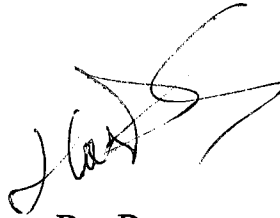
Fikret IŞIK

Bu tez 24. 06. 1996 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.



Prof.Dr.  
Askeri BARAN

Üye



Doç.Dr.  
Hasan AKBAŞ

Üye



Yrd.Doç.Dr.  
Serap DALGIÇ

Danışman

**ÖZET****SIVI METALLERİN ATOMLARARASI POTANSİYELLERİ  
ÜZERİNDE ELEKTRONİK DEĞİŞ-TOKUŞ VE KORELASYON  
ETKİLERİ**

Bu çalışmada basit sıvı metallerin atomlararası potansiyelleri, ikinci mertebeden pseudopotansiyel teorisi ve farklı statik ekranlama fonksiyonları kullanılarak elde edilmiş; bu potansiyeller üzerinde elektronik değiş-tokuş ve korelasyon etkilerinin elektron-iyon pseudopotansiyellerinin seçimine bağlılığı araştırılmıştır. Hesaplamalarda yerel elektron-iyon model pseudopotansiyelleri kullanılmıştır.

Tezde, bu etkilerin 7 basit sıvı metal; Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Al 'un pseudopotansiyel form faktörü ve atomlararası potansiyelleri üzerindeki sonuçları verilmektedir. Hesaplanan atomlararası potansiyeller ele alınan basit sıvı metallerin periyodik tablodaki yönünü doğru olarak vermektedir.

*Anahtar kelimeler* : Sıvı Metaller, Pseudopotansiyeller, Atomlararası Potansiyeller, Değiş-Tokuş ve Korelasyon Etkileri

***ABSTRACT***

***THE ELECTRONIC EXCHANGE AND CORRELATION EFFECTS***

***ON THE INTERATOMIC POTENTIALS FOR SIMPLE LIQUID***

***METALS***

In this work, the interatomic potentials for simple liquid metals are derived using second order pseudopotential theory and different static screening functions and the electronic exchange and correlation effects on this potentials are investigated relating to the choice of the pseudopotentials. In these calculations, local electron-ion model pseudopotentials were used.

Results of these effects on the pseudopotential form factors and the interatomic potentials of 7 simple metals are given. The calculated potentials for simple liquid metals which are taken into account, give the trends in the periodic table correctly.

***Keywords*** : Liquid Metals, Pseudopotentials, Interatomic Potentials, Exchange and Correlation Influence.

## **TEŞEKKÜR**

Tez çalışmam süresince, başlangıçta benim için çok yabancı olan bu konuda, tecrübe ve bilgilerinden yararlanıp, gerekli döküman ve makaleleri bulmamda yardımcı olan tez hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Serap Dalgıç 'a ve eşi Yrd. Doç. Dr. Seyfettin Dalgıç 'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, çalışmam süresince benden bilgi ve moral desteklerini esirgemeyen bölüm başkanımız sayın Prof. Dr. S. Askeri Baran 'a, sayın Doç. Dr. Hasan Akbaş 'a, sayın Doç. Dr. Taner Oskay 'a ve sayın Yrd. Doç. Dr. M. Akif Sabaner 'e de teşekkür ederim.

Tezin yazımında bana yardım eden Selim Kara, Şaban Aktaş ve diğer tüm bölüm arkadaşlarıma ve benim hep yanımda olan sevgili eşim Emel 'e teşekkür ederim.

## ***İÇİNDEKİLER***

<b><i>ÖZET</i></b> .....	iii
<b><i>ABSTRACT</i></b> .....	iv
<b><i>TEŞEKKÜR</i></b> .....	v
<b><i>TABLoların LİSTESİ</i></b> .....	viii
<b><i>ŞEKİLLERİN LİSTESİ</i></b> .....	viii
<b><i>1 GİRİŞ</i></b> .....	1
<b><i>2 PSEUDOPOTANSİYEL TEORİSİ</i></b> .....	3
2.1 Pseudopotansiyel Yaklaşımı. ....	3
2.2 Pseudopotansiyel Form Faktörü. ....	7
2.3 Elektron-İyon Pseudopotansiyelleri. ....	8
2.3.1 Ashcroft Boş Küre Pseudopotansiyeli. ....	8
2.3.2 Yerel Heine-Abarenkov Pseudopotansiyeli ....	10
2.3.3 Li İçin Yerel Hoshino-Young Pseudopotansiyeli. ....	11
2.3.4 Cs İçin Yerel Hoshino-Young Pseudopotansiyeli. ....	15
<b><i>3 EKranlama TEORİLERİ</i></b> .....	17
3.1 Gelişigüzel Faz Yaklaşımı. ....	17

3.2 Ekranlama Fonksiyonundaki Yerel Alan Düzeltmeleri . . . . .	20
3.2.1 Hubbard Yerel Alan Düzeltmesi. . . . .	20
3.2.2 Geldart-Vosko Yerel Alan Düzeltmesi. . . . .	21
3.2.3 Vashishta-Singwi Yerel Alan Düzeltmesi. . . . .	21
3.2.4 Ichimaru-Utsumi Yerel Alan Düzeltmesi. . . . .	22
<b>4 ATOMLARARASI ETKİLEŞME POTANSİYELLERİ.</b> . . . . .	<b>24</b>
<b>5 SONUÇLAR VE TARTIŞMA.</b> . . . . .	<b>26</b>
5.1 Elektron-İyon Pseudopotansiyelleri . . . . .	26
5.2 Elektron Ekranlama Fonksiyonları . . . . .	33
5.3 Ekranlanmış Pseudopotansiyeller. . . . .	44
5.4 Basit Sıvı Metaller İçin Atomlararası Etkileşme Potansiyelleri . . . . .	50
5.5 Sonuç. . . . .	54
<b>KAYNAKLAR.</b> . . . . .	<b>55</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.</b> . . . . .	<b>57</b>

## ***TABLULARIN LİSTESİ***

5.1 EC Model Potansiyeli Parametreleri .....	28
5.2 LHA Model Potansiyeli Parametreleri .....	29

## ***ŞEKİLLERİN LİSTESİ***

2.1 Bir Pseudodalga Fonksiyonu $\varphi_k$ ile İçkabuk Dışındaki Asıl Dalga Fonksiyonu $\psi$ 'nin Şematik Gösterimi .....	6
2.2. Ashcroft Boş Küre Pseudopotansiyelinin Şematik Gösterimi .....	9
2.3 Yerel Heine-Abarenkov Pseudopotansiyelinin Şematik Gösterimi. ....	11
2.4 Li İçin Yerel HY Pseudopotansiyelinin Şematik Gösterimi .....	14
2.5 Cs İçin HY Pseudopotansiyelinin Şematik Gösterimi .....	16
3.1 Çizgisel Perdeleme Teorisindeki Linhard Fonksiyonunun Gösterimi .....	19
5.1 Sıvı Li, Na, K, Rb, Cs, Mg ve Al İçin Hesaplanan Ekranlanmamış EC Model Potansiyelleri .....	30
5.2 Sıvı Li, Na, K, Rb, Cs, Mg ve Al İçin Hesaplanan Ekranlanmamış LHA Model Potansiyelleri .....	31
5.3 Na Metali İçin Farklı Atomik Hacimlerde (Katı ve Sıvı) Hesaplanan Ekranlanmamış EC Model Potansiyelleri .....	32
5.4 Sıvı Li İçin Değişik Yerel Alan Düzeltme Terimleri .....	34
5.5 Sıvı Na İçin Değişik Yerel Alan Düzeltme Terimleri .....	35



5.6 Sıvı K İçin Değişik Yerel Alan Düzeltme Terimleri .....	36
5.7 Sıvı Rb İçin Değişik Yerel Alan Düzeltme Terimleri .....	37
5.8 Sıvı Cs İçin Değişik Yerel Alan Düzeltme Terimleri .....	38
5.9 Sıvı Mg İçin Değişik Yerel Alan Düzeltme Terimleri .....	39
5.10 Sıvı Al İçin Değişik Yerel Alan Düzeltme Terimleri .....	40
5.11 Sıvı Na İçin Ters Ekranlama Fonksiyonu .....	41
5.12 Sıvı Mg İçin Ters Ekranlama Fonksiyonu .....	42
5.13 Sıvı Al İçin Ters Ekranlama Fonksiyonu .....	43
5.14 Sıvı Li İçin Fit Edilmiş Model Potansiyeller .....	45
5.15 Sıvı Na İçin Fit Edilmiş Model Potansiyeller .....	46
5.16 Sıvı Mg İçin Fit Edilmiş Model Potansiyeller .....	47
5.17 Sıvı Al İçin Fit Edilmiş Model Potansiyeller .....	48
5.18 Sıvı Al İçin Farklı Ekranlama Fonksiyonları Kullanılarak Hesaplanmış LHA Model Potansiyelleri .....	49
5.19 EC Model Potansiyeli Kullanılarak ICUT Ekranlaması İle Hesaplanmış Potansiyelleri .....	51
5.20 Sıvı Mg İçin ICUT Ekranlaması Kullanılarak EC ve LHA Model Potansiyeli İle Hesaplanmış Atomlararası Etkileşme Potansiyelleri .....	52
5.21 Sıvı Al İçin ICUT ve RPA Yaklaşımı Kullanılarak EC ve LHA İle Hesaplanan Atomlararası Etkileşme Potansiyelleri .....	53

## **BÖLÜM 1**

### **GİRİŞ**

Sıvı Metallerin statik yapı faktörleri deneysel olarak x-ışınları, nötron veya elektron saçılımı deneyleri ile elde edilebilmektedir. Teorik alanda ise istatistik mekanik ve pseudopotansiyel teorisi, sıvı metallerin mikroskobik yapısı ve dinamiğinin anlaşılmasında önemli katkılarda bulunmaktadır. Sıvı metallerin uygulamadaki önemini Metal Faz diyagramlarının mikroskobik açıklamalarında, Alaşım oluşturma, Faz ayrışması konularının araştırılmasında görmek mümkündür.

Sıvı metaller teorik çalışmalarda saf metaller ve ikili alaşımlar olarak iki temel grupta ele alınırlar. Bir sıvı metalin gözlenen yapı faktörünü açıklayabilmek için, atomlararası potansiyelin nasıl hesaplandığının bilinmesi gereklidir. İlk olarak Harrison ve Heine tarafından ileri sürülen iyonik pseudopotansiyeller ile yarı serbest elektron sistemleri için atomlararası etkileşme potansiyelleri elde edilmiştir. Yarı serbest elektron sistemleri basit sistemler olarak adlandırılırlar ve sp bağlı basit metaller için deneyler ile çok uygun sonuçlar vermektedir.

Sıvı metallerin mikroskobik yapılarının anlaşılmasında pseudopotansiyel teorisi en basit ve en güçlü metodlardan biri olmasıyla birlikte hesaplamaların çoğu birtakım parametrelere bağlı model potansiyellerine dayanmaktadır. Model parametrelerinin seçiminin teorik sonuçlar üzerindeki etkisi henüz açıklığa kavuşmuş değildir. Pseudopotansiyelin seçimi gibi, statik ekranlama fonksiyonu ve buna bağlı olarak statik yerel alan düzeltme teriminin seçimindeki belirsizlikler ele alınan sıvı metalin yapısal ve termodinamik vb. fiziksel özelliklerinin anlaşılmasında belirgin olarak ortaya çıkar.

Bu tezde kullanılan elektron-iyon model potansiyel parametreleri ele alınan basit sıvı metallerin ergime noktaları civarındaki deneysel elektron yoğunlukları kullanılarak pseudopotansiyel form faktörlerini sıfır yapan  $q_0$  değeri  $\lim_{q \rightarrow q_0} V(q) = 0$  deneysel değerlere fit edilerek belirlenmiştir.

Elektron ekranlama fonksiyonundaki elektronik değiş-tokuş etkileri için değişik yerel alan düzeltme terimleri ile ekranlanmış pseudopotansiyeller elde edilmiş ve bu potansiyeller atomlararası potansiyel hesaplamalarında kullanılmıştır.

Elektron ekranlama fonksiyonundaki logaritmik singularite yüzünden atomlararası potansiyel hesaplamaları analitik olarak yapılamaz. Nümerik hesaplama zorluğu yüzünden, atomlararası potansiyeller farklı atom hacimlerinde ancak tablo halinde verilebilmektedir. Bu tez ayrıca atomlararası potansiyelin bu zorlukların üstesinden gelerek farklı ekranlama fonksiyonları için türetilbildiğini göstermektedir.

Tezin temel amacı, sıvı metallerin atomlararası potansiyelleri ile statik ekranlama fonksiyonundaki değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini, ayrıca elektron-iyon pseudopotansiyelleri arasındaki bağıntıyı tespit etmektir. Elde edilen sonuçlar daha ileriki çalışmalarda sıvı metallerin yapı ve termodinamik hesaplamalarında kullanılacaktır.

Tez beş bölümden oluşmaktadır. 1. Bölümde tezde kullanılan teoriler hakkında kısa bir giriş yapılmaktadır. 2. Bölümde pseudopotansiyel teorisi ve elektron-iyon model pseudopotansiyelleri geniş bir şekilde ele alınmaktadır. 3. Bölümde ekranlama fonksiyonu ve yerel alan düzeltme terimi için farklı yaklaşımlara yer verilmektedir. 4. Bölümde ikinci mertebeden pseudopotansiyel teorisi kullanılarak atomlararası etkileşme potansiyelinin teorik hesaplamaları yer almaktadır. Son bölüm elde edilen sonuçların diğer çalışmalar ile karşılaştırılması ve tartışılmasına ayrılmıştır.

## BÖLÜM 2

### PSEUDOPOTANSİYEL TEORİSİ

#### 2.1 Pseudopotansiyel Yaklaşımı

Pseudopotansiyel kavramı, metaldeki bir dış elektronun gördüğü etkin potansiyelin, iyon korun Coulomb potansiyeli ile karşılaştırıldığında neden zayıf olduğunu açıklamak için öne sürülmüştür. Pseudopotansiyel kavramını daha iyi anlamak için iyon koru civarından geçen bir elektronun toplam enerjisindeki değişimi inceleriz.

Klasik yaklaşımda; elektron pozitif yüklü iyon koruna doğru hızlanır, kinetik enerjisinde bir artış meydana gelir. Bu artış potansiyel enerjideki azalmayı yok eder ve toplam enerji sabit kalır. Kinetik enerjideki artışı etkin itici bir potansiyele dönüştürürsek, bu itici potansiyel gerçek elektrostatik potansiyeli yok eder. Ancak Kuantum Mekaniksel yaklaşımda etkin itici potansiyel gerçek elektrostatik potansiyeli tamamen yok edemez, geride zayıf bir potansiyel kalır ve buna Pseudopotansiyel denir.

Elektron için zamana bağlı olmayan Schrödinger denklemi,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi_k = E_k \Psi_k , \quad (2.1)$$

ile verilir. Burada  $V(r)$  birbirinden farklı iyonların potansiyellerinin toplamı şeklinde yazılabilen, öz-uyumlu bir potansiyeldir.

İç kabuk durumu ile iletkenlik band durumlarını birbirinden ayırmamız gerekir. İç kabuk durumları (2.1) denklemini sağlar. Burada c iç kabuk elektronlarını ve j ele alınan iyonu gösterir. İzole edilmiş iyondaki ile aynı olan iyon durumları bilinmektedir. Bizim asıl problemimiz iletkenlik bandı durumlarının belirlenmesidir.

Dalga fonksiyonunun açılımı için düzlem dalgaların seçimi kötü bir seçimdir. Dalga fonksiyonunun tanımlanması için oldukça büyük sayıda düzlem dalgaya ihtiyacımız vardır. Bundan dolayı matrisin çözümü oldukça zordur. Herring (1940) [1] problemi basitleştirmek için iletkenlik elektronlarının öz fonksiyonlarının iç kabuk durumuna dik olması gerçeğinin kullanılmasını önermiştir. Bu düzlem dalga içinde kısa dalga boylu dalgalanmaları ortaya çıkarır.

Dik hale getirilmiş düzlem dalga (OPW),

$$|\text{OPW}\rangle_k = |\bar{k}\rangle - \sum_{c,j} |c,j\rangle \langle c,j|\bar{k}\rangle, \quad (2.2)$$

şeklinde tanımlanır. Burada,

$$|\bar{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N\Omega_0}} \exp(i\bar{k} \cdot \bar{r}), \quad (2.3)$$

normalize düzlem dalgayı gösterir ve  $\Omega_0$  atom başına hacmi göstermektedir.

$$|c,j\rangle \equiv \Psi_{c,j}, \quad (2.4)$$

normalize kor dalga fonksiyonudur.

Dikkat edilirse,

$$\langle \text{OPW} | c,j \rangle = 0, \quad (2.5)$$

eşitliği sağlanmaktadır.

Burada notasyonu kısaltmak için (Pick ve Sarma, 1964),

$$P = \sum_{c,j} |c, j\rangle \langle c, j| , \quad (2.6)$$

şeklinde bir projeksiyon operatör tanımı uygundur.

Bu projeksiyon operatörü herhangi bir fonksiyonun kor durumları üzerine izdüşümünü gösterir. Böylece dikleştirilmiş düzlem dalga,

$$|OPW\rangle_k = (1 - P)|\bar{k}\rangle , \quad (2.7)$$

şeklini alır.

İletkenlik durumlarının OPW 'nin cinsinden lineer bir kombinasyonuna açılımı,

$$\Psi_k = \sum_q a_q(\bar{k})(1 - P)|\bar{k} + \bar{q}\rangle , \quad (2.8)$$

ile verilmektedir.

Bir pseudodalga fonksiyonu,

$$\varphi_k = \sum_q a_q|\bar{k} + \bar{q}\rangle , \quad (2.9)$$

P 'nin sıfır olduğu iç kabuk dışındaki asıl dalga fonksiyonunun  $\Psi$  ile normalizasyonuna eşdeğer olacak şekilde tanımlanır. (Philips ve Kleinman (1959) [2].

Gerçek dalga fonksiyonu atomik korda osilasyonlar yapar, oysa pseudodalga fonksiyonu çok daha düzgündür. Kor dışında gerçek ve pseudodalga fonksiyonları aynı değere yaklaşır. Şekil (2.1)

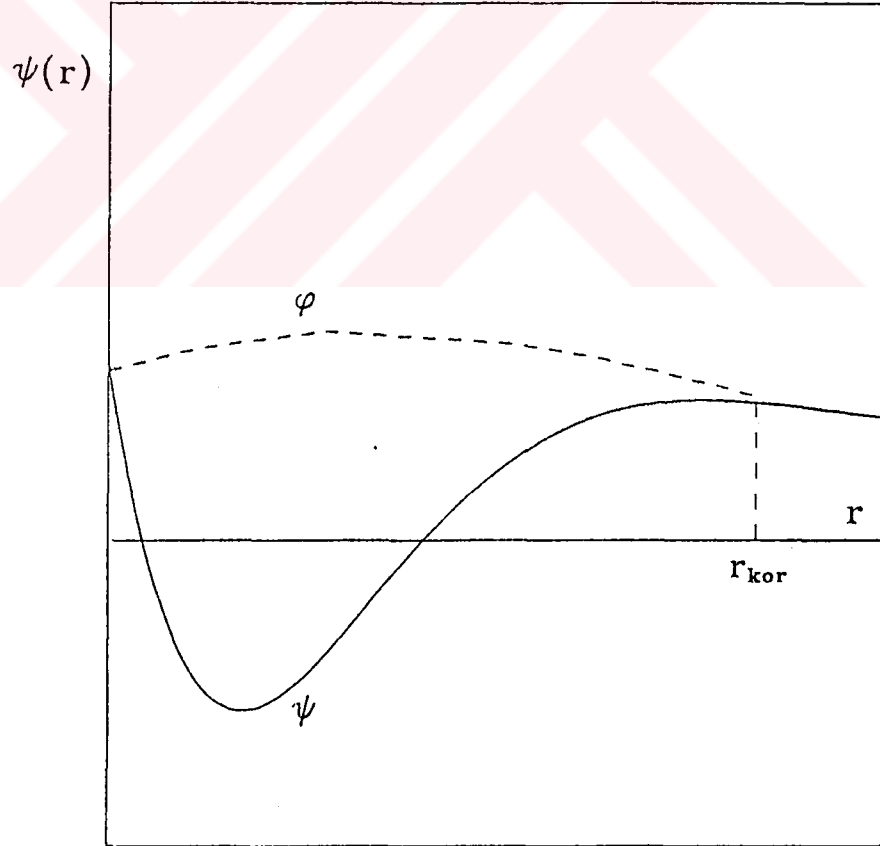
Pseudopotansiyel denklemini, tanımlanan denklemlerin biraraya getirilmesi ile,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + W \right] \varphi_k = E_k \varphi_k , \quad (2.10)$$

şeklinde yazılabilir. Burada ,

$$W = V(\vec{r}) + \sum_{c,j} [E_k - E_{c,j}] |c, j\rangle \langle c, j| , \quad (2.11)$$

pseudopotansiyeli gösterir. Bu ifadede dikleştirmenin etkisi pseudopotansiyele bir katkı olarak girer. P diklik terimi itici ve  $V(r)$  terimi çekicidir. Bu da birbirini götürme teoremi olarak adlandırılır. Eğer verilen  $\ell$  açısai momentum kuantum sayısına sahip iyon durumları yoksa,  $\ell$  kuantum sayılı elektron tüm potansiyeli görecektir. Burada P diklik teriminin etkisi yoktur. Gerçek negatif potansiyele pozitif bir terim eklendiği için  $W$  gerçek potansiyelden daha küçük olacaktır.



Şekil 2.1: Bir Pseudodalga Fonksiyonu  $\phi_k$  ile İçkabuk Dışındaki Asıl Dalga Fonksiyonu  $\Psi$ 'nin Şematik Gösterimi

## 2.2 Pseudopotansiyel Form Faktörü

W toplam pseudopotansiyeli,  $r_j$  pozisyonlarında bulunan farklı iyonların merkezde oluşturdukları  $\omega(|\bar{r} - \bar{r}_j|)$  pseudopotansiyellerin toplamı olarak yazılabilir;

$$W(\bar{r}) = \sum_j \omega(|\bar{r} - \bar{r}_j|), \quad (2.12)$$

$W(\bar{r})$  serbest elektronun düzlem dalga bazı kullanılarak tedirgeme ile türetilebilecek zayıf bir potansiyeldir.  $\bar{k}$  ve  $\bar{k} + \bar{q}$  dalga sayılı durumlar arasındaki pseudopotansiyel matris elemanı,

$$\begin{aligned} \langle \bar{k} + \bar{q} | W | \bar{k} \rangle &= \frac{1}{N\Omega_0} \int e^{-i(\bar{k} + \bar{q}) \cdot \bar{r}} W(\bar{r}) e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}} d^3r \\ &= \frac{1}{N\Omega_0} \sum_j e^{-i\bar{q} \cdot \bar{r}_j} \int e^{-i(\bar{k} + \bar{q}) \cdot (\bar{r} - \bar{r}_j)} \omega(|\bar{r} - \bar{r}_j|) e^{i\bar{k} \cdot (\bar{r} - \bar{r}_j)} d^3r, \end{aligned} \quad (2.13)$$

olarak yazılabilir. Burada  $\bar{r} - \bar{r}_j$  yapay bir değişkendir ve  $\bar{r}$  ile yer değiştirebilir;  $\omega(|\bar{r} - \bar{r}_j|)$  genelde yerel bir fonksiyon değildir. Bu yüzden integral içindeki terimlerin sırası değiştirilemez. Biz bu tez boyunca yerel pseudopotansiyelleri kullanacağız. Bu durumda,  $\langle \bar{k} + \bar{q} | \omega | \bar{k} \rangle$  'yı  $\bar{k}$  dan bağımsız alabilir ve  $\omega(q)$  olarak yazabiliriz.  $W(q)$  matris elemanı,

$$W(q) = S(\bar{q})\omega(q), \quad (2.14)$$

şeklinde ayrılabilir, burada,

$$S(\bar{q}) = \frac{1}{N} \sum_j e^{-i\bar{q} \cdot \bar{r}_j}, \quad (2.15)$$



$$\omega(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega_0} \int e^{-i(\bar{\mathbf{k}}+\bar{\mathbf{q}})\cdot\bar{\mathbf{r}}} \omega(\bar{\mathbf{r}}) e^{i\bar{\mathbf{k}}\cdot\bar{\mathbf{r}}} d^3r . \quad (2.16)$$

$S(\bar{\mathbf{q}})$  metalin yapı faktörüdür ve yalnızca iyonların pozisyonuna bağlıdır. İyonların pozisyonuna bağlı olmayan  $\omega(\mathbf{q})$  ise pseudopotansiyel form faktörüdür, yalnızca tek iyon potansiyeline bağlıdır.

### 2.3. Elektron - İyon Pseudopotansiyelleri

İyonik potansiyel hesabında kolaylık sağlamak için model potansiyel formalizmi kullanılır. Özet olarak model yarıçapları içinde basit bir analitik form ve dışında uygun Coulomb potansiyeli alınarak model potansiyel oluşturulur. Pseudopotansiyel aslında lokal olmayan bir yapıdadır. Ancak lokal model potansiyel özellikle pertürbasyon şeklindeki davranışlarda kullanışlıdır.

#### 2.3.1. Ashcroft Boş Küre Pseudopotansiyeli (EC)

Basit metaller için sadece tek parametreye bağlı model potansiyeldir. Pseudopotansiyel teorisindeki birbirini götürme bu modelde neredeyse tamamen meydana gelir. Etkin itici potansiyel ile Coulomb potansiyeli kor yarıçapı içinde birbirini götürür. Kor yarıçapı dışında  $w^0(r)$  pseudopotansiyeli,  $-Z/r$  Coulomb potansiyeli ile verilir. Ashcroft (1966) [3], bu formu Şekil (2.2) 'de görüldüğü gibi,

$$w^0(r) = \begin{cases} 0 & r < R_c \\ -Z/r & r \geq R_c \end{cases} , \quad (2.17)$$

şeklinde yazmıştır.

Bu kaba bir yaklaşımdır ancak metallerde elektron-iyon etkileşmesinin nitel tartışması için kullanışlıdır.  $w^0(r)$  'nin Fourier dönüşümü,

$$w^0(\mathbf{q}) = -\frac{4\pi Z}{\Omega_0 q^2} M(\mathbf{q}) , \quad (2.18)$$

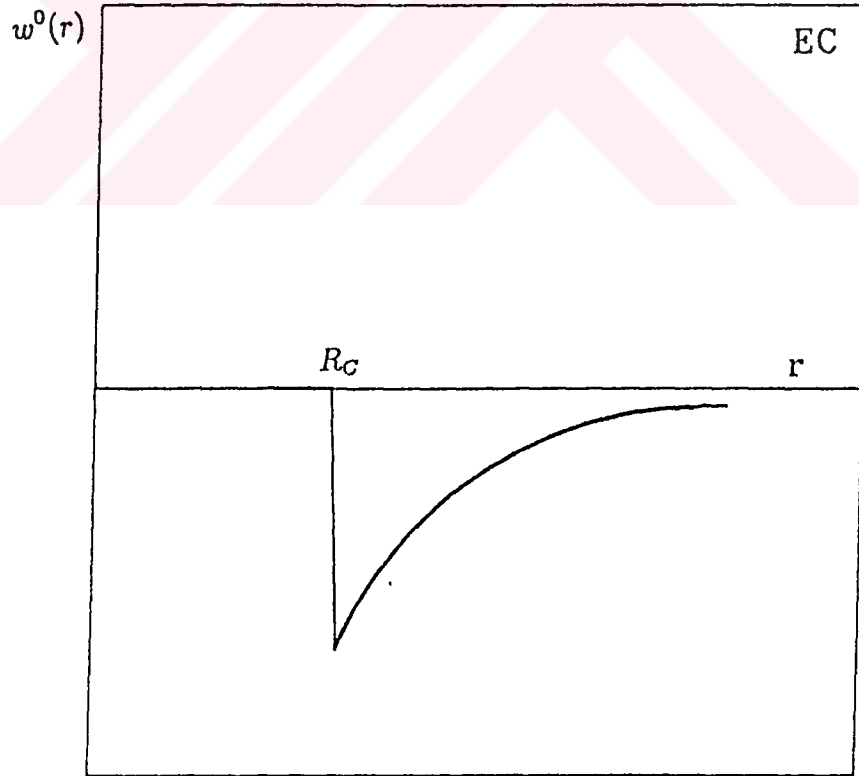
ile verilir. Burada  $Z$  iyonun değeri,  $\Omega_0$ , elektron yoğunluk parametresi  $r_s$  'e bağlı

$$\Omega_0 = \frac{4\pi}{3} r_s^3 ,$$

ile yazılan iyonik hacimdir ve

$$M(q) = \cos(qR_C) , \quad (2.19)$$

ile tanımlanır.  $R_C$  boş küre yarıçapıdır.  $R_C$  parametresi Fermi yüzeyi şeklinin ya da sıvı metalin rezistivitesinin fit edilmesi ile belirlenebilir.



Şekil 2.2: Ashcroft Boş Küre Pseudopotansiyelinin Şematik Gösterimi.

### 2.3.2. Yerel Heine-Abarenkov Pseudopotansiyeli (LHA)

İki parametreye bağlı kendisi ile öz-uyumlu yerel bir model potansiyeldir. Bu model Heine-Abarenkov (1965) [4], tarafından öne sürüldü. Bu form,

$$w^0(r) = \begin{cases} -ZA/R_m & r < R_m \\ -Z/r & r > R_m \end{cases}, \quad (2.20)$$

şeklindedir ve şematik olarak Şekil (2.3) 'de gösterilmiştir.

Potansiyelin bu şekli küre çapı büyüklüğünde bir devamsızlığa sahiptir. (Animalu ve Heine , (1965) [5] )

LHA pseudopotansiyelinin Fourier dönüşümü,

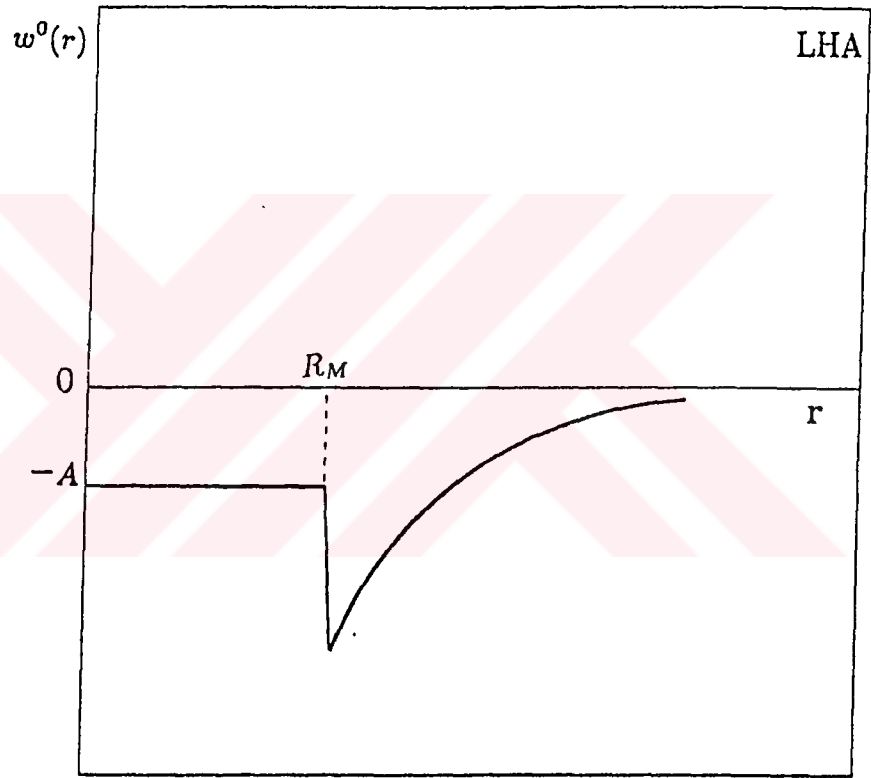
$$w^0(q) = -\frac{4\pi Z}{\Omega_0 q^2} M(q), \quad (2.21)$$

ile verilir. Burada,

$$M(q) = (1 - A) \cos(qR_m) + \frac{A}{qR_m} \sin(qR_m). \quad (2.22)$$

Bu model potansiyeli, A 'nın sıfıra eşit olduğu durumda boş küre model potansiyeline dönüşür ve A 'nın bire eşit olduğu durumda ise Shaw model potansiyeline dönüşür [6].

Burada  $R_m$  ve A parametreleri hacim modülü ve üniform hacim açılımı için kararlı durumun fit edilmesi ile belirlenebilir.



Şekil 2.3: Yerel Heine-Abarenkov Pseudopotansiyelinin Şematik Gösterimi.

### 2.3.3 Li İçin Yerel Hoshino-Young Pseudopotansiyeli (LHY)

Lityum, basit sıvı metaller içerisinde pseudopotansiyel kullanımında en az başarılı olan önemli bir istisnadır. Hoshino ve Young (HY) Lityum için gerçekçi bir pseudopotansiyel önerdiler. Bu pseudopotansiyel bütün elektronlar için geçerli olan tam bir öz-uyumlu alanı ele alır [7,8].

Lityum için yerel pseudopotansiyel üç terimin birleşiminden oluşmaktadır. Bu ifade,

$$v(r) = v_H(r) + v_{XC}(r) + v_{orth}(r) , \quad (2.23)$$

şeklinde verilir. Buradaki ilk terim bir çekirdek ve onun kor elektronlarının Hartree potansiyelidir. Açık olarak,

$$v_H(r) = -\frac{3}{r} + 2 \int \frac{\Psi_{1s}^2(r')}{|r-r'|} dr' , \quad (2.24)$$

şeklinde yazılır. Bu ifadedeki ilk terim bir Coulomb potansiyelidir ve ikinci terim 1s kor elektronlarının elektrostatik bir Hartree alanıdır. Burada,

$$\Psi_{1s} = \left( \frac{\alpha^3}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-\alpha r) , \quad (2.25)$$

Slater tipinde tanımlanmış dalga fonksiyonudur ve  $\alpha=2.69$  değerindedir. Bunlar denklem (2.24) 'de yerine koyulursa,

$$v_H(r) = -\frac{1}{r} - \left( \frac{2}{r} \right) \exp(-2\alpha r) - 2\alpha \exp(-2\alpha r) , \quad (2.26)$$

analitik ifadesi elde edilir.

Denklem (2.23) 'deki ikinci terim, yerel yoğunluk fonksiyonu yaklaşımında hesaplanan kor ve değerlik elektronları arasındaki değiş-tokuş ve korelasyon potansiyelidir [9]. Bu potansiyeli,

$$v_{XC}(r) = v_X(r) + v_C(r) , \quad (2.27)$$

şeklinde değiş-tokuş ve korelasyon potansiyellerine ayırabiliriz. Burada,

$$v_X(r) = -\Gamma \exp(-\gamma r) , \quad (2.28)$$

ve

$$v_C(r) = -(A/\pi\alpha_0) \ln[1 + C \exp(-\gamma r)] . \quad (2.29)$$

Buradaki  $\alpha$ ,  $\Gamma$ ,  $\gamma$  ve  $C$  tüm Hartree alanındaki sabitlerdir ve değerleri,

$$\begin{aligned} \Gamma &= \left(\frac{6}{\pi^2}\right)^{1/3} \\ \alpha &= 2.277 \\ \gamma &= \frac{2}{3}\alpha \\ C &= (2\alpha/3^{1/3})B = 3.73B \\ \alpha_0 &= \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} , \end{aligned} \quad (2.30)$$

şeklinde verilir. Korelasyon potansiyelindeki  $A$  ve  $B$  değerleri Hedin-Lundqvist tarafından;  $A=0.0545$  ve  $B=11.4$  olarak belirlenmiştir.

Denklem (2.23) 'deki üçüncü terim  $1s$  kor orbitalleri ile değerlik elektronu dalga fonksiyonunun dikleştirilmesiyle oluşturulan itici bir potansiyeldir. Bu sadece  $s$ -bileşenlerinin bir etkisidir ve  $s$ -dalga fonksiyonları olmayanların genlikleri orjinde sıfır olduğu için itici bir  $\delta$ -fonksiyonu gözönünde bulundurmak gerekir. Bu sebepten dolayı,

$$v_{\text{orth}}(r) = \beta\delta(r) , \quad (2.31)$$

şeklinde verilir. Burada  $\beta$ , bir etkililik parametresidir.

Gerçek uzayda verilen bu potansiyelin Fourier dönüşümü alındığında (2.23) denklemi,

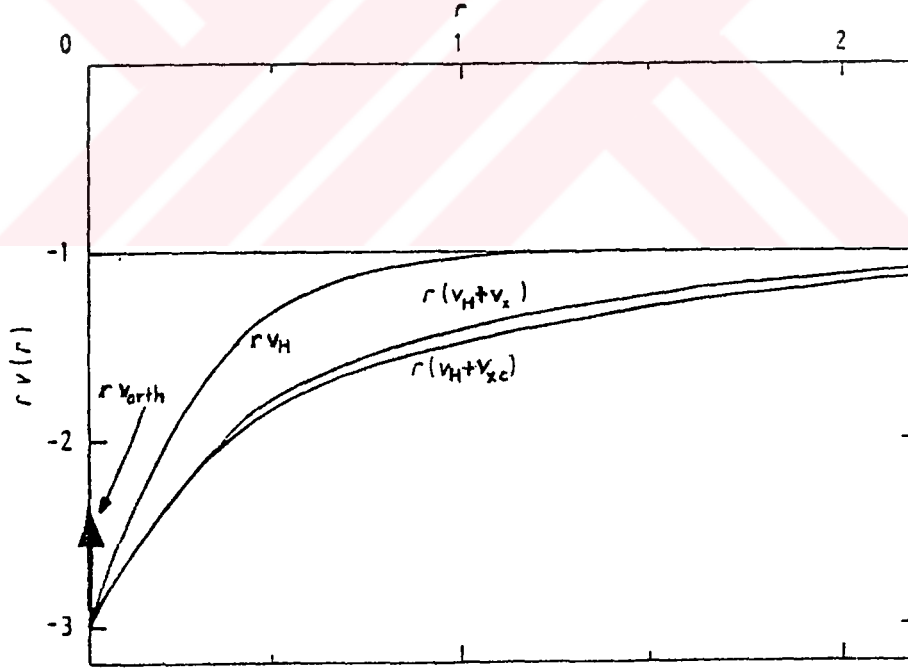
$$v(q) = v_H(q) + v_X(q) + v_C(q) + v_{\text{orth}}(q),$$

$$= -\frac{4\pi}{q^2} \left( 3 - 2 \frac{(2\alpha)^4}{[(2\alpha)^2 + q^2]^2} \right) - \frac{8\pi\gamma\Gamma}{(q^2 + \gamma^2)^2} [1 + D \exp(-\lambda q^2)] + \beta \quad (2.32)$$

İtici  $\delta$ -fonksiyonunun Fourier dönüşümü sadece bir sabit olduğundan,

$$v_{\text{orth}}(q) = \beta \quad (2.33)$$

şekindedir. HY potansiyelinin gerçek uzaydaki şematik gösterimi Şekil (2.4) 'de verilmektedir.



Şekil 2.4: Li İçin Yerel HY Pseudopotansiyelinin Şematik Gösterimi

### 2.3.4 Cs İçin Yerel Hoshino-Young Pseudopotansiyeli

Tüm elektron-iyon etkileşmesi  $V_{iyon}(r)$  ekranlanmamış serbest bir atom ile hesaplanır. Toplam elektron-iyon potansiyeli,

$$v_t(r) = -\left(\frac{Z}{r}\right) + v_H(\rho_t(r)) + v_{XC}(\rho_t(r)) , \quad (2.34)$$

şeklinde verilir. Burada  $Z$  atom numarasını,  $\rho_t(r)$  toplam elektron yoğunluğunu gösterir.

Potansiyelin büyük  $r$  'lerdeki davranışı,

$$v_{iyon}(r) = \begin{cases} 0 & r < R_C \\ -\left(\frac{Z}{r}\right)[1 + a \exp(-br)] & r > R_C \end{cases} \quad (2.35)$$

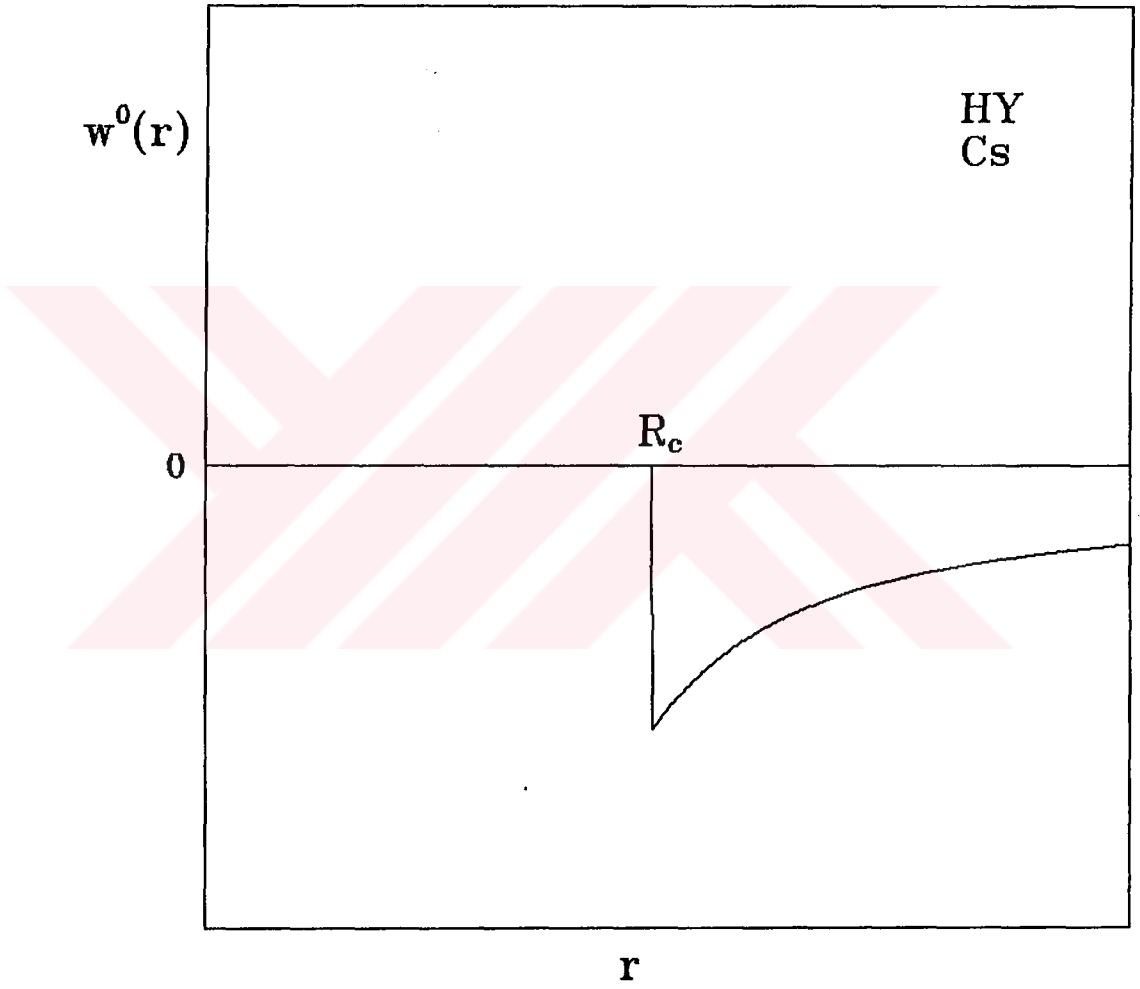
denklemleri ile verilir [10]. Burada  $R_C$ , Ashcroft pseudopotansiyeli kor yarıçapıdır. Eğer  $a = \exp(br_0)$  olarak yazılırsa,  $r_0$  asimptotik bölgenin başlangıcını gösteren bir noktadır ve  $b$  Coulomb tipi davranışın azalma hızını temsil eder.

Bu potansiyelin Fourier dönüşümü,

$$v(q) = -\left(\frac{4\pi}{\Omega_0 q^2}\right) \cos(qR_C) \left\{ 1 + \frac{aq^2}{q^2 + b^2} \exp(-bR_C) \left( 1 + \frac{b}{q} \tan(qR_C) \right) \right\} \quad (2.36)$$

şeklinde elde edilir. Bu potansiyelin  $r$  uzayındaki şematik gösterimi Şekil(2.5) 'de verilmiştir.





*Şekil 2.5 : Cs İçin HY Pseudopotansiyelinin Şematik Gösterimi*

## BÖLÜM 3

### EKRANLAMA TEORİLERİ

#### 3.1 Gelişigüzel Faz Yaklaşımı

Ekranlama, metalik elektronların örneğin iyonlar, safsızlıklar veya diğer elektronlar gibi yüklü parçacıklara karşı gösterdiği tepki davranışdır. Homojen bir elektron gazı içine pozitif yüklü bir parçacık yerleştirildiğinde bu pozitif yükün çekim etkisinden dolayı pozitif yükün etrafında elektronik bir yük bulutu oluşur. Bu çekim pozitif yüklü parçacığın alanını ekranlayan etkiye neden olur. Pozitif yük tarafından dış bir potansiyel oluşturulur. Bu potansiyel,

$$-\nabla^2 \phi^{\text{dış}}(r) = 4\pi e \rho^{\text{dış}}(r) , \quad (3.1)$$

tek başına Poisson denklemini sağlar.

Bununla birlikte parçacık ve onun ekranlama bulutu tarafından oluşturulan tüm potansiyel,

$$-\nabla^2 \phi = 4\pi e \rho(r) = 4\pi [e \rho^{\text{dış}}(r) - e \rho^{\text{ind}}(r)] , \quad (3.2)$$

şeklinde verilir. Burada  $e \rho^{\text{dış}}(r)$  pozitif yüklü parçacığın yük yoğunluğudur ve  $e \rho^{\text{ind}}(r)$  elektron gazının neden olduğu yük yoğunluğudur.  $\phi$  ile  $\phi_{\text{dış}}$  potansiyellerinin lineer bağlı olduğunu kabul ederek,

$$\phi^{\text{dis}}(\mathbf{r}) = \int d^3r' \epsilon(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \phi(\mathbf{r}') (|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (3.3)$$

bağıntısı verilir. Bu denklemin Fourier dönüşümü,

$$\phi(\mathbf{q}) = \phi^{\text{dis}}(\mathbf{q}) [\epsilon(\mathbf{q})]^{-1} . \quad (3.4)$$

Burada  $\epsilon(\mathbf{q})$  metalin dielektrik sabitidir. Elektron gazının yük yoğunluğu ile  $\phi$  arasındaki lineer bağıntının Fourier dönüşümü,

$$-e\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}) = \chi^0(\mathbf{q})\phi(\mathbf{q}) , \quad (3.5)$$

ile verilir.  $\epsilon(\mathbf{q})$  ile  $\chi^0(\mathbf{q})$  arasındaki bağıntı için denklem (3.1) ve denklem (3.2) 'nin Fourier dönüşümleri alınır ve elde edilen bu denklemler toplam potansiyelin Fourier dönüşümünde birleştirilirse,

$$\phi(\mathbf{q}) = \frac{\phi^{\text{dis}}(\mathbf{q})}{1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi^0(\mathbf{q})} , \quad (3.6)$$

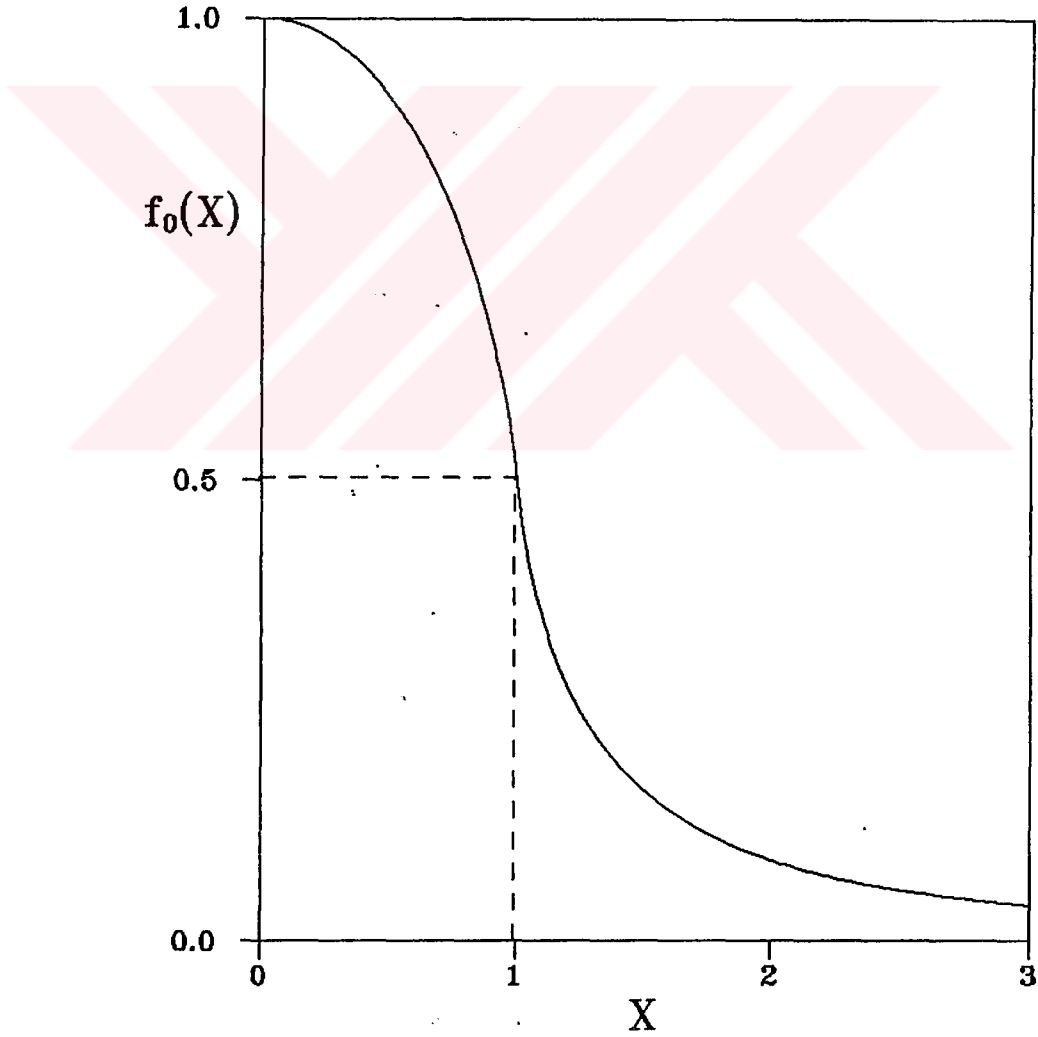
bağıntısı elde edilir. Bu sonuç denklem (3.4) ile karşılaştırıldığında, metalin dielektrik sabiti için,

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi^0(\mathbf{q}) , \quad (3.7)$$

ifadesi bulunur. Burada  $\chi^0(\mathbf{q})$  çizgisel perdeleme teorisindeki Linhard fonksiyonudur. Linhard metodu ya da gelişigüzel faz yaklaşımı metodu (RPA)[11], elektron gazı ve dış yükün öz-uyumlu alanındaki yük yoğunluğu için bir Hartree hesabıdır[12]. Bu metod Pauli dışarılama ilkesinden kaynaklanan değiş-tokuş etkileşmelerini önemsemez.  $\chi^0(\mathbf{q})$  'nun açık ifadesi,

$$\chi^0(q) = -\frac{k_f}{\pi^2} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right] \quad (3.8)$$

şeklinde verilir. Burada  $x = q/2k_f$  dir. Linhard fonksiyonu  $q = 2k_f$  noktasında türevini sonsuza götüren zayıf bir singülariteye sahiptir. Bu zayıf singülarite atomlararası çiftler potansiyelinin Friedel dalgalanmalarına sebep olur. Bu fonksiyon Şekil (3.1) 'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 : Çizgisel Perdeleme Teorisindeki Linhard Fonksiyonunun Gösterimi

### 3.2 Ekranlama Fonksiyonundaki Yerel Alan Düzeltmeleri

Linhard ya da Gelişigüzel Faz Yaklaşımından öteye giden etkileşen elektronlar arasındaki değiş-tokuş ve korelasyon etkileri, dielektrik sabiti içine yerel alan düzeltme teriminin eklenmesi ile girer. Elektron-elektron etkileşmesinin Coulomb yapısı yerel alan düzeltme teriminden dolayı etkin bir elektron-elektron etkileşmesi,

$$v_{\text{eff}}(q) = [1 - G(q)] \frac{4\pi}{q^2}, \quad (3.9)$$

ile yer değiştirir. Burada  $G(q)$ , elektronlar arasındaki değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini içeren yerel alan düzeltme terimidir. Bununla birlikte RPA yaklaşımının ötesinde  $G(q)$  yerel alan düzeltme terimi içeren dielektrik fonksiyonu,

$$\epsilon(q) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} [1 - G(q)] \chi^0(q), \quad (3.10)$$

şeklinde yazılır. Yerel alan düzeltme terimi için değişik çalışmalar yapılmıştır.

#### 3.2.1 Hubbard Yerel Alan Düzeltmesi (H)

İlk olarak değiş-tokuş katkılarını hesaba katan Hubbard (1958), yerel alan düzeltme terimini,

$$G_H(q) = \frac{q^2}{2(q^2 + k_f^2)}, \quad (3.11)$$

şeklinde tanımlamıştır [13]. Burada  $k_f = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s a_0}$  Fermi dalga vektörü,  $r_s a_0$  bir elektron içeren kürenin yarıçapı ve  $a_0$  Bohr yarıçapıdır. Bu ifade  $r_s=0$  'da kısa menzilli sınır değer koşulunu sağlar. Bu sınır şartı,

$$\lim_{q \rightarrow \infty} G(q) = [1 - g(0)] , \quad (3.12)$$

şeklinde tanımlanır. Burada  $g(r)$  çiftler korelasyon fonksiyonudur ve  $r_s=0$  'da  $g(0)=1/2$  dir. Ancak bununla birlikte bu ifade  $r_s=0$  'da uzun dalga boyu sınır şartını sağlamaz.

### 3.2.2 Geldart-Vosko Yerel Alan Düzeltmesi (GV)

Geldart-Vosko (1966),  $r_s=0$  'da uzun dalga boyu sınır değer şartını sağlayacak şekilde Hubbard formunu yeniden düzelttiler [14].

$$G_{GV}(q) = \frac{q^2}{2(q^2 + \xi k_f^2)} , \quad (3.13)$$

Burada,

$$\xi = \frac{2}{[1 + 0.153(\alpha r_s / \pi)]} , \quad (3.14)$$

şeklindedir. Burada  $\alpha = \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3}$  ve  $r_s$  etkin elektron-elektron mesafesidir.  $\xi$  parametresi elektron gazı sıkıştırılabilirlik kuralı (C.S.R) sınır değerini sağlayacak şekilde seçilen parametredir [15]. Bu C.S.R sınır değer şartı, atomlararası etkin potansiyelin biçimini belirleyen en önemli kuraldır. Ancak sıfırdan farklı  $r_s$  değerlerinde Geldart-Vosko formu, ne C.S.R sınır değer koşulunu ne de kısa menzilli sınır değer koşulunu sağlar.

### 3.2.3 Vashishta-Singwi Yerel Alan Düzeltmesi (VS)

Yerel alan düzeltme terimi için daha gerçekçi bir yaklaşım Vashishta ve Singwi tarafından öne sürüldü. Önce elektronlar arasındaki itici Coulomb etkilerinin özuyumlu olabileceği göz önüne alınarak  $G(q)$  'nun hesaplanmasının teorik bir şeması Singwi ve diğerleri tarafından verilmiştir [16].

Bu şema daha sonra C.S.R durumunu da içerecek şekilde Vashishta ve Singwi tarafından,

$$G_{vs}(q) = A \left\{ 1 - \exp \left[ -B(q/k_f)^2 \right] \right\} , \quad (3.15)$$

şeklinde yeniden düzeltilmiştir [17]. A ve B parametreleri elektron yoğunluğuna oldukça zayıf bağlı parametrelerdir. Bu parametreler uzun dalga boyu sınır değer koşulunu ve kısa menzilli sınır değer koşulunu sağlayacak şekilde seçilmişlerdir.

### 3.2.4 Ichimaru - Utsumi Yerel Alan Düzeltmesi (ICUT)

Gerçekte dejenere elektron gazının dielektrik fonksiyonu, yerel alan düzeltme terimini çoğunlukla ihmal edilen; korelasyon enerjisine, elektron gazının sıkıştırılabilirliğine, elektron-elektron çifti korelasyon fonksiyonuna bağlayan bir dizi tutarlılık koşullarını sağlamak zorundadır. Bu gerekliliklerin bir veya birden fazlasını bozan tüm yaklaşımlar elimine edildikten sonra Ichimaru-Utsumi 'nin dielektrik fonksiyonu kalır.

Ichimaru ve Utsumi, Ceperley ve Alder 'in [18] Monte Carlo çalışmaları üzerine kurulan parametrelendirilmiş bir yerel alan düzeltme terimini,

$$G(q) = Ay^4 + By^2 + C + \left[ Ay^4 + \left( B + \frac{8}{3}A \right) y^2 - C \right] \frac{4k_f^2 - q^2}{4k_f q} \ln \left| \frac{2k_f + q}{2k_f - q} \right| , \quad (3.16)$$

şeklinde verdiler [19]. Burada  $y=q/k_f$  olarak alınmaktadır. Denklemdaki A, B ve C parametreleri, Ceperley ve Alder 'in Monte Carlo verilerinden belirlenir. Bu parametreler ,

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

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

$$C = -\frac{3}{4}\gamma_0(r_s) + \frac{9}{16}[1 - g(0)] - \frac{16}{15}A . \quad (3.17)$$

B ve C parametrelerindeki  $g(0)$ , Yasuhara tarafından,

$$g(0) = \frac{1}{8} \left[ \frac{z}{I_1(z)} \right]^2 , \quad (3.18)$$

ile verilir [20]. Burada  $z = 4 \left( \frac{\alpha r_s}{\pi} \right)^{1/2}$ ,  $\alpha = \left( \frac{4}{9\pi} \right)^{1/3}$  ve  $I_1(z)$  birinci derece ve birinci tür Bessel fonksiyonudur,  $\gamma_0$  'ın açık ifadesi,

$$\gamma_0(r_s) = \frac{1}{4} - \frac{\pi\alpha}{24} \left[ r_s^3 \frac{d^2 E_c}{dr_s^2} - 2r_s^2 \frac{dE_c}{dr_s} \right] , \quad (3.19)$$

şeklindedir. Vosko, Wilk ve Nusair bir Pade yaklaşım tekniği yardımıyla bu verilerin bir interpolasyonunu çıkarmışlardır [21]. Paramanyetik akışkan fazı için fit edilen bu formül,

$$r_s \frac{dE_c(r_s)}{dr_s} = \frac{b_0(1 + b_1 x)}{1 + b_1 x + b_2 x^2 + b_3 x^3} , \quad (3.20)$$

şeklindedir. Burada  $x = \sqrt{r_s}$  dir ve  $b_0 = 0.0621814$ ,  $b_1 = 9.81379$ ,  $b_2 = 2.82224$ ,  $b_3 = 0.736411$  dir.

Ichimaru ve Utsumi tarafından verilen yerel alan düzeltme terimi tüm uygunluk koşullarını sağlar, basitlik ve doğruluk açısından en uygun gösterimdir.



## BÖLÜM 4

### ATOMLARARASI ÇİFTLER ETKİLEŞME POTANSİYELİ

Atomlararası çiftler etkileşme potansiyelini, doğrudan ve dolaylı etkileşmelerin toplamı olarak açıklayabiliriz. Doğrudan etkileşme iyonlar arasındaki Coulomb itmesinden meydana gelir. Dolaylı etkileşme ise bir iyon ile ikinci bir iyonun ekranlama yük bulutu arasında olan etkileşmedir. İkinci merteye pseudopotansiyel teorisinden atomlararası çiftler potansiyeli,

$$\Phi(r, r_s) = \frac{Z^2}{r} - \frac{2Z^2}{\pi} \int_0^{\infty} F_N(q) \frac{\sin qr}{qr} dq , \quad (4.1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada ilk terim, doğrudan atomlararası çiftler etkileşme potansiyelini, ikinci terim dolaylı atomlararası çiftler etkileşme potansiyelini göstermektedir. İkinci terimdeki  $F_N(q)$ , normalize edilmiş enerji-dalgasayı karakteristiğidir,

$$F_N(q) = \left( 1 - \frac{1}{\epsilon(q, r_s)} \right) |M(q)|^2 . \quad (4.2)$$

Buradaki  $M(q)$ , normalize edilmiş pseudo elektron-iyon etkileşmesidir. Denklem (4.2)'nin denklem (4.1)'de yerine yerleştirilmesi ile atomlar arası çiftler potansiyeli,

$$\Phi(r, r_s) = \frac{Z^2}{r} - \frac{2Z^2}{\pi r} \int_0^{\infty} |M(q)|^2 \left(1 - \frac{1}{\epsilon(q)}\right) \frac{\sin qr}{q} dq, \quad (4.3)$$

şeklinde yeniden düzenlenir.

Linhard fonksiyonunun  $q=2k_f$  'te zayıf singülariteleri uzun menzilli Friedel osilasyonlarına sebep olduğundan atomlararası etkileşme potansiyelinin,

$$\Phi(r) \approx \cos \frac{(2k_f r)}{r^3} \quad r \gg \quad (4.4)$$

şeklindeki asimtotik davranışına dikkat etmek gerekir.

## **BÖLÜM 5**

### **SONUÇLAR VE TARTIŞMA**

Son yıllarda sıvı metaller üzerine yapılan teorik çalışmaların odak noktasını elektron ekranlama fonksiyonları, değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonları oluşturmaktadır [22,23]. Bu fonksiyonların basit sıvı metallere uygulamaları geliştirilen teorilerin anlaşılması bakımından oldukça önemlidir. Elektron ekranlama, değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonlarının, 3. bölümde verilen fonksiyonların tanımlarına göre hesaplanabilmesi için en önemli girdiler  $r_s$  elektron yoğunluk parametresi değerleridir. Seçilen sıvı metallerin üzerinde değişik yöntemlerle çalışılmış ve kısmende olsa fizikleri anlaşılmiş örnekler olmasına özen gösterilmiştir. Bunun ana nedeni, tezde bu metaller için kullanılan elektron yoğunluk değerlerinde belirlenen parametreler ile elde edilen etkileşme potansiyeli sonuçlarının, diğer sonuçlar ile karşılaştırıldığında ne kadar kabul edilebilir olduğunu göstermesi amacındadır. Tezde; basit metallerin elektron yoğunluklarına göre davranışlarını daha iyi değerlendirebilmek için Li ve Cs için öne sürülen özel iki model potansiyeli yerine EC ve LHA model potansiyeli sonuçlarına yer verilmiş ve bu sonuçlar üzerine yoğunlaşmıştır.

#### **5.1 Elektron-İyon Pseudopotansiyelleri**

Li, Na, K, Rb, Cs, Mg ve Al gibi basit sıvı metallerin atomlararası etkileşme potansiyelleri iki değişik elektron-iyon model potansiyeli (EC ve LHA) kullanılarak hesaplanmıştır.

Hesaplamalar için gerekli elektron yoğunlukları  $r_s$  değerleri basit sıvı metallerin yaklaşık ergime noktaları civarındaki deneysel değerleridir ve Waseda[24] 'dan alınmıştır.

EC model potansiyeli parametresi  $R_c$ , ve LHA model potansiyeli parametrelerinden A değerleri tüm sıvı metaller için, potansiyelin  $\lim_{q \rightarrow 0} V(q) = 0$  şartını

sağlayan, Cohen-Heine[25] ve Harrison[26] tarafından verilen deneysel  $q_0$  değerlerine fit edilerek elde edilmiştir. LHA model potansiyelinin diğer parametresi  $R_m$  tüm sıvı metaller için Animalu ve Heine 'dan [5] alınmıştır. EC ve LHA model potansiyel parametreleri ve  $q_0$  değerleri, kullanılan deneysel elektron yoğunlukları  $r_s$  değerleri ile birlikte Tablo(5-1) ve Tablo(5-2) 'de verilmiştir. (Tezin tümünde a.u. kısaltması atomik birim anlamında kullanılmaktadır ve enerjiler 1a.u.= 2Ryd birimindedir.)

Tablo (5-1) 'de verilen  $R_c$  değerleri kullanılarak hesaplanan ekranlanmamış EC model potansiyelleri  $V_b(q)$ , tüm sıvı metaller için Şekil (5.1) 'de verilmiştir. Ekranlanmamış LHA model potansiyeli, tabloda verilen A ve  $R_m$  değerleri kullanılarak hesaplanmış ve Şekil (5.2) 'de verilmiştir. Şekil (5.1) ve (5.2) 'den de görüleceği gibi elektron-iyon pseudopotansiyelleri Li, Na, K, Rb ve Cs için elektron yoğunluğu parametresi artışıyla periyodik tablodaki düzene uygun bir davranış gösterirler. Sıvı Na, Mg ve Al karşılaştırıldığında EC model potansiyelindeki trend (gidiş) Mg için elde edilen  $R_c$  çapının uygun olmadığını açıkça göstermektedir. Fakat LHA model potansiyelinde bu durum gözlenmemiştir. Na metalinin farklı atomik hacimlerindeki  $V_b(q)$  potansiyeli, EC model potansiyeli kullanılarak hesaplanmış ve Şekil (5.3) 'de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi  $\lim_{q \rightarrow q_0} V(q) = 0$  'ı veren  $q_0$  büyüklüğü hacime

çok bağlı değildir. Bu sonuç diğer metaller için daha önce değişik model potansiyelleri ile yapılan çalışmalarda da gözlenmiştir. Bu da bizi model parametreleri için ortak olarak seçilebilecek büyüklüğün, kullanılan model potansiyeline ve ekranlama gibi büyüklüklere bağlı olmayan,  $q_0$  büyüklüğü olduğu hakkında fikir verir. Bu fikir, 5.3 'te verilecek olan ekranlanmış model potansiyelleri gözlenerek kanıtlanacaktır.

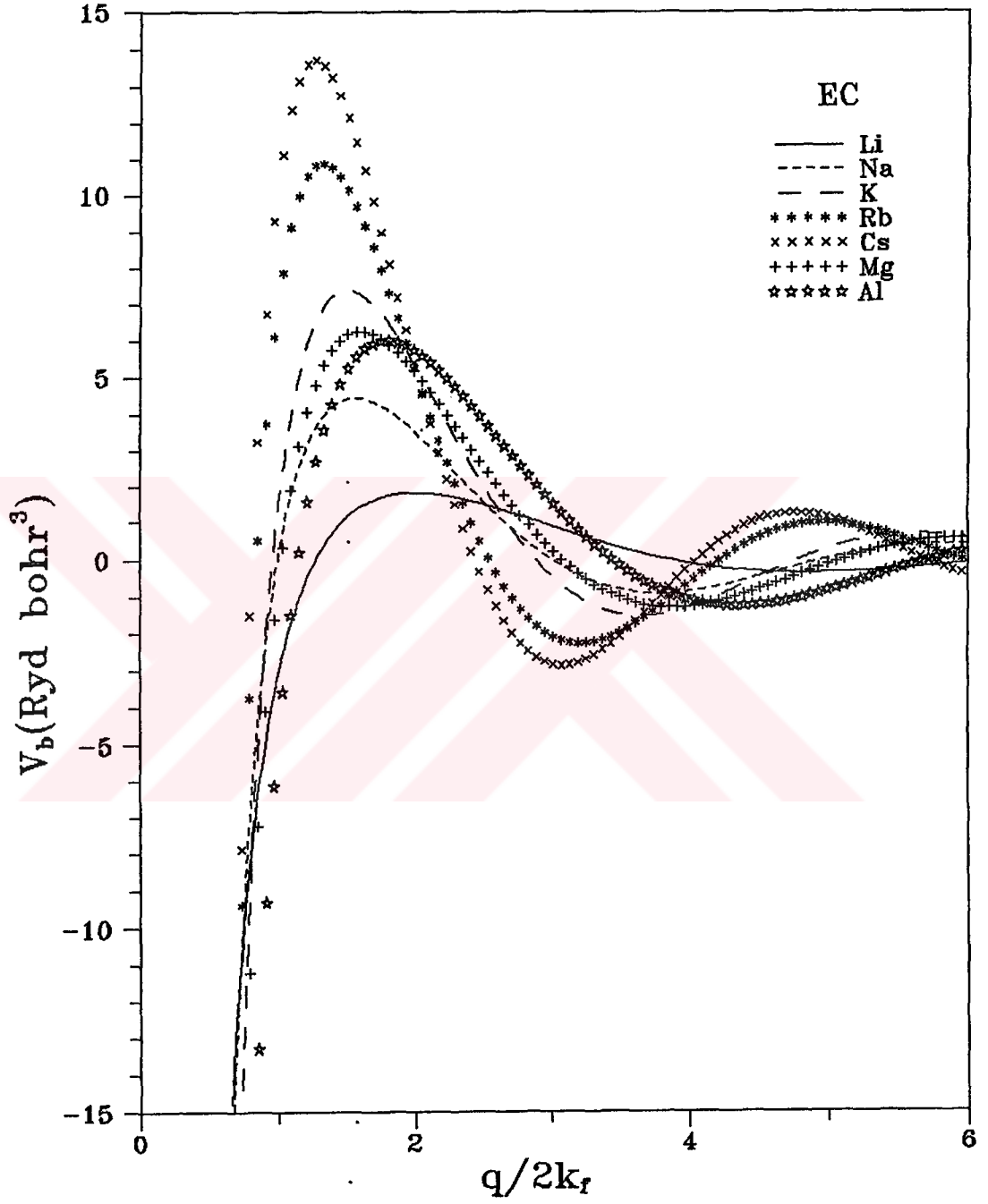
Şekillerden de görüleceği gibi  $q_0$  değerleri ele alınan metal için sabit olmasına karşın pseudopotansiyelin büyüklüğü model potansiyeline göre değişmektedir. Bu da bize şimdiden elde edilecek çiftler potansiyelindeki potansiyel derinliğinin model potansiyeline göre değişebileceği fikrini vermektedir.

*Tablo 5.1 : EC Model Potansiyeli Parametreleri*

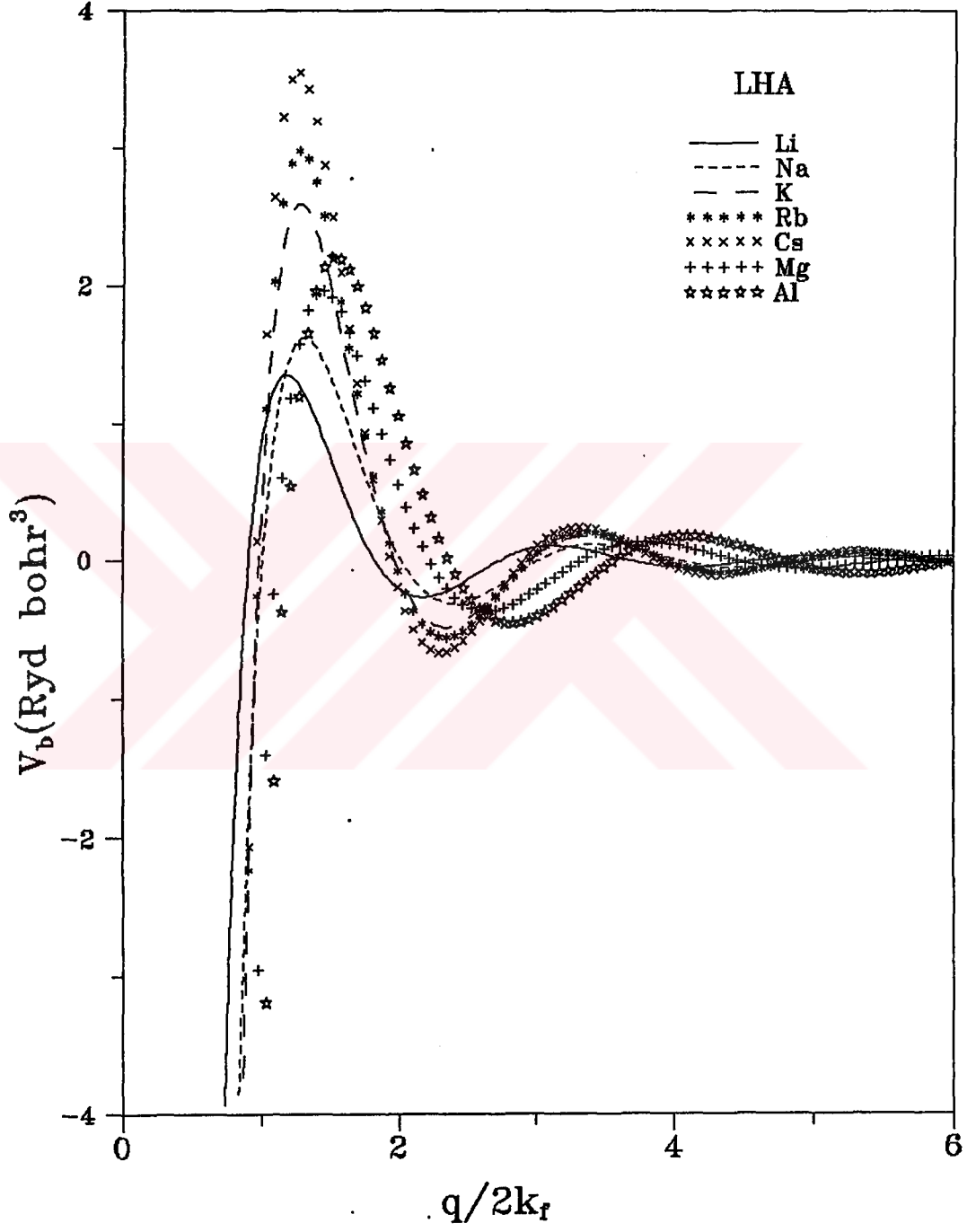
METAL	T (°K)	$r_s$ (a.u)	$R_c$ (a.u)	$q_0$ (a.u-1)	$q_0/2k_f$
Li	463	3.310	1.060	1.480	1.260
Na	378	4.047	1.658	0.947	0.970
K	343	5.022	2.139	0.734	0.930
Rb	313	5.371	2.596	0.605	0.820
Cs	303	5.784	2.914	0.539	0.790
Mg	953	2.760	1.391	1.129	0.780
Al	943	2.164	1.114	1.409	0.760

*Tablo 5.2 : LHA Model Potansiyeli Parametreleri*

METAL	T (°K)	$r_s$ (a.u)	$R_m$ (a.u)	A	$q_0$ (a.u <sup>-1</sup> )	$q_0/2k_f$
Li	463	3.310	2.800	0.940	1.059	0.899
Na	378	4.047	3.400	1.037	0.960	0.983
K	343	5.022	4.200	1.008	0.759	0.962
Rb	313	5.371	4.400	0.985	0.709	0.961
Cs	303	5.784	4.800	0.984	0.649	0.952
Mg	953	2.760	2.600	1.014	1.229	0.840
Al	943	2.164	2.000	0.920	1.440	0.780

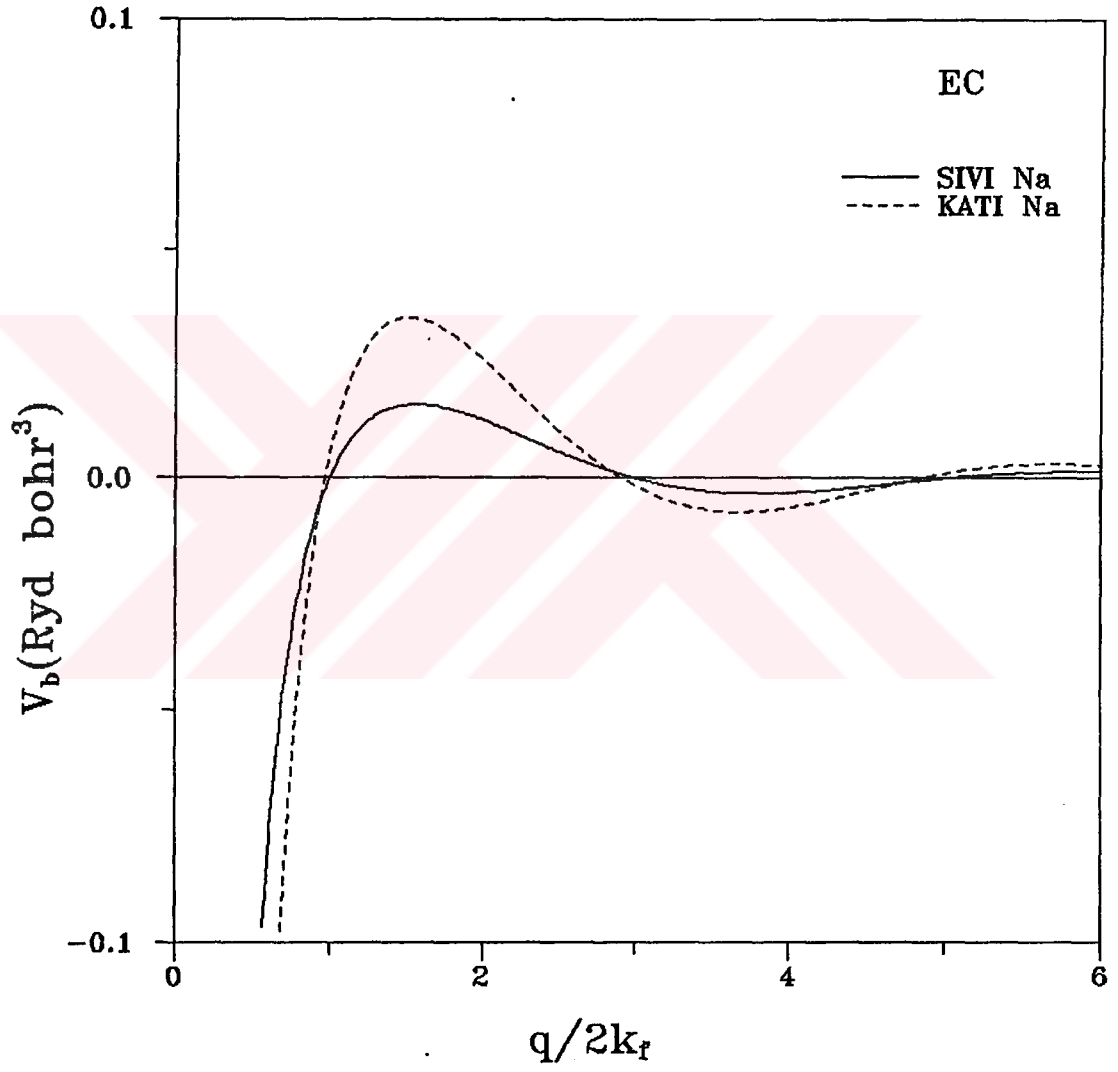


Şekil 5.1 : Sıvı Li, Na, K, Rb, Cs, Mg ve Al İçin Hesaplanan Ekranlanmamış EC Model Potansiyelleri



Şekil 5.2 : Sıvı Li, Na, K, Rb, Cs, Mg ve Al İçin Hesaplanan Ekranlanmamış LHA Model Potansiyelleri



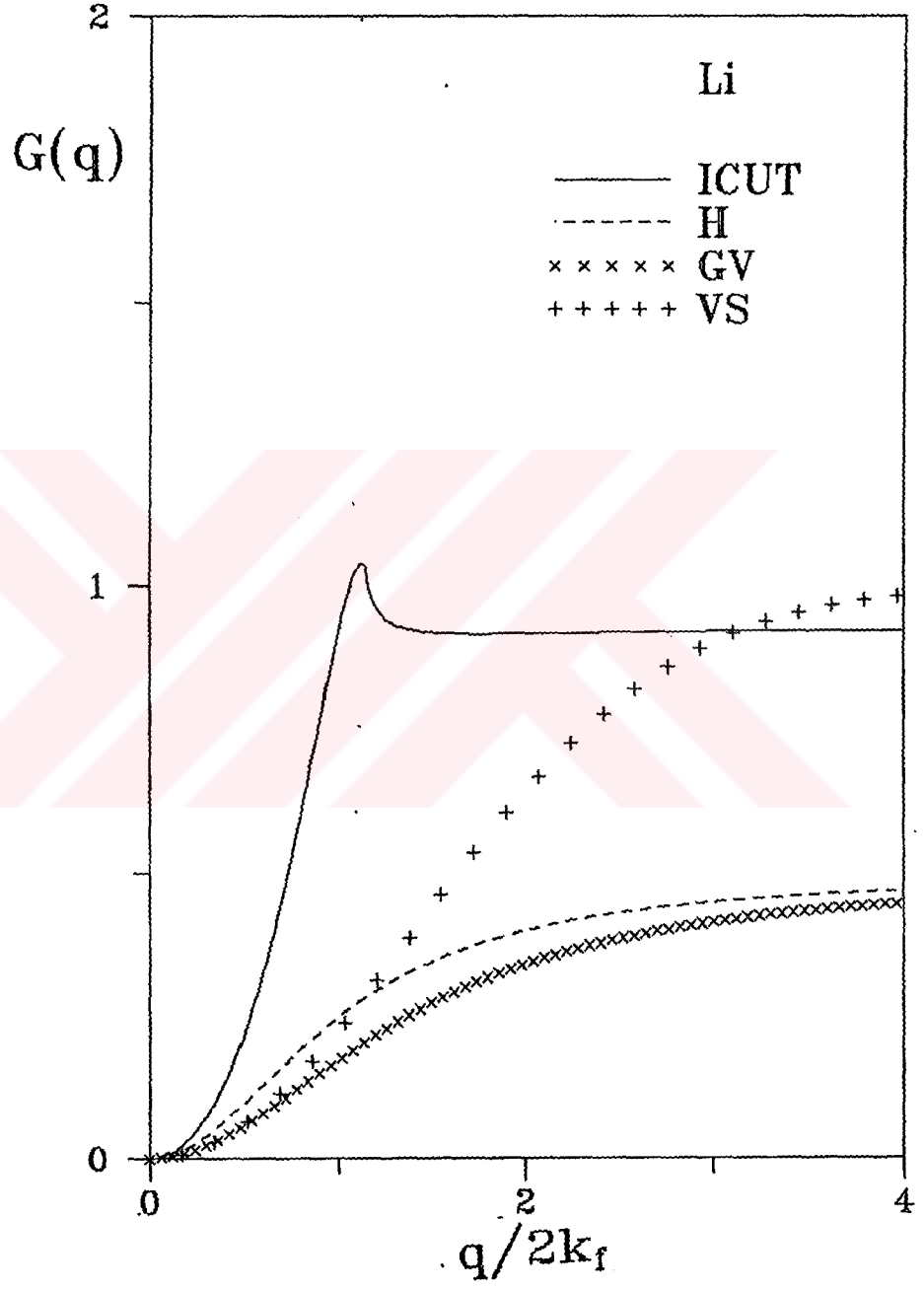


*Şekil 5.3 : Na Metali İçin Farklı Atomik Hacimlerde ( Katı ve Sıvı ) Hesaplanan Ekranlanmamış EC Model Potansiyelleri*

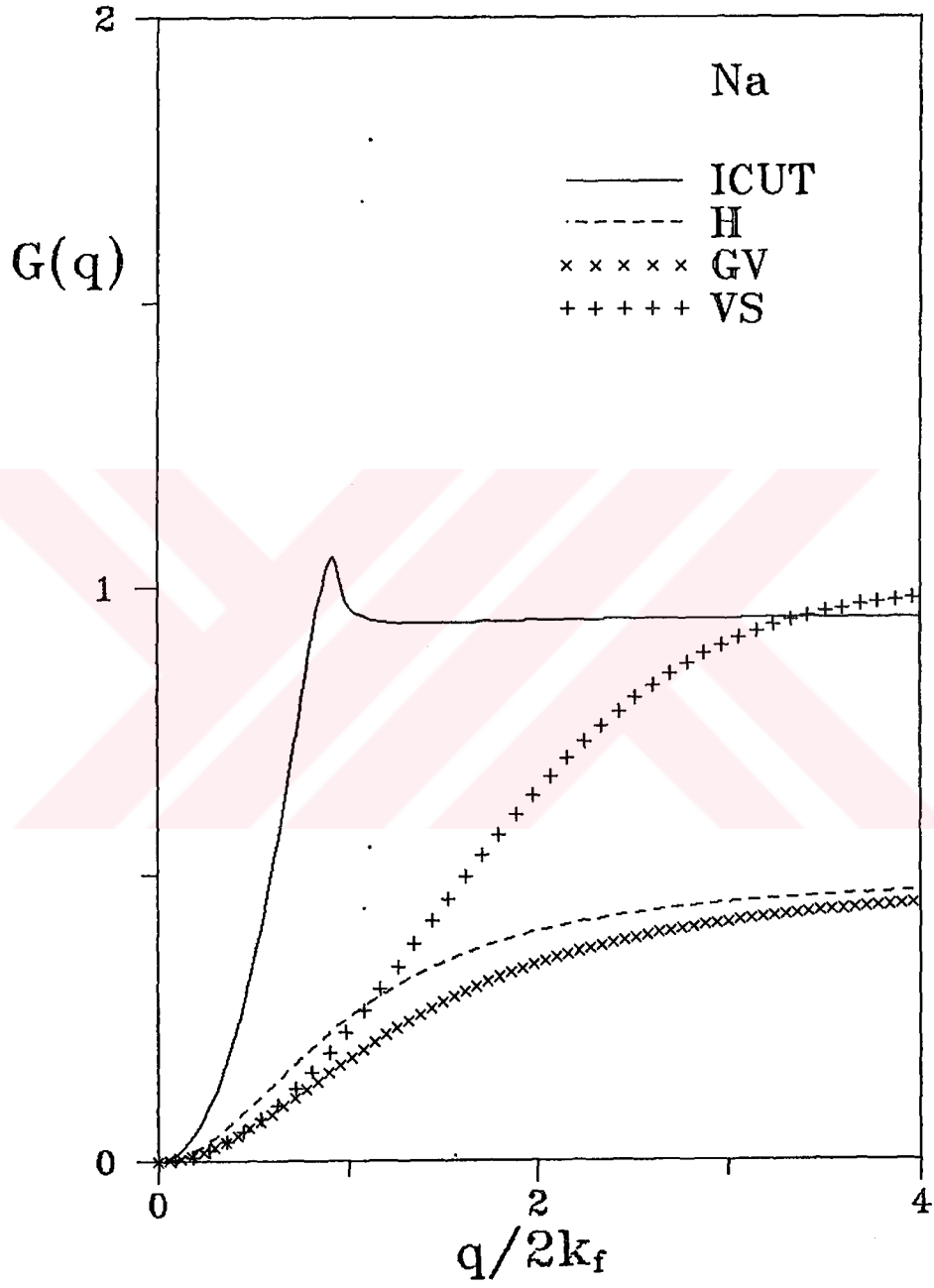
## 5.2 Elektron Ekranlama Fonksiyonları

Bu bölümde, tezin temel inceleme konularından biri olan elektron ekranlama fonksiyonları değişik ekranlama teorileri göz önüne alınarak ayrıntılı olarak incelenmiştir. 3.Bölümde teorik olarak verilen Hubbard(H), Geldard-Vosko(GV), Vashishta-Singwi(VS), Ichimaru-Utsumi(ICUT) yaklaşımları sıvı Li, Na, K, Rb, Cs metalleri için karşılaştırmalı olarak sırasıyla Şekil (5.4, 5, 6, 7, 8) 'de verilmiştir. Şekil (5.9, 10) sıvı Mg ve Al için H, GV, ICUT gibi değişik yerel alan düzeltme terimlerini içermektedir. VS yerel alan düzeltmesi için sadece Li, Na, K, Rb ve Cs metalleri için verildiğinden Mg ve Al için karşılaştırma yapılamamıştır. Şekillerden Grup IA metallerindeki trendin (Li 'dan - Cs 'a) periyodik tabloyu doğruladığını görmek mümkündür. Değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini ele alan ICUT yerel alan düzeltmesi gözönüne alındığında pik genişliğinin Li 'dan Cs 'a daraldığını  $q/2k_f$  'ın daha küçük değerlerinde pik 'e sahip olduğu gözlenir. Bunu elektron yoğunluğuna bağlı  $r_s$  parametresinin artışıyla açıklamak mümkündür. (Na, Mg ve Al için ise Z elektronik değerliliğin artışına uygun olarak pik yerinin kaydığı ve uzun dalga boyunda ekranlamanın azaldığını görmek mümkündür. Bu durum çiftler potansiyellerinde Al 'un uzun mesafelerde Friedel osilasyonları olarak kendini göstermektedir.

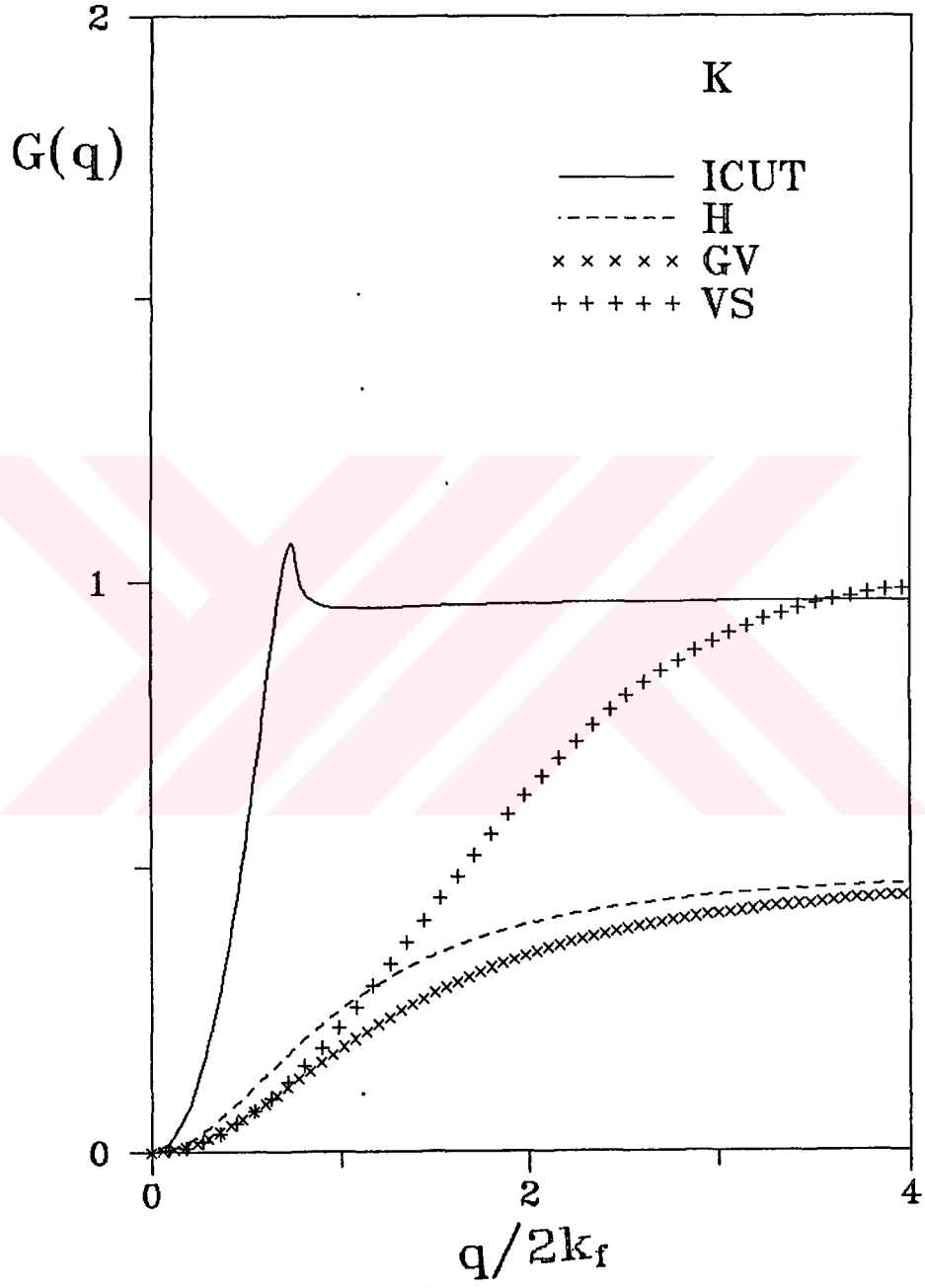
Farklı yerel alan düzeltme terimlerini içeren ters perdeleme fonksiyonu  $\epsilon^{-1}(q, r_s)$  'in tek değerlikli, iki değerlikli ve üç değerlikli sıvı metallerdeki etkilerini sıvı Na, Mg, ve Al için verilen Şekil (5.11, 12, 13) 'lerde görmek mümkündür. Bu şekillerden de ekranlamanın değerlik elektronlarının artması ile birlikte daha etkili olduğu aşıkardır. Elektronlar arasındaki değiş-tokuş ve korelasyon etkilerinin daha önemle ortaya çıktığını, atomlararası potansiyele bakmadan da teorik olarak beklenen sonuç ilk olarak bu grafiklerden de görülmektedir.



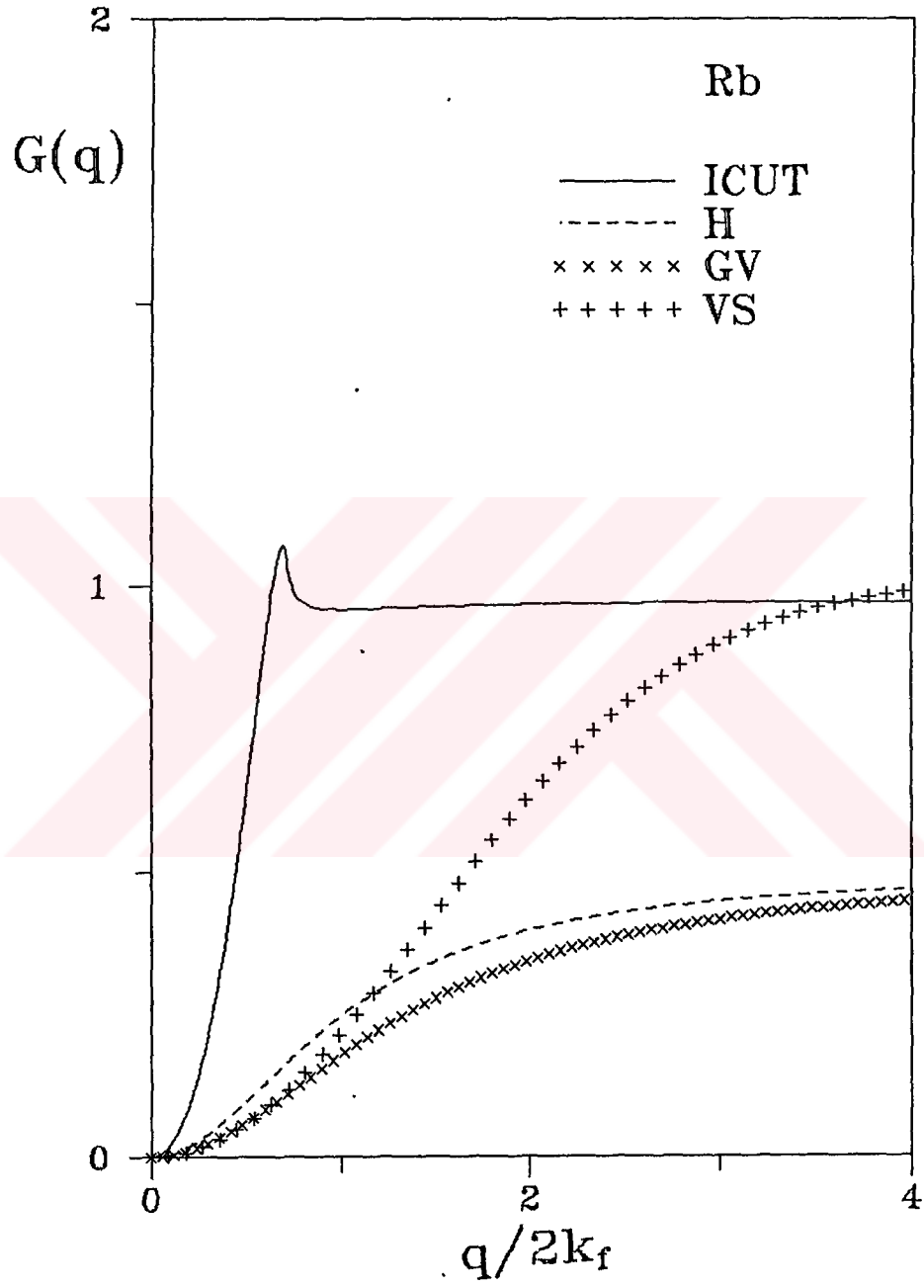
Şekil 5.4 : Sıvı Li İçin Değişik Yerel Alan Düzeltme Terimleri



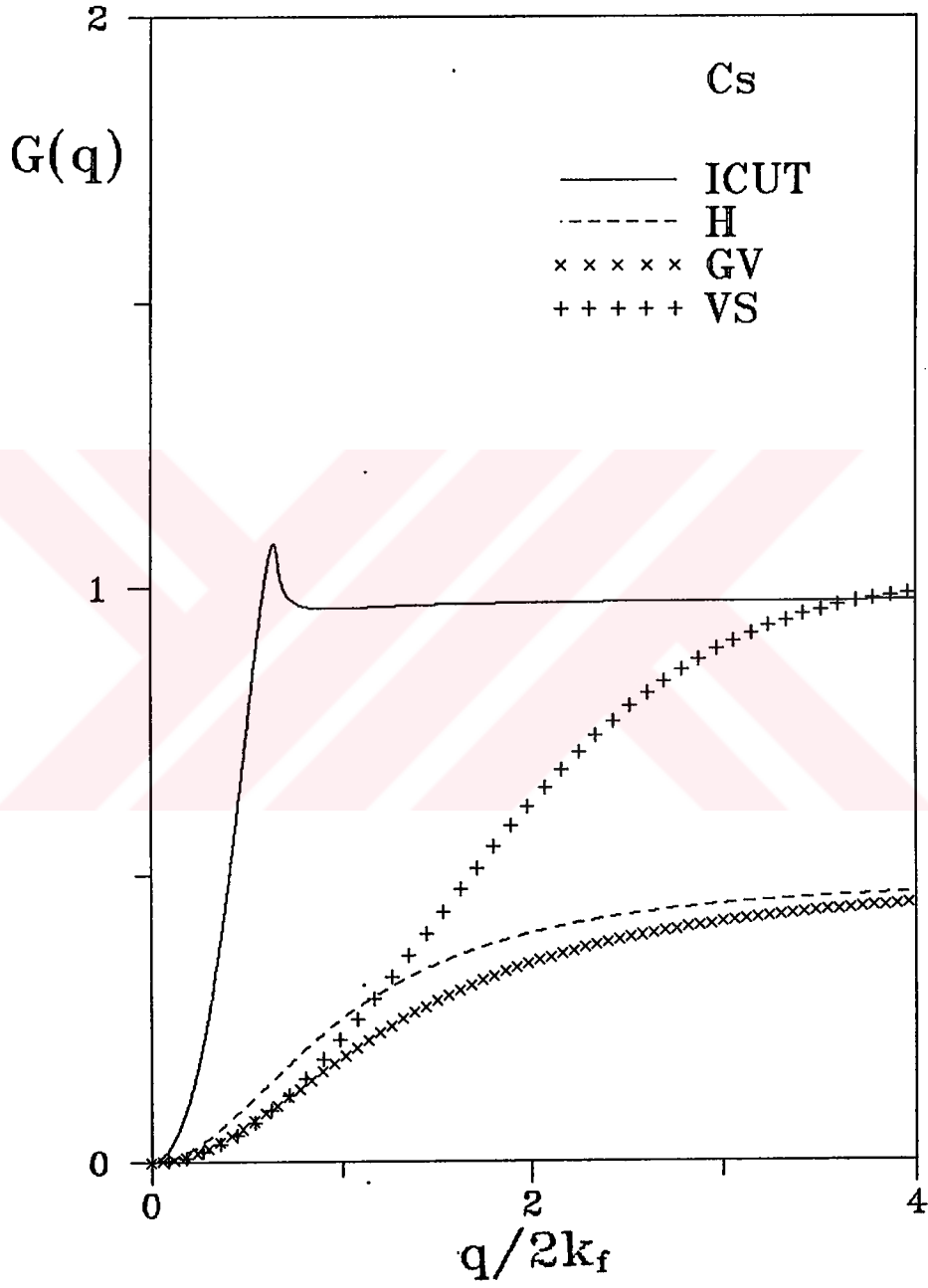
Şekil 5.5 : Sıvı Na İçin Değişik Yerel Alan Düzeltme Terimleri



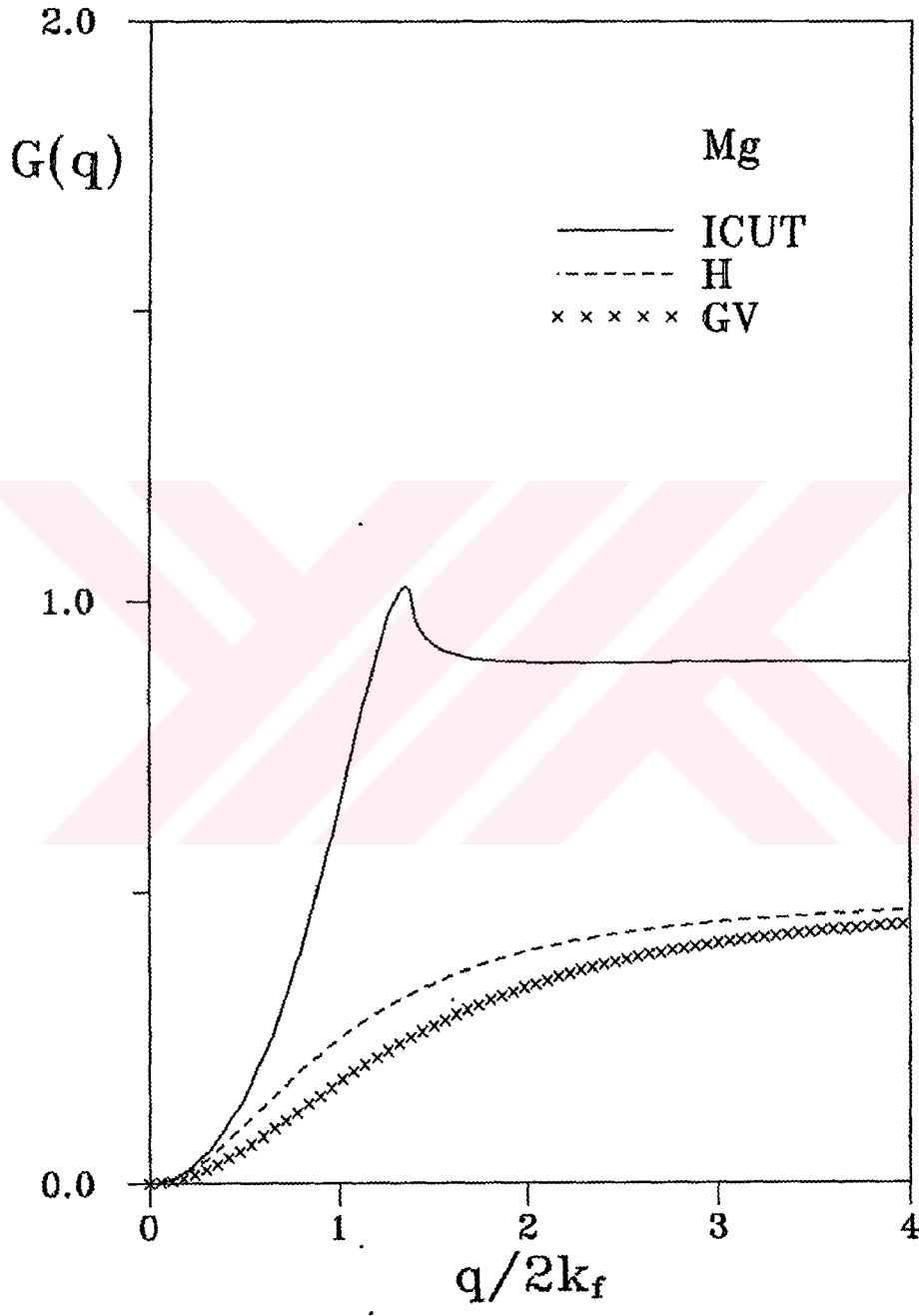
Şekil 5.6 : Sıvı K için Değişik Yerel Alan Düzeltme Terimleri



Şekil 5.7 : Sıvı Rb İçin Değişik Yerel Alan Düzeltme Terimleri

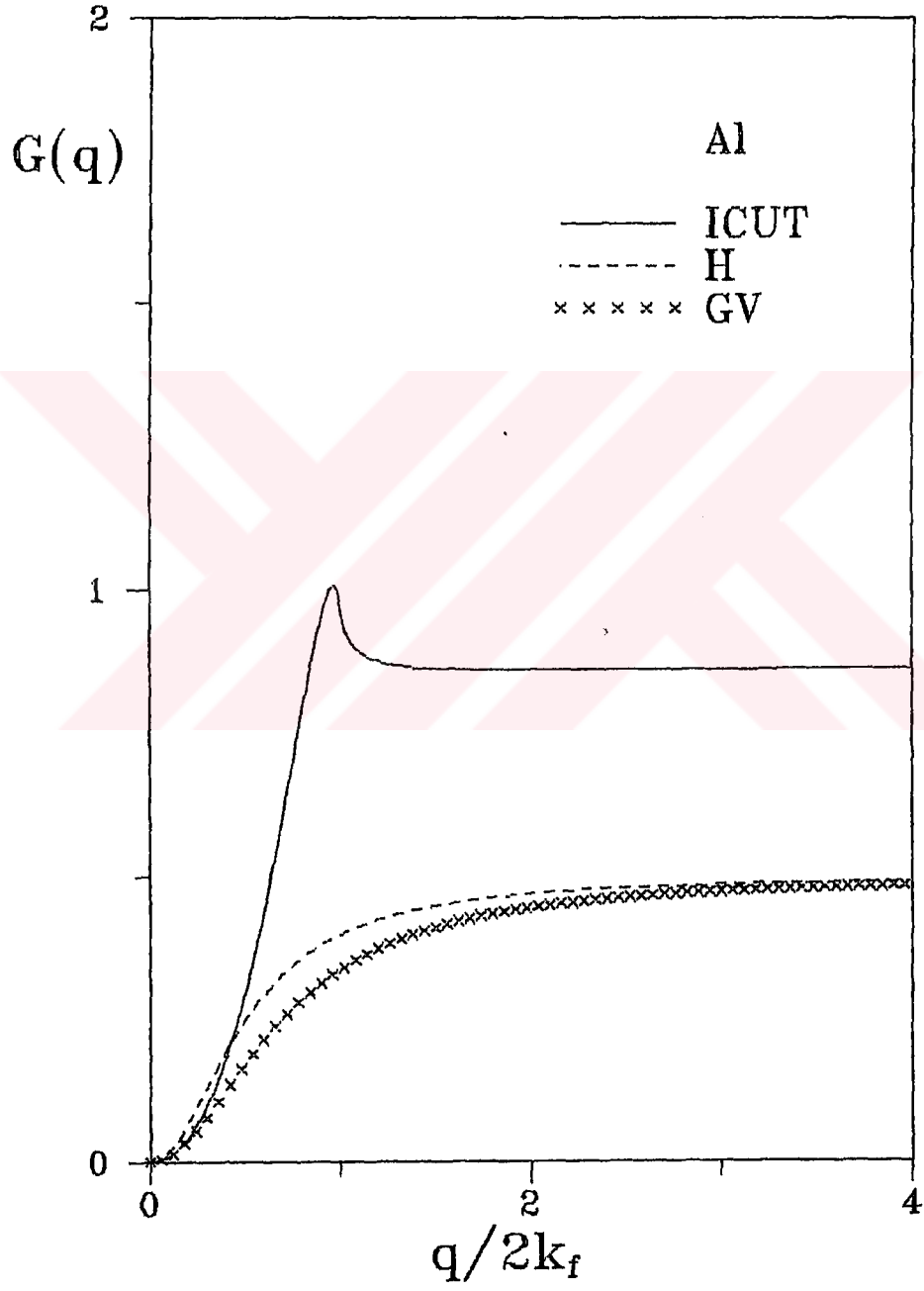


Şekil 5.8 : Sıvı Cs İçin Değişik Yerel Alan Düzeltme Terimleri

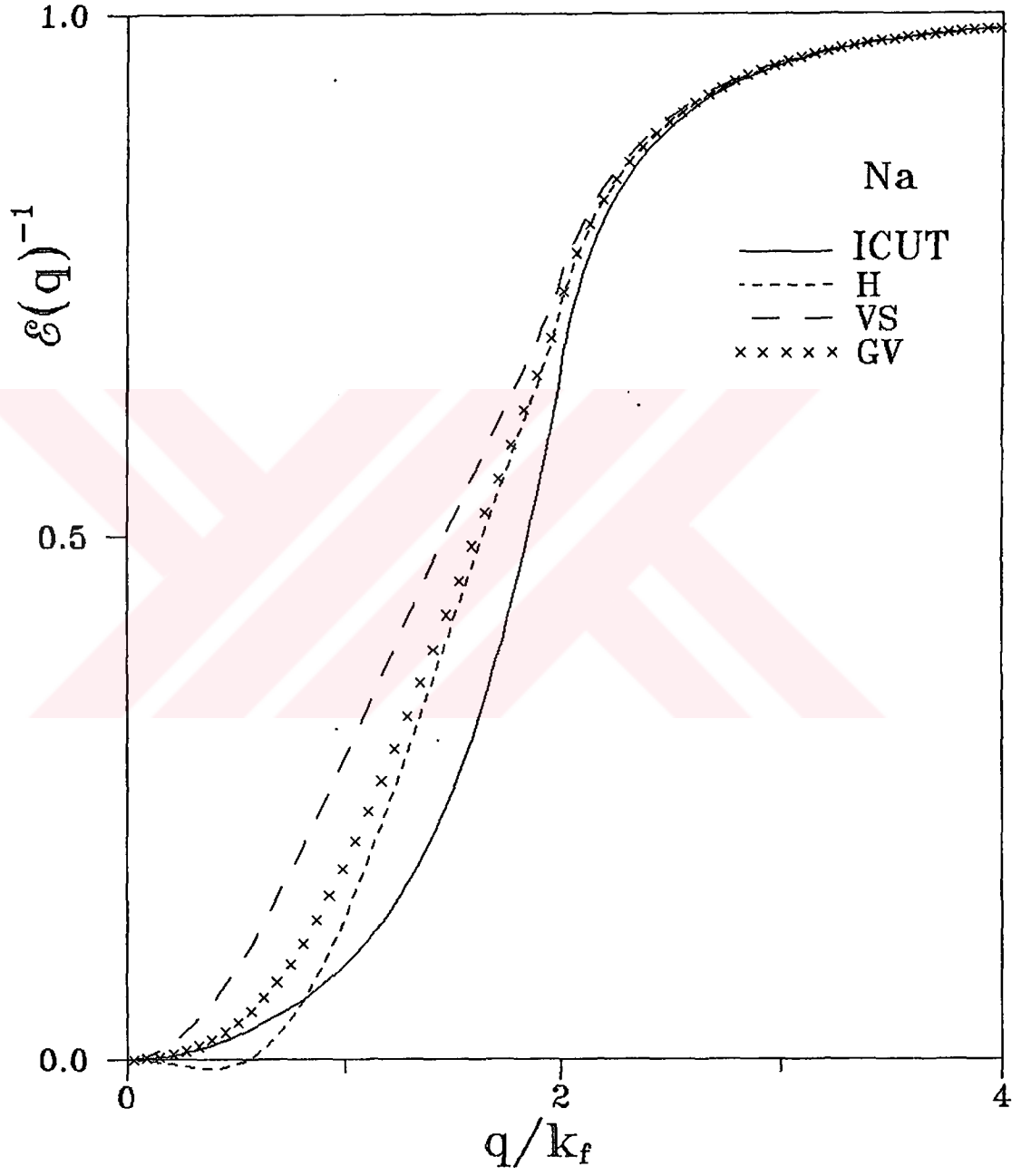


Şekil 5.9: Sıvı Mg İçin Değişik Yerel Alan Düzeltme Terimleri

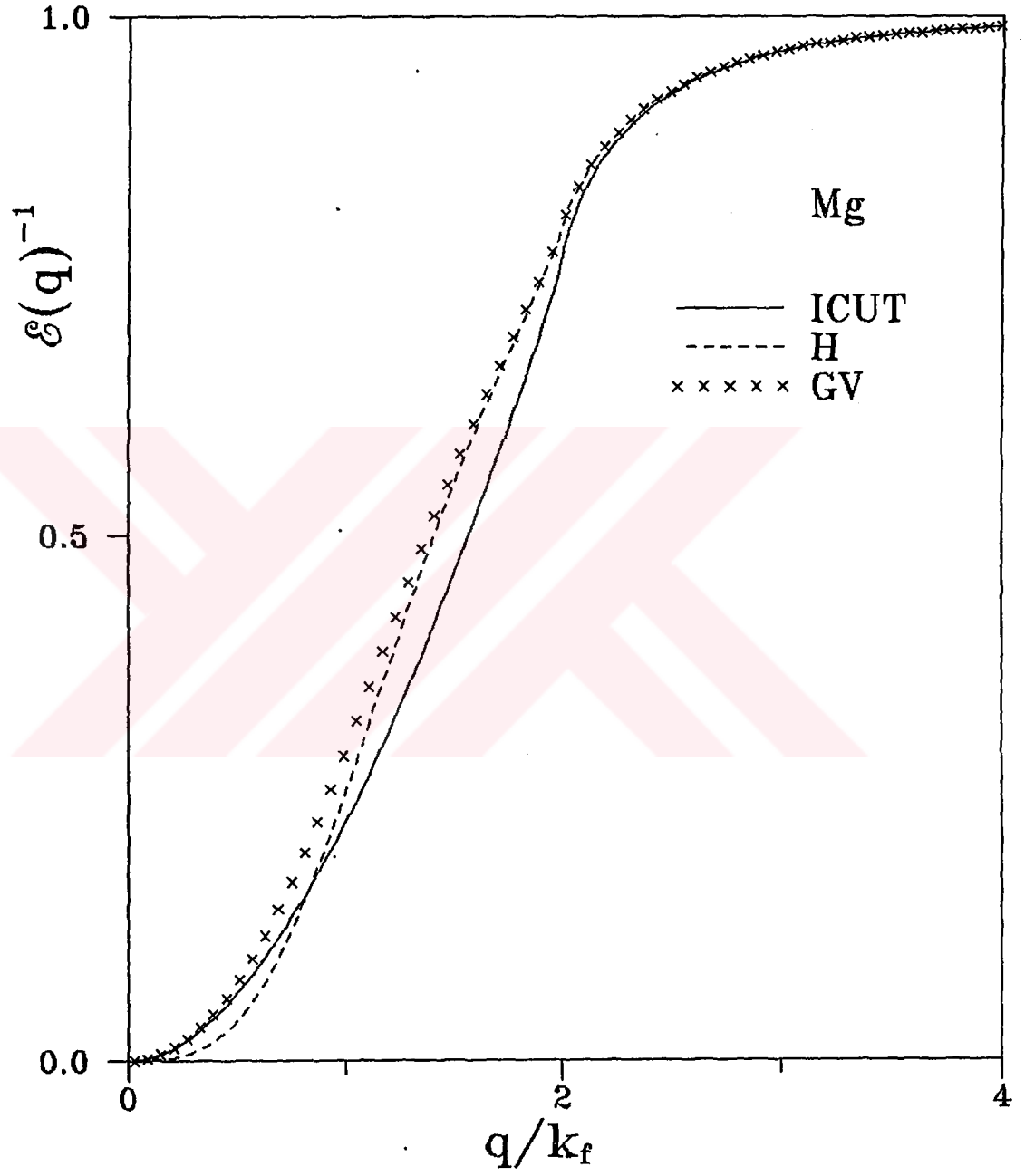




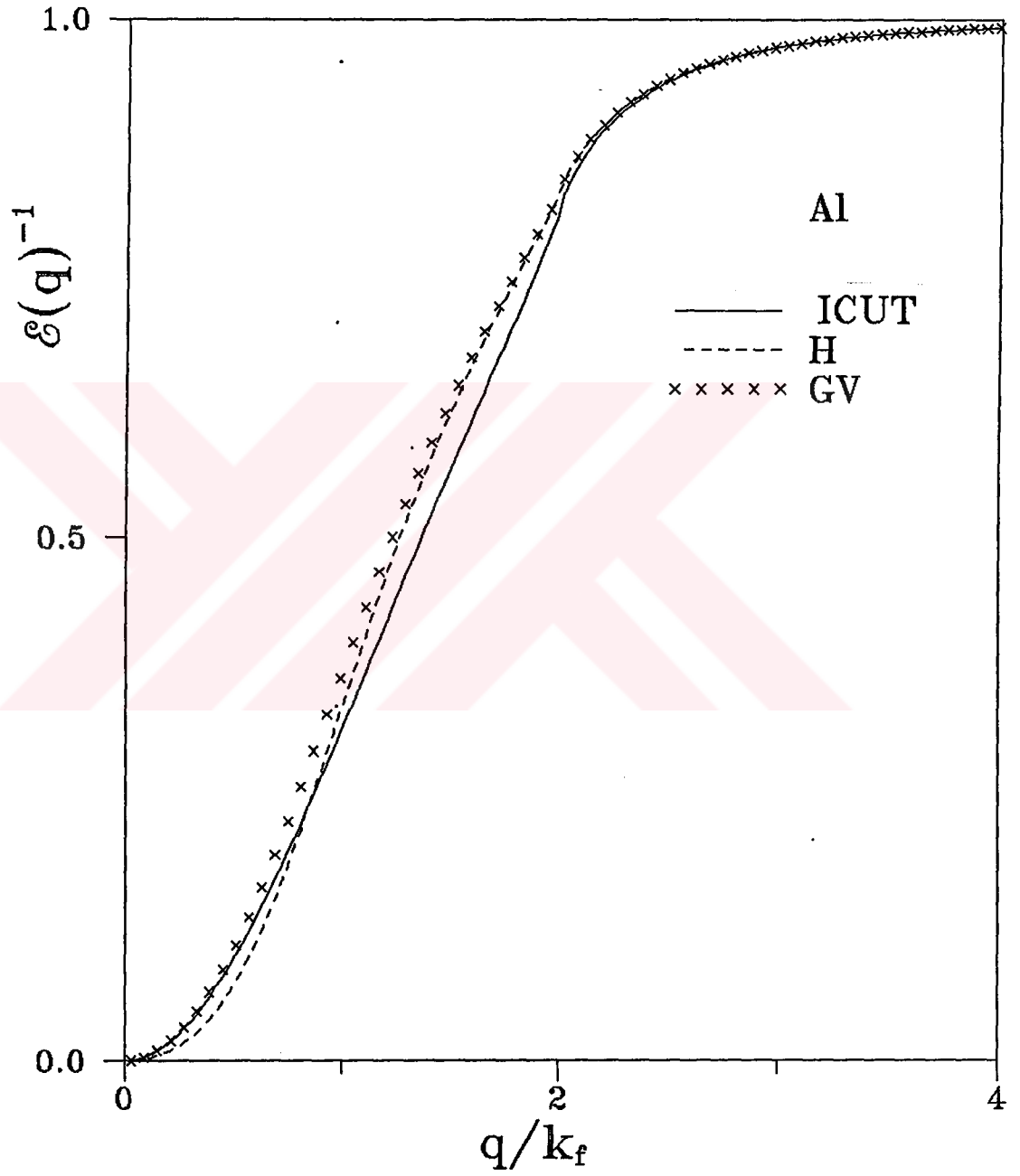
Şekil 5.10 : Sıvı Al İçin Değişik Yerel Alan Düzeltme Terimleri



Şekil 5.11 : Sıvı Na İçin Ters Ekranlama Fonksiyonu



Şekil 5.12 : Sıvı Mg İçin Ters Ekranlama Fonksiyonu



Şekil 5.13 : Sıvı Al İçin Ters Ekranlama Fonksiyonu

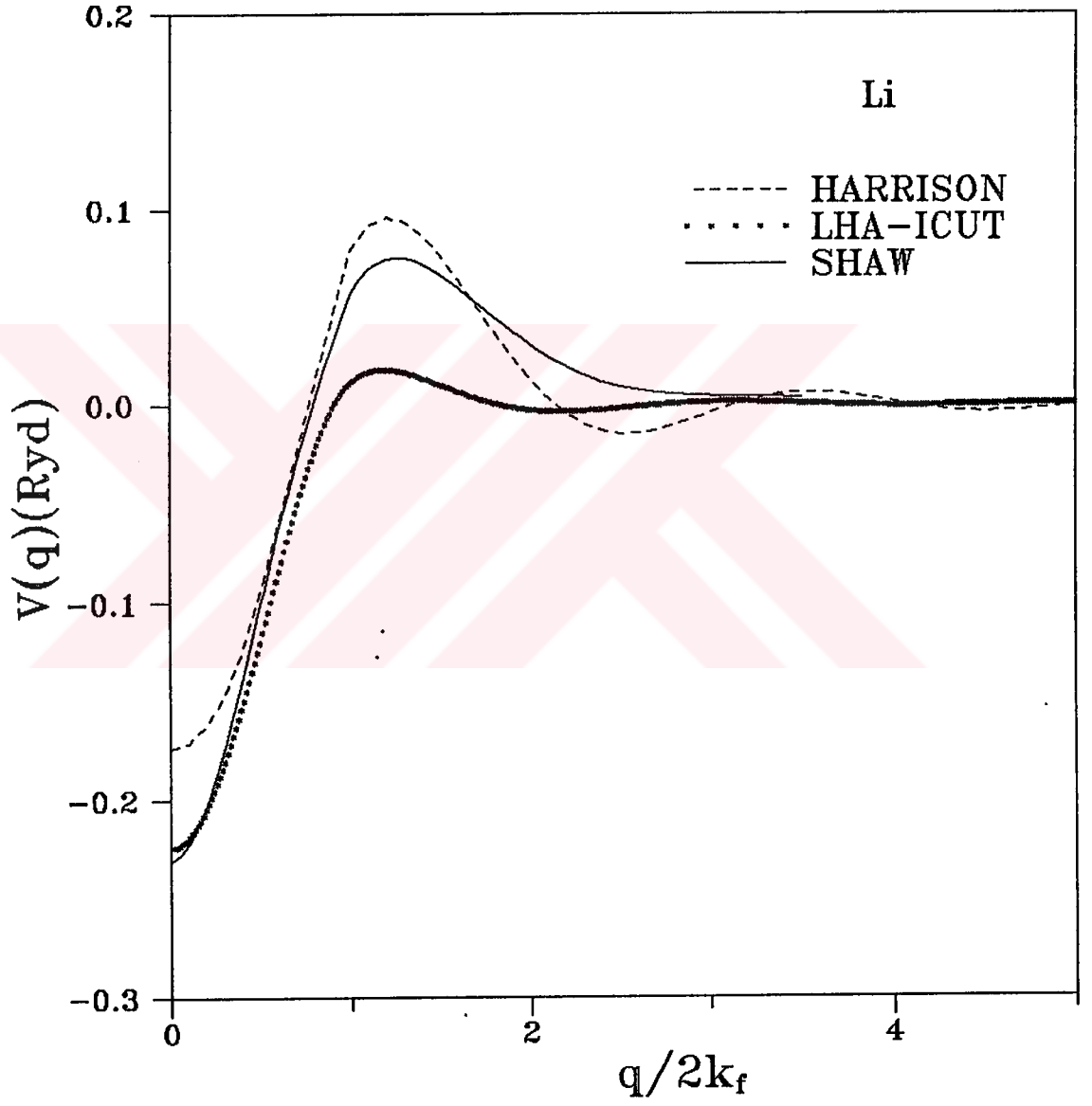
### 5.3 Ekranlanmış Elektron-İyon Pseudopotansiyelleri

Elektron-iyon etkileşmesine karşılık gelen, Bölüm 2.3 'de değişik modeller için verilen elektron-iyon pseudopotansiyelleri Çizgisel Ekranlama Teorisi-Poisson denklemi yardımı ile elde edilen (3.10) denklemi ve Bölüm 3 'de verilen ekranlama teorileri kullanılarak ekranlanmıştır.

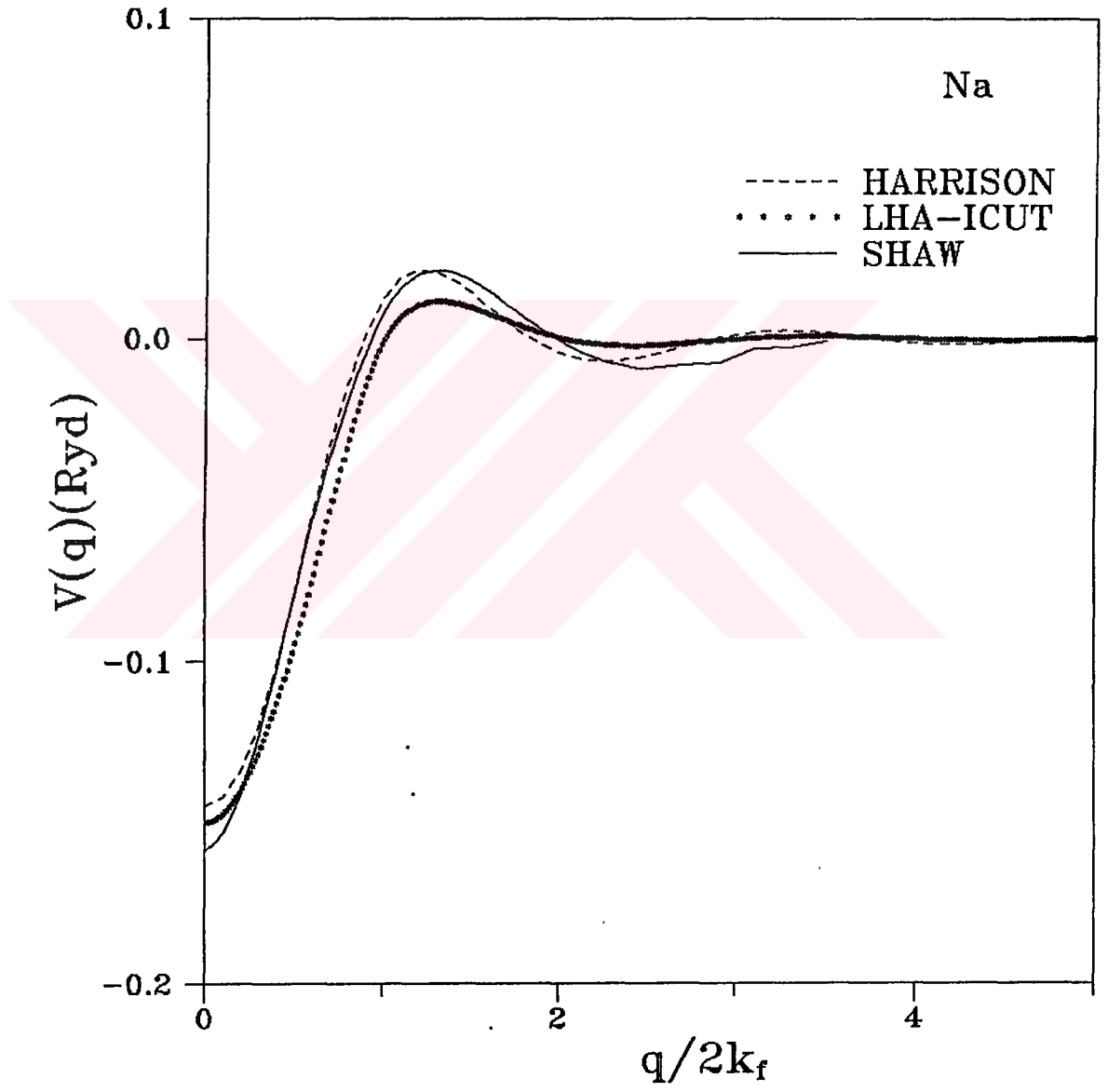
Pseudopotansiyelleri fit etme yöntemi basit metaller için yerel ve yerel olmayan değişik model potansiyelleri kullanılarak farklı atomik hacimlerde denenmiştir [6,26,27]. Sıvı Li, Na, Mg ve Al için LHA model potansiyellerinin ICUT ekranlama fonksiyonu kullanılarak elde edilmiş olan ekranlanmış elektron-iyon potansiyelleri Şekil (5.14, 15, 16, 17) 'de daha önce yerel olmayan potansiyeller ile karşılaştırarak verilmiştir. Şekillerden de görüleceği gibi Li dışında gerek potansiyellerin  $q_0/2k_f$  değerleri gerekse  $V^{\max}(q)$  değerleri birbirine oldukça yakındır. Ekranlanmış

pseudopotansiyelinin  $q=0$  'da  $V(q=0) \rightarrow \frac{2}{3}E_f$  değerini sağlaması LHA model potansiyeli için ele alınan parametrelerin uygunluğunu açıkça gösterir.

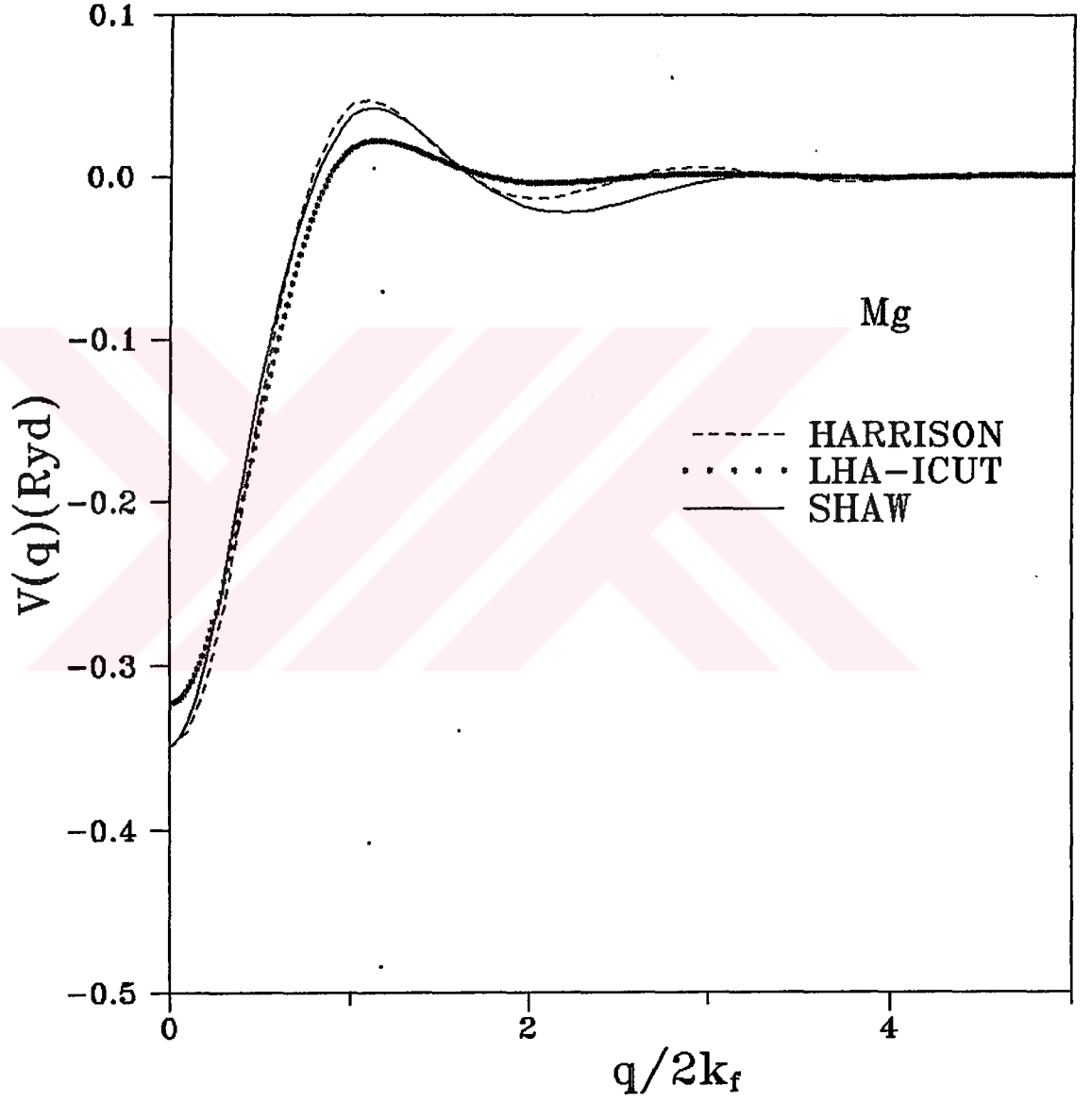
Atomlararası potansiyelde gerçek uzayda uzun menzilde yoğun Friedel osilasyonlarına sahip olan ve basit sıvı metal olarak alınan Al 'un statik yapı faktörünü teorik olarak hesaplamak oldukça güçtür. Bunun nedeni de temelde uygun bir model potansiyele ve ekranlama fonksiyonuna dayanır. Al 'un elektron-iyon potansiyelinde ekranlamanın etkisi Şekil (5.18) 'de görülmektedir.



Şekil 5.14 : Sıvı Li İçin Fit Edilmiş Model Potansiyeller

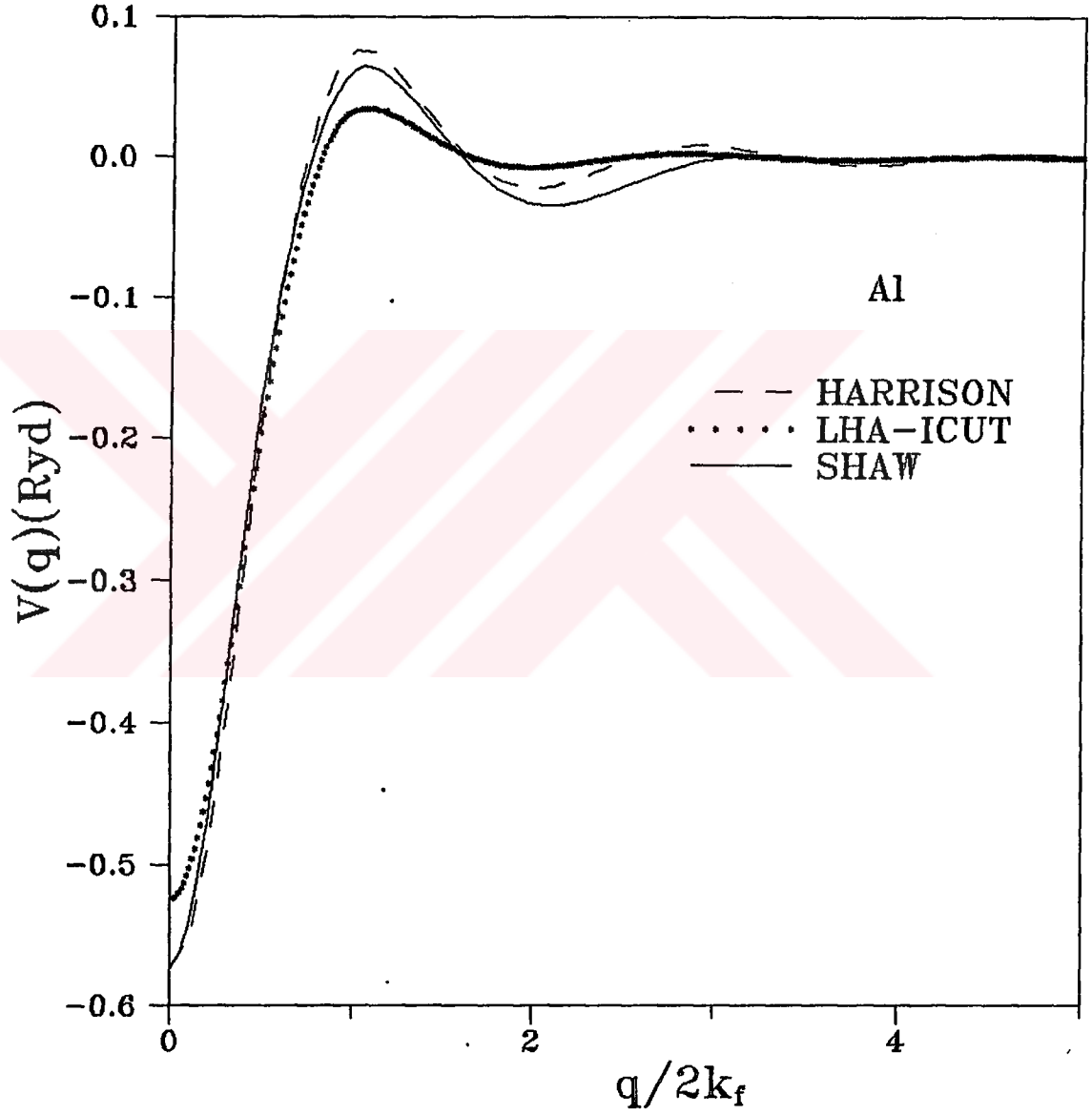


Şekil 5.15 : Sıvı Na İçin Fit Edilmiş Model Potansiyeller

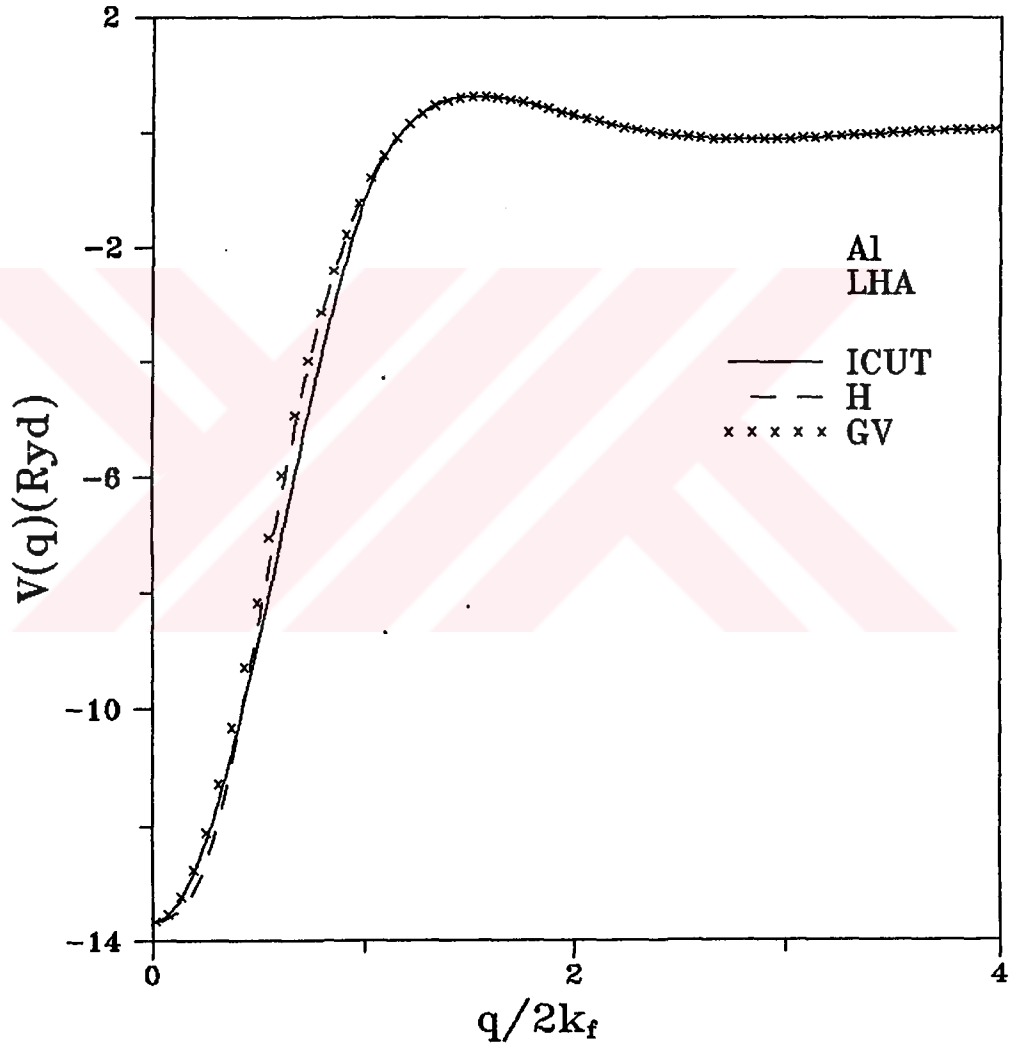


Şekil 5.16 : Sıvı Mg İçin Fit Edilmiş Model Potansiyeller





Şekil 5.17 : Sıvı Al İçin Fit Edilmiş Model Potansiyeller

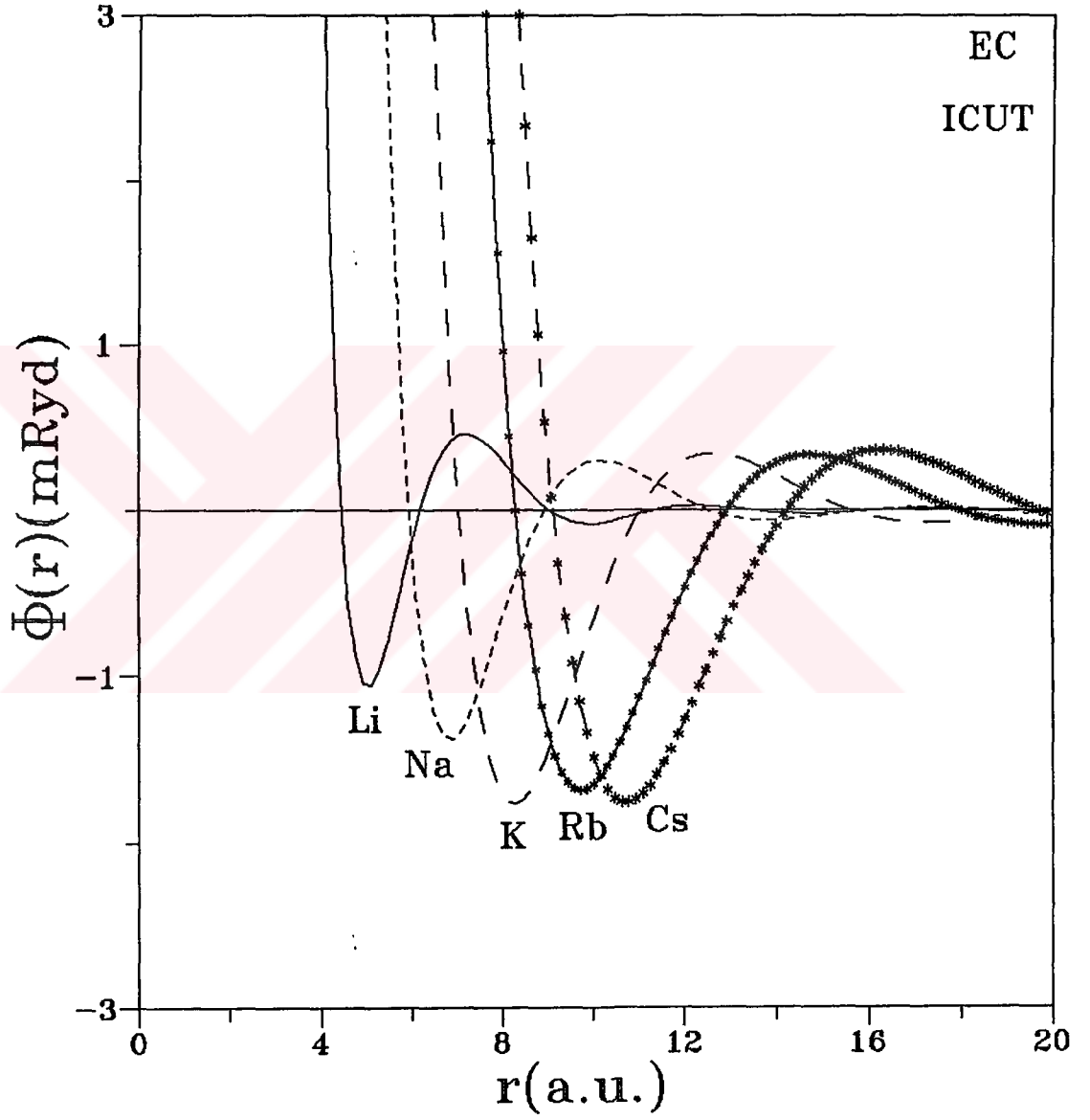


Şekil 5.18 : Sıvı Al İçin Farklı Ekranlama Fonksiyonları Kullanılarak Hesaplanmış LHA Model Potansiyelleri

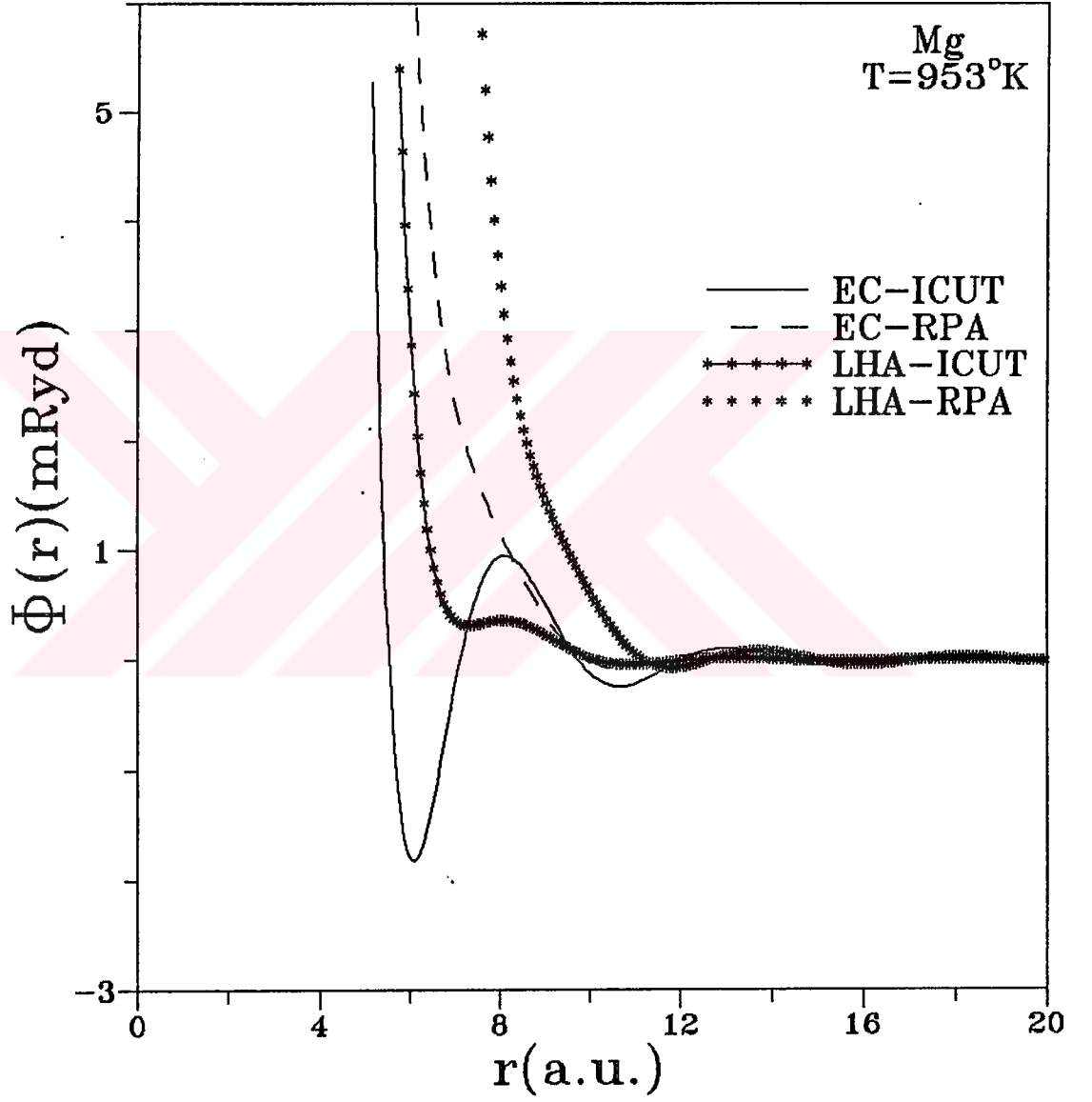
#### 5.4 Basit Sıvı Metaller İçin Atomlararası Etkileşme Potansiyelleri

Atomlararası çiftler potansiyelinin analitik hesabı elektron ekranlama fonksiyonundaki logaritmik singülarite yüzünden oldukça güçtür. Bu singülarite atomlararası çiftler potansiyelinin  $r$  uzayındaki formunu hesaplariken bazı problemlere neden olur. Bu problemler yeni ekranlama fonksiyonları ile birlikte bazı nümerik yöntemlerle (Hızlı Fourier Dönüşümleri (FFT) ) hemen hemen çözülmüştür [27]. EC model potansiyeli kullanılarak ICUT ekranlaması ile elde edilmiş  $r$  uzayındaki potansiyeller Şekil (5.19) 'da verilmektedir. Şekil (5.19) 'dan görüleceği gibi atomlararası etkileşme potansiyellerinin IA Grubu için daha önce Hafner [11] tarafından verilen trende uygun olarak davrandığı görülmektedir. K ve Rb için potansiyelin derinliği çok az değişmektedir. Periyodik tablo gözönüne alındığında IA grubundan aşağı doğru gidildikçe potansiyelin itici kısmının hem genişlik hem de derinlik olarak arttığı; atomlar arasındaki en yakın komşu uzaklık olan potansiyelin minimum değerine karşılık gelen  $r$  değerinin daha büyük değerlere kaydığı gözlenmektedir. Ayrıca atom numarasının artışıyla Friedel osilasyonlarının arttığı gözlenmektedir. Sonuçların uyumluluğundan kullanılan ICUT yerel alan düzeltme teriminin iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Şekil (5.20) 'de Mg için EC model potansiyeli ve LHA model potansiyeli ile ICUT ekranlaması kullanılarak hesaplanmış  $r$  uzayındaki atomlararası etkileşme potansiyelleri verilmektedir. Değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini göz önüne almayan gelişigüzel faz yaklaşımı (RPA) kullanılarak Mg için hesaplanan atomlararası etkileşme potansiyelleri aynı şekilde gösterilmiştir. Şekilden de değiş-tokuş ve korelasyon etkilerinin atomik potansiyelin itici kısmını önemli ölçüde etkilediği ve sıvı metalin statik yapı faktörünün ilk pik yerini verecek olan en yakın komşu uzaklığını kaydıracağı aşikardır.

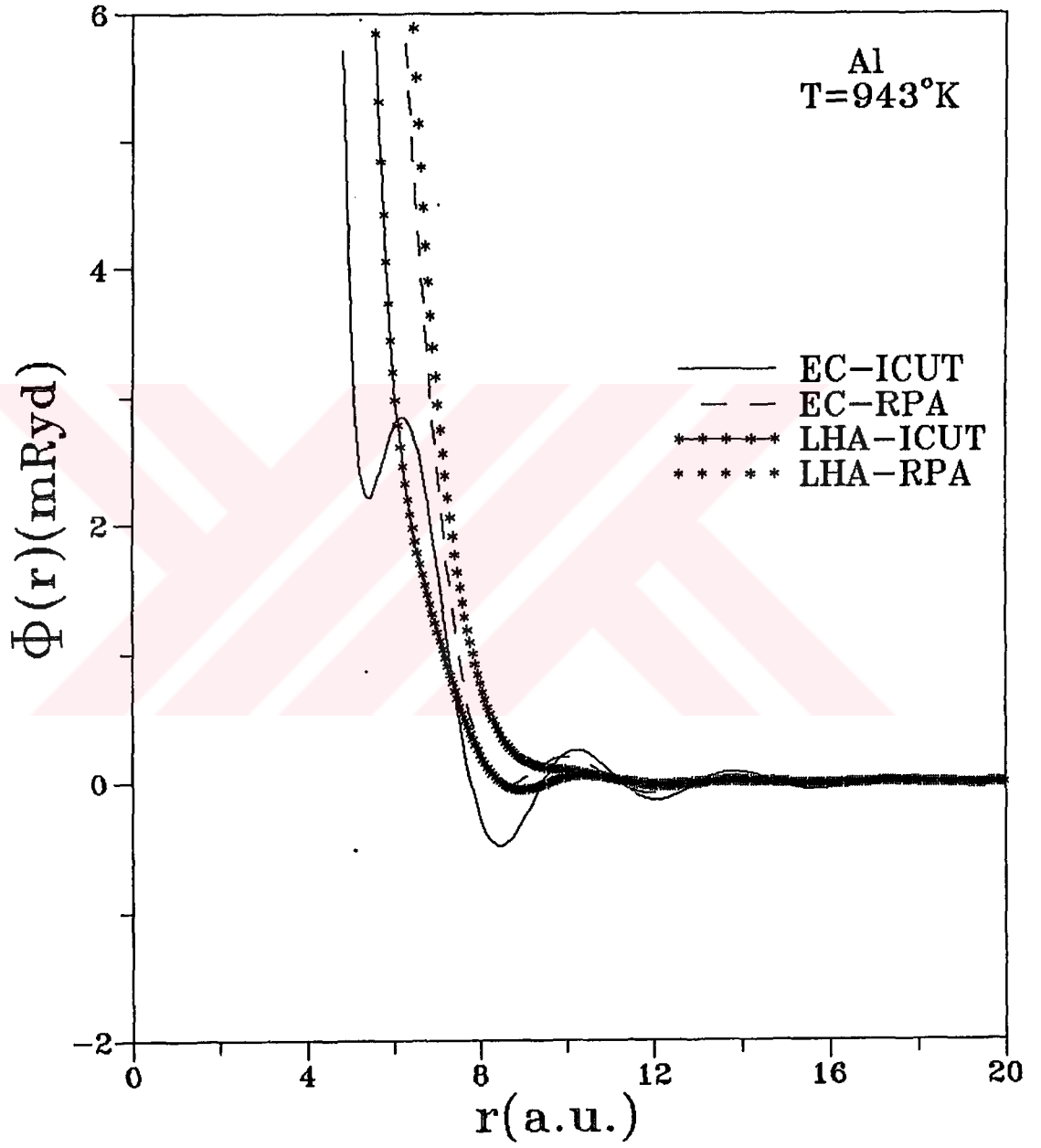
Sıvı Al için ICUT ve RPA yaklaşımı ile EC ve LHA model potansiyelleri kullanılarak hesaplanan atomlararası etkileşme potansiyelleri Şekil (5.21) 'de verilmektedir. EC model potansiyeli ile elde edilmiş Sıvı Al 'un atomlararası etkileşme potansiyelinde görülen pozitif minimumun, LHA model potansiyelinde olmadığı görülmektedir. İki parametreye bağlı LHA model potansiyelinin Al için EC 'ye daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlendiğinde [27] bu tip potansiyelin Al için geçerliliği aşikardır [29]. Al 'un potansiyelindeki bu farklılık, Al 'un ikinci mertebeden pseudopotansiyel teorisi ile açıklanamayacağı fikrini ortaya çıkarır.



Şekil 5.19 : EC Model Potansiyeli Kullanılarak ICUT Ekranlaması İle Hesaplanmış Potansiyeller



Şekil 5.20 : Sıvı Mg İçin ICUT Ekranlaması Kullanılarak EC ve LHA Model Potansiyeli İle Hesaplanmış Atomlararası Etkileşme Potansiyelleri



Şekil 5.21 : Sıvı Al İçin ICUT ve RPA Yaklaşımı Kullanılarak EC ve LHA İle Hesaplanan Atomlararası Etkileşme Potansiyelleri

### 5.5. Sonuç

Sıvı metallerin mikroskobik yapılarının anlaşılmasında pseudopotansiyel teorisi en basit ve en güçlü metodlardan biri olmasına rağmen, hesaplamaların çoğu bir takım parametrelere bağlı model potansiyellere dayanmaktadır. Bu model potansiyellerden iki parametrelili LHA model potansiyeli, tek parametrelili EC modelinden daha başarılı olmuştur. Ancak model parametrelerinin seçiminin teorik sonuçlar üzerindeki etkisi yeterince açıklığa kavuşmuş değildir. Bununla birlikte elektron-iyon model potansiyel parametrelerinin, ergime noktası civarındaki deneysel elektron yoğunlukları kullanılarak, pseudopotansiyel form faktörünü sıfır yapan  $q_0$  değerinin fit edilmesiyle bulunması, deney sonuçları ile de uyum içindedir.

Model potansiyel teorisi kullanarak ele alınan sıvı metallerin atomlararası potansiyelleri üzerinde, statik ekranlama fonksiyonundaki değiş-tokuş ve korelasyon etkilerinin önemi oldukça açıktır. Ekranlamanın, değerlik elektronlarının artmasıyla birlikte daha etkili davranışı, ilk olarak yerel alan düzeltme terimlerini içeren ters perdeleme fonksiyonunda görülmektedir. Elde edilen sonuçlar daha ileriki çalışmalarda sıvı metallerin yapı ve termodinamiğinin hesaplanmasında kullanılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Herring, C. , 1940. Phys. Rev. 57 , 1169
- [2] Philips, J.C. , ve L. Kleinman, 1959. Phys. Rev. 116 , 880
- [3] Ashcroft, N.W. , 1966 . Phys. Lett. 23 , 48
- [4] Heine, V. ve I. Abarenkov , 1965. Phil. Mag. 12 , 529
- [5] A.O.E. Animalu ve V. Heine, 1965 . Phil. Mag. 12 ,1249
- [6] R.W. Shaw, 1968 . Phys. Rev. vol . 174 , No.3 , 769
- [7] Hoshino, K. ve W.H. Young , 1986 . J. Phys. F 16 , 1659
- [8] Hoshino, K. ve W.H. Young , 1986 . J. Phys. F 16 , 1671
- [9] Hohenberg, P. ve Kohn, W. , 1964 . Phys. Rev. B 864 , 136
- [10] Hoshino, K. ve W.H. Young , 1990 . J. of Non-Crystalline Solids . 117/118 , 35
- [11] Hafner, J. , 1987 . From Hamiltonians to Phase Diagrams , Springer Verlag  
London
- [12] Ichimaru, S. , 1982 . Rev. of Mod. Phys. , vol . 54 , No . 4 , 1017
- [13] Hubbard, J. , 1958 . Proc. R. Soc. London , Ser. A243,336
- [14] Geldart, D.J.W. ve S.H. Vosko , 1966 , Can. J. Phys. 44 , 2137
- [15] Nozieres, P. ve D. Pines , 1958 , Phys. Rev. 111 , 442
- [16] Singwi, K.S. , M.P. Tosi , R.H. Land ve A. Sjölander , 1968 , Phys. Rev. 176 , 589



- [17] Vashishta, P. ve K.S. Singwi , 1972 , Phys. Rev. B6 , 875
- [18] Ceperley, D.M. ve B.J. Alder, 1980 , Phys. Rev. Lett. 45 , 566
- [19] Ichimaru, S. ve K. Utsumi , 1981 , Phys. Rev. B24 , 7385
- [20] Yasuhara, H. , 1972 , Solid State Commun. 11 , 1481
- [21] Vosko, S.H. , L. Wilk ve M. Nusair , 1980 , Can. J. Phys. 58 , 1200
- [22] Tomak, M. v.d. Phys. Rev. B 'de yayınlanacak
- [23] Gonzales, L.E. v.d. J. of Non-Crystalline Solids B 'de yayınlanacak
- [24] Waseda, Y. , 1980 . The Structure of Non-Crystalline Metals , Mc.Graw-Hill , New York
- [25] Marvin, L. Cohen ve Volker Heine , 1970 . Solid State Phys. 24 , 196
- [26] Harrison, W.A. , 1966 . Pseudopotentials in The Theory of Metals. Benjamin , New York
- [27] Dalgıç, Serap , 1992 . " Atomlararası Potansiyeller ve Sıvı Metallerin Yapısı " , Doktora Tezi , T.Ü. , Edirne
- [28] Dalgıç S. v.d. Doga Tr. J. Phys. 'te yayınlanacak.
- [29] J. Chihara ve S. Kambayashi , J. Phys. : Condens. Matter 5 , 10221 (1995)

## **ÖZGEÇMİŞ**

1966 yılında Batman 'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi İstanbul 'da tamamladım. 1985-1987 yılları arasında Yıldız Üniversitesi Kocaeli Meslek Yüksek Okulu Kağıtçılık Programını tamamladım. 1989 yılında Trakya Üniversitesi F.E.F. Fizik Bölümünde lisans eğitime başladım. 1993 yılında mezun olduktan sonra aynı bölümde yüksek lisans öğrenimime başladım. 1994 yılından beri Trakya Üniversitesi F.E.F. Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım. Evliyim.

İNGİLİZCE ABSTRAKT (en fazla 250 sözcük) :

**The Electronic Exchange and Correlation Effects on the Interatomic Potentials  
for Simple Liquid Metals**

In this work, the interatomic potentials for simple liquid metals are derived using second order pseudopotential theory and different static screening functions and the electronic exchange and correlation effects on these potentials are investigated relating to the choice of the pseudopotentials. In these calculations, local electron-ion model pseudopotentials were used.

Results of these effects on the pseudopotential form factors and the interatomic potentials of 7 simple metals are given. The calculated potentials for simple liquid metals which are taken into account, give the trends in the periodic table correctly.

TÜRKÇE ABSTRAKT (en fazla 250 sözcük) :

(TÜBİTAK/TÜRDOK'un Abstrakt Hazırlama Kılavuzunu kullanınız.)

**Sıvı Metallerin Atomlararası Potansiyelleri Üzerinde Elektronik Değiş-Tokuş ve Korelasyon Etkileri**

Bu çalışmada basit sıvı metallerin atomlararası potansiyelleri, ikinci mertebeden pseudopotansiyel teorisi ve farklı statik ekranlama fonksiyonları kullanılarak elde edilmiş; bu potansiyeller üzerinde elektronik değiş-tokuş ve korelasyon etkilerinin elektron-iyon pseudopotansiyellerinin seçimine bağlılığı araştırılmıştır. Hesaplamalarda yerel elektron-iyon model-pseudopotansiyelleri kullanılmıştır.

Tezde, bu etkilerin 7 basit sıvı metal; Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Al'un pseudopotansiyel form faktörü ve atomlararası potansiyelleri üzerindeki sonuçları verilmektedir. Hesaplanan atomlararası potansiyeller ele alınan basit sıvı metallerin periyodik tablodaki yönünü doğru olarak vermektedir.