BAZI SIVI METALLERİN
BULK VİSKOZİTESİNİN HESAPLANMASI

FADİM RESULOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Haziran 2006

CALCULATION OF BULK VISCOSITY OF SOME LIQUID METALS

FADİM RESULOĞLU

M. SC. THESIS

PHYSICS DEPARTMENT

Haziran 2006

BAZI SIVI METALLERİN BULK VİSKOZİTESİNİN HESAPLANMASI

FADİM RESULOĞLU

Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Katıhal Fiziği Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Şadan KORKMAZ

Haziran 2006

ÖZET

Sıvı metallerin yapılarının belirlenmesinde birçok pseudopotansiyel model kullanılmaktadır. Bu çalışmada, sıvı alkali metallerin yapısı, Yerel Heine Abarenkov (LHA) model potansiyel kullanılması ile incelenmiştir. Çift dağılım fonksiyonları Ornstein-Zernike (OZ) denkleminin Hibritleştirilmiş Ortalama Küresel Yaklaşımı (HMSA) kullanılarak çözümünden elde edilmiştir.

Buna ek olarak, sıvı alkali metallerin bulk viskozite katsayıları bu model potansiyel ve HMSA yaklaşımı yardımıyla elde edilen çift dağılım fonksiyonu kullanılarak hesaplanmıştır. Bu çalışmadaki her bir metal için hesaplanan bulk viskozite katsayıları deneysel veriler ile karşılaştırılarak incelenmiştir.

SUMMARY

It has been used that numerous pseudopotential as interaction to determined of the structure of liquid metals. In this work, the structure of liquid alkali metals is examined by using Local Heine Abarenkov (LHA) pseudopotantial. Pair distribution functions are obtained from the solution of Ornstein Zernike (OZ) equation with hybridized mean spherical approximation (HMSA).

In addition to this, the bulk viscosity coefficients of liquid alkali metals, are calculated using this model potential and computed pair distribution function. obtained with this model potential and HMSA approximation. For each metal studies in this work the calculated values of bulk viscosity coefficients are examined in comparision with available experimental data.

TEŞEKKÜR

İlk olarak, bu tez çalışmam süresince, bana yol göstericiliği ve denetleyici katkısı olan danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Şadan KORKMAZ ‘a teşekkürlerimi sunuyorum.

Bana her anlamda desteğini esirgemeyen, Fortran ve Grapher programlarını kullanmamdaki katkılarını hiçbir zaman unutmayacağım Sayın Arş. Gör. Dr. S. Deniz KORKMAZ’a değerli zamanını bana ayırdığı için teşekkürlerimi ifade ediyorum.

Bu çalışma sırasında benden maddi ve manevi yardım ve desteklerini esirgemeyen babam M.Yaşar Resuloğlu’na, annem Ayşe Resuloğlu’na, yerini hiçbir şeyle ve hiç kimseyle dolduramayacağım kardeşim Keziban Resuloğlu adına tüm kardeşlerime ve en önemlisi bu çalışmam sırasında gösterdiği sabır ve anlayıştan dolayı eşim Salih Şimşek’e teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....iv

SUMMARY.....v

TEŞEKKÜR.....vi

İÇİNDEKİLER.....vii

ŞEKİLLER DİZİNİ.....x

ÇİZELGELER DİZİNİ.....xi

SİMGELER DİZİNİ xii

1. GİRİŞ.....1

2. SIVI METALLERİN TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ.....4

2.1 Giriş……4

2.2 Termodinamik Özellikler.....5

3. ATOMLAR ARASI ETKİLEŞİMİN PSEUDOPOTANSİYEL TEORİSİ.....10

3.1 Giriş.....10

3.2 Pseudopotansiyel Yaklaşım.....12

3.3 Pseudopotansiyel Form Faktörü.....17

3.4 Elektron Perdelemesi Ve Etkin İyon-İyon Etkileşmesi Etkileşmesi.....18

3.5 Elektron İyon Model Potansiyelleri……..21

3.5.1 Ashcroft'un Boş Küre Potansiyeli (EC)……...21

3.5.2 Yerel Heine Abarenkov Potansiyeli (LHA) 23

3.5.3 Gömülü Atom Model Potansiyeli (EAM)……27

3.5.4 Fiolhais Elektron-İyon Model Potansiyeli……29

3.5.5 Bretonnet-Silbert Elektron-İyon Model Potansiyeli (BS)……31

3.6 Pettifor-Ward Analitik Çiftler Potansiyeli (PW)…….....33

3.7. Basit Metaller İçin Çiftler Potansiyeli……..34

4. SIVI METALLERDE YAPI ÖZELLİKLERİ.....37

4.1 Giriş……..37

4.2 Çift Dağılım Fonksiyonu..... 38

4.3 Statik Yapı Faktörü.....39

4.4 Direkt Korelasyon Fonksiyonu……....40

4.5 Sıvı Yapı Teorileri……42

4.5.1 Katı Küre Modeli ve Percus Yevick Modeli……43

4.5.2 Hypernetted Chain (HNC) Yaklaşımı……...44

4.5.3 Yumuşak Ortalama Küresel Yaklaşım (SMSA)……...45

4.5.4 Hibritleştirilmiş Ortalama Küresel Yaklaşım (HMSA)……46

5. SIVI METALLERİN ATOMİK TAŞINIM ÖZELLİKLERİ.....47

5.1 Giriş.....47

5.2 Self-Difüzyon.....48

5.3 Viskozite……..50

5.4 Viskozitenin Deneysel Ölçüm Metotları…….52

5.4.1 İnce Boru Metodu…….....53

5.4.2 Dönme Metodu…….. 54

5.4.3 Salınan Levha Metodu……..55

5.4.4 Salınan Kap Metodu…….56

5.5 Bulk Viskozite……..57

5.5.1 Bulk Viskozitenin Mikroskobik Türetimi…….59

5.5.2 Bulk Viskozite Formüllerinin Karşılaştırılması……66

6. SIVI METALLERİN BULK VİSKOZİTESİNİN HESAPLANMASI……67

6.1 Sıvı Metaller İçin Etkin Çift Potansiyel……...67

6.2 Sıvı Metaller İçin Çift Dağılım Fonksiyonu……69

6.3 Sıvı Metallerin Bulk Viskozitesinin Hesabı…….....74

7. TARTIŞMA VE SONUÇ ……...75

8. KAYNAKLAR DİZİNİ……77

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

3.1. Bir pseudodalga fonksiyonu φ_k ile içkabuk dışındaki asıl dalga fonksiyonu ψ……..16

3.2. Linhard fonksiyonu…….20

3.3. Ashcroft boş küre pseudopotansiyeli……..23

3.4. Yerel Heine- Abarenkov Pseudopotansiyeli…….....25

3.5. Sıvı metaller için perdelenmiş LHA elektron iyon potansiyeli……..26

5.1. İnce boru viskometresi……53

5.2. Dönme Viskometresi……...54

5.3. Salınan levha viskometresi…….55

5.4. Salınan kap viskometresi……56

5.5. Bulk viskozite başlangıcının nitel olarak yorumu……..60

5.6. Sabit büzülmenin şematik gösterimi…….....62

6.1. Basit Metaller İçin Yerel Heine-Abarankov Model Potansiyeli…….....68

6.2. Sıvı Li için çift dağılım fonksiyonu.....69

6.3. Sıvı Na için çift dağılım fonksiyonu.....70

6.4. Sıvı K için çift dağılım fonksiyonu.....71

6.5. Sıvı Rb için çift dağılım fonksiyonu.....72

6.6. Sıvı Cs için çift dağılım fonksiyonu.....72

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

6.1. Sıvı metaller için giriş parametreleri.....67

6.2. Basit sıvı metaller için bulk viskozite değerleri ……74

SİMGELER DİZİNİ

Simge	Açıklama
OPW	:Dikleştirilmiş düzlem dalga
c_i	: i-tipi atomun konsantrasyonu
C_p	: Isı kapasitesi
C_r	: Direkt korelasyon fonksiyonu
$d(q)$	: Atomik saçılma faktörü
F	: Helmholtz serbestlik enerjisi
$F_{i,j}(q)$	: Normalize olmuş dalga sayı karakteristiği
$f(q)$	: Linhard fonksiyonu
$g(r)$	: Çift dağılım fonksiyonu
$G(p)$	: Elektron korelasyon fonksiyonu
$\hbar$	: Planck sabiti
$h(r)$	: Toplam korelasyon fonksiyonu
H	: Hamiltonyen
K	: Kinetik enerji operatörü
k_B	: Boltzmann sabiti
k_F	: Fermi dalga vektörü
K	: Kinetik enerji
ℓ	: Ortalama serbest yol
m	: Etkin kütle
m_A	: Atomik kütle
n	: Sayı yoğunluğu
N	: Toplam atom sayısı
r_c	: Boş küre çapı
r_m	: Model yarıçapı

SİMGELER DİZİNİ (Devam)

Simge	Açıklama
r_s	: Elektronik yarıçap
S	: Entropi
$S(q)$	: Statik yapı faktörü
S_c	: Küçük düzeltme terimi
S_{gaz}	: İdeal gaz terimi
S_η	: Paketleme yoğunluğu
S_σ	: Düzeltme terimi
$s(q)$	: Yapı genliği
T	: Sıcaklık
U	:İç enerji
U_{elek}	:serbest elektron katkısı
U_{iyon}	:iyon - iyon etkileşmesi
U_{fp}	:elektron - iyon etkileşmesinden dolayı birinci basamak pertürbasyon enerjisi
U_{sp}	:elektron– iyon etkileşmesinden dolayı ikinci basamak pertürbasyon enerjisi
$V^0(q)$	:iyon sanki potansiyeli
$V(r)$	: Elektronun gördüğü Hartree potansiyeli
$V(q)$	: Form faktörü (Sanki potansiyel)
$w(r)$	: Elektronun gördüğü iyonik potansiyel
$W(\vec{r})$	:serbest elektronun düzlem dalga bazı kullanılarak pertürbasyon ile türetilebilinecek zayıf bir pseudopotansiyel
w(q)	: pseudopotansiyel form faktörü

SİMGELER DİZİNİ (Devam)

Simge	Açıklama
μ	: Mobilite
σ	: Katı küre çapı
φ_k	: Sanki-dalga fonksiyonu
ψ_α	: Kor durumu dalga fonksiyonu
ψ_k	: İletim-band durumu dalga fonksiyonu
Z	: Elektronik valans
$\varepsilon(q)$	: Hartree dielektrik fonksiyonu
$\varepsilon^*(q)$	: Değiştirilmiş Hartree dielektrik fonksiyonu
η	: Paketleme yoğunluğu
Ω_o	:Atomik hacim
τ	:Durulma zamanı
ρ	:Yoğunluk
ζ	:Bulk viskozite
D	:Difüzyon
γ	:Yüzey Gerilimi
$\vert\ \rangle$	:Düzlem dalga durumları

1. GİRİŞ

Doğada bulunan tüm maddeler sıcaklık ve basınca bağlı olarak katı, sıvı ve gaz halinde bulunurlar. Madde düşük sıcaklıklarda katı iken, yüksek sıcaklıklarda gaz ve ara değerde sıvı halde bulunur. Endüstride birçok metal, sıvı halde saflaştırıldıktan sonra kullanılmaktadır. Dolayısıyla sıvı metallerin özelliklerinin bilinmesi ve incelenmesi büyük önem taşımaktadır.

İdeal bir katıda, atomlar örgü noktalarında düzenli şekilde üç boyutlu ve uzun mesafeli olarak sıralanmışlardır. Dolayısıyla bir katı şekli değişmeyen ideal bir kristal oluşturur. Gazlarda ise, her bir atom bulunduğu hacim içinde serbest şekilde hareket edebilir. Yapıları basit olduğu için, karakteristik özelliklerini hesaplamak için geliştirilen modeller kullanışlı sonuçlar ortaya çıkarmıştır. Maddenin tanımlanması için geliştirilen modellerde yapılan hesaplamalar, deneysel veriler ile yakın uyum göstermiştir.

Buna karşın bir sıvının davranışını açıklamak oldukça karmaşıktır. Sıvı ortamdaki bir atom, bazen katı ortamdaymış gibi çevresindeki atomlar ile etkileşir, bazen de gaz ortamdaki atom gibi davranır serbest hareket edebilir. Sıvının sıcaklığı ara değerde olduğundan bazı yönlerden katıya, bazı yönlerden de gaza benzer. Birçok sıvı metalin hesabı deneysel olarak yapılabilmektedir. Ancak bu deneyler yüksek sıcaklıklarda yapıldığından ölçümlerde bir takım güçlükler meydana gelmektedir.

Metallerin her dört fazında (kristal, amorf, sıvı ve gaz) deneysel olarak kullanılan, metalin en temel ve en iyi belirlenebilen özelliklerinden biri statik yapı faktörüdür. Deneysel olarak kristal katıların yapısını belirlemede x-ışınları kırınım desenleri kullanılırken sıvı metallerin yapı hesabında ise x-ışınları veya nötron kırınımı kullanılır.

Sıvı metallerin statik yapı faktörünün belirlenmesi ile metallerin termodinamik, kinetik, elektronik ve atomik taşınım özelliklerini incelenme imkanı elde edilir. Teorik incelemelerde sıvıhal fiziğinde çift dağılım fonksiyonu ve onun Fourier transformu olan statik yapı faktörü tanımlanır. Ayrıca sıvıhal fiziğinde kapalılık bağıntıları kullanılarak etkileşme potansiyeli ile bir atomun uzayda herhangi bir noktada bulunma olasılığını veren çift dağılım fonksiyonu arasında bir ilişki kurulur.Bu konuda araştırmalar günümüzde de devam etmektedir.

Bu çalışmanın amacı, Yerel Heine-Abarankov model potansiyeli kullanarak sıvıların bulk viskozitelerini hesaplamaktır. Basit sıvı metallerin iyonlar arası etkileşimini en iyi açıklayan modellerden biri olduğu için bu potansiyel kullanılmıştır. Bu amaçla ilk olarak Bölüm 2'de sıvı metallerin termodinamik özellikleri, pseudopotansiyel teorisi ile Gibbs – Bogoliubov eşitsizliği arasındaki bağıntı kullanılarak incelenmiştir.

Bölüm 3'de atomlar arası etkileşmenin pseudopotansiyel teorisi ve onun Fourier transformu olan pseudopotansiyel form faktörü hakkında bilgi verilmiştir. Model yarıçapları içinde basit bir analitik form ve dışında uygun Coulumb potansiyeli alınarak model potansiyeli oluşturulur. Sıvı metallerin fiziksel özelliklerini açıklamak için kullanılan model potansiyellerden bahsedilmiştir.

Bölüm 4'de sıvı metallerin yapı özellikleri ele alınmış ve yapıyı açıklamak için geliştirilen sıvıhal yaklaşmaları incelenmiştir. Bu yaklaşımların amacı, çift dağılım fonksiyonu $g(r)$ ve etkin çift potansiyel $\Phi(r)$ arasındaki ilişkiyi kurmaktır. Bu yaklaşımlardan yola çıkarak, sıvıhal teorisindeki çift dağılım fonksiyonu *g(r),* statik yapı faktörü $S(q)$, direkt korelasyon fonksiyonu $C(r)$ ve toplam korelasyon fonksiyonu $h(r)$ gibi yapıya bağlı niceliklerin tanımları Ornstein-Zernike denklemi kullanılarak iyonlar arasındaki $\Phi(r)$ etkin potansiyel ile arasındaki ilişki verilmiştir.

Bölüm 5'de sıvı metallerin atomik taşınım özellikleri incelenmiştir. Teorik olarak sıvı metallerin viskozite, difüzyon ve yüzey gerilimi gibi atomik taşınım özellikleri yapı ve termodinamik özellikler ile birlikte sıvıhal teorileri için deneysel temel oluşturmaktadır. Burada sıvı metallerin viskoziteleri hakkında kısaca bilgi verilmiş ve bulk viskozite için geliştirilen denklemler anlatılmıştır. Viskoziteye bağlı olarak difüzyon ve termal iletkenlik hesaplamasına geçilmiştir. Bir sıvı metalin viskozitesi küçük gaz baloncuklarının yükselmesi ve sıvı metalin metalik olmayan içeriklerinin üstesinden gelmek için ana faktördür. Pratik olarak viskozite sıvı akış davranışındaki nicel problemlerin çözümünde anahtar rol oynar. Teorik açıdan, tek atomlu maddelerin en basit yapılarını gösterebilmek için sıvı metallerin viskozitesinin bilinmesine ihtiyaç vardır. Örneğin difüzyon temel bir büyüklük olarak viskoziteyi içerir.

Bölüm 6'da Li, Na, K, Rb ve Cs gibi basit sıvı metallerin yapısını incelemek için kullanılan Yerel Heine-Abarankov model potansiyel eğrileri verilmiş, bu potansiyel kullanılarak hesaplanan statik yapı faktörü ve çift dağılım fonksiyonu eğrileri deneysel değerlerle karşılaştırılarak bir grafikte gösterilmiştir. Bu niceliklerden yola çıkarak hesaplanan bulk viskozite değerleri verilmiştir.

2. SIVI METALLERİN TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ

2.1 Giriş

Sıvı metallerin erime sıcaklıklarında termodinamik özelliklerinin pseudopotansiyel teorisi kullanılarak en iyi şekilde hesaplanabileceği açıklanmıştır (J.Hafner,1977). Bu teori ele alınarak farklı sıcaklıklarda, sıvı metallerin enerjisi, entropisi, helmholtz serbestlik enerjisi ve yapı faktörü gibi termodinamik özellikleri sanki potansiyeline dayandırılır.

Katı küre sisteminin termodinamik özellikleri yüksek sıcaklıkta Gibbs-Bogoliubov (GB) eşitsizliği (Thakor, 2002) temel alınarak elde edilir. Böylece erime noktası yakınında s–p bandı ile bağlanmış sıvı metallerin fiziksel özellikleri daha iyi açıklanır.

Sıvı metallerin termodinamik özelliklerinin hesaplanmasında, Ashcroft'un boş küre potansiyeli ve Heine –Abarankov'un potansiyeli kullanılmıştır (Singh, 1994) . Sıvı metallerin termodinamik özelliklerinin kor bölgesi içinde potansiyele çok duyarlı oldukları ifade edilmiştir. Sıvı metallerin termodinamik özelliklerinin sıcaklığa bağlılığı, Heine – Abarankov model potansiyeli temel alınarak incelenmiş ve iç enerjinin erime noktasının üstündeki sıcaklığa çok az bağlı olduğu açıklanmıştır. (S. Singh ve R. N. Singh)

Bu yöndeki araştırmalar, yerel potansiyellerin, alkali metallerin elektronik, taşınım, atomik, yapı, statik ve titreşim özelliklerini açıklamada çok iyi olmalarına rağmen; termodinamik özelliklerini açıklamada yetersiz olduğunu ve termodinamikler üzerine çeşitli değişim ve korelasyon etkilerinin incelenmediğini göstermiştir. Değişim ve korelasyon etkilerinin incelenmesi için beş farklı yerel alan düzeltme terimi kullanılmıştır. Bunlar;

Hartree (H), Taylor (T), Ichimura ve Utsumi (IU), Farid ve arkadaşlarının (FHER) ve Sarker ve arkadaşlarının (SSHR) geliştirdiği terimlerdir.

2.2 Termodinamik Özellikler

Metalik sistemlerde termodinamik özelliklerin teorik hesaplanması için Gibbs-Bogoliubov (GB) eşitsizliği kullanılır. Bu denklemde sistemin Helmholtz serbest enerjisi, F;

$$F=U-TS \tag{2.1}$$

formunda yazılır. Burada ;U iç enerji , S T sıcaklığında sistemin entropisidir.

Katı küre modeline göre basit metallerde oluşan iç enerji

$$U=U_{elek.}+U_{iyon}+U_{fp}+U_{sp} \tag{2.2}$$

olarak ifade edilir. Burada; U_{elek} serbest elektron katkısı, U_{iyon} iyon - iyon etkileşmesi, U_{fp} elektron – iyon etkileşmesinden dolayı birinci basamak pertürbasyon enerjisi, U_{sp} elektron–iyon etkileşmesinden dolayı ikinci basamak pertürbasyon enerjisi olarak tanımlanır ve sırasıyla

$$U_{elek} = NZ\left\{\left(\frac{3}{10}\right)k_F^2 - \left(\frac{3}{4}\right)k_F - 0.0474 - 0.0155\ln k_F - \left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{\pi k_B}{k_F}\right)^2 T^2\right\} \tag{2.3}$$

$$U_{iyon} = \left(\frac{3}{2}\right) k_B T + \left(\frac{Z^2}{\pi}\right) \int_0^\infty \{S(q) - 1\} dq \tag{2.4}$$

$$U_{fs} = \lim_{q \to 0} \left\{ V^0(q) + \frac{8\pi Z}{q^2} \right\} \left(\frac{Z}{\Omega_0} \right) \tag{2.5}$$

$$U_{sp} = \frac{1}{16\pi^3} \int_0^\infty (V^0(q))^2 S(q) \left\{ \frac{1}{\varepsilon^*(q)} - 1 \right\} q^4 dq \tag{2.6}$$

olarak ifade edilir. Buradaki; $V^0(q)$ iyon pseudopotansiyeli, $S(q)$ yapı faktörü, k_B Boltzmann sabiti, N atom sayısı, Z atom değerliği, k_F Fermi dalga vektörü ve $\varepsilon^*(q)$ bant yapı enerji teriminden hesaplanan değiştirilmiş Hartree dielektrik fonksiyonudur.

$$k_F = \left[\frac{3\pi^2 Z}{\Omega_o} \right]^{1/3} \tag{2.7}$$

$$\varepsilon^*(q) = 1 + \{\varepsilon_H(q) - 1\}\{1 + f(q)\} \tag{2.8}$$

şeklinde ifade edilir. Denklemdeki, Z valans elektron yoğunluğu ve Ω_0 atomik hacimdir.

Bu ifadede, $\varepsilon_H(q)$ statik Hartree dielektrik fonksiyonu ve *f(q)* iletim elektronlarının değişim ve korelasyon hareketi için düzeltme terimi olup şöyledir.

$$f(q)=\frac{1}{2}+\left[\frac{(q/2k_F)^2-1}{4(q/2k_F)}\right]\ell n\left|\frac{1-(q/2k_F)}{1+(q/2k_F)}\right| \tag{2.9}$$

Değişim ve korelasyon etkisinin incelenmesi için geliştirilen H, T, IU, FHER ve SSHR yerel alan düzeltme terimleri incelendiğinde, Hartree dielektrik fonksiyonunun iletim elektronları arasında herhangi bir değişim ve korelasyon etkisi içermediği gözlenir. Böylece statik dielektrik fonksiyonu

$$f_H(q)=0 \tag{2.10}$$

olarak ifade edilir.

Taylor'ın perdeleme fonksiyonu en iyi, yüksek yoğunlukta doğrulanır ve düzeltme terimi de

$$f_T(q)=\left(\frac{q^2}{4k_F^2}\right)\left[1+\frac{0.1534}{\pi k_F}\right] \tag{2.11}$$

olarak tanımlanır.

Ichumura ve Utsumi'nin düzeltme terimi metalik ve daha düşük yoğunluklardaki dejenere elektron sıvılarının dielektrik perdeleme fonksiyonu için bir bağlantı formülüdür. Bu fonksiyon $q=2k_F$ de logaritmik bir tekillik ve $q=1.94\ k_F$ 'e karşılık gelen pik içerir ve

$$f_{IU}(X)=\left[AX^4+BX^2+C+AX^4+\left(B+\frac{8A}{3}\right)X^2-C\right]\left[\left(\frac{4-X^4}{4X}\right)\ln\left|\frac{2+X}{2-X}\right|\right] \tag{2.12}$$

olarak ifade edilir.

Farid ve arkadaşlarının düzeltme terimi kısa ve uzun dalga boyu limitleri için tam asimptotik sonuçlar verir ve bu eşitlik

$$f_{FHER}(X) = \left[AX^4 + BX^2 + C + \left[AX^4 + DX^2 - C\right]\right]\left[\left(\frac{4 - X^4}{4X}\right)\ln\left|\frac{2 + X}{2 - X}\right|\right] \qquad (2.13)$$

denklemi ile verilir.

Sarker ve arkadaşlarının düzeltme terimi Ichumura ve Utsumi ve Farid ve arkadaşlarının tanımlamaları ile aynıdır ve

$$f_{SSHR}(X) = A\left[1 - (1 + BX^4)\right]EXP(-CX^2) \qquad (2.14)$$

olarak tanımlanır. Son üç denklemdeki sabitler

$X=q/k_F$ A=0.029

$$B = \frac{9}{16}\gamma_0 - \frac{3}{64}\left[1 - g(0)\right] - \frac{16}{15}A \qquad C = -\frac{3}{4}\gamma_0 + \frac{9}{16}\left[1 - g(0)\right] - \frac{16}{15}A$$

ile verilir. Burada;

$$g(0) = \frac{1}{8}\left[\frac{Z}{I_1(Z)}\right]^2 \qquad Z = 4(\alpha r_S / \pi)^{1/2}$$

$$\alpha = (4/q\pi)^{1/3} \qquad \gamma_0 = \frac{1}{4} - \frac{\pi\alpha}{24}r_S{}^2\left[\frac{dF}{dS} - \frac{3F}{r_S}\right]$$

$$F = \frac{b_0(1 + b_1 x)}{\left(1 + b_1 x + b_2 x^2 + b_3 x^3\right)}$$

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

Helmholtz serbest enerji denklemindeki en önemli ikinci kısım S entropisinin hesaplanmasıdır. Toplam entropi, S,

$$S = S_{gaz} + S_\eta + S_c \tag{2.15}$$

denklemi ile ifade edilir. Burada;

S_{gaz} ideal gaz terimi, S_η paketleme yoğunluk terimi ve S_c küçük düzeltme terimi olarak tanımlanır ve

$$S_{gaz} = \frac{5}{2} k_B + k_B \ell n \left[\Omega_o \left(\frac{2\pi k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \right] \tag{2.16}$$

$$S_\eta = k_B \eta (3\eta - 4)(1-\eta)^{-2} \tag{2.17}$$

$$S_c = \left(\frac{\pi^2 k_B^2 T}{k_F^2} \right) \tag{2.18}$$

denklemleri ile verilir. Burada, k_B , Boltzmann sabiti, h Planck sabiti ve η paketleme yoğunluğu olup hacmin ve katı küre çapının bir fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\eta = \frac{\pi \sigma^3}{6\Omega_o} \tag{2.19}$$

3. ATOMLAR ARASI ETKİLEŞİMİN PSEUDOPOTANSİYEL TEORİSİ

3.1 Giriş

Metallerin elektronik yapı teorisinde, kullanılan kavramlardan biri de pseudopotansiyel teoridir (Phillips ve Kleinman,1959) . Her iyonun iletim elektronları, bağlı olduğu alan içinde serbest davrandıkları söylenebilir. İyon korlarının içindeki elektrostatik terim, kor durumlarında hızlı osilasyon yapmayan gerçek dalga fonksiyonlarının olduğu bölgede, hızlı osilasyonlarla ilişkili olan büyük kinetik enerji değerlerinde ihmal edebilir, bu nedenle gerçek etki; pseudopotansiyel dalga fonksiyonuna etkiyen, zayıf pseudopotansiyelden gelmektedir. Bütün elektronik durumlarında $V(q)$ fonksiyonu pseudopotansiyeli (form faktörü) temsil etmektedir (Ham,1960) .

Pseudopotansiyel bir anlamda, pseudo-dalga fonksiyonlarının doğru biçimde verilmesiyle ve pertürbasyon serilerinin yakınsamasıyla en iyi şekilde kullanılabilir. Basit metaller için ilk yöntem Harrison tarafından geliştirilmiştir. Pseudopotansiyel yöntemin başlangıç noktası olarak bir kor elektron durumları ele alınır. Buradaki kor atomların dağılımı serbest atomdakine benzetilebilir. Atomun s ve p orbitallerinde değerlik elektronlarından iletim elektronlarına doğru bir artış olur. Bu da elektron-iyon etkileşmesinin tanımlanması ile tek elektronun toplam potansiyel enerjisinden türetilir (Harrison,1966). Daha sonra bu yöntem; çok değerlikli (Hafner ve Schmuch, 1974) ve tek değerlikli (Hafner, 1976) metallerin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmak için birleştirilmiştir.

Pseudopotansiyel yöntemin kabul ettiği üç temel fiziksel yaklaşım vardır. Bu yaklaşımların her biri geliştirilebilir fakat bunlardan herhangi biri tamamen yok sayılamaz.

Bu temel yaklaşımlara ek olarak, her zaman hesabı yapılabilen sayısal yaklaşımlar vardır fakat bu yaklaşımların sandığımız kadar kesin hesapları yapılamayabilir.

İlk temel yaklaşım, kendi içinde tutarlı alan yaklaşımıdır. Bu yaklaşım elektronlar arasındaki etkileşmenin, ortalama bir potansiyel ile değiştirilmesi anlamına gelir. Bu potansiyel elektronlar tarafından oluşan durumlara bağlıdır ve bu durumlar ise potansiyele bağlıdır; dolayısıyla potansiyelinin hesabı kendi içinde tutarlı olacak şekilde olmak zorundadır. Elektronlar arasındaki önemli etkileşme; Coulomb itmesidir ve bu itme üç ayrı katkıya bölünerek incelenebilir. Birinci katkı, Hartree potansiyelidir; bu potansiyel, elektron dağılımının zaman ortalaması hesabı ile elde edilir ve daha sonra karşı gelen potansiyeli belirlemek için Poisson denklemi kullanılır. İkincisi; Pauli prensibinden dolayı bir elektronun gördüğü potansiyel için düzeltmedir. Eğer bir elektron r durumunda bir spine sahipse, dalga fonksiyonlarının antisimetrikliğinden dolayı başka bir elektron bu noktada aynı spinli bulunamaz. Bu, etkin şekilde elektron dağılımında bir hol (hole) verir ve değiş-tokuş etkileşimine sebep olur. Üçüncü katkı ise; elektronların birbirleriyle ilişkili hareketinin neden olduğu korelasyon enerjisidir (Harrison,1965) .

İkinci temel yaklaşım ise, kor durumları ve iletim bant durumları içindeki elektron enerji seviyelerinin ayrıştırılmasıdır ve bu yaklaşımda kor durumlarının yerel ve küçük olduğu kabul edilir. Bu durumlar dolu d kabukları içermediği sürece, son kabukları dolu asal gaz kabukları arasındaki tüm durumları iletim bandı olarak adlandırılır. Bu durumda dolu d kabukları, kor düzeyleri olarak ele alınır. Bütün en düşük düzeyler kor seviyeleridir. Küçük kor yaklaşımı üç farklı varsayım içinde kullanılır. İlk varsayım; yakın komşuluktaki korlar üst üste gelmediği için Coulomb itmesi dışında iyonlar arasında direkt etkileşme olmayacağı kabul edilir. İkinci olarak; iletim elektronları ve komşu iyonlardan dolayı, potansiyellerin kor üzerindeki değişimi ihmal edilir. Üçüncü varsayım ise, kor dalga fonksiyonları ve pürüzsüz fonksiyonların oluşumunun tamamlanmasında, iyonlar üzerindeki pürüzsüz fonksiyonların değişimi ihmal edilebir olmasıdır.

Bu yaklaşım alkali metallerde iyi sonuç verir ve kayda değer hatalar gözlenmez. d kabuğu dolu olan soy metallerde bu yaklaşım uygun olmakla beraber, durumlar çok büyüktür. Geçiş metallerinde, bu durumlar çok büyür ve kullanılan çerçevede bu durumlar henüz iletim band durumu olarak incelenemez. Böylece; küçük kor yaklaşımı, incelenebilen metaller için kayda değer hatalar ortaya koymamasına rağmen, sadece belli metallerle sınırlandırılmış olması yönünden önemlidir (Harrison,1965).

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

3.2 Pseudopatansiyel Yaklaşım

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

Pseudopatansiyel kavramında zamandan bağımsız Schrödinger denklemi,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\psi_k = E_k\psi_k \tag{3.1}$$

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\psi_{c,j} = E_{c,j}\psi_{c,j} \tag{3.2}$$

denklemini sağlar. Burada c iç kabuk elektronlarını ve j ele alınan iyonu gösterir. İzole edilmiş iyondaki ile aynı olan iyon durumları bilinmektedir, problem iletkenlik bandı durumlarının belirlenmesidir. İletkenlik elektronlarının öz fonksiyonlarının iç kabuk durumuna dik olması önerilmiştir (Herring, 1940). Bu, düzlem dalga içinde kısa dalga boylu dalgalanmaları ortaya çıkarır. Dikleştirilmiş düzlem dalga (OPW),

$$\left|OPW\right\rangle_k = \left|\vec{k}\right\rangle - \sum_{c,j}\left|c,j\right\rangle\left\langle c,j\right|\left.\vec{k}\right\rangle \tag{3.3}$$

şeklinde tanımlanabilir. Burada,

$$\left|\vec{k}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N\Omega_0}}e^{i\vec{k}.\vec{r}} \tag{3.4}$$

ve Ω_0 atom başına hacmi göstermektedir. Dikkat edilirse,

$$\left\langle_k OPW\right|\left.c,j\right\rangle = 0 \tag{3.5}$$

eşitliği sağlanmaktadır.

$$\left|OPW\right\rangle_{\vec{k}} = (1-P)\left|\vec{k}\right\rangle \tag{3.6}$$

olması için,

$$P = \sum_{c,j} \left|c,j\right\rangle\left\langle c,j\right| \tag{3.7}$$

şeklinde bir izdüşüm operatörü tanımlanması uygundur (Pick ve Sarma, 1964) ve OPW'deki dalga fonksiyonlarının düzlem dalgalar cinsinden açılımı,

$$\psi_k = \sum_q a_q(\vec{k})(1-P)\left|\vec{k}+\vec{q}\right\rangle$$

$$\psi_k = (1-P)\sum_q a_q(\vec{k})\left|\vec{k}+\vec{q}\right\rangle \tag{3.8}$$

ile verilmektedir. Bir pseudodalga fonksiyonu ψ_k (Philips ve Kleinman 1959),

$$\psi_k = \sum_q a_q\left|\vec{k}+\vec{q}\right\rangle \tag{3.9}$$

P'nin sıfır olduğu, iç kabuk dışındaki asıl dalga fonksiyonunun ψ ile normalizasyona eşdeğer olacak şekilde tanımlanır. Bu şematik olarak Şekil (3.1)'de gösterilmektedir. Pseudopotansiyel denklemi tanımlanan denklemlerin bir araya getirilmesi ile,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + W\right]\psi_k = E_k\psi_k \tag{3.10}$$

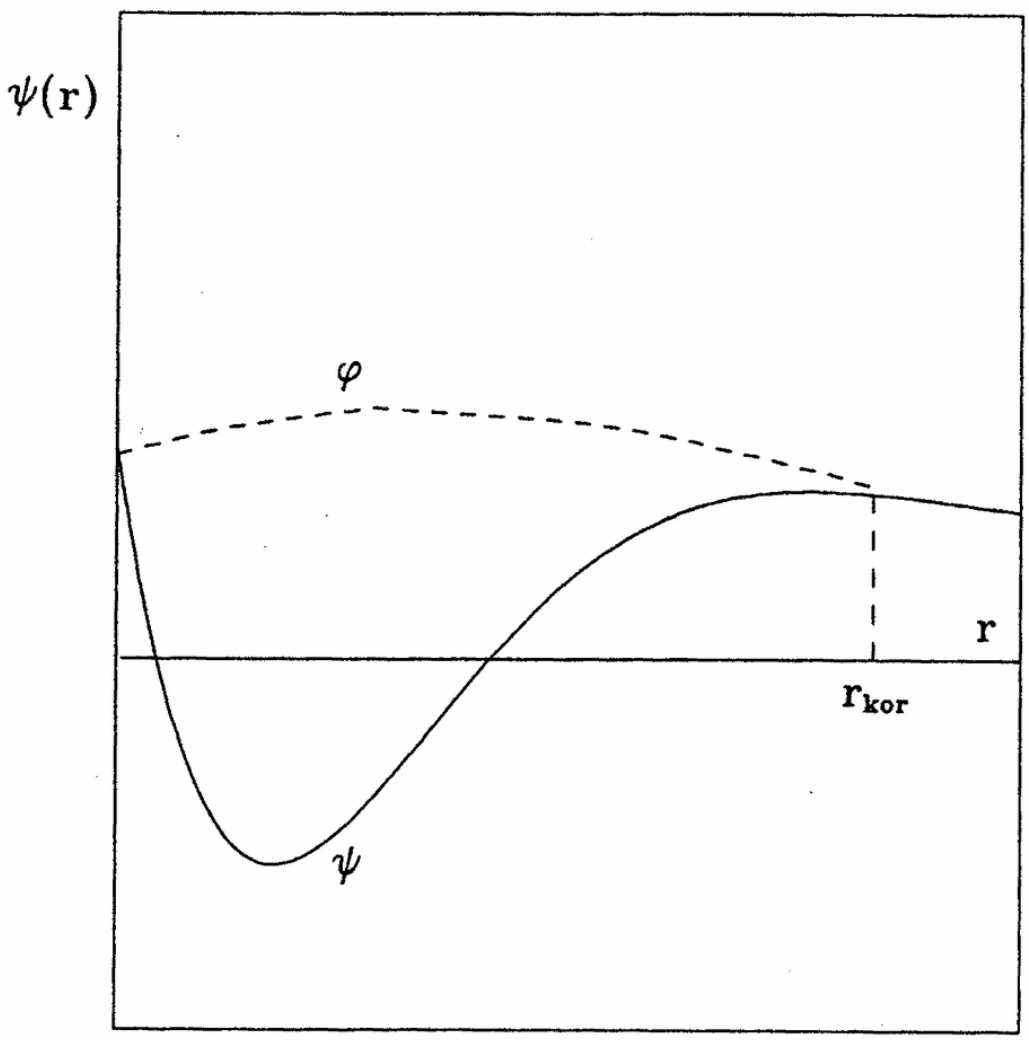
şeklinde yazılabilir. Burada W,

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

veya, (3.11)

$$W = V(\vec{r}) + \sum_{c,j}\left[E_k - E_{c,j}\right]c, j\rangle\langle c, j \mid$$

denklemi ile verilen pseudopotansiyeldir. P diklik terimi itici, $V(\vec{r})$ terimi çekicidir. Bu da yukarıda tanımladığımız gibi birbirini götürme teoremi olarak adlandırılır. Eğer verilen açısal momentum kuantum sayısına sahip iyon durumları yoksa, kuantum sayılı elektron tüm potansiyeli görecektir. Çünkü bu durumda birbirini götürme yoktur. Gerçek negatif potansiyele, pozitif bir terim eklendiği için W, gerçek potansiyelden daha küçük olacaktır. Birbirini götürme teoreminin anlamı W'nin küçük ve bir pertürbasyon ile türetilebilir olmasıdır (Dalgıç 1992) .



Şekil 3.1: Bir pseudodalga fonksiyonu φ_k ile içkabuk dışındaki asıl dalga fonksiyonu ψ'nin şematik gösterimi

3.3 Pseudopotansiyel Form Faktörü

Toplam pseudopotansiyel W, r_j konumlarında bulunan farklı iyonların merkezde oluşturdukları $w(\vec{r}-\vec{r}_j)$ pseudopotansiyellerin toplamı olarak yazılabilir.

$$W(\vec{r}) = \sum_j w(|\ \vec{r}-\vec{r}_j\ |) \tag{3.12}$$

$W(\vec{r})$ serbest elektronun düzlem dalga bazı kullanılarak pertürbasyon ile türetilebilen zayıf bir pseudopotansiyeldir. $\vec{k}$ ve $\vec{k}+\vec{q}$ dalga sayılı durumlar arasındaki pseudopotansiyel matris elemanı ,

$$\left\langle \vec{k}+\vec{q}\left|W\right|\vec{k}\right\rangle = \frac{1}{N\Omega_0}\int e^{-i(\vec{k}+\vec{q}).\vec{r}}W(\vec{r})e^{i\vec{k}.\vec{r}}d^3r$$

$$\frac{1}{N\Omega_0}\sum_j e^{-i\vec{q}.\vec{r}j}\int e^{-i(\vec{k}+\vec{q}).(\vec{r}-\vec{r}j)}w(|\vec{r}-\vec{r}_j\ |)e^{i\vec{k}.(\vec{r}-\vec{r}j)}d^3r \tag{3.13}$$

olarak yazılabilir. Burada, $\vec{r}-\vec{r}_j$ yapay bir değişkendir ve $\vec{r}$ ile değiştirebilir. $w\left(\left|\vec{r}-\vec{r}_j\right|\right)$ genelde yerel bir fonksiyon değildir. Bu yüzden integral içindeki terimlerin sırası değiştirilemez. Bu çalışmada yerel pseudopotansiyel kullanıldı. Bu durumda, $\left\langle \vec{k}+\vec{q}\left|w\right|\vec{k}\right\rangle$'yı $\vec{k}$'den bağımsız olabilir ve w(q) olarak yazılabilir. *W(q)* matris elemanı,

$$W(q) = S(\vec{q})w(q) \tag{3.14}$$

şeklinde ayrılabilir. Burada,

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N}\sum_{j} e^{i\vec{q}.\vec{r}j} \tag{3.15}$$

$$w(q) = \frac{1}{\Omega_0}\int e^{-i(\vec{k}+\vec{q}).\vec{r}}\, w(\vec{r}) e^{i\vec{k}.\vec{r}}\, d^3 r \tag{3.16}$$

olarak verilir. $S(\vec{q})$ metalin yapı faktörüdür ve yalnızca iyonların pozisyonuna bağlıdır. İyonların pozisyonuna bağlı olmayan *w(q)* ise pseudopotansiyel form faktörüdür ve yalnızca tek iyon potansiyeline bağlıdır.

3.4 Elektron Perdelemesi ve Etkin İyon-İyon Etkileşmesi

Elektronlar, iyonlar ve diğer elektronlar ile etkileşirler. $w^0(\vec{r})$ potansiyeli bir elektron-iyon etkileşme potansiyeli olarak tanımlanır. Fakat buna ek olarak elektronlar yük yoğunluklarından türetilebilen bir potansiyel ile Coulumb etkileşmesi yaparlar. Eğer Pauli dışarılama ilkesinden kaynaklanan değiş-tokuş etkileşmeleri önemsenmezse (Hartree Yaklaşımı), toplam etkileşme potansiyeli,

$$W(\vec{r}) = W^0(\vec{r}) + W'(\vec{r}) \tag{3.17}$$

denklemi ile verilir. Kristal durumunda $w^0(\vec{r})$ elektron-iyon etkileşmesine karşılık gelen potansiyellerin toplamı olarak,

$$W^0(\vec{r}) = \sum w^0(\vec{r} - \vec{r}j) \tag{3.18}$$

şeklinde yazılır. Şimdi problem $W(\vec{r})$ potansiyelini $W^0(\vec{r})$ terimiyle ifade etmektir. Çizgisel perdeleme teorisinde yük yoğunluklarının hesaplanması ve Poisson denklemine yerleştirilmesiyle,

$$W(q) = W^0(q)/\varepsilon(q) \tag{3.19}$$

denklemi ile elde edilir (Harrison 1966, Kittel 1976). Burada $\varepsilon(q)$ perdeleme fonksiyonudur ve

$$\varepsilon(q) = 1 + \left(\frac{q_{TF}}{q}\right)^2 f(q) \tag{3.20}$$

şeklinde verilir. q_{TF} Thomas-Fermi dalga vektörüdür.

$$q_{TF}^2 = 4k_F / \pi a_0 \tag{3.21}$$

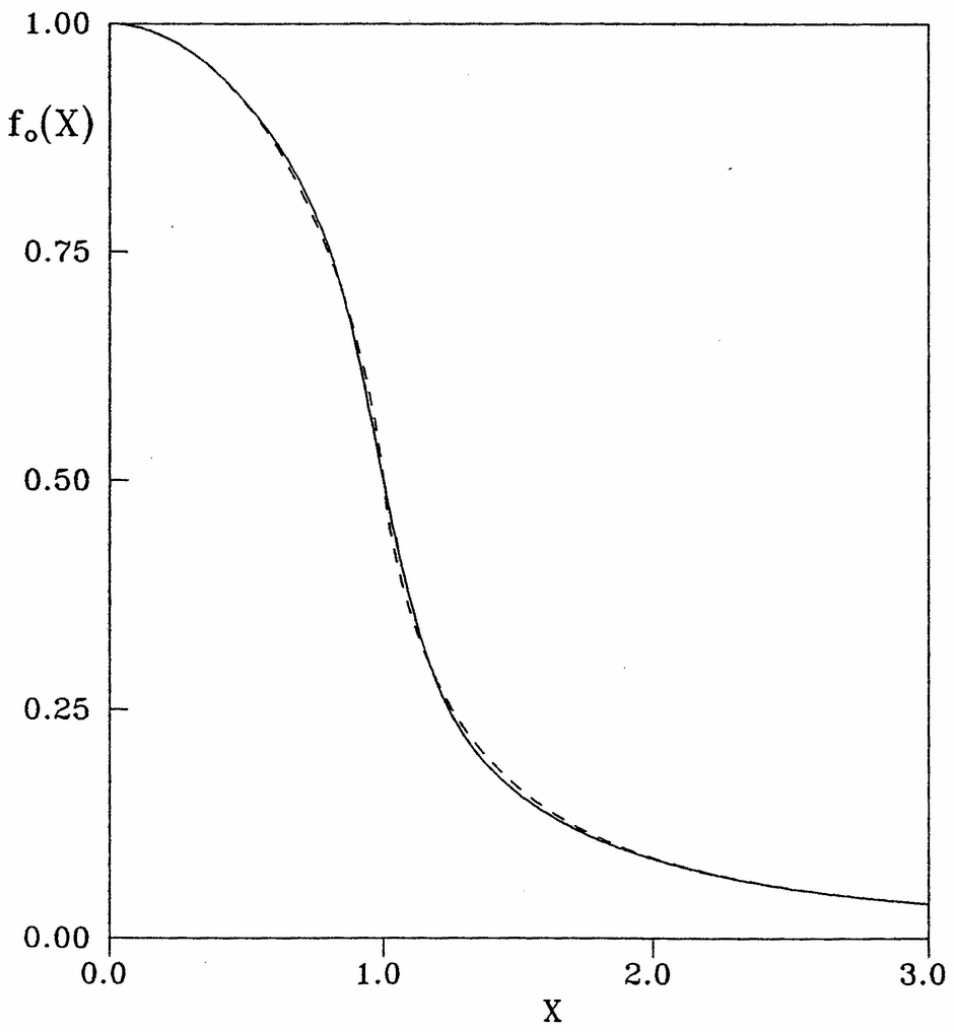
ile tanımlanır. Burada, $k_F = (9\pi/4)^{1/3}/r_s$ daha önce tanımladığımız gibi Fermi dalga vektörü, r_s bir elektron içeren kürenin yarıçapıdır. Thomas-Fermi perdeleme teorisinde

$$f(q) = f_{TF}(q) = 1 \tag{3.22}$$

olarak alınır. Linhard perdeleme teorisi, Linhard fonksiyonunu,

$$f(x) = f_0(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x^2} \ln\left|\frac{1+x}{1-x}\right| \tag{3.23}$$

olarak verir. Burada $x = q/2k_F$ dir. Bu fonksiyon Şekil (3.2)'de gösterilmektedir. Linhard fonksiyonu $q = 2k_F$ noktasında türevini sonsuza götüren zayıf bir singülaritiye sahiptir.



Şekil 3.2: Linhard fonksiyonunun Şematik Gösterimi

3.5 Elektron-İyon Model Potansiyelleri

Basit metaller valans elektronları ve iyon korları arasında zayıf bir etkileşim gösterirler. Değişim ve korelasyon için yerel yoğunluk yaklaşımı ile birlikte elektron-iyon model potansiyellerle, bcc, fcc ve hcp yapıdaki metallerin çoğunun bağ enerjisini, hacmini, hacminden türetilen basıncını, fonon frekanslarını ve yapısal enerji farklılıklarını tahmin edilebilir. İyonik potansiyel hesabında kolaylık sağlamak için model potansiyel biçimi kullanılır. Bu basitlik birinci prensipte hesaplanan iyonik potansiyeli kısa yoldan bulma avantajını verir. Özet olarak model yarıçapları içinde basit bir analitik biçim ve dışında uygun Coulumb potansiyeli alınarak model potansiyeli oluşturulur. Yerel model potansiyeller özellikle pertürbasyon şeklinde davranışlarda kullanışlıdır.

Bu çalışmada yerel potansiyellerden; Ashcroft elektron-iyon (EC), Yerel Heine-Abarenkov elektron-iyon (LHA), Bretonnet-Silbert elektron-iyon (BS), Fiolhais elektron-iyon, ve Gömülü atom model potansiyellerinden (EAM) bahsedilmiş ve bu tezde Yerel Heine-Abarenkov elektron-iyon (LHA) model potansiyeli kullanılmıştır.

3.5.1 Ashcroft Elektron-İyon Model Potansiyeli (EC)

Basit metaller için sadece tek parametreye bağlı en basit elektron iyon model potansiyelidir. Ashcroft'un elektron – iyon model potansiyeli boş kürenin yarıçapı olan R_C parametresi ile tanımlanır (Ashcroft, 1966). Pseudopotansiyel teorisindeki birbirini götürme bu modelde neredeyse tamamen meydana gelir. Etkin itici potansiyel ile Coulumb potansiyeli kor yarıçapı içinde birbirini götürür. Kor yarıçapı dışında *w(r)* pseudopotansiyeli, $-Z/r$ Coulumb potansiyeli ile verilir. Ashcroft bu formu Şekil (3.3)' de görüldüğü gibi gerçek uzayda şöyle yazmıştır.

$$w^{EC}(r)=\begin{cases}0 & ,r<R_c\\ -\dfrac{Z}{r} & ,r>R_c\end{cases} \tag{3.24}$$

Burada, R_C, iç kor yarıçapı ve Z elektronik değerliktir. Ashcroft boş küre potansiyelinin Fourier transformu alındığında form faktörü

$$w^{EC}(q)=-\frac{4\pi Z}{\Omega q^2}M(q) \tag{3.25}$$

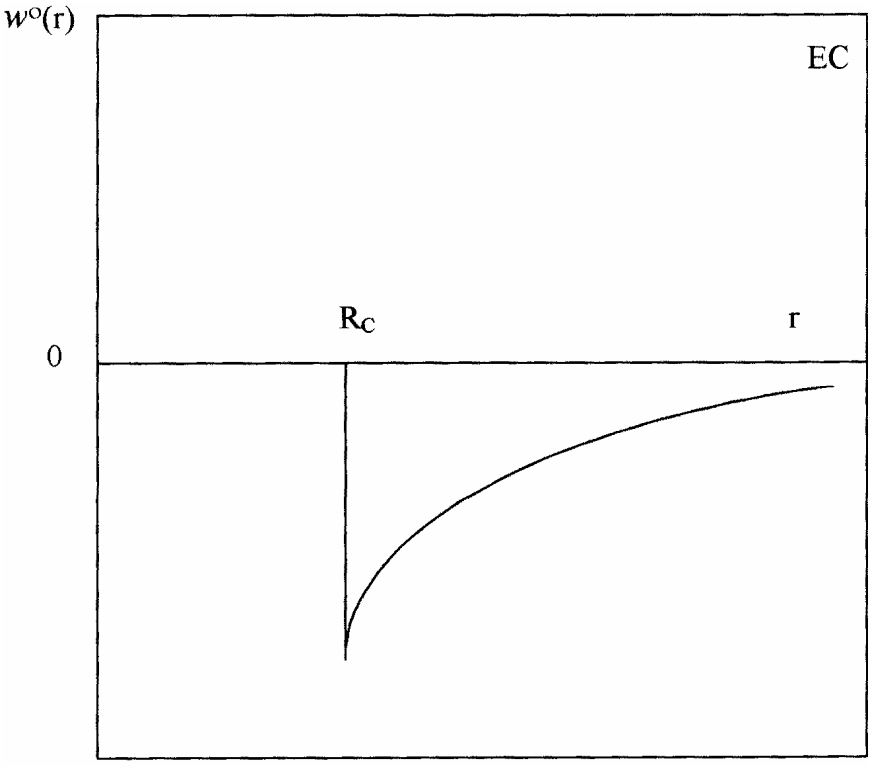
olarak elde edilmektedir. Burada , Ω, elektron yoğunluk parametresi olup

$$M(q)=\cos(qR_C) \tag{3.26}$$

denklemi ile verilir. $M(q_n)$ 'nin modülü ve argümanı aşağıdaki gibidir (Dalgıç, 1992).

$$\left|M(q_{n)}\right|=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\cos 2k_nR_C+\cosh 2\kappa_nR_C\right] \tag{3.27}$$

$$\tan\left[\arg M(q_n)\right]=-\tan k_nR_C\,\tan 2\kappa_nR_C \tag{3.28}$$



Şekil 3.3: Ashcroft Boş Küre Pseudopotansiyelinin Şematik Gösterimi

3.5.2 Yerel Heine-Abarenkov Elektron-İyon Model Potansiyeli (LHA)

Bu potansiyel, pseudopotansiyel parametresi A ve kor yarıçapı R_M parametrelerine bağlı, kendisiyle öz uyumlu yerel bir potansiyeldir. Bu yöntem birbirini götürme yöntemine dayanmaz, fakat kuantum-defect yönteminin geliştirilmiş halidir. Bu özelliklerin hesaplanmasında kullanılan matris elemanları Heine-Abarenkov pseudopotansiyelindeki matris elemanlarında kullanılmaktadır. Her ne kadar; farklılığın büyük bir kısmı E_α 'nın hesabındaki hatalardan kaynaklanmasa da günümüzde gerçekliğini

koruyan sonuçlarla Heine-Abarenkov'un modeli hala daha kesin ve diğer sonuçlar bunlardan daha iyi değildir. Ayrıca şu anda formüle edildiği gibi, etkin Heine-Abarenkov potansiyelinin düzgün olmaması nedeniyle enerji toplandığı zaman, dalga sayısı üzerinden yapılan toplamlarda yavaş bir yakınsamaya yol açmasıdır . Bu potansiyel , R_M içinde kare kuyu şeklini alır; ve R_M büyüklüğünde bir süreksizliğe sahiptir (Animalu ve Heine 1964). Bu potansiyelin formu Şekil (3.4)'de gösterilmiştir. Bu pseudopotansiyelin gerçek uzaydaki formu

$$w^{LHA}(r) = \begin{cases} -\dfrac{AZ}{R_M} & ,r < R_M \\ -\dfrac{Z}{r} & ,r > R_M \end{cases} \tag{3.29}$$

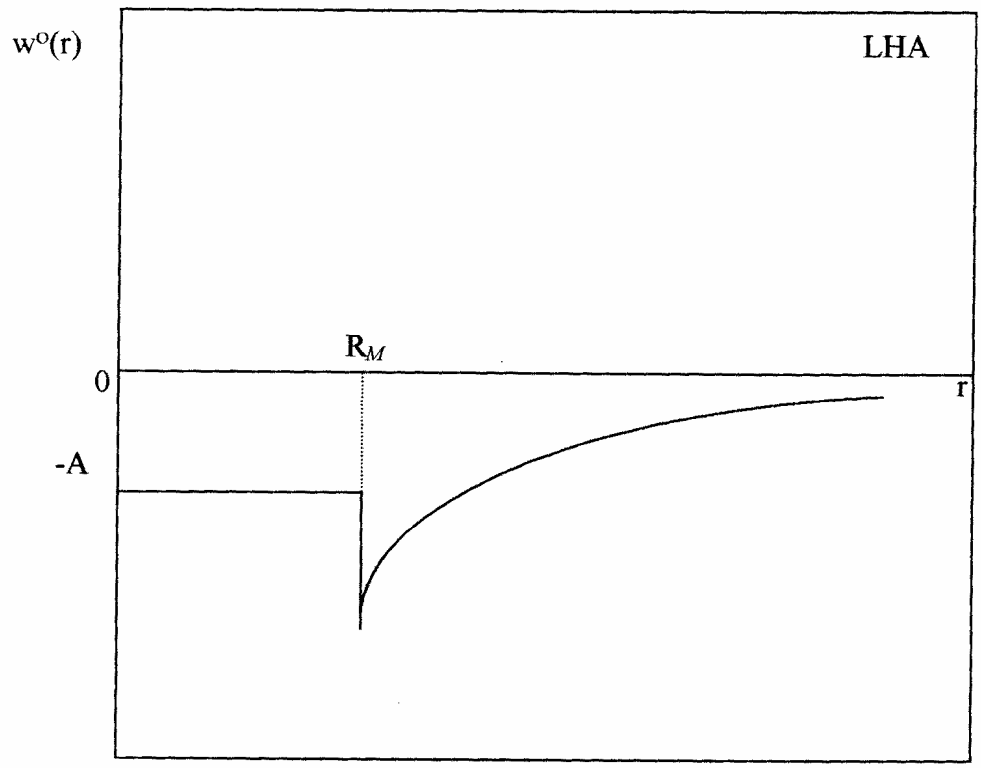
şeklindedir. Yerel Heine-Abarenkov potansiyeli, Ashcroft boş küre potansiyelinin genelleştirilmiş halidir. A sıfıra eşit olduğunda, Yerel Heine-Abarenkov potansiyeli Ashcroft boş küre potansiyeline indirgenir (Yazar, 2002). Yerel Heine-Abarenkov potansiyelinin Fourier transformu alındığında form faktörü,

$$w(q) = -\frac{4\pi Ze^2}{\Omega q^2} M(q) \tag{3.30}$$

denklemi ile verilir ve burada

$$M(q) = (1-A)\cos(qR_M) + \frac{A}{(qR_M)}\sin(qR_M) \tag{3.31}$$

denklemi ile verilir.



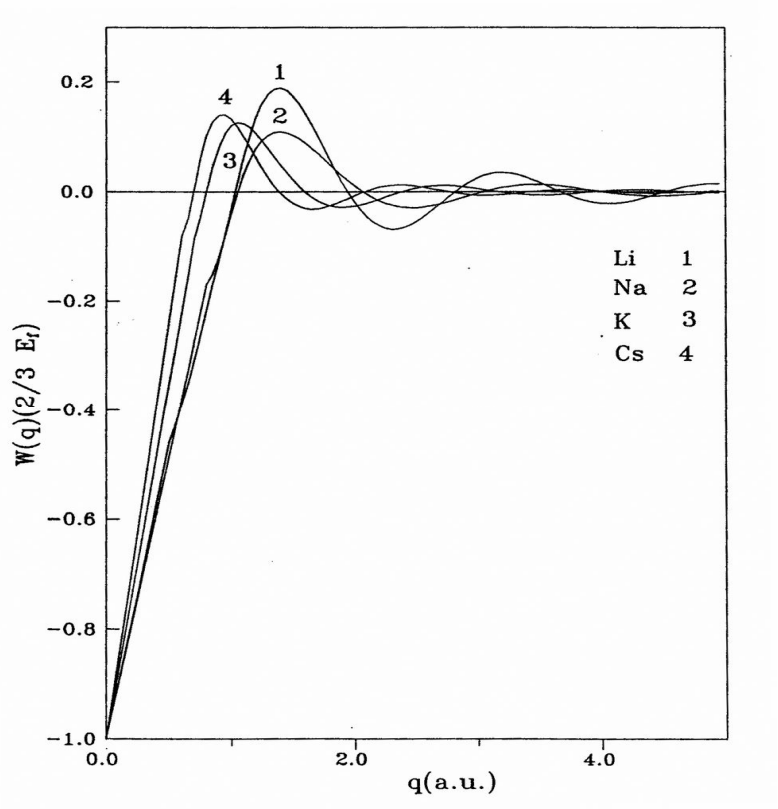
Şekil 3.4: Yerel Heine-Abarenkov Pseudopotansiyelin Şematik Gösterimi

$M(q_n)$ 'nin modülü ve argümanı aşağıdaki gibidir.

$$|M(q_n)| = \frac{1}{\sqrt{2}} \{(1-A^2)[\cos 2k_n RM + \cosh 2\kappa_n R_M] + A^2[\cosh 2\kappa_n RM - \cos 2k_n R_M]/(|q_n R_M|^2)\}^{1/2} + 2A(1-A)[k_n \sin 2k_n RM + \kappa_n \sinh 2\kappa_n R_M]/(|q_n|^2 R_M) \quad (3.32)$$

$$\tan[\arg M(q_n)] = \frac{A(k_n \tanh \kappa_n R_M - \kappa_n \tan k_n R_M) - \dfrac{(1-A)}{(|q_n|^2 R_M)}(\tan k_n R_M \tanh \kappa_n R_M}{A(k_n \tan k_n R_M + \kappa_n \tan \kappa_n R_M) + (1-A)|q_n|^2 R_M}$$

şeklindedir. OPW'ye dayanan pseudopotansiyel çerçevesi içinde, optimize edilmiş pseudopotansiyelin kullanılması sonucu birtakım zorluklar ortaya çıkar. Heine-Abarenkov'un modeli daha kesin sonuç veriyor gibi görünmesine rağmen tam olarak açık değildir. Doğal olarak bu yöntemin atomik özelliklerin hesabı için geliştirilmesi gerekmektedir. Perdelenmiş LHA elektron-iyon model potansiyeli basit sıvı metaller için Şekil (3.5)'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5 Basit Sıvı Metaller İçin Perdelenmiş LHA Elektron-İyon Potansiyeli

3.5.3 Gömülü Atom Model Potansiyeli (EAM)

Metallerin kristal yapıları ve enerjilerinin hesabında özellikle gömülü atom model potansiyeli kullanılır. Malzeme biliminde bilim adamlarının birçoğu gömülü atom model teorisi ile ilgilenmişler ve sıvıların ve alaşımların yüzeysel ve mekaniksek özelliklerini elde etmek için geçiş metallerine uygulamışlardır. Bu model ilk olarak katılar için geliştirilmesine rağmen, çift etkileşim ve gömme fonksiyonlarının değişim formlarını düzenlemek için, integral denklem teorileri ve moleküler dinamik simülasyonları ile sıvı yapı hesaplarında da kullanılmaktadır (Daw ve Baskes, 1984).

Gömülü atom modelinde tek atomlu sistemin toplam enerjisi ,

$$E_{top} = \frac{1}{2}\sum_{i,j} w(r_{ij}) + \sum_{i} F(\rho_i) \tag{3.33}$$

denklemi ile verilir. Burada, E_{top}, toplam enerji, $\phi(r_{ij})$, r_{ij} ile ayrılmış i ve j atomları arasındaki çift potansiyel, $F(\rho_i)$, ρ_i elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gömülen enerjidir.

$$\rho_i = \sum_{i \neq j} f(r_{ij}) \tag{3.34}$$

Burada, $f(r_{ij})$ bir atomun elektron yoğunluk dağılım fonksiyonu olup atomik yoğunluk fonksiyonu olarak adlandırılır. Çift etkileşim fonksiyonu

$$w(r) = \left[E_1 M(r, r_0^{(1)}, \alpha_1) + E_2 M(r, r_0^{(2)}, \alpha_2) + \delta\right] \times w\left(\frac{r - r_c}{h}\right)$$

$$-\sum_{n=1}^{3} H(r_s^{(n)} - r) S_n (r_s^{(n)} - r)^4 \tag{3.35}$$

Burada

$$M(r, r_0, \alpha) = \exp[-2\alpha(r - r_0)] - 2\exp[-\alpha(r - r_0)] \tag{3.36}$$

Morse fonksiyonu ve *H(x),* bir birim step fonksiyonudur. Denklem (3.35) de *w(r)* kesim fonksiyonu ve r_c parametresi kesim mesafesidir.

$$\begin{aligned} w(r) &= 0 \qquad & x \geq 0 \\ w(r) &= r^4/(1+r^4) \qquad & x\langle 0 \end{aligned} \tag{3.37}$$

Denklem (3.25) deki elektron yoğunluk fonksiyonu

$$f(r) = \left[A\exp(-\beta_1(r - r_0^{(3)})^2) + \exp(-\beta_2(r - r_0^{(4)}))\right] \times w\left(\frac{r - r_c}{h}\right) \tag{3.38}$$

olarak verilir. Burada A, β1, β2, $r_0^{(3)}$ ve $r_0^{(4)}$ bağlantı parametreleridir. Gömme fonksiyonu, *F(ρ)* aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$F(\rho) = F^{(0)} + \frac{1}{2}F^{(2)}(\rho - 1)^2 + \sum_{n=1}^{4} q_n(\rho - 1)^{n+2} \qquad \rho\langle 1 \tag{3.39}$$

$$F(\rho) = \frac{F^{(0)} + \frac{1}{2}F^{(2)}(\rho-1)^2 + q_1(\rho-1) + Q_1(\rho-1)^4}{1 + Q_2(\rho-1)^3} \qquad \rho\rangle 1 \qquad (3.40)$$

denklemdeki $F^{(0)}$ ve $F^{(2)}$

$$F(\rho_c) = E_{EOS}(a^*) - \frac{1}{2}\sum \phi(r_c) \qquad (3.41)$$

denkleminden hesaplanır. EEOS sıvı metallerin erime noktası yanındaki birleşmiş enerji için Rose'nin durum denklemidir.(G. M. Bhuiyan ve dğ.,1995).

3.5.4 Fiolhais Elektron-İyon Model Potansiyeli

Basit metallerin termodinamik özellikleri üç yoğunluk parametresine bağlanarak büyük ölçüde hesaplanmıştır (Carlos Fiolhais,1995). Bu parametreler, dengedeki ortalama valans elektron yoğunluğu, $\overline{n}$, z valansı ve Wigner-Seitz hücresinin yüzeyi üzerindeki yoğunluk, N_{int} dir. Fiolhais pseudopotansiyeli için gözden kaybolan kor potansiyeli tanımlanmıştır. Bu potansiyel ile ilgili ilk çalışmalarda dengelenmiş jellium modeli yada yapısız pseudopotansiyel modeli kullanıldı. Bu modelde potansiyelin giriş parametreleri r_s ve etkin valans değeri z^* iken, çıkış parametreleri basit metallerin hacimsel ve yüzeysel özelliklerini gösterir.

Ortalama valans elektron yoğunluğu, $\overline{n}$,

$$\overline{n} = \frac{3}{4\pi r_s^3} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \qquad (3.42)$$

denklemi ile verilir. r_s yoğunluk parametresi olup Wigner-Seizt küresinin r_o yarıçapına

$$r_0 = z^{1/3} r_s \tag{3.43}$$

denklemi ile bağlıdır. Bu potansiyelle ilgili sonraki çalışmalarda yapılı bir yerel elektron-iyon model potansiyeli *w(r)* geliştirildi (Carlos Fiolhais,1999). Bu potansiyel her bir metal için r_s, z, N_{int} parametrelerine bağlıdır. Fiolhais etkin çift potansiyeli

$$w(r) = -\frac{Z}{R}\left[\frac{1}{x}\left[1-(1+\beta x)e^{-\alpha x}\right]-Ae^{-x}\right] \tag{3.44}$$

olarak yazılır. Burada, *x=r/R* azalan bir kor uzunluğu ve *R* kor bozunum uzunluğudur. Denklemin Fourier dönüşümünün analitik ifadesi,

$$w(q) = 4\pi ZR^2\left[-\frac{1}{(qR)^2}+\frac{1}{(qR)^2+\alpha^2}+\frac{2\alpha\beta}{\left[(qR)^2+\alpha^2\right]^2}+\frac{2A}{\left[(qR)^2+1\right]^2}\right] \tag{3.45}$$

şeklindedir. *r=0* da α terimi cinsinden A ve β hesaplanır.

$$\beta = \frac{\alpha^3-2\alpha}{4(\alpha^2-1)} \qquad\qquad A = \frac{\alpha^2}{2}-\alpha\beta \tag{3.46}$$

$\alpha\rangle 1$ için

$$w \to -\frac{Z}{r} + \frac{zA}{R} e^{-r/R} \qquad x \to \infty \tag{3.47}$$

$$w \to -\frac{Z}{R}\left\{\begin{array}{l}(\alpha - \beta - A) + x\left[-\frac{1}{2}\alpha^2 + \alpha\beta + A\right] \\ +\frac{x^2}{2}\left[\frac{1}{3}\alpha^3 - \alpha^2\beta - A\right] + \frac{x^3}{6}\left[-\frac{1}{4}\alpha^4 + \alpha^3\beta + A\right] + ...\end{array}\right\}. \qquad x \to 0$$

3.5.5 Bretonnet-Silbert Elektron-İyon Model Potansiyeli (BS)

sp ve d bantlarının katılımının süperpozisyonu tarafından yapılan yerel pseudopotansiyel

$$w^{BS}(r) = \begin{cases} \sum_{n=1}^{2} B_n \exp\left(-\frac{r}{na}\right) & ,r < R_c \\ -\frac{Z}{r} & ,r > R_c \end{cases} \tag{3.48}$$

şeklinde verilmektedir. Çekirdek içersindeki form ters saçılma yaklaşımı kullanılarak elde edilmiştir (Swan 1967). Bu yaptığımız R_c içindeki potansiyel sonlu Dirichlet serisinin yalnızca iki terimi koruduğumuz sonlu Dirichlet serisi ile gösterilebilir.

$$B_1 = \frac{Z}{R_c}\left[1 - \frac{2a}{R_c}\right]\exp\left(\frac{R_c}{a}\right) \tag{3.49}$$

$$B_2 = \frac{2Z}{R_c}\left[\frac{a}{R_c} - 1\right]\exp\left(\frac{R_c}{2a}\right) \tag{3.50}$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemlerde iyon başına düşen efektif elektron sayısı Z, kor yarıçapı R_c, yumuşaklık parametresi a 'dır. Prensipte R_c ve a model parametreleri bazı deneysel değerlere fit yada tam faz değişimini verebilecek şekilde seçilmelidir. 3d ve 4d geçiş metalleri için, $4 < R_c/a < 5$ olması için yumuşaklık parametresi a 'nın değeri sınırlandırılmıştır. Sadece bu değerler dizisi içinde d-band bir kısa sıralanmış itici bölüm ve çekici kuyruk yönünde potansiyel sonuçları olarak verir, aksi takdirde tamamen iticidir. Yumuşaklık parametresi a 'nın daha geniş bir değeri için hem g(r) içindeki en uç noktaların pozisyonunu r 'nin daha küçük değerleri yönünde değiştirecek hem de titreşimleri söndürecektir. Birinci sıfır ve en alt yüzeyinin her ikisi de a 'nın değişikliklerinden etkilenmemelerine rağmen daha geniş bir a daha yumuşak bir itici potansiyel oluşturur. (3.49) Denkleminin ikinci basamağında gösterildiği gibi R_c 'nin dışına boş çekirdek modeli uyarlanmıştır.. BS potansiyelinin Fourier dönüşümü sayı yoğunluğu $n = N/V$ olmak üzere,

$$w^{BS}(q) = 4\pi a^3 \frac{N}{V}\left[\frac{B_1 J_1}{\left(1 + a^2q^2\right)^2} + \frac{8B_2 J_2}{\left(1 + 4a^2q^2\right)^2}\right] - \frac{4\pi Z}{q^2}\frac{N}{V}Cos\left(qR_c\right) \tag{3.51}$$

denklemi ile verilir. Buradaki J_1 ve J_2 katsayılarının genel hali şöyledir.

$$J_n = 2 - \exp\left(\frac{R_c}{na}\right)\left\{\left[\frac{R_c}{na}\left(1 + n^2a^2q^2\right) - \left(1 - n^2a^2q^2\right)\right]\frac{Sin\left(qR_c\right)}{naq} + \left[2 + \frac{R_c}{na}\left(1 + n^2a^2q^2\right)\right]Cos\left(qR_c\right)\right\} \tag{3.52}$$

3.6 Pettifor-Ward Analitik Çiftler Potansiyeli (PW)

Pettifor ve Ward (PW) ikinci mertebeden pertürbasyon kavramını kullanarak ilk ilkelerden yola çıkarak basit metaller için analitik bir Φ(r) atomlar arası çiftler potansiyeli türettiler (Pettifor ve Ward, 1984). PW tarafından ikinci dereceden pseudopotansiyel teorisine göre türetilen analitik çiftler potansiyeli

$$\Phi(r,p)=\frac{Z^2}{r}\left(1-\frac{2}{\pi}\int x(q,p)M^2(q)\frac{\sin qr}{q}dq\right) \tag{3.53}$$

şeklinde verilmektedir. $r_s > 1.66 a.u$ için atomlar arası potansiyel üç sönümlü salınım teriminin toplamı olarak

$$\Phi(r)=\frac{Z^2}{r}\sum_m A_m Cos\left(k_m r+a_m\right)e^{-K_m r} \tag{3.54}$$

şeklinde yazılabilir (Pettifor, 1982). Analitik rasyonel polinom ekranlama fonksiyonu yaklaşımı atomlar arası potansiyeli üç katkının toplamı olarak vermektedir.

3.7 Basit Metaller İçin Çiftler Potaniyeli

Çiftler potansiyeli bir iyon ile ikinci bir iyon ve bunun elektron bulutu arasındaki etkileşmedir;

$$\phi(r,r_s)=\frac{2Z^2}{r}\left[1-\frac{2}{\pi}\int_0^\infty M^2(q)\frac{\in(q,r_s)-1}{\in(q,r_s)}\frac{\sin qr}{q}dq\right] \tag{3.55}$$

ile verilir (Dalgıç 1992). Burada *M(q)* normalize edilmiş pseudo elektron-iyon etkileşmesidir;

$$w^0(q)=\frac{-8\pi Z}{\Omega\ q^2}M(q), \tag{3.56}$$

denklemi ile verilir. Bu durumda (3.55) denklemi tekrar düzenlendiğinde,

$$\phi(r,r_s)=\frac{2Z^2}{r}\left[1-\frac{2}{\pi}\int_0^\infty M^2(q)\frac{\sin qr}{q}dq\right]+\frac{2Z^2}{r}\frac{2}{\pi}\int_0^\infty M^2(q)\in^{-1}(q,r_s)\frac{\sin qr}{q}dq \tag{3.57}$$

şeklinde yazılabilir. (3.57) denklemindeki ilk terim, $M(0)=1$ olduğu dikkate alınırsa ve karmaşık uzayda her zaman kullanılan yarı-dairesel yörünge integraline çevrimden görüldüğü gibi sıfırdır. Linhard fonksiyonunun $q=2k_F$ de zayıf logaritmik singülariteleri uzun menzilli Friedel dalgalanmalarına sebep olduğundan, çiftler etkileşme potansiyelinin

$$\phi(r)\sim\cos(2k_Fr)/r^3\,, \tag{3.58}$$

şeklinde asimtotik davranışı dikkat edilmesi gereken bir husustur. $\in (q, r_s)$ için yazılan

$$\varepsilon^{-1}(q, r_s) = \sum_{m=1}^{p+1} \frac{D_m q}{q^2 - q_m^2} \tag{3.59}$$

(3.59) denklemi (3.57) denkleminde yerine konursa,

$$\phi(r, r_s) = \frac{4Z^2}{\pi r} \sum_m D_m \int_0^\infty \frac{q^2 M^2(q) \sin qr}{q^2 - q_m^2} dq \tag{3.60}$$

denklemi elde edilir. q'nun çiftler fonksiyonu olan ve integralin yalnızca singüler noktalarının $\pm q_m$ de olmasından dolayı singüler noktaya sahip olmayan herhangi bir $M(q)$ için integralin üst ve alt düzlemdeki yarım daire yörüngeli kapalı eğri integrali olarak çözülmesi,

$$\phi(r, r_s) = \frac{2Z^2}{r} \sum_m D_m M^2(q_m') \exp iq_m' r, \tag{3.61}$$

sonucunu verir. Burada

$$q_m' = \mathrm{sgn}(I_m q_m) q_m, \tag{3.62}$$

D_m ağırlıkları ve q_m' kutupları karmaşıktır ve şöyle yazılabilirler

$$D_m = d_m \exp(i\delta_m), \tag{3.63}$$

$$q_m' = k_m + i\kappa_m. \tag{3.64}$$

Bunlar, sadece serbest elektron gazının yoğunluğuna bağlıdır. Atom sayısı veya kullanılan pseudopotansiyeline bağlı değillerdir. (3.61) denklemi bu durumda tekrar yazılabilir.

$$\phi(r, r_s) = \frac{2Z^2}{r} \sum_m A_m \cos(k_m r + \alpha_m) \exp(-\kappa_m r), \tag{3.65}$$

Burada,

$$A_m = 2d_m \mid M(q_m') \mid^2, \tag{3.66}$$

$$\alpha_m = \delta_m + 2\arg[M(q_m')]. \tag{3.67}$$

ile verilir. D_m ve q_m' den farklı olarak A_m ve α_m katsayıları, serbest elektron gazının yoğunluğuna bağlı olduğu kadar pseudopotansiyelin seçimine de bağlıdır. $(q_1', q_4'), (q_2', q_5'), (q_3', q_6')$, katsayıları singüler noktaların doğal eşleniklerini veren çiftler şeklindedir. Bunlar sırasıyla kısa, orta ve uzun etkileşmeleri verirler. Çiftler etkileşme potansiyelin analitik formu yalnızca elektron yoğunluğuna bağlı olan k_m, κ_m, d_m ve δ_m katsayılarına bağlı hale gelmiştir. Bütün basit metaller ve pseudopotansiyeller için bu katsayılar kullanılarak hesaplar yapılabilir. Bu katsayılar $0.1a.u. < r_s < 6a.u.$ aralığında

$$P(r_s) = \sum_i a_i r_s^i, \tag{3.68}$$

şeklinde bir polinoma çakıştırılabilirler.

4. SIVI METALLERDE YAPI ÖZELLİKLERİ

4.1 Giriş

Sıvı metallerin yapı ve termodinamik özelliklerinin belirlenmesi, sıvıhal teorisinde hala devam eden bir problemdir. Bu işlemlerin iki geleneksel yolu bulunmaktadır. Bu yaklaşımlardan biri olan integral denklemli yaklaşım korelasyon fonksiyonunun diyagram haline getirilmesiyle başlamıştır. İntegral denklemli yaklaşımların temel problemi $g(r)$ çift dağılım fonsiyonu ile $V(r)$ çift potansiyeli arasındaki ilişkiyi kurmaktır. Bu yaklaşımlardan en çok bilineni Born-Green denklemidir (Born ve Green, 1946).

$$V(r) = -\ln k_B T g(r) + k_B T \; n \int E\left(\left|\vec{r} - \vec{r}'\right|\right)\left[g(\vec{r}' - 1)\right] d^3\vec{r}' \tag{4.1}$$

olarak elde edilir. Bu ifade, Born ve Green'in sıvılar teorisinde başlangıç noktası olmuştur (Born ve Green, 1946). Burada n ortalama sayı yoğunluğudur. r'' büyük değerleri için, $g(r'')$ kısmi dağılım fonksiyonu bire doğru gider ve

$$E(r) = \int_r^\infty \frac{g(r'')}{k_B T} \frac{\partial V(r'')}{\partial r''} dr'' \tag{4.2}$$

ifadesinin asimptotik formu çok büyük ara bölgeler için $-V(r)/k_B T$ ifadesi dikkate alınarak hesaplanır. Sıvı metallerin diğer bir yaklaşım teorisi Ornstein-Zernike tarafından tanımlanan direkt korelasyon fonksiyonudur. Bu bölümde sıvıhal teorisindeki çift dağılım fonksiyonu ve statik yapı faktörü kavramları ele alınacak ve Ornstein-Zernike denklemi tanımlanıp sıvıların yapısını belirlemede kullanılan teorilerden bahsedilecektir.

4.2 Çift Dağılım Fonksiyonu

Sıvıların teoresinde, merkezdeki (*r = 0* noktasında) bir atomdan r uzaklıktaki başka bir atomun bulunma olasılığı anlamına gelen çift dağılım fonksiyonu g(r), merkezi bir öneme sahiptir ve sıvılar üzerinde yapılan x-ışını ve nötron kırınımı deneyleriyle belirlenebilir. Dengedeki sıvı metallerin yapılarının ve termodinamik özelliklerinin incelenmesinde önemli bir rol oynar.

Dengedeki tek atomlu sıvıyı ve onun merkezindeki bir atomu inceleyelim. Orjindeki atomdan r ile *r+dr* radyal uzaklıkları arasındaki küresel kabukta bulunan atomların sayısı dN,

$$dN = 4\pi r^2 dr \rho g(r) \tag{4.3}$$

şeklindedir. Burada N, V hacmindeki toplam atom sayısı ve $\rho = N/V$, ortalama sayı yoğunluğudur. $4\pi r^2 \rho g(r)$ fonksiyonuna radyal dağılım fonksiyonu adı verilir. Çift dağılım fonksiyonu g(r), r'nin büyüklüğüne bağlıdır. Atomların konumsal korelasyonları uzaklık artıkça zayıfladığından, r'nin büyük değerlerinde g(r)'nin değeri 1'e yaklaşır. Bu durum

$$\lim_{r\to\infty} g(r) = 1 \tag{4.4}$$

olarak ifade edilir. Diğer taraftan r'nin atomik kor yarıçapından daha küçük değerlerinde, çift potansiyellerindeki itme nedeniyle atomlar birbirine atomik kor yarıçapından fazla yaklaşamayacakları için, olasılık sıfıra gitmelidir. Bu durum

$$\lim_{r\to 0} g(r) = 0 \tag{4.5}$$

şeklinde ifade edilir (Ü.N.Yazar, 2002). İstatistik mekanik teoriye göre, çift dağılım fonksiyonu,

$$g(r) = V^2 \frac{\int^{N-2} \ldots \int e^{-U/k_B T} dV_3 \ldots . dV_n}{\int^{N} \ldots \int e^{-U/k_B T} dV_1 \ldots . dV_n} \tag{4.6}$$

şeklinde tanımlanır (Lida ve Guthrie, 1988). Burada, V, sistemin toplam hacmini, dv bir hacim elemanı, k_B Boltzmann sabiti, T sıcaklık ve U sistemin toplam potansiyel enerjisidir.

4.3 Statik Yapı Faktörü

Sıvıların yapısı deneysel olarak, x-ışını, nötron ve elektron kırınımı deneyleriyle belirlenir. N tane özdeş atomdan oluşan bir sıvı örnek üzerine, paralel, tek renkli, λ dalga boylu x-ışınları demetinin, 2θ açısı ile saçıldığı bir deneyde, sıvıdan yansıyan x-ışınlarının şiddeti *I(q), S(q)* statik yapı faktörüne

$$I(q) = Nf^2(q)S(q) \tag{4.7}$$

denklemi ile bağlıdır (Lida ve Guthrie,1988). Burada, *f(q)* atomik saçılma faktörü, atomdaki elektron yoğunluğu $q(\vec{r})$ terimi cinsinden,

$$f(q) = \int q(\vec{r}) \exp(i\vec{q}.\vec{r}) d^3 r \tag{4.8}$$

şeklinde verilir. Ayrıca q'nun büyüklüğü

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \tag{4.9}$$

ile ifade edilir. Çift dağılım fonksiyonu g(r)'nin Fourier dönüşümü olan statik yapı faktörü *S(q),* arasındaki bağıntı

$$S(q) = 1 + \rho \int [g(r) - 1] \exp(i\vec{q}.\vec{r}) d^3 r \tag{4.10}$$

şeklindedir. *S(q)'*nun uzun dalga boyu limiti, bir başka deyişle S(0)'ın, parçacık sayılarındaki $\left\langle \Delta N^2 \right\rangle$ düzensiz değişime ve κ_T izotermal sıkışabilirliğe bağlılığı,

$$S(0) = \rho k_B T \kappa_T \tag{4.11}$$

denklemi ile ifade edilir.

4.4 Direkt Korelasyon Fonksiyonu

Süperpozisyon yaklaşımına dayanan yaklaşımlardan daha doğru sayısal sonuçlar veren bir yaklaşım mevcuttur. Bu yaklaşımın başlangıç noktası, Ornstein ve Zernike tarafından direkt korelasyon fonksiyonu tanımın yapılmasıdır (Ornstein ve Zernike, 1914). OZ denkleminin tek bileşenli, homojen, radyal olarak simetrik bir sıvı için sayısal çözümü Gillan'ın çalışmasının genişletilmiş şekli olan Labik, Malijevsky ve Vonka tarafından ortaya konulan bir algoritmaya (LMV algoritması) dayanmaktadır (Paschinger, 1998; Labik ve diğ., 1985). Bu algoritma,

$$h = c + \rho c \otimes h \tag{4.12}$$

Denklemi ile verilir. Burada, $\otimes$ sembolü bir konvolüsyon integralini göstermektedir. Bu denklemin çözümü için ilk adım olarak

$$\gamma(r) = h(r) - c(r) \tag{4.13}$$

düz fonksiyonları tanımlanır. Toplam korelasyon fonksiyonu h(r), çift dağılım fonksiyonu g(r)'den, büyük r değerlerindeki asimtotik değeri olan 1'in çıkarılmasıyla

$$h(r) = g(r) - 1 \tag{4.14}$$

şeklinde yazılabilir. Bu fonksiyon iki terimden oluşmaktadır. İlk terim c(r) ile gösterilen direkt terim ve üçüncü bir parçacığın etkisiyle çiftin korelasyonunu tanımlayan indirekt bir terim.

Direkt terim olan direkt korelasyon fonksiyonu c(r), Ornstein-Zernike (OZ) bağıntısı olarak bilinen

$$h(r) = c(r) + \rho \int c\left(\left|\vec{r} - \vec{r}'\right|\right) h(r')dr' \tag{4.15}$$

denklemi ile tanımlanır. Bu denklemde, c(r)'nin etkileşim aralığı h(r)'nin etkileşim aralığından daha kısadır. Denklem (4.15)'in her iki tarafının Fourier dönüşümü alınarak ve konvolüsyon teoremi kullanılarak,

$$h(q) = c(q) + \rho_0 c(q) h(q) \tag{4.16}$$

denklemi elde edilir. *S(q)* yapı faktörü toplam korelasyon fonksiyonu h(r)'nin Fourier dönüşümü cinsinden,

$$S(q) = 1 + \rho h(q) \tag{4.17}$$

şeklinde verilmektedir. Ayrıca direkt korelasyon fonksiyonu c(r)'nin Fourier dönüşümü cinsinden

$$S(q) = \frac{1}{1 - \rho c(q)} \tag{4.18}$$

şeklinde ifade edilmektedir.

4.5 Sıvı Yapı Teorileri

Sıvı hal fiziğinin temel probleminde istatistik mekanik kullanılır. Çift dağılım fonksiyonu *g(r)* ve statik yapı faktörü *S(q)* bulunur, direkt korelasyon fonksiyonu *c(r)* ve toplam korelasyon fonksiyonu *h(r)* belirlenir. Bunları hesaplamak için iki ana yaklaşım kullanılır. Birinci yaklaşım Monte-Carlo (MC) ve Moleküler-Dinamik (MD) gibi yöntemlerle bilgisayarda benzetişim yapmaktır. Diğer yaklaşım ise yarı analitik bir yöntemdir ve ikiye ayrılır. Bunlardan biri çiftler potansiyeli $\phi(r)$ ve çift dağılım fonksiyonu g(r)'yi birbirine bağlayan Born-Green-Yvon-Kirkwood hiyerarşisinden (Hansen, 1971) elde edilen integral diferansiyel eşitlikler yöntemidir. Diğer yöntem ise termodinamik pertürbasyon teorisidir. Çözümü katı küre sistemine dayandırılmıştır. Katı küre sistemi için Ornstein-Zernike denkleminin sayısal çözümünde Labik, Malijevsky ve Vonka algoritması kullanılır (A. Malijevsky ve S. Labik, 1985). Bu algoritmada; Percus-Yevick (PY) yaklaşımı, Hypernetted Chain (HNC) yaklaşımı, Martynov-Sarkisov (MS) yaklaşımı, Malijevsky-Labik köprü fonksiyonu yaklaşımı, Rogers-Young (RY) yaklaşımı,

hibritleştirilmiş ortalama küresel yaklaşım (HMSA) ve yumuşak otalama küresel yaklaşım (SMSA) kullanılmıştır.

4.5.1 Katı Küre Modeli ve Percus-Yevick Yaklaşımı

Katı küre sıvısının yapısal ve termodinamik özellikleri daha çok analitik sonuçları kullanılan Percus-Yevick yaklaşımı ile çalışmaktadır. Bu yaklaşımda etkin çift potansiyel

$$\phi(r) = \begin{cases} +\infty & r\langle\sigma \\ 0 & r\rangle\sigma \end{cases} \tag{4.19}$$

olarak ifade edilen katı küre modelidir. Burada, σ, katı kürenin çapıdır. Direkt korelasyon fonksiyonu c(r) ve çift dağılım fonksiyonu g(r) arasındaki bağıntı,

$$c_{PY}(r) = g(r)\{1 - \exp[\beta\phi(r)]\} \tag{4.20}$$

şeklindedir. Bu yaklaşımda, direkt korelasyon fonksiyonunun katı küre içinde r'nin bir polinomu olarak verildiği ve katı küre dışında sıfır olduğu gösterilmiştir.

$$c_{HS}(r) = \begin{cases} -(a + b(r/\sigma) + c(r/\sigma)^3) & r\langle\sigma \\ 0 & r\rangle\sigma \end{cases} \tag{4.21}$$

Burada, a, b, c katsayıları

$$a = (1+2\eta)^2/(1-\eta)^4$$
$$b = -6\eta(1+\eta/2)^2/(1-\eta)^4 \qquad (4.22)$$
$$c = \eta(1+2\eta)^2/2(1-\eta)^4$$

olarak verilir. η, paketleme kesri veya paketleme yoğunluğu olup,

$$\eta = \frac{1}{6}\pi\sigma^3\rho = \frac{1}{6}\frac{\pi\sigma^3}{V} \qquad (4.23)$$

olarak ifade edilmektedir.

4.5.2 Hypernetted Chain (HNC) yaklaşımı

Bu yaklaşımda etkin çift potansiyel kapalılık bağıntısından

$$\phi^0(r) = h(r) \qquad (4.24)$$

denklemini verir. Direkt korelasyon fonksiyonu c(r),

$$c_{HNC}(r) = h(r) - \ln g(r) - \phi(r)/k_B T \qquad (4.25)$$

ile verilir. OZ denklemi HNC kapalılık bağıntısını,

$$g(r) = \exp\left[h(r) - c(r) - \phi(r)/k_B T\right] \qquad (4.26)$$

ile birlikte verir. Bu yaklaşımın bazı sıvı metal ve alaşımlarının yapılarını iyi açıklayamaması, sırasıyla düzenlenmiş HNC (MHNC), ve varyasyonel düzenlenmiş HNC (VMHNC) yaklaşımlarının geliştirilmesine neden olmuştur. MHNC yaklaşımında kapalılık bağıntısı,

$$g(r) = \exp\left[h(r) - c(r) - \phi(r)/k_B T - B(r)\right] \tag{4.27}$$

şeklinde ifade edilmektedir (Rosenfeld ve Ashcroft, 1979). Varyasyonel düzenlenmiş HNC (VMHNC) yaklaşımı OZ bağıntısını,

$$g(r) = \exp\left[h(r) - c(r) - \phi(r)/k_B T - B(r)\right] \tag{4.28}$$

kapalılık bağıntısı ile birlikte çözmektedir. MHNC ve VMHNC kapalılık bağıntısındaki B(r) fonksiyonu, köprü fonksiyonu olarak adlandırılır. Bu fonksiyon PY denkleminin kat küre sistemi için analitik çözümü kullanılarak elde edilir.

4.5.3 Yumuşak Otalama Küresel Yaklaşım (SMSA)

OZ denklemi denklem (4.26)'da verilen HNC kapalılık bağıntısını yumuşak itici etkileşimlerin bulunduğu sistemlerde iyi çalışmaktadır. Çekici etkileşimlerin bulunduğu sistemler ise, kapalılık bağıntısı,

$$g(r) = \exp\left[-\phi_1(r)/k_B T\right]\left[1 + h(r) - c(r) - \phi_2(r)/k_B T\right] \tag{4.29}$$

şeklinde verilen SMSA ile daha iyi tanımlanmaktadır (Madden ve Rice, 1980). Burada, $\phi_1(r)$ ve $\phi_2(r)$, sırasıyla $\phi(r)$ potansiyelinin kısa mesafeli olan itici ve zayıf ve uzun mesafeli olan çekici kısımları olup şöyledirler.

$$\phi_1(r) = \begin{cases} \phi(r) - \phi(r_0) & r \langle r_0 \\ 0 & r \rangle r_0 \end{cases} \tag{4.30}$$

$$\phi_1(r) = \begin{cases} \phi(r_0) & r \langle r_0 \\ \phi(r) & r \rangle r_0 \end{cases} \tag{4.31}$$

4.5.4 Hibritleştirilmiş Ortalama Küresel Yaklaşım (HMSA)

Standart integral denklem olan HNC ve SMSA arasında interpolasyon yapan bir yaklaşım önerilmiştir (Hansen ve Zerah, 1985). HMSA olarak adlandırılan bu yaklaşımda kapalılık bağıntısı,

$$g(r) = \exp\left[-\phi_1(r)/k_B T\right]\left[1 + \frac{\exp\left\{\left[h(r) - c(r) - \phi_2(r)/k_B T\right] f(r,\alpha)\right\} - 1}{f(r,\alpha)}\right] \tag{4.32}$$

şeklinde ifade edilmektedir. Bu ifadede r mesafesine ve α parametresine bağlı olan $f(r,\alpha)$ fonksiyonu, karıştırma fonksiyonu olarak adlandırılır ve

$$f(r,\alpha) = 1 - \exp(-\alpha r) \tag{4.33}$$

denklemi ile verilir. Burada α pozitif değerler almalıdır. HMSA yaklaşımı tek bileşenli sistemlerde geniş bir uygulama alanı bulmuş ve bu yaklaşım diğer yaklaşımlar ile karşılaştırıldığında güvenilir bir sıvıhal teorisi haline gelmiştir. Bu çalışmada da HMSA yaklaşımı kullanılmıştır.

5. SIVI METALLERİN ATOMİK TAŞINIM ÖZELLİKLERİ

5.1 Giriş

Basit sıvıların atomik ve moleküler taşınım özelliklerinin istatistik mekanik teorisine göre (Rice ve Gray, 1965) kütle, çift etkileşim potansiyeli ve hareket denklemi gibi yalnız atomik ve moleküler özelliklerin bilinmesiyle taşınım katsayılarını hesaplamak mümkündür. Sıvıların hidrodinamik denklemleri için mikroskobik ifadeler kısaca gözden geçirilir ve bu ifadelerde görülen dağılım fonksiyonunun zamana bağlılığı geliştirilen kinetik teoriler açısından incelenir (Kirkwood, 1946; Born ve Green, 1946; Rice ve Allnatt, 1961).

Sıvı metaller için dinamik özellikleri hakkında önemli bir bilgi esnek olmayan nötron saçılma ölçümlerinden elde edilir. Böyle deneyler bir saçılma yasası ve Van Hore'un G (R,t) uzay zaman korelasyon fonksiyonunun Fourier transformu olan, S(q,w), dinamik yapı faktörünün belirlenmesine olanak sağlar. Lineer tepki teorisi, sıvılardaki dinamik işlemlerin topluca yorumunu verdiğinden oldukça önemlidir. Bu nedenle kendiliğinden dağılım fonksiyonu ve sıvı metallerin dinamik yapı faktörü temel atomik özelliklere bağlı olarak tartışılır. Makroskobik taşınım katsayısı genellikle sıfır frekans ve frekans momentleriyle ifade edilen bir zorlama fonksiyonunun sıfır dalga boyu limitlerini araştırarak elde edebildiğinden sıvı metallerin kesme viskozitesi de bir moment yöntemi kullanılarak hesaplanır. Sıvı metallerin termal difüzyon ve viskozite katsayılarının hesabında elektronlarla iyonlar arasındaki etkileşmenin önemi büyüktür.

Teorik olarak sıvı metallerin taşınım özellikleri (viskozite, difüzyon ve termal iletkenlik) yapı ve termodinamik özellikler ile birlikte sıvıhal teorileri için deneysel temel oluşturmaktadır.

5.2 Self-Difüzyon

Yoğun madde fiziğinin çözülmesi zor problemlerinden biri olan difüzyon, atomik ölçekte kütlenin bir bölgeden başka bir bölgeye taşınmasıdır. Sıvıdaki taşınma katıdakine nazaran oldukça yüksektir. Difüzyon katsayısının deneysel değerleri, özellikle yüksek sıcaklıklarda oluşan doğal zorluklardan dolayı oldukça sınırlıdır. Difüzyonun tanımı için, sıvıların kinetik teorisi yardımıyla çeşitli teoriler öne sürülmüştür. Bu teorilere dayanarak, Li, Na, K, Rb, Cs gibi basit sıvı metallerin taşınım özellikleri, bu metallerin atomlar arası potansiyellerinin pseudopotansiyel teori yardımıyla iyi olarak tanımlanabilmesinden dolayı önceden tahmin edilebilir.

Son yirmi yıl içinde difüzyon teorilerinde yaşanan gelişmeler sonucu özellikle katı küre teorisi sıvı metallerdeki self-difüzyon hesaplanmasında en doğru yol olarak göze çarpmaktadır. (Yokoyoma, 1999)'nun öne sürdüğü, atomik difüzyon yasasının öngörülen formülünde çift korelasyon entropisi yerine fazladan entropi kullanıldığında, katı küre sıvısı için termodinamik durumlar toplamı üzerinden iyi sonuçlar verdiğini gösterdiler. Katı küre için self-difüzyon katsayısı D_{HS},

$$D_{HS} = \frac{D_0}{n}\left(1-\frac{n}{1.09}\right)\left(1+n^2(0.4-0.83n^2)\right) \tag{5.1}$$

şeklinde ifade edilmektedir (Speedy, 1987). Burada, $n=\rho\sigma^3$, $\rho = N/V$ sayı yoğunluğudur. Burada D_0,

$$D_o = \frac{3}{8}\sigma\left(\frac{k_BT}{\pi m}\right)^{1/2} \tag{5.2}$$

şeklinde verilmektedir. Burada, m kürenin kütlesidir ve Γ_E çarpışma frekansı, T sıcaklığına ve ρ sayı yoğunluğuna

$$\Gamma_{\mathrm{E}} = 4\sigma^2 g(\sigma)\rho\sqrt{\frac{\pi k_B T}{m}} \tag{5.3}$$

denklemi ile bağlıdır. Burada, g(σ) kor bölgesindeki katı küre çiftler korelasyon fonksiyonudur. Carnahan-Sterling denklemi kullanılarak

$$g(\sigma) = \frac{(1-\eta/2)}{(1-\eta)^3} \tag{5.4}$$

şeklinde ifade edilir. Burada η,

$$\eta = \frac{\pi\rho\sigma^3}{6} \tag{5.5}$$

denklemi ile ifade edilen doluluk oranıdır. Doluluk oranı η, n cinsinden ifade edilirse

$$n = \frac{6\eta}{\pi} \tag{5.6}$$

elde edilir. Buna göre self-difüzyon katsayısı D_{HS}, denklem (5.2) ve denklem (5.6) denklem (5.1)'de yerine konularak,

$$D_{HS} = \frac{3}{8}\frac{1}{\rho\sigma^2}\left(\frac{k_B T}{\pi m}\right)^{1/2}\left(1-\frac{6\eta}{1.09\pi}\right)\left[1+\left(\frac{6\eta}{\pi}\right)^2\left((0.4-0.83\left(\frac{6\eta}{\pi}\right)^2\right)\right] \tag{5.7}$$

şeklinde ifade edilir. Aynı şeklide (Yokoyama, 1999) self-difüzyon katsayısının boyutsuz formu D^* ile fazladan entropi S_E 'ye bağlantılı olarak

$$D^* = 0.049 \exp\left(\frac{S_E}{Nk_B} \right) \tag{5.8}$$

denklemi ile verilir. Katı küre akışkanı için self-difüzyon katsayısı,

$$D_{HS} = 0.049 \Gamma_E \sigma^2 \exp\left(\frac{S_E}{Nk_B} \right) \tag{5.9}$$

şeklinde ifade edilir.

5.3 Viskozite

Sıkıştırılamaz bir sıvı bir biçim kesme gerilimine maruz kaldığında momentum taşınım işlemi meydana gelir. Sıvının uygulanan harekete direncinin bir sonucu olarak, uygulanan gerilimin yönüne dik bir hız gradyantı oluşur. Bu direnç viskoz kuvvet olarak bilinir. Yani bir sıvının ardışık kısımları farklı hızlarda hareket ettiğinde viskoz kuvvetler daha yavaş hareket eden bölgelerin daha hızlı hareket etmesine sebep olacak şekilde ve daha hızlı hareket edeninde daha yavaş hareket etmesine sebep olacak şekilde etki ederler. Bu nedenle viskozite yalnız sıvının farklı tabakaları arasında göreli hareket meydana geldiğinde kendisini ortaya koyan bir fiziksel özelliktir.

Viskozite problemi mikroskobik açıdan incelenirse, ergime noktasında sıvı haldeki en yakın komşu uzaklıkları ve koordinasyon sayılarının katı haldekine çok benzemesine karşın, iki haldeki atomların dinamik davranışları tamamen farklıdır. Mikroskobik açıdan

bir sıvının en belirleyici özelliği sıvının tek tek atomların yüksek mobilitesidir. Bununla birlikte bir sıvıdaki atomların hareketi en yakın komşuları tarafından meydana getirilen sürtünme kuvvetiyle engellenir. Bu nedenle, viskozite atomlar arasındaki sürtünmelerinde bir etkisidir. Sonuç olarak, bir sıvının viskozitesinin hem teknolojide hem de sıvı metal davranışları teorisinde büyük önemi vardır.

Pratik olarak viskozite sıvı akış davranışındaki nicel problemlerin çözümünde anahtar rol oynadığı kadar bunların metalürjik (metal bilimi) işlemlerdeki reaksiyonların kinetikleriyle bağlantılarında da önemli rol oynar. Bir sıvı metalin viskozitesi küçük gaz baloncuklarının yükselmesi ve sıvı metalin metalik olmayan içeriklerinin üstesinden gelmek için ana faktördür. Benzer şekilde metal reaksiyonlarının akı oranı veya metalden saf olmayan elemanının akıya transfer oranı hakkında faydalı bilgiler reaksiyon süresince akının viskozitesinin sürekli kontrol edilmesiyle ve değişimlerin bir araya getirilmesiyle elde edilebilir.

Teorik açıdan sıvının diğer özellikleri, örneğin difüzyon temel bir büyüklük olarak viskoziteyi içerir. Birkaç teorisyen sıvıların viskozitesi için istatistik kinetik teorileri veya dengede olmayan istatistik mekaniğe dayalı denklemler önermiştir. Sonuç olarak, bilim adamları tek atomlu maddelerin en basit yapılarını gösteremediklerinden, sıvı metallerin viskozitesine büyük ilgi duyarlar. Son 100 yıldır sıvı metallerin viskozitelerinin çok sayıda deneysel ölçümleri yapılmıştır. Böyle olmasına rağmen doğru ve kullanılabilir bilgiler yinede çok fazla değildir. Bazı sıvı metaller özellikle Fe, Al, Zn için elde edilen deneysel viskoziteler arasında oldukça büyük farklar vardır. Bu farklılıklar metalik sıvıların yüksek reaktiviteleri ve yüksek sıcaklıklarda ölçüm yapma işleminden kaynaklanmaktadır.

Özet olarak; viskozite akışkan katmanlarının birbiri üzerinden kaymaya çalışması sırasında moleküller arası kuvvetlerin etkimesiyle oluşur. Dinamik, kinematik, kesim ve

bulk viskozite gibi çeşitleri vardır. Bunlardan kinematik ve dinamik viskoziteler genellikle akışkanlarda kullanılır. Bu çalışmada da bulk viskozite detaylı olarak incelenecektir.

Birbirine paralel ve düz çizgiler halinde hareket eden Newton tipi bir akışkan için, türbülans olmayan akışkan tabakaları arasındaki kayma gerilmesi vardır. Kayma gerilmesi katmanlara arasındaki hız değişimiyle orantılıdır. Bu orantı **Dinamik Viskozite** katsayısı (ζ) adını alır. Newton'un sürtünme yasası

$$\tau_{xy} = \zeta_S \frac{\partial u}{\partial y} \tag{5.10}$$

olarak ifade edilir.

Kinematik Viskozite, dinamik viskozitenin akışkan yoğunluğuna oranıdır ve

$$\vartheta = \frac{\zeta}{\rho} \tag{5.11}$$

şeklinde tanımlanır.

5.4 Viskozitenin Deneysel Ölçüm Metotları

Sıvıların viskozitelerinin deneysel ölçümleri için farklı metotlar bulunmaktadır. Bunlar;

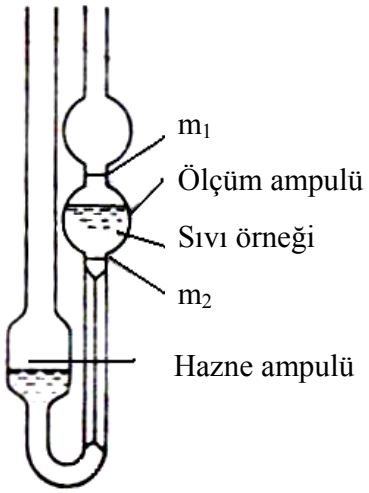
(a) İnce Boru Metodu

(b) Dönme Metodu

(c) Salınan-Levha Metodu

(d) Salınan-Kap Metodu

5.4.1 İnce Boru Metodu



Şekil 5.1: İnce Boru Viskometresi

Bu metot ile sıvının viskozitesi, verilen bir basınç altında ince bir boru içinden sıvının dışarı akma zamanının ölçümü ile hesaplanır. Dışarı akma zamanı t, m_1 ve m_2 olarak işaretlenmiş bölümler arasında geçen zamandır. Şekil 1'den de anlaşıldığı gibi, belirli bir hacimdeki sıvı, ampul şeklindeki su haznesine girer ve sonra ölçüm ampulü sıvıyı içine alır. Gördüğümüz dış bükey bu sıvı sütununu direkt olarak çıplak gözle gözlemleyebildiğimiz gibi, indirekt olarak elektriksel metot kullanarak da gözlemleyebiliriz.

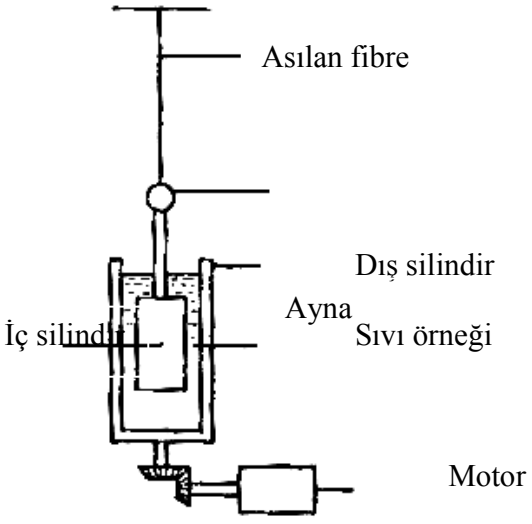
Dışarı akma zamanı t ve viskozite arasındaki bağıntı Poiseuille denklemi ya da Hogen_Poiseuille denklemi olarak şöyle verilir.

$$\zeta = \frac{\pi r^4 \rho g \bar{h} t}{8V(l+nr)} - \frac{m\rho V}{8V(l+nr)t} \qquad (5.12)$$

Burada; r ince borunun yarıçapı, l, uzunluğu, $\bar{h}$, sıvı sütununun yüksekliği, ρ, sıvı yoğunluğu, V, t zamanındaki hacmi olup m=1,1 ile 1,2 ve n=0 ile 0,6 aralığındaki sabitlerdir. Denklemdeki ikinci terim, sıvı metallerin viskozitelerinin hesaplanmasında önemli bir düzeltme olan kinetik enerjidir ve nr terimi son düzeltme olarak ifade edilir.

Sıvı metallerin viskozitelerin hesaplanmasında da ince boru metodu ve burada ince borunun yarıçapı r<0,15 ile 0,2 mm ve uzunluğu l >70 ile 80 mm olması gerekir.

5.4.2 Dönme Metodu



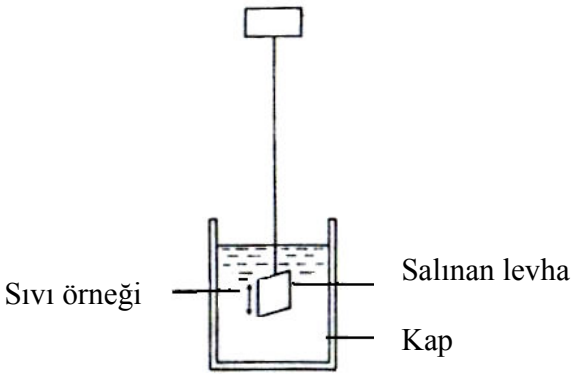
Şekil 5.2: Dönme Viskometresi

Şekilde görüldüğü gibi iki eşeksenli silindir arasındaki yere bir sıvı doldurulmuştur. Dıştaki silindir belirli bir hız ile döndürüldüğünde ve içteki silindir sabit kaldığında,

akışkan sıvı içteki silindir üstünde dönen bir yüzeyi kullanır. İçteki silindir bir fibre ile asılırsa, dönen yüzey fibrenin açısal uzaklığının ölçülmesi ile değerlendirildiğinde, viskozite de dönen yüzeyin gözlenmesinden hesaplanabilir.

Sıvı metallerde bu metodu kullanarak viskozite ölçümü yapmak teknik olarak zordur. Düşük viskoziteli sıvı durumunda iki silindir arasındaki yerin çok küçük olması gerekir. Böyle bir düzeneği kurmak ise teknik olarak zordur.

5.4.3 Salınan Levha Metodu



Şekil 5.3: Salınan-Levha Viskometresi

Bu metot ile sıvının viskozite ölçümü, bir sıvı ve hava içindeki salınan levhanın genliklerinin ölçülmesi ile hesaplanmıştır. Şekil 3'de görüldüğü gibi, doğrusal salınan bir levha bir sıvı içine daldırıldığında levhanın hareketinin genliği viskozitesine bir derece bağlıdır. Viskozite ve genlik arasındaki bağıntı şöyledir.

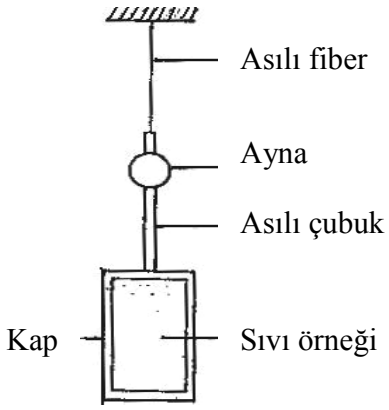
$$p\zeta = K_o\left(\frac{f_a E_a}{fE} - 1\right)^2 \tag{5.13}$$

$$K_o \equiv \frac{R_m^2}{\pi f A^2} \tag{5.14}$$

Burada, f_a, hava içindeki levhanın frekansı, f, sıvı içindeki levhanın frekansı, E_a, hava içindeki levhanın salınım genliği, E, su içindeki levhanın salınım genliği, K_0, aygıtın bir sabiti, R_M mekanik impedansın gerçek bileşeni ve A da levhanın alanıdır.

Bu metodun üstünlüğü, geniş bir alan boyunca zamanın pμ mertebesinde anlık ve sürekli değerlerine izin verebilmiş olmasıdır. Bu metot, sıvı metallerin düşük viskozite ölçümleri için uygun değildir. Çünkü salınan levhanın hareketi sıvı metal tarafından engellenmiş olur.Ayrıca çok büyük alanın içinde salınan ince levhanın sıvı içinde yavaş yavaş titremesi gerekmektedir. Bu da mümkün değildir.

5.4.4 Salınan Kap Metodu



Şekil 5.4: Salınan-Kap Viskometresi

Sıvı, bir fibre ve çubuğun yardımıyla asılan bir kap içine konduğunda ve kap düşey eksen boyunca salınım yaptığında, hareketi, sıvı içindeki sürtünme enerjisinden dolayı yavaş yavaş durdurulmuştur. Sıvının viskozitesi, salınımın periyodik zamanının azalışının gözlenmesi ile hesaplanır. Silindirik bir kap içinde bir sistemin T zaman periyodunun ve logaritmik azalım δ'nın ölçülmesinden viskozite hesabı için, Knappwast yarı deneysel bir denklem geliştirilmiştir.

$$\delta T^{3/2} = K(p\mu)^{1/2} \tag{5.15}$$

Burada, K aygıtın bir sabitidir. Knappwast'ın bu denklemi, sıvı metallerin viskozite hesabı için uygun bir denklemdir. Bu metot yüksek sıcaklıklarda da mümkündür. Kullanılan kabın düzgün olması ve salınımların periyodik zamanının ve azalımının yanlışsız olarak ölçülmesinden dolayı oldukça sık kullanılan bir metotdur.

5.5 Bulk Viskozite

Şimdi de bulk viskozitenin teorik olarak hesaplanmasını inceleyelim. Bulk viskozite ζ, hidrodinamiklerin oluşturulan denklemlerinde ya da Maurer-Stokes denkleminde görünen parametrelerin bir tanesidir. Bulk viskozite ζ'nun teorik hesabı için üç metot geliştirilmiştir. Bunlardan ilki **Green-Kubo metodudur**. Bu metoda göre ζ;

$$\zeta = \frac{V}{k_B T}\int_0^{\infty} \langle\ \delta p(t)\delta p(0)\ \rangle dt \tag{5.16}$$

olarak verilir. Bu formül dağılım-değişim teoremlerin bir kısmı olup, buradaki k_B Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır. ⟨δp(t)δp(0)dt⟩ ifadesi basınç değişiminin öz korelâsyonunu gösterir. Bu öz korelasyon fonksiyonu, mikrokanonik moleküller dinamik simülasyonlarının (MD) yapılması ile anlık basıncın zaman değişiminden türetilmiştir.

Bu metotdan sonra **Heyes metodu** geliştirilmiştir. Bu metot Green-Kubo formülünü kullanmıştır. Bulk viskozite ζ, termodinamik olarak basınç değişimi sürecinin azalmasından hesaplanır. Diğer bir deyimle, Heyes metodu küçük adyabatik hacim

değişimidir. Hacim adyabatik olarak *t=0* da ve ölçülen basıncın etkisinde *V* ile *V+ΔV* olarak değişir. Bu metotta bulk viskozite ζ,

$$\zeta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \Delta p(t) dt \qquad (5.17)$$

olarak verilir. Burada, *Δ p(t)*, hacim değişiminden sonra, t_2 anındaki *p(t)* ani basınç ve *V+ΔV* hacmindeki *t*→ ∞ da ölçülen *p(∞)* denge basıncı arasındaki fark basıncı olarak bulunmuştur. Yani *Δ p(t)≡ p(t)- p(∞)* dur.

Üçüncü olarak geliştirilen diğer bir metot da **Hoover ve arkadaşlarının** geliştirdiği bir metottur. Bu metot yukarıdaki iki metoda karşılık olarak tanımlanmıştır. Dengede olmayan MD metodu önerilmiştir. MD simülasyonundan dolayı homojen ve periyodik sıkışma ve genleşmeler ω frekansı ile tekrarlanmıştır. Bir simülasyon kutusunun doğrusal L boyutundaki değişimler

$$L(t) = L_o + \Delta L \sin wt \qquad (5.18)$$

olarak verilir. Burada L_o, kutunun ortalama uzunluğudur ve *ΔL*, genlik gerilmesidir. *ω=0* yaklaşımında *p(t)* anlık basıncın etkisi ve *p* denge basıncı sonucu bulk viskozite aşağıdaki gibidir

$$\zeta = -\frac{p'(t) - p}{3\,\dot{L}(t) / L_0} \qquad (5.19)$$

Yukarıda gördüğümüz üç metotta da bulk viskozite ζ, basınç cinsinden tanımlanmıştır. Şimdi bulk viskozitenin çift dağılım fonksiyonu g(r) ve atomlar arasındaki potansiyel $\phi(r)$ cinsinden tanımlanmasını inceleyelim (Okumura, 2003).

5.5.1 Bulk Viskozitenin Mikroskobik Türetimi

N parçacıklı iki sistem düşünelim. Birinci sistem dengede değildir ve yavaş yavaş ve adyobotik olarak V+δV ile V-δV arasında değişir (|δV|«V). Bu hacim değişikleri sürecinde basınç p', toplam enerji E' dir. İkinci sistem dengede olan bir sistem olup, hacmi V, basıncı p ve toplam enerjisi de E dir. Birinci sistemde, bulk viscosity ζ, yoğunluk değişmeleri oranı, $\dot{V}/V$ ile basınç farkı p'-p arasındaki lineer bağıntıda katsayı olarak gelir.

$$p' - p = -\zeta \dot{V}/V \tag{5.20}$$

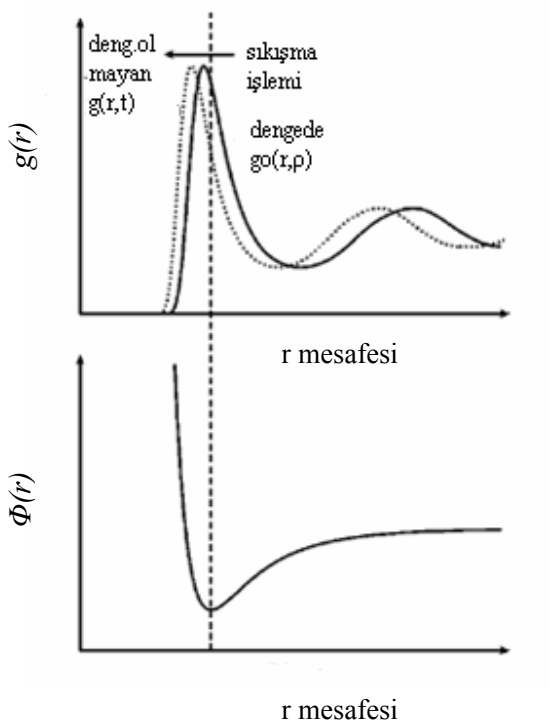
Sabit hacimli sistemlerde, dengedeki parçacık dağılım fonksiyonu iki termodinamik niceliğin r mesafesinin bir fonksiyonudur. r' nin bir fonksiyonu olarak ρ yoğunluğu ve S entropisi ele alındığında dengedeki parçacık dağılım fonksiyonun g(r,ρ,S) yerine g_o (r,ρ) alınmıştır. r ve s sabit olduğunda g_o(r,ρ) nin yoğunluk üzerinden türevi, $\left(\frac{\partial g_o(r,\rho)}{\partial \rho}\right)_{r,S}$ dir.

Benzer şekilde $\left(\frac{\partial g_o(r,\rho)}{\partial r}\right)_{\rho,S}$ yazılır. Diğer yandan dengede olmayan sistemlerde, sıkışma ve genleşmeden dolayı, parçacık dağılım fonksiyonu g(r) zamanla değişir. Bu yüzden g(r), g(r,t) olarak tanımlanır. Burada yoğunluk, $\rho = mN/V$ dir. Burada, m parçacığın kütlesidir.

Bulk viskoziteyi açıklamak için, başlangıçta aşağıdaki denklemden hareket edilmektedir.

$$p' = \frac{Nk_BT}{V} - \frac{\rho^2}{6m^2}\int_0^\infty r\frac{d\phi(r)}{dr}g(r,t)4\pi r^2 dr \tag{5.21}$$

Dikkat edilirse, sıkıştırma işlemi olduktan sonra dengede olmayan parça dağılım fonksiyonu g(r,t), dengedeki $g_o(r,\rho)$ ile aynı değildir.



Şekil 5.5. Bulk Viskozitenin başlangıcının nitel olarak yorumu

Şekil 5.5'den görüldüğü gibi, denge konumundaki $g_o(r,\rho)$'nin grafiği, sıvının sıkışma işleminden sonra, r'nin küçük değerinin olduğu bölgeye doğru ötelenmiştir. Ötelenen bu grafik dengede olmayan parça dağılım fonksiyonu g(r,t)'nin grafiğidir. Bu bölgede potansiyel $\phi(r)$ itici durumundadır ve -d$\phi(r)$/dr daha da büyür. Bu yüzden denklem (5.22), bu öteleme hareketinin p' basıncının, p basıncından daha büyük olacak şekilde yapıldığını önerir. Sıkıştırma işlemi durdurulup, hacmi sabit tutarsak, g(r,t), yeni bir denge durumundaki $g_o(r,\rho)$'ye doğru yaklaşır ve g(r,t)'nin durması ile p' basıncı, yeni denge konumundaki p basıncı değerine doğru yavaş yavaş azalır.

Yukarıdaki açıklamadan sonra şimdi de bulk viskozite ζ'nun tanımının yapılmasına sıra gelmiştir. İlk olarak sıkışma sürecinde g(r,t)'nin zamana bağlı olarak tanımlanan denklemi değerlendirilir. p'-p basınç farkının hesaplanması ile $g_o(r, \rho)$ ve $\phi(r)$ gibi mikroskopik bilgiden makroskopik nicelik ζ için yeni bir formül türetilir.

g(r,t), nin zamana bağlı türevi alınarak sıkıştırma işleminden sonraki p′ basıncı ve denge konumundaki p basıncına ulaşılır.

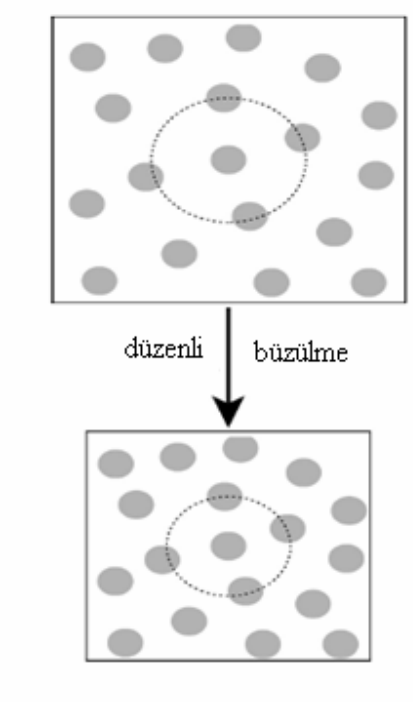
$$\left(\frac{\partial g(r,t)}{\partial t}\right)_r = \left(\frac{\partial g(r,t)}{\partial t}\right)_{rsabit} + \left(\frac{\partial g(r,t}{\partial t}\right)_{rdurgun} \tag{5.22}$$

Denklemin sağ tarafındaki ilk terim, sıkışma işleminden dolayı, sabit bir büzülmeden oluşur ve bu büzülme Şekil 5.6'daki gibi bir sistemin L(t) uzunluğunun atomlar arasındaki kısa mesafe r'ye oranı olarak şöyle ifade edilir.

$$\left(\frac{\partial g(r,t)}{\partial t}\right)_{rsabit} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t}\left\{ g\,\frac{L(t)}{L(t+\Delta t)}\,r,t - g(r,t)\right\}$$

(5.23)

$$= -\frac{\dot{L}}{L} r \left(\frac{\partial g(r,t}{\partial r} \right)_t$$



Şekil 5.6: Sabit Büzülmenin Şematik Gösterimi

İkinci terim ise Debye durulması ile tanımlanmış olup aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\left(\frac{\partial g(r,t}{\partial t} \right)_{r_{durgun}} = -\frac{1}{\tau} \{ g(r,t) - g_o(r,\rho) \} \qquad (5.24)$$

Burada; τ, g(r,t)'nin durulma zamanıdır. Denklem (5.22)'nin içine denklem (5.23) ve denklem (5.24)'ü yerine koyarak, g(r,t)'nin zamana bağlı denklemi yeniden aşağıdaki gibi yazılır.

$$\left(\frac{\partial g(r,t)}{\partial t}\right)_{rsabit} = -\frac{\dot{L}}{L} r\left(\frac{\partial g(r,t}{\partial r}\right)_t - \frac{1}{\tau}\{g(r,t) - g_o(r,\rho)\} \tag{5.25}$$

Denklem (5.25)'in zamana bağlı çözümü için, $g_o(r,\rho)$'den g(r,t)'ye uzanan bir pertürbasyon açılımına ihtiyaç vardır. $g_o(r, \rho)$'nin g(r,t)'den farkı, sadece τ'dan daha yavaş durumlarda önemlidir (yani $\tau|\dot{L}|/L \langle\langle 1$ olduğunda) Bu şartlar altında bulk viskozite sadece deneysel olarak gözlenebilir. Deneysel sonuçlarda frekans $w \approx 10 Mhz$ alınır ve durulma zamanı, $\tau = 1 \approx 0.1 ps$ alınır. Bunun sonucu olarak, bulk viskozite $\tau w \approx 10^{-5} \langle\langle 1$ şartında gözlenir.

$\tau|\dot{L}|/L$ pertürbasyon–açılım parametresi olarak alındığında,

$$g(r,t) = g_o(r,\rho) + \left(\tau\frac{\dot{L}}{L}\right)A_1(r,\rho) + O\left(\left(\tau\frac{\dot{L}}{L}\right)^2\right) \tag{5.26}$$

olur. Burada; $A_1(r,\rho)$, $\tau|\dot{L}|/L$ parametresinin gücüne karşılık katsayıdır. Denklem (5.25)'in içine denklem (5.26)'nın değeri konur ve $\tau|\dot{L}|/L$ parametresi ile karşılaştırılırsa A_1 katsayısı,

$$A_1(r,\rho) = -r\left(\frac{\partial g_o(r,\rho)}{\partial r}\right)_V + 3\rho\left(\frac{\partial g_o(r,\rho)}{\partial \rho}\right)_r \tag{5.27}$$

olarak bulunur. Denklem (5.26) ve denklem (5.27) kullanılarak g(r,t), $g_o(r,V)$ cinsinden şöyle yazılır.

$$g(r,t) = g_o(r,\rho) - \tau \frac{\dot{L}}{L}\left\{ r\left(\frac{\partial g_o(r,V}{\partial r} \right)_V - 3\rho\left(\frac{\partial g_o(r,\rho)}{\partial \rho} \right)_r \right\} + O\left(\left(\tau \frac{\dot{L}}{L} \right)^2 \right) \tag{5.28}$$

Bu denklem, $-\dot{V}/V = -3\dot{L}/L$ şeklindeki sıkışma hızına bağlı isotropik hacim değişimi ile, g(r,t)'nin $g_o(r,\rho)$'den nasıl ötelendiğini tanımlar. Hatırlarsak bulk viskozite ζ, genleşme hızı $3\dot{L}/L$ nin seri açılımları ile tanımlanan p'-p basınç farkının ilk teriminin katsayısı olarak bulunmuştur.

Bulk viskozitenin hesabı için p'-p basınç farkının hesaplanması gerekmektedir. Denklem (5.28)'e göre sıkışma sürecindeki basınç, g(r,t)'nin kullanılmasıyla şöyle bulunmuştur.

$$p' = \frac{Nk_BT'}{V} - \frac{\rho^2}{6m^2}\int_0^\infty r\frac{d\phi(r)}{dr} g(r,t) 4\pi r^2 dr \tag{5.29}$$

Benzer şekilde $g_o(r,\rho)$'nin kullanılmasıyla denge konumundaki basınç da şöyledir.

$$p = \frac{Nk_BT}{V} - \frac{\rho^2}{6m^2}\int_0^\infty r\frac{d\phi(r)}{dr} g_o(r,\rho) 4\pi r^2 dr \tag{5.30}$$

Bulk viskozitenin tanımına göre, adyabatik olarak sıkıştırılan sistem 1'de, basınç farklılığı alınmıştır. Sistem1'deki basınç, parçacıkların sayısı, hacmi ve toplam enerjisi aynı olan dengedeki sistem 2'nin basıncı ile aynı değildir. Çünkü sıkıştırma sürecindeki T' sıcaklığı ile dengedeki sistemin T sıcaklığı aynı değildir. T' ve T arasındaki bağıntının sonucunu bulmak için, her iki sistemin de toplam enerjisine dikkat etmek gerekir. Sıkıştırma işlemindeki toplam enerji E', g(r,t) ve T' nün kullanılması ile şöyle yazılır.

$$E' = \frac{3}{2} N k_B T' + N \frac{\rho}{2m} \int_0^\infty \phi(r) g(r,t) 4\pi r^2 dr \tag{5.31}$$

Dengedeki sistemin toplam enerjisi ise, $g_o(r,\rho)$ ve T nin kullanılmasıyla şöyle yazılır.

$$E = \frac{3}{2} N k_B T + N \frac{\rho}{2m} \int_0^\infty \phi(r) g_o(r,\rho) 4\pi r^2 dr \tag{5.32}$$

Her iki ifadede de T' ve T arasındaki bağıntı hesaplanmış ve E'-E bulunmuştur. p'-p basınç farkı ise şu şekilde hesaplanır.

$$p' - p = \frac{\rho^2}{2m^2} \tau \frac{\dot{L}}{L} \int_0^\infty \left\{ r \frac{d\phi(r)}{dr} + 2\phi(r) \right\} x \left\{ r \left(\frac{\partial g_o(r,\rho)}{\partial r} \right)_\rho - 3\rho \left(\frac{\partial g_o(r,\rho)}{\partial \rho} \right)_r \right\} 4\pi r^2 dr \tag{5.33}$$

Sıkışma hızı $3\dot{L}/L$ yukarıdaki denklemde yerine yazılırsa bulk viskozite için geliştirilen yeni formül şu şekildedir.

$$\zeta = -\frac{\rho^2}{18m^2} \tau \int_0^\infty \left\{ r \frac{d\phi(r)}{dr} + 2\phi(r) \right\} x \left\{ r \left(\frac{\partial g_o(r,\rho)}{\partial r} \right)_\rho - 3\rho \left(\frac{\partial g_o(r,\rho)}{\partial \rho} \right)_r \right\} 4\pi r^2 dr \tag{5.34}$$

5.5.2 Bulk Viskozite Formüllerinin Karşılaştırılması

Bulk viskozitenin hesaplanması için geliştirilen daha önceki bütün metotlarda bulk viskozite, basıncın zaman bağlılığından ya da basıncın özkorelasyon fonksiyonundan hesaplanmıştır. Buna karşılık olarak geliştirilen denklem (5.35)'deki ifade, çift dağılım fonksiyonu g(r) ve atomlar arasındaki potansiyel $\phi(r)$ 'den direkt olarak tanımlanmıştır. Bu formülün bir üstünlüğüne örnek olarak T sıcaklığını yükseltebiliriz ve *n* yoğunluğu, bulk viskozite ζ'ya bağlıdır. Sıcaklık artıkça atomların iç hareketleri azalır. Bu yüzden bulk viskozite ζ, T artarken azalır. Ayrıca *n* yoğunluğu artıkça bulk viskozite ζ da artar. Oysaki sadece Green-Kubo formülünde ζ, sıcaklığa bağlıdır. Fakat bu formül *n* yoğunluğuna bağlılığını göstermez. Ayrıca hem Heyes hem de Hoover ve arkadaşlarının metodu, bulk viskozitenin ne sıcaklığa bağlılığını ne de yoğunluğa bağlılığını gösterir Şekilde de görüldüğü gibi formüllerin hepsinde bulk viskozite, makroskobik nicelik basınçtan türetilmiştir.

6. SIVI METALLERİN BULK VİSKOZİTELERİNİN HESAPLANMASI

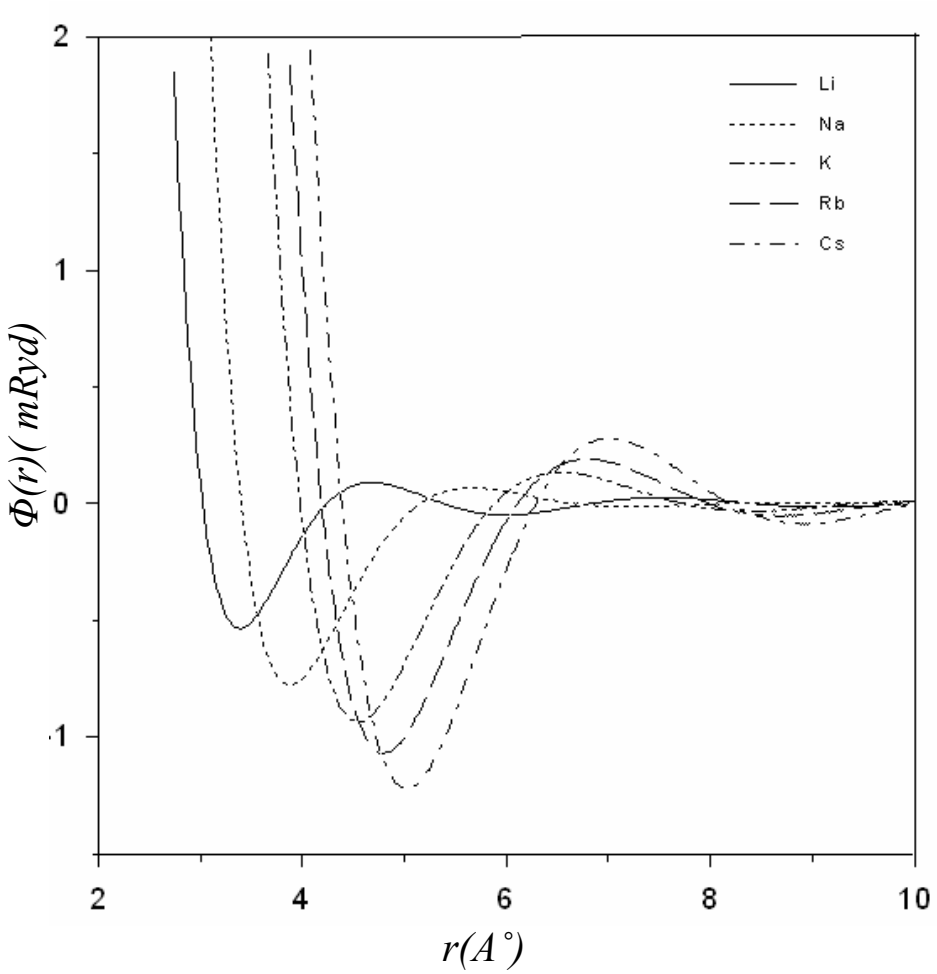
Sıvı metallerin teorik olarak belirlenmesinin başlangıç noktasında uygun iyonlar arası etkileşme model potansiyelinin kurulması gerekmektedir. Bu çalışmada Li, Na, K, Rb ve Cs gibi basit sıvı metallerin etkin çift potansiyeli $\phi(r)$ ve $g(r)$ çift dağılım fonksiyonunun hesaplanması yapılmış buradan yola çıkarak, viskozite değerleri ve viskoziteye bağlı olarak difüzyon ve yüzey gerilimi bulunmuştur. Bulunan bu değerler ile deneysel değerler karşılaştırılmıştır.

6.1 Sıvı Metaller için Etkin Çift Potansiyel

Potansiyel hesabı için Yerel Heine-Abarenkov model potansiyeli kullandık. Bu potansiyelin hesaplanması için gerekli parametreler Çizelge 6.1 de görülmektedir. Yerel Heine-Abarenkov model potansiyelinin yarıçapı R_m değeri Animalu ve Heine (Animalu ve Heine,1965) tarafından ve A_l değeri Gschneider (Gschneider,1964) tarafından verilen parametre değerleridir. Ayrıca r_s değeri (R. Evans and W. Schirmacher) tarafından verilmiştir.

Çizelge 6.1. Sıvı metaller için giriş parametreleri

Metals	T (°K)	ρ ($A^{\circ -3}$)	A_l	R_M (a.u)	R_s (a.u)
Li	453	0.0444	1.183	2.8	3.31
Na	378	0.0242	1.118	3.4	4.05
K	343	0.0128	1.060	4.2	5.01
Rb	313	0.0104	1.062	4.6	5.37
Cs	303	0.0083	1.025	4.8	5.78

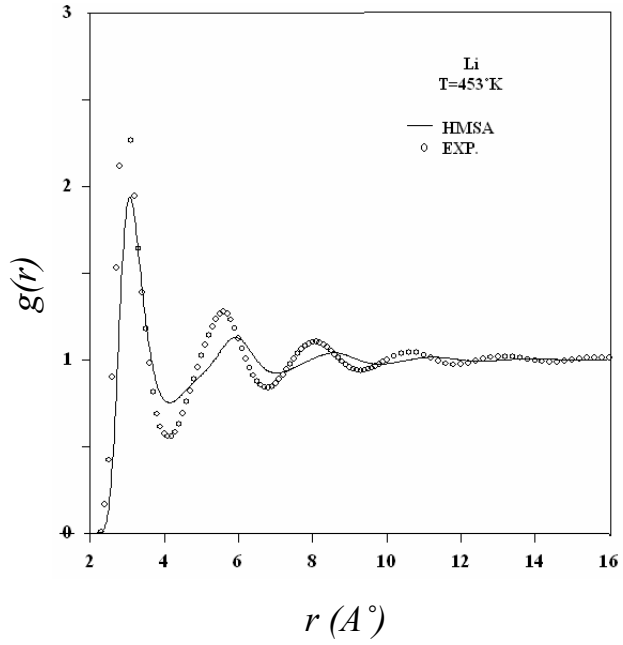


Şekil 6.1: Basit Metaller İçin Yerel Heine-Abarenkov Model Potansiyeli

Basit sıvı metaller için Çizelge 6.1'deki parametreler ile hesaplanan LHA model potansiyelleri Şekil 6.1'de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi metallerin atomik ağırlıkları artıkça minimum değerlerinde ve potansiyelin minimum yerlerinde bir artma görülmektedir. Bu potansiyelin kullanmamızın nedeni, basit sıvı metallerin özelliklerini açıklamada daha iyi sonuçlar vermesidir.

6.2 Sıvı Metaller İçin Çift Dağılım Fonksiyonu

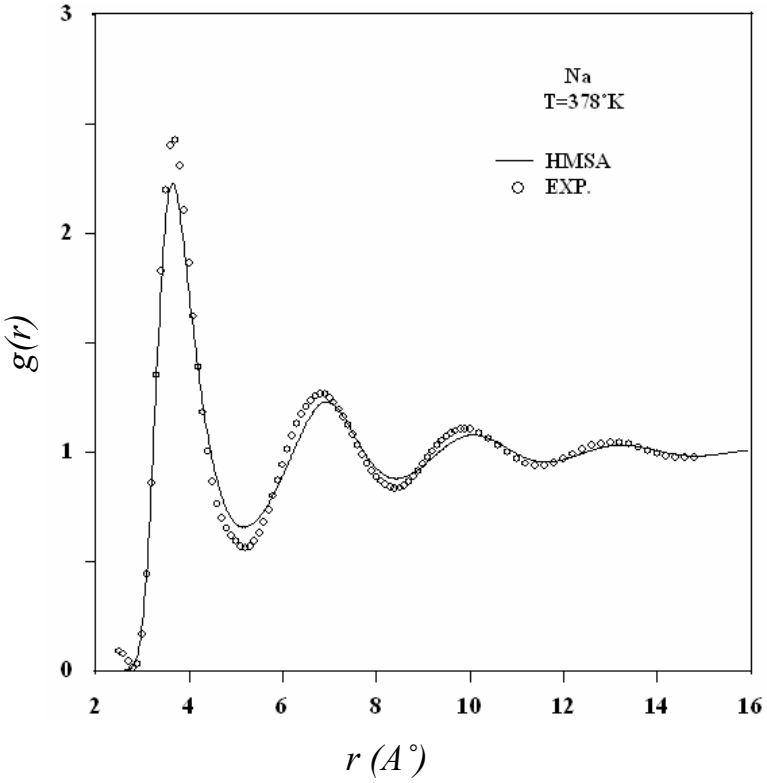
Bu bölümde sıvı metallerin atomik taşınım özelliklerini hesaplamak için kullanılan çift dağılım fonksiyonu g(r)'nin hesabını yapılmıştır. Bu hesaplama yapılırken geçerliliği ispatlanmış hibritleştirilmiş ortalama küresel yaklaşım (HMSA) kullanılmıştır. Teorik olarak hesaplanan değerler, deneysel değerler (Waseda, 1980) ile karşılaştırılmıştır. Şekil 6.2'de sıvı Li metalinin, Şekil 6.3'de sıvı Na metalinin, Şekil 6.4'de sıvı K metalinin, Şekil 6.5'de sıvı Rb metalinin, Şekil 6.6'da sıvı Cs metalinin çift dağılım fonksiyonu grafikleri deneysel değerler ile birlikte çizilmiştir.



Şekil 6.2: Sıvı Li için çift dağılım fonksiyonu (Waseda, 1980)

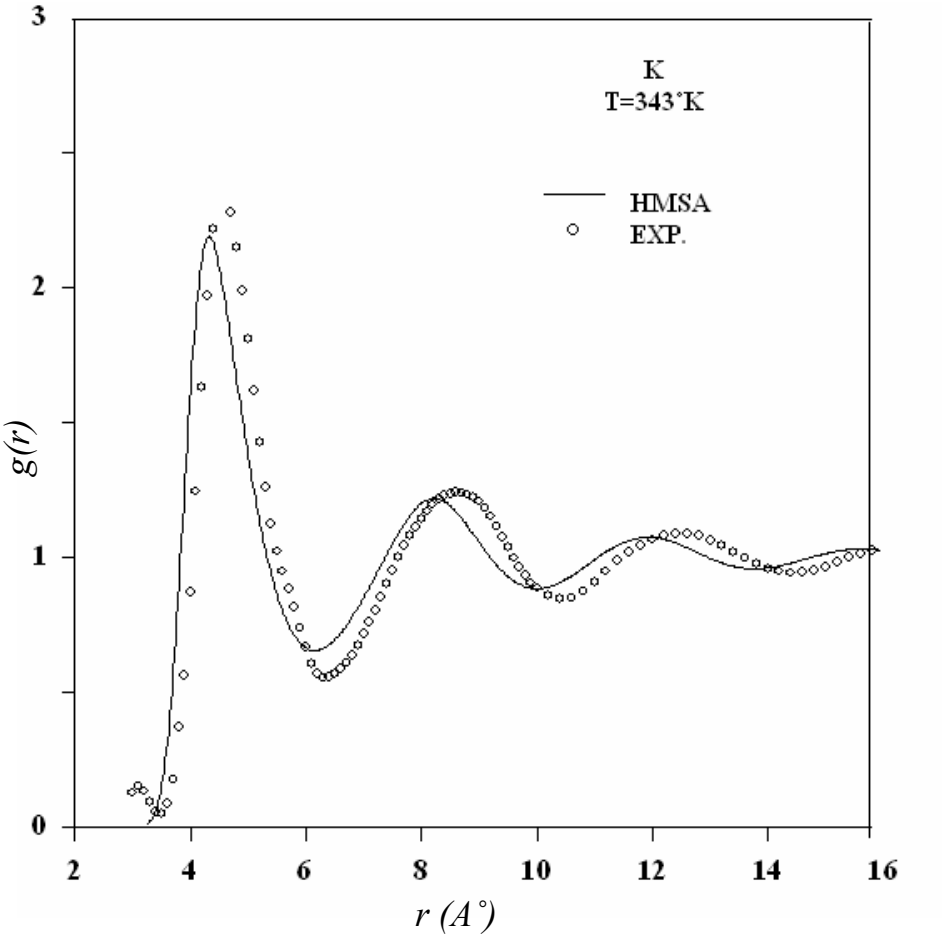
Li için hesaplanan çift dağılım fonksiyonunda gördük ki teorik olarak hesaplanan değerler deneysel değerlerden daha küçük sonuçlar vermiş ve bunun sonucu olarak ana pik değeri deneysel değerinkinden daha düşük çıkmıştır. Genel olarak, başlangıç, anapik ve

diğer piklerin yerleri deneysel değerler ile uyuşmakta iken, sayısal değer olarak hesaplanan değerlerinin daha küçük olduğu söylenebilir.



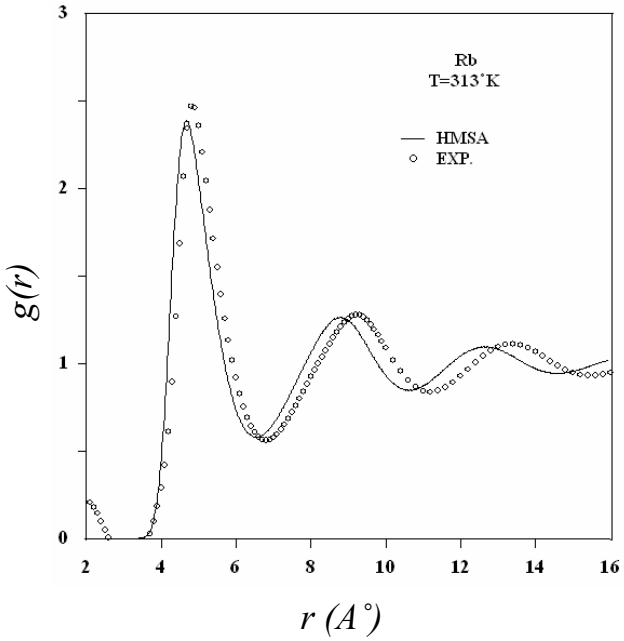
Şekil 6.3: Sıvı Na için çift dağılım fonksiyonu (Waseda, 1980)

Sıvı Na'un çift dağılım eğrisi, deneysel değerler ile kıyaslandığında ana pikte az bir düşme gözlenmektedir. Başlangıç değerleri hemen hemen aynı olup genel olarak uyumludur. Çok az bir sapma ve kayma gözlenmektedir. Kullandığımız potansiyel ve HMSA yaklaşımı bu metal için uyumludur diyebiliriz.

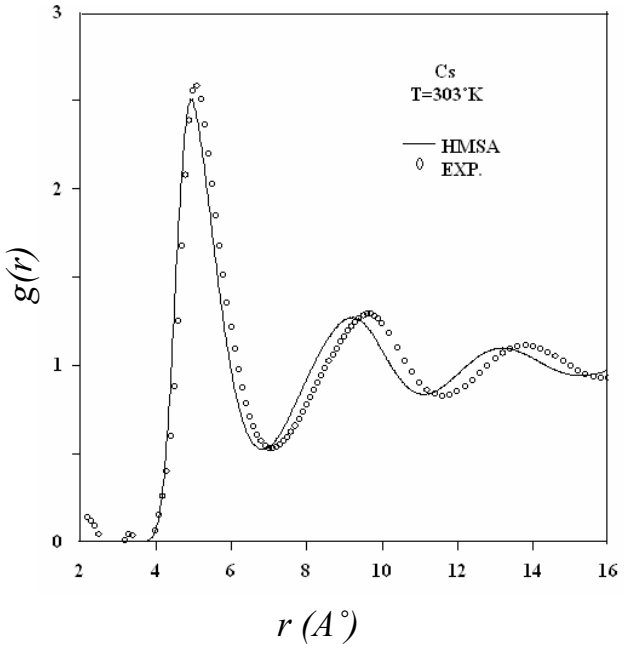


Şekil 6.4: Sıvı K için çift dağılım fonksiyonu (Waseda, 1980)

Sıvı K için, teorik olarak hesaplanan çift dağılım fonksiyonu değerleri ile deneysel değerler arasında uyumsuzluk görülmektedir. Metalin ana pik değerlerinde büyük fark olmamasına rağmen, deneysel değerlerden pik yerleri olarak bir miktar sapma ve minimum değerinde azalma görülmektedir.



Şekil 6.5: Sıvı Rb için çift dağılım fonksiyonu (Waseda, 1980)



Şekil 6.6: Sıvı Cs için çift dağılım fonksiyonu (Waseda, 1980)

Sıvı Rb ve Cs için çift dağılım fonksiyonu eğrileri birbirine yakın sonuçlar vermiştir. Ana pik değerine çok az bir azalma ve deneysel değerlerden sapma görülmektedir. Her iki metalde de minimum değerleri aynı olup iki metal içinde deneysel değerlerle uyuşma gözlenmektedir.

Basit sıvı metallerin atomik taşınım özelliklerini açıklamak için, yerel Heine Abarankov model potansiyeli ve HMSA yaklaşımı kullanılarak belirlenen çift dağılım fonksiyonu eğrilerini incelediğimizde; genel anlamda deneysel değerlerle uyuştuğu söylenebilir. Fakat teorik ana pik değerinin deneysel değerlerden daha küçük olduğu görülmektedir. Bununla birlikte teorik değerlerin deneysel değerlerden saptığı ve minimum değerlerinde çok az bir azalma olduğu görülmektedir. Bu sapmaların birçok sebebi olabilir. Bunların başında kullandığımız potansiyel gelmektedir. Model potansiyeller içinde en yaygın kullanılan Yerel Heine Abarankov model potansiyeli olmasına karşın bugüne kadarki çalışmalar bütün metaller için iyi çalıştığını söyleyemez.. Bu potansiyeli hesaplamak için kullandığımız Çizelge 6.1'de görülen parametrelerin de kesin tam uyumlu olduğu söylenemez. Potansiyel hesaplamasındaki giriş parametreleri genel olarak deney sonuçlarından türetilmektedir. Bu parametrelerin değerleri deneysel sonuçları ile sınırlı kalmaktadır. Diğer taraftan g(r)'yi hesaplamak için kullandığımız yaklaşımın da doğruluğu tam olarak kanıtlanmamıştır. Ergime sıcaklıklarında Li ve K hariç diğer basit metaller için teorik değerler iyi sonuçlar vermiştir. Li yapısı gereği karışık bir metaldir. Bu yüzden bu çalışmada da en çok sapma ve kayma bu metalde mevcuttur.

6.3 Sıvı Metallerin Bulk Viskozitelerinin Hesabı

Sıvı Metallerin viskozitesinin hesaplanması için birtakım formüller geliştirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan viskozite formülü (Okumura,H. ve Yonezawa,F., 2003) tarafından yoğunluğa bağlı olarak, çift dağılım fonksiyonu $g_o(r)$ ve etkin çift potansiyel $\phi(r)$ gibi mikroskobik niceliklerden türetilen formüldür.

Denklem 5.34'deki formülde durulma zamanı $\tau = m/4\xi_s$ denklemi ile hesaplanır. Burada, m parçacığın kütlesi ve ξ_s sürtünme katsayısıdır. Sıvı metallerin ergime sıcaklıklarında sürtünme katsayıları ξ_s sırasıyla; Li: 3.82, Na: 3.21, K: 3.65, Rb: 5.73, Cs: 5.81 gr/s olarak alınmıştır (Waseda)

Çizelge 6.2: Basit sıvı metaller için bulk viskozite değerleri

Metals	**T (°K)**	**ζ (mPa s)**	
		Teorik	***Deney****
Li	453	0.439	-
Na	378	1.88	1.6
K	343	2.35	1.3
Rb	313	4.18	-
Cs	303	6.55	-

***:** Mıtsuo Shımoji

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada sıvıların termodinamik, elektronik ve atomik taşınım katsayılarını hesaplayabilmek için geliştirilen model potansiyellerden Yerel Heine-Abarenkov model potansiyeli ile iyonlar arası etkileşme potansiyelinin belirlenmesinde bazı deneysel ölçümlere dayanan potansiyel parametreleri kullanılarak, sıvı metallerin potansiyel eğrileri çizilmiştir. Bu model potansiyel baz alınarak Ornstein-Zernike denklemindeki HMSA sıvıhal teorisi kullanılarak sıvı metallerin çift dağılım fonksiyonu hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır.

Potansiyel eğrilerini incelediğimizde, beklenen sonuçlar vermiştir. Sıvı alkali metallerin iyonlar arası etkileşme potansiyellerinin, atomlar büyüdükçe potansiyelin minimum değerleri artarken, potansiyelin minimumuna karşılık gelen r değerlerinin de arttığı görülmüştür. Sıralamanın doğru olması bizim için aranan özelliktir. Kullanılan bazı başka model potansiyellerde ise, bu sıralamanın büyükten küçüğe doğru olduğu da görülmüştür.

Sıvı alkali metallerin çift dağılım fonksiyonu eğrilerini incelediğimizde genel olarak deneysel değerler ile uyumlu sonuçlar çıkmıştır. Sıvı Li'un çift dağılım fonksiyonu metallerin içinde en uyumsuz olarak görülmektedir. Ana pik değeri deneysel değerlerden küçük olmakla birlikte ana pik yerinin deneysel ana pikten kayması ile birlikte osilasyonlarda sapmalar görülmüştür. Na için çizilen çift dağılım eğrisinin ana pik değeri küçüktür ama eğrilerin deneysel eğriler ile üst üste geldiği görülmektedir. Çift dağılım fonksiyonunun minimum değerinin deneysel değerinde bir azalma görülmektedir. K için hesapladığımız çift dağılım fonksiyonu eğrilerinde deneysel değerlerden sapma ve minimum değerinde azalma görülmektedir. Minimumdaki azalma en fazla bu metal için çıkmıştır. Sıvı Rb ve Cs metallerinin ise deneysel değerlerle en uyumlu çift dağılım fonksiyonu verdiği görülmüştür. Ana pik değerleri deneysel değerler kadar yüksek

olmamakla birlikte eğriler üst üste gelmiş ve teorik hesapladığımız eğri r'nin küçük değerlerine doğru bir miktar kaymıştır.

Sıvı metallerin mikroskobik özellikleri olan atomlar arası etkileşme potansiyeli $\Phi(r)$ ile çift dağılım fonksiyonu $g_o(r,\rho)$'den türetilerek elde edilen bulk viskozite formülü incelenmiştir. Bu formüldeki parametrelerden biri olan debye durulma zamanı teorik olarak hesaplanmış sürtünme katsayılarından elde edilerek kullanılmıştır. Mevcut bilgimize göre viskozitenin teorik hesaplamasında bu formül sıvı metallere ilk defa uygulanmıştır. Bu çalışma esnasında sıvı Na ve K metalleri için bulk viskozitenin deneysel değerleri bulunurken, diğer metallerin deneysel değerlerine ulaşılamamıştır.

Bu iki metal için bulk viskozitenin teorik olarak hesaplanan değerleri deneysel değerlerle kıyaslandığında mertebe olarak uyarken değer olarak oldukça saptığı görülmüştür. Diğer sıvı metaller için teorik olarak hesaplanan bulk viskozite değerlerinin de Na ve K'unki ile mertebe olarak uyuştuğu görülmüştür ancak deneysel değerlerin ulaşılamadığından tam bir doğruluğunu irdeleme imkanımız olmamıştır. Na ve K için hesaplanan bulk viskozite değerlerinin deneysel değerlerden farklı çıkması iki sebebe bağlanabilir. Bulk viskozite hesabında kullanılan durulma zamanı τ değerinin deneysel değerlere bağlı olarak hesaplanamamasından dolayı bir sapma getirdiği ve bu metaller için hesaplanan çift dağılım fonksiyonu değerlerinin de deneysel değerler ile tam uyum içinde olmamasından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Yerel Heine Abarenkov model potansiyeli ve bu potansiyel baz alınarak Ornstein-Zernike denklemindeki HMSA yaklaşımı kullanılarak hesaplanan çift dağılım fonksiyonu hesabından bulunan viskozite değerlerinin, deneysel değerlerden bir miktar saptığı görülmektedir. Farklı model potansiyel ve farklı bir yaklaşım kullanılarak ayrıca durulma zamanın iyi belirlenmesi ile hesaplanacak bulk viskozite değerlerinin deneysel değerler ile daha uyuşumlu olabileceğini düşünmekteyiz.

8. KAYNAKLAR DİZİNİ

Ashcroft, N. W. , 1966, Phys.Lett., 23, 48; J. Phys.C. 2, 232

Animalu, A. E. O. ve Heine, V.,1965, *Phil. Mag.,* 12, 1249

Baharudin, B. Y., Jackson, D. A. ve Schoen, P. E., 1975, Phys. Lett. 51A, 409

Bhuiyan, G. M., Silbert, M., Stott, M. J., 1995, Phys. Rev. B53, 636

Born, M. ve Green, H. S., 1946, Proc.Roy. Soc. A., 188, 10

Bretonnet, J., Derouiche, A.,1990, Phys.Rev. 43, 8924

Dalgıç, S., 1992, Atomlar arası Potansiyeller ve Sıvı Metallerin Yapısı Doktora Tezi Trakya Üniversitesi

Dalgıç,S., Dalgıç, S. ve Tomak, M.,1998, Tr. J. of Physics, Tubitak, 22, 47-55.

Daw, M. S. ve Baskes, M. I. ,1984, Phys. Rev. B29, 6443–6453

Evans, R. ve Schirmacher, W., 1978, *J. Phys. C.,* 11, 2437

Farid, B., Heine, V., Engel, G. ve Robertson, I. J., 1993, Phys. Rev. B48, 11602

Fiolhais, C., Nogueira, F. ve Perdew, J.P., 1999, Phys.Rev. B59, 2570-2578

Gschneider, K.,1964, Solid State Physics,Academic, New York

Güler, Ş., 2004 Bazı Sıvı Metallerin Elektronik Taşınım Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, OGU, Eskişehir

Hafner, J. ve Schmuch, P., 1974, Phys. Rev., B9, 4138

Hafner, J., 1976, J. Phys. F: Metal Phys., 6, 1243, 57

Hafner, J., 1977, Phys. Rev. A16, 651, 64

Ham, F. S., Ludwig, G. W., Watkins, G. D. ve Woodbury, H. H., 1960, Phys. Rev. Lett. 5, 468–470

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Hansen, J.P., Levesque, D.ve Schiff, D.,1971, Phys. Rev. A 3, 776–780

Hansen, J.P. ve Zerah, G., 1985, Phys. Letter, 108 A, 277

Harrison, W. A., 1958, Phys. Review, 110, 14-25

Harrison, W. A., 1965, Pseudopotantial in the Theory of Metals, Benjamin, New York, 335

Harrison W.A., 1966, Pseudupotential in the Theory of Metals W.A. Benjamin, Newyork

Heine, V. ve Abarenkov, I., 1964, Phil. Mag., 9, 451, 65

Herring, C., 1940, Phys. Review, 57, 1169-1177

Heyes, D. M., 1984, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 80, 1363

Heyes, D. M.,1986, Can. J. Phys. 64, 774

Hoheisel, C., 1987, J. Chem. Phys. 86 2328

Hoover, W. G., Evans, D. J., Hickman, R. B., Ladd, A. J., Ashurst, W. T.ve Moran, B., 1980, Phys. Rev. A 22, 1690

Hoover, W. G., Ladd, A. J., Hickman, R. B. ve Holian, B. L.,1980, Phys. Rev. A 21, 1756

Ichimaru, S. ve Utsumi, K., 1981, Phys. Rev. B24, 7385

Khajil, T.M.A., Tomak, M., 1988, Phys. Rev. A 38, 5437–5439

Kittel, C.,1976, Solid State Physic

Kohno, H. ve Yao, M., 1999, J. Phys.: Condens. Matter 11, 5399

Kohno, H., Okada,K., Kajihara,Y., Hiejima,Y.ve Yao, M, 1999, J. Non-Cryst. Solids 250–252, 139

Labik, Malijevsky ve Vonka, 1985, Mol. Phys. 56, 709

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Lido, T. ve Guthrie R.I.L.,1988, The Physical Properties of Liquid Metals, Oxford Science Publications, Oxford, 287

Madden, W.G. ve Rice, S.A., 1980, J. Chem. Phys., 72, 4208

Malbrunot, P., Boyer, A., Charles, E.ve Abachi, H., 1983, Phys. Rev. A 27, 1523

Okumura, H. ve Yonezawa, F., 2001, J. Phys. Soc. Jpn. 70, 1990

Okumura, H. ve Yonezawa, F., 2002, J. Phys. Soc. Jpn. 71, 685-688

Okumura, H. ve Yonezawa, F., 2002, J. Chem. Phys. 116, 17,7400

Okumura, H. ve Yonezawa, F., 2003, Phys.Rev. E 67, 021205

Okumura, H. ve Yonezawa, F., 2003, Physica A, 312, 207-219

Pfleiderer, T., Waldner, I., Bertagnolli, H., Todheide, K., Kirchner, B., Huber, H. ve Fischer, H. E., 1999, J. Chem. Phys. 111, 2641

Phillips, J.C. ve Kleinman, K., 1959, Phys. Rev. ,116, 287, 880

Pick, R. ve Sarma, G., 1964, Phys. Review ,135, A1363-A1371

Rice, S. A. ve Allnatt, A. R., 1961, J. Chem. Phys., 34, 2144

Rosenfled ve Ashcroft, N.W.,1979, Phys.Rev., A 20, 1208

Sarker, A., Sen, D., Holder, S.ve Roy, D.,1998, Mod. Phys. Lett. B 12, 639

Singh, S. ve Singh, R.N., 1994, Phys. Chem. Liq 27, 203

Swan, P., 1967, Nucl. Phys. A 90, 436

Tamura, K. ,Inui, M., Nakaso, I., Oh'ishi, Y., Funakoshi, K. ve Utsumi, W.,1999, J. Phys.: Condens. Matter 10, 11405

Tankeshwar, K., Pathak, K. N. ve Ranganathan, S., 1996, J. Phys.: Condens. Matter 8, 10847

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Taylor, R.,1978, J. Physic F: Metal Phys.8, 1699

Thakor, P.B., Patel, V. N., Gajjar, P.N. ve Jani A.R., 2002, Chinese J. of Phys. 40, 4

Waseda,Y., 1980, The Strucutre of Non Crystalline Meterials, Mc. Graw Hill, New York, 326

Yazar, Ü. Ü. N., 2002, Bazı Sıvı Geçiş Metal ve Alaşımlarının Yapısı ve Atomik Taşımın Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, OGÜ, Eskişehir