

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

SIVI ALKALİ METALLERİN TEK PARÇACIK DİNAMİĞİ

Hakan Ömer ÖZTEK

**FBE Fizik Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı

: Yrd. Doç. Dr. H. Birtan KAVANOZ

Jüri Üyesi : Prof. Dr. İdris GÜMÜŞ

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hason TATLIPINAR

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Sıvı Hale Giriş	1
1.2 Statik Yapı	1
1.2.1 Statik Yapı Faktörü $S(k)$	7
1.3 Direk Korelasyon Fonksiyonu Ornstein-Zernike Denklemi	8
2. ZAMANA BAĞLI KORELASYON FONKSİYONLARI	10
2.1 Zamana Bağlı Yoğunluk Korelasyonları	10
2.2 Saçılma Fonksiyonu ve Van Hove Yapı Faktörü	12
2.2.1 Orta Mesafeli Saçılma Fonksiyonu	12
2.2.2 Dinamik Yapı Faktörü $S(k, \omega)$	13
2.2.3 $S(k, \omega)$ ile $S_s(k, \omega)$ arasındaki ilişki	14
2.3 Van Hove Korelasyon Fonksiyonlarının Momentleri ve Kısa Zaman Açılımları	15
2.3.1 $S(k, \omega)$ ve $S_s(k, \omega)$ İçin Basit Modeller	18
2.3.2 Serbest Parçacık Modeli	18
2.3.3 $G_s(r, t)$ İçin Difüzyon Denklemi	19
2.4 Difüzyon ve Kare Ortalama Yerdeğiştirme	22
2.4.1 Korelasyon Fonksiyonlarının Hidrodinamik Formları ve Hidrodinamik Genelleştirilmesi	23
2.4.2 Hız Otokorelasyon Fonksiyonu ve Green-Kubo Bağıntısı	24
2.5 Hafıza Fonksiyonu	26
2.6 Viskoelastik Model	29
2.7 Mode-Coupling	31
2.7.1 İkili Katkı	31
2.7.2 Mode-Coupling Bileşeni	32
2.8 Öz-Uyumlu İşlem Yolu	34
3. SIVI ALKALİ METALLERİN DİNAMİK YAPISI	36

3.1	Ashcroft Boş Küre Potansiyeli	36
4.	SONUÇLAR.....	57
	KAYNAKLAR.....	59
	ÖZGEÇMİŞ	60



SİMGE LİSTESİ

$c(r)$	Direk korelasyon fonksiyonu
D	Difüzyon katsayısı
$g(r)$	Çiftli dağılım fonksiyonu
$G(r, t)$	van Hove korelasyon fonksiyonu
$G_d(r, t)$	van Hove korelasyon fonksiyonunun ayırık kısmı
$G_s(r, t)$	van Hove korelasyon fonksiyonunun öz kısmı
$h(r)$	Toplam korelasyon fonksiyonu
f	Saçılma faktörü
$F(k, t)$	Orta mesafeli saçılma fonksiyonu
$F_s(k, t)$	Öz orta mesafeli saçılma fonksiyonu
I	Saçılma yoğunluğu
$\mathbf{k}$	Dalga vektörü
k	Dalga sayısı
k_B	Boltzman sabiti
k_m	Statik yapı faktörünün birinci maksimumunun yeri
$K(t)$	Hız otokorelasyon fonksiyonunun hafıza fonksiyonu
N	Sıvı içindeki atomların toplam sayısı
$n^{(i)}$	i. adet parçacık ortalama sayı yoğunluğu
n	Koordinasyon sayısı
p	Çizgisel momentum
r_c	Çekirdek yarıçapı
$\mathbf{R}_i$	i. atomun konumu
$S(k)$	Statik yapı faktörü
$S(k, \omega)$	Dinamik yapı faktörü
$S_s(k, \omega)$	Öz dinamik yapı faktörü
t	Zaman
T	Sıcaklık
V	Hacim
x_i	i. atomun konumu
$v^{(i)}$	i adet parçacık sayı yoğunluğu
$v(t)$	Hız
$Z(t)$	Normalize hız otokorelasyon fonksiyonu
ρ_0	Ortalama sayı yoğunluğu
$\rho(\mathbf{r})$	Yerel parçacık yoğunluğu
ρ_k	Yerel parçacık yoğunluğun Fourier dönüşümü
δ	Dirac fonksiyonu
$\delta r^2(t)$	Parçacığın kare ortalama yerdeğiştirmesi
τ_D	Başlangıç bozulma zamanı
ϕ	Potansiyel fonksiyonu
ω	Açısal frekans
Ω_0	Einstein frekansı
$\langle \rangle_{AV}$	İstatiksel ortalama

KISALTMA LİSTESİ

EC	Empty Core potansiyeli
MD	Moleküler Dinamik
NPA	Neutral Pseudo Atom
OZ	Ornstein-Zernike
PST	Price, Singwi ve Tosi'nin önerdiği potansiyel modeli
RDF	Radyal Dağılım Fonksiyonu
VACF	Hız Otokorelasyon Fonksiyonu
VMHNC	Variational Modified Hypernetted Chain



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Tek parçacık sayı yoğunluğu diyagramı	2
Şekil 1.2 İki parçacık sayı yoğunluğu diyagramı	3
Şekil 1.3 $g(r)$ çiftli dağılım fonksiyonunun şematik gösterimi	6
Şekil 1.4 Radyal dağılım fonksiyonunu şematik diyagramı (Waseda 1980)	7
Şekil 1.5 Parçacıklar arasındaki korelasyonlar	8
Şekil 2.1 Zamanın artışıyla van Hove korelasyon fonksiyonunun davranışı (March ve Tosi, 1976)	12
Şekil 2.2 Sodyumdaki kare ortalama yerdeğiştirmenin zamana göre farklı potansiyellerdeki fonksiyonu (March ve Tosi, 1976).....	20
Şekil 2.3 Difüzyon katsayısı için $S_s(k, \omega)$ fonksiyonunun şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.4 V hacimli ve N parçacıklı bir sistemin i. parçacığının $R_i(t)$ ani (t anındaki) konumu ve $v_i(t)$ hızı.....	22
Şekil 2.5 Kare ortalama yerdeğiştirmenin üç idealize sistem için gösterimi.....	23
Şekil 2.6 Sıvı argonun erime noktasına yakın bölgedeki normalize hız otokorelasyon fonksiyonu.....	25
Şekil 2.7 İdeal gaz, yoğun gaz, sıvı ve katı için hız otokorelasyon fonksiyonları.....	26
Şekil 3.1 Li, Na, K, Rb ve Cs'un erime noktalarına yakın değerlerdeki Ashcroft potansiyelleri.....	37
Şekil 3.2 Li, Na, K, Rb ve Cs'un erime noktalarına yakın değerlerdeki çiftli dağılım fonksiyonları	38
Şekil 3.3 Li, Na, K, Rb ve Cs'un erime noktalarına yakın değerlerdeki statik yapı faktörleri.....	38
Şekil 3.4 Hız otokorelasyon fonksiyonunun hafıza fonksiyonu elde eden programımızın akış diyagramı	40
Şekil 3.5 Li'un 470K'deki EC ile hesaplanan normalize hız otokorelasyon fonksiyonunun hafıza fonksiyonu ve K_{MD} , NPA tipi potansiyel kullanılarak yapılan MD sonuçları (Gonzalez vd 1996)	41
Şekil 3.6 a) Li'un 470 K ve 843 K'de elde ettiğimiz normalize hız otokorelasyon fonksiyonları ve b) süreli çizgiler NPA potansiyelini kesikli çizgiler Ashcroft potansiyelini gösteren MD sonuçlarıdır (Canalez vd 1994)	41
Şekil 3.7 Li'un 470 K'deki hesaplanan kare ortalama yerdeğiştirmesi ve NPA tipi bir potansiyelle elde edilen kare ortalama yerdeğiştirmesi (Canales vd 1994)	42
Şekil 3.8 Farklı k değerleri için Li 470 K'deki öz dinamik yapı faktörleri (sürekli çizgi elde ettiğimiz sonuçlar, kesikli çizgiler ise Gonzalez L.E. vd. (1996)'nın NPA tipi potansiyelle MD sonuçlarıdır.....	43
Şekil 3.9 Li'un 470K ve 574K'deki öz dinamik yapı faktörü için elde ettiğimiz teorik yaklaşım sonuçlarıyla Torcini vd. 1995'de PST potansiyeliyle elde ettiği MD sonuçların karşılaştırması.....	44
Şekil 3.10 Li 470 K'deki öz dinamik yapı faktörlerinin üç boyutlu grafiği	44
Şekil 3.11 Na'un 376K'deki hesaplanan $K(t)$ toplam hafıza fonksiyonu ve $Z(t)$ normalize hız otokorelasyon fonksiyonu	45
Şekil 3.12 Na'un 376K'deki kare ortalama yerdeğiştirmesi	45
Şekil 3.13 Farklı k değerleri için Na'un 376 K'deki öz dinamik yapı faktörleri.....	46
Şekil 3.14 Na'un 403K, 602K ve 803K'de değişik k değerlerinde Morkel vd. 1986 deneysel verilerle elde edilen sonuçların karşılaştırılması.....	47
Şekil 3.15 Na'un 376'deki öz dinamik yapı faktörlerinin üç boyutlu grafiği	47
Şekil 3.16 K'un 343 K'deki $K(t)$ toplam hafıza fonksiyonu ve $Z(t)$ normalize hız otokorelasyon fonksiyonu.....	48
Şekil 3.17 K'un 343 K'deki kare ortalama yerdeğiştirmesi	48
Şekil 3.18 Farklı k değerleri için K'un 343 K'deki öz dinamik yapı faktörleri	49

Şekil 3.19 K'un 343'deki öz dinamik yapı faktörlerinin üç boyutlu grafiği	49
Şekil 3.20 Rb'un 318 K'deki toplam hafıza fonksiyonu ve normalize hız otokorelasyon fonksiyonu.....	50
Şekil 3.21 Rb'un 318 K'deki kare ortalama yerdeğiştirmesi	50
Şekil 3.22 Farklı k değerleri için Rb 318 K'deki öz dinamik yapı faktörleri.....	51
Şekil 3.23 Rb 318 K Düz çizgi mode-coupling yöntemiyle hesaplanan ve kesikli çizgi ise Balucani vd (1990) benzer yöntemle elde ettiği $k_m=1.55 \text{ Å}^{-1}$ için $F_s(k,t)$	51
Şekil 3.24 Rb'un 350 K'deki değişik k değerlerine karşılık zaman bağlı öz orta mesafeli saçılma fonksiyonu	52
Şekil 3.25 Rb'un 350K Tek parçacık için öz orta mesafeli saçılma fonksiyonu (Kahl 1994) .	52
Şekil 3.26 Rb'un 318K'deki öz dinamik yapı faktörlerinin üç boyutlu grafiği	53
Şekil 3.27 Cs'un 308 K'deki $K(t)$ toplam hafıza fonksiyonu ve $Z(t)$ normalize hız otokorelasyon fonksiyonu.....	53
Şekil 3.28 Sıvı Cs'un erime noktasına yakın bir değerde (308 K) kare ortalama yer değiştirmesinin zamana göre davranışı	53
Şekil 3.29 Cs'un 308 K'deki değişik k değerlerine karşılık zamana bağlı öz orta mesafeli saçılma faktörü.....	54
Şekil 3.30 Cs'un 308 K'deki farklı k değerlerine karşılık zamana bağlı öz orta mesafeli saçılma faktörü (Kambayashi ve Kahl 1992).....	54
Şekil 3.31 Farklı k değerleri için Cs 308 K'deki öz dinamik yapı faktörleri	55
Şekil 3.32 Cs'un 308'deki öz dinamik yapı faktörlerinin üç boyutlu grafiği.....	55

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 Potansiyel için giriş değerleri37

Çizelge 3.2 Difüzyon Katsayıları $10^{-5} \text{ cm}^2/s$ 56



ÖNSÖZ

Tezimin danışmanlığını üstelenerek bana yol gösteren, beni yönlendiren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. H. Birtan KAVANOZ ve maddi manevi desteklerini esirgemeyen kıymetli eşleri Suzan Hanım'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca yardımlarını gördüğüm Sıvı Hal Fiziği Çalışma Grubuna ve Fizik Bölümündeki hocalarıma teşekkür ederim.

Beni bu noktaya getiren, hayatım boyunca beni maddi manevi destekleyen ve yüreklendiren aileme teşekkür ederim



ÖZET

Bu çalışmada, sıvı alkali metallerin erime noktası civarındaki sıcaklıklarda dinamik özelliklerinin tarifi için teorik bir model tanıtılmıştır. Bu model, sıvının dinamik özelliklerini tarif eden hız otokorelasyon fonksiyonunun bulunması için sıvının bilinen statik yapı faktöründen başlayarak mode-coupling teorisi ile birlikte öz uyumlu bir formalizmi içerir.

Sıvının statik yapı faktörü ve çiftli dağılım fonksiyonu, Ashcroft potansiyeli kullanılarak Variational Modified Hypernetted Chain (VMHNC) yaklaşımı altında elde edildi. Bilinen bu fonksiyonlar yardımıyla sadece tek parçacığın hareketi göz önüne alınarak, öz dinamik fonksiyonları öz uyumlu işlem yolu ile hesaplandı. Orta mesafeli saçılma fonksiyonu, hız otokorelasyon fonksiyonu, dinamik yapı faktörü ve öz difüzyon katsayısı için bulunan sonuçların öz uyumlu yaklaşımında tek parçacık hareketinin dinamik tarifi kullanılsa bile kolektif özellikler kadar iyi sonuç verdiği görüldü.

Anahtar kelimeler: Tek parçacık hareketi, hız otokorelasyon fonksiyonu (VACF), mode-coupling teorisi, orta mesafeli saçılma fonksiyonu, dinamik yapı faktörü

ABSTRACT

This study aims at introducing a theoretical model used for the description of the dynamic properties of alkali liquids near the melting point. This theoretical model, starting from the known static structure factor, involves a self-consistent formalism along with mode-coupling theory. The purpose of this model is to find out velocity auto-correlation function that describes the dynamic properties of liquids.

In this study, the static structure factor of liquids and pair distribution function was obtained by using Ashcroft potential and the Variational Modified Hypernetted Chain (VHMNC) approach. With the help of these known functions, self-dynamic functions were calculated via self-consistent procedure by taking only the motion of one-particle into account. It was found out that the results obtained for intermediate scattering function, velocity auto-correlation function and self-diffusion coefficient produced satisfactory results as well as other collective properties even though dynamic description of single-particle motion is utilized in self-consistent approach.

Keywords: Single particle motion, velocity autocorrelation function (VACF), mode-coupling theory, intermediate scattering factor, dynamic structure factor



1. GİRİŞ

1.1 Sıvı Hale Giriş

Genel olarak maddenin katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç halinden bahsedebiliriz. 19.yy'ın sonlarına doğru gaz halinin teorisi tamamlanmıştır. 20. yy'da ise katı halin teorisi elde edilmiştir. Bu iki halin tersine sıvı halin teorisindeki gelişmeler daha yavaş ilerlemektedir. Bunun nedenlerini şöyle sıralayabiliriz:

Gaz halde, atomlar rastgele bir düzen içinde ve hareketleri düzensizdir. Diğer taraftan kristaldeki atomlar, üç boyutlu örgü noktalarında hafif titreşimler yaparlar. Atomların dağılımlarındaki bu uç durumlar nedeniyle bu iki halin yapısı için teoriler geliştirilebilmiştir. Sıvı hal için atomların dağılımı, komşu atomlarıyla katılara kıyasla düzensiz, gazlara kıyasla ise düzenli bir yapı gösterirler. İşte bu ara durum nedeniyle sıvı hal teorisi oldukça yavaş ilerlemektedir.

Ayrıca “amorf” veya “camsı” olarak adlandırılan bir özel hal daha vardır. Bu hal genellikle hızla soğutulan tuzlardan elde edilir ve atomik dağılımları sıvı hale oldukça yakındır. Metalürjik işlemlerdeki önemli rolleri nedeniyle metallerin, oksitlerin ve tuzların sıvı haldeki çeşitli özelliklerini anlayabilmek için oldukça yoğun teorik ve deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Sıvıların yapısını anlamaya yönelik ilk deneysel çalışmalar X-ışın kırınım deneyleriyle katı halde elde edilen atomik dağılım görüntüsünün sıvı hal için de uygulanmasıyla başlar. Aynı zamanda teorik metodlar kullanılarak bilinen bir moleküller arası çiftli potansiyel için çiftli dağılım fonksiyonları bulunur.

1.2 Statik Yapı

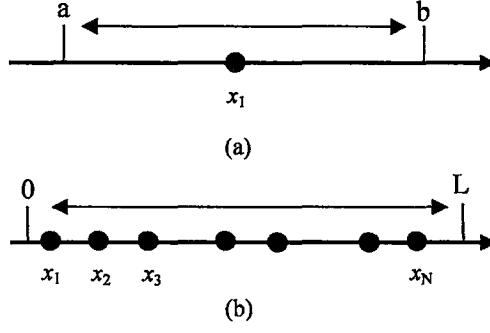
Statik yapı dediğimizde erimiş bir malzemenin herhangi bir t anında fotoğrafının çekildiği durumdaki atomların konumlarını anlamalıyız. $S(k)$ statik yapı faktörü, X-ışınları veya nötron saçılma deneylerinden elde edilir ve basitçe I saçılma yoğunluğu, f atomik saçılma faktörü olmak üzere

$$S(k) = I / Nf^2 \quad 1.1$$

şeklinde tanımlanır. Burada N , tek atomlu bir sıvı içindeki atomların toplam sayısıdır.

Statik yapı, genel olarak atomların dizilişlerinin belirli bir andaki durumunu ifade etmeye yönelik denklemleri içerir. Bu yapıyı anlamak için öncelikle tek parçacıktan başlayarak sayı

yoğunluklarını tanımlamamız gerekir.



Şekil 1.1 Tek parçacık sayı yoğunluğu diyagramı

Şekil 1.1a'daki gibi bir doğru üzerinde x_1 noktasında bir atomun olduğunu düşünelim.

Kolaylıkla $v^{(1)}(x)$ bir parçacık sayı yoğunluğu fonksiyonunu

$$\begin{aligned} v^{(1)}(x) &= 0 & x \neq x_1 \\ \int_a^b v^{(1)}(x) dx &= 1 & a < x_1 < b \end{aligned} \quad 1.2$$

ve verilen aralık içinde kaç tane atomun olduğunu ifade eden fonksiyonu yukarıdaki gibi yazabiliriz. Aslında bu ilişkiler, Dirac tarafından önerilen, δ fonksiyonunun özellikleriyle ilgilidir. Örneğin,

$$\int_a^b \delta(x - x_1) dx = \begin{cases} 0 & x_1 < a \text{ veya } b < x_1 \\ 1 & a < x_1 < b \end{cases} \quad 1.3$$

$$\int_a^b f(x) \delta(x - x_1) dx = f(x_1) \quad 1.4$$

Bu δ fonksiyonunu kullanarak bir parçacık sayı yoğunluğunu tekrar yazarsak

$$v^{(1)}(x) = \delta(x - x_1) \quad 1.5$$

elde ederiz. Eğer şekil 1.1b'deki gibi bir doğrunun üzerinde N tane atom varsa herhangi bir keyfi noktaya göre bir parçacık sayı yoğunluğu

$$v^{(1)}(x) = \sum_{i=1}^N \delta(x - x_i) \quad 1.6$$

yazılabilir. Eğer bu N tane atom sıfırdan L 'ye kadar bir bölge içersindeyseler bu bölge

Eğer V hacmi içinde N adet atom varsa, $\mathbf{r}$ konumundaki tek parçacık sayı yoğunluğu,

$$v^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad 1.10$$

aynı şekilde $\mathbf{r}$ ve $\mathbf{r}'$ noktalarındaki parçacık çiftlerinin sayı yoğunluğu

$$v^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad 1.11$$

olmak üzere, V hacmi üzerinden toplam alınarak,

$$\int_V v^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{v} = N \quad 1.12$$

$$\int_V \int_V v^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{v} d\mathbf{v}' = N(N-1) \quad 1.13$$

V hacmi içinde bulunan tek atom ve atom çiftlerinin sayısını buluruz.

Sistemin potansiyel enerjisinin aşağıdaki gibi olduğunu kabul edersek

$$\Phi = \phi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_N) \quad 1.14$$

İstatistik mekaniğe göre küçük $dv_1, dv_2, dv_3 \dots dv_N$ hacimlerindeki $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_N$ atomik pozisyonlarını bulma olasılığı

$$\exp\{-\phi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_N)/k_B T\} dv_1 dv_2 dv_3, \dots, dv_N \quad 1.15$$

çarpanıyla orantılıdır. Burada k_B Boltzman sabitidir. Yukarıdaki olasılık çarpanını kullanarak, denklem (1.12) ve (1.13)'de ortalama niceliklerini hesaba katarak,

$$\langle v^1(\mathbf{r}) \rangle_{AV} = n^{(1)}(\mathbf{r}) \quad 1.16$$

$$\langle v^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rangle_{AV} = n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad 1.17$$

eşitliklerini yazabiliriz. Burada $n^{(1)}(\mathbf{r})$ bir parçacık ortalama sayı yoğunluğu fonksiyonu ve $n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ise iki parçacık ortalama sayı yoğunluğu fonksiyonu olarak adlandırılır. Böylece aşağıdaki eşitlikleri yazabiliriz.

$$\int_V n^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{v} = N \quad 1.18$$

$$\int \int n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{v} d\mathbf{v}' = N(N-1) \quad 1.19$$

Bu iki bağıntıyı birleştirerek,

$$\int n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{v}' = (N-1)n^{(1)}(\mathbf{r}) \quad 1.20$$

sonucuna varırız. İki parçacık ortalama sayı yoğunluğu ile tek parçacık ortalama sayı yoğunlukları ve çiftli dağılım fonksiyonu arasında

$$n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n^{(1)}(\mathbf{r})n^{(1)}(\mathbf{r}')g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad 1.21$$

ilişkisi vardır.

Hem zaman hem de hacim üzerinden homojen bir sistem için, bir parçacık ortalama sayı yoğunluğu fonksiyonu $\mathbf{r}$ 'den bağımsızdır. Bu durumda

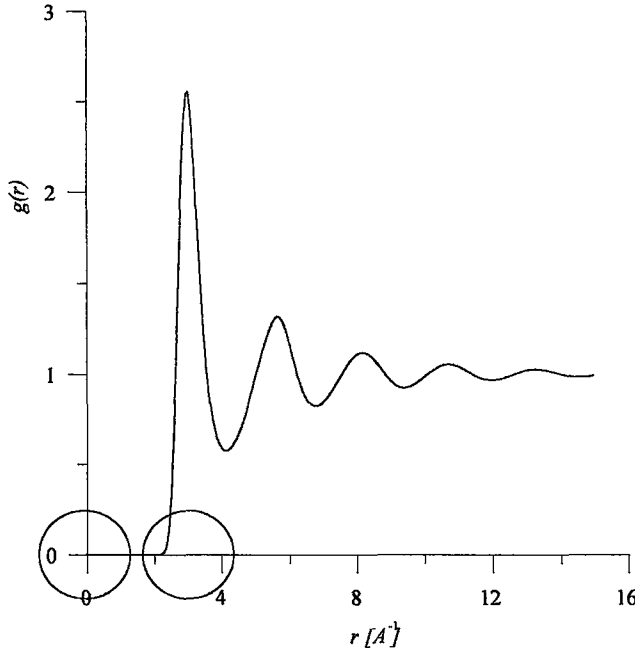
$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = n^{(1)}(\mathbf{r}') = \rho_0, \quad \rho_0 = N/V \quad 1.22$$

şeklinde yazılabilir. Bu bağıntıdan $n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, sadece $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ 'nün bir fonksiyonu olur ve

$$n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho_0^2 g(r) \quad 1.23$$

şeklinde yazılabilir. Burada ρ_0 ortalama sayı yoğunluğu ve $g(r)$ çiftli dağılım fonksiyonudur.

$\rho_0 = N/V$ ortalama sayı yoğunluğuna sahip bir sistemde, merkezdeki bir atomdan r kadar uzaklıkta başka bir atomun bulunma olasılığı $\rho_0 g(r)$ olarak tanımlanır. $g(r)$ fonksiyonu tek boyutludur. Ama sıvı hakkında görelî olarak bilgi verir. Bu nedenle, çiftli dağılım fonksiyonu, kristal olmayan malzemelerle çalışırken çok önem taşır.



Şekil 1.3 $g(r)$ çiftli dağılım fonksiyonunun şematik gösterimi

Kristalde, $n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ sadece atomların uzaklığına değil aynı zamanda yönelimlerine de bağlıdır ve dolayısıyla da $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \neq g(r)$. Kristaldeki atomlar düzenli örgü noktalarına dizildiğinden, $\mathbf{r}$ noktası sabit olmak koşuluyla $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, $\mathbf{r}'$ nün düzenli ayrı bir fonksiyonudur. Erime sürecinde, düzenli yapı kaybolur ve $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ fonksiyonunu yerini $g(r)$ fonksiyonu alır. Ayrıca $\rho_0 g(r)$ büyüklüğü giderek, büyük r değerlerinde ρ_0 ortalama sayı yoğunluğuna yaklaşır. Bunun nedeni atomların konumları arasındaki ilişkilerin uzaklıkla zayıflamasıdır. Bu davranış,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1 \quad 1.24$$

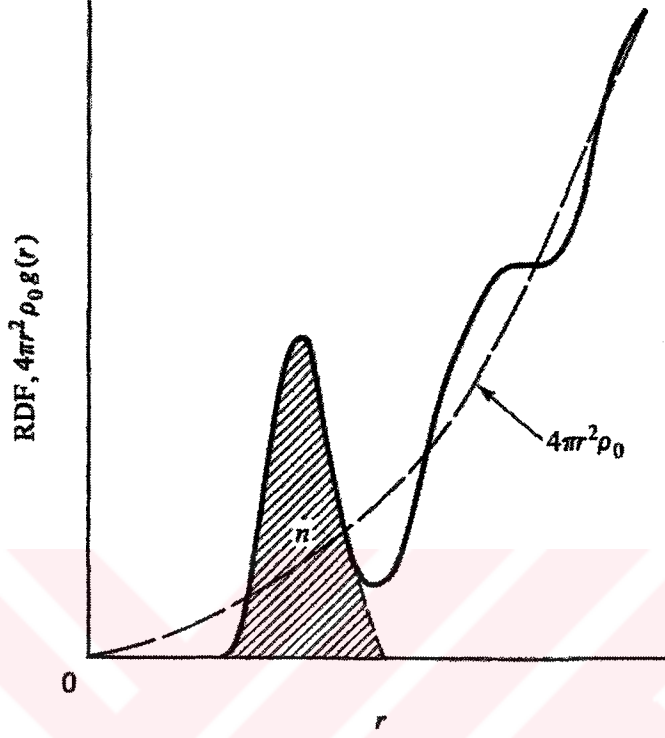
şeklinde ifade edilir.

Atomlar arası r mesafesi azaldıkça atomlar, çiftli potansiyeldeki itme nedeniyle sadece merkezleri arasında yarı çapları toplamı kadar karşılıklı olarak yaklaşabilirler veya yarıçapa kıyasla çok az üst üste binebilirler. Örneğin tek atomlu sıvılarda, bu mesafe atomik çap kadardır. Böylece

$$\lim_{r \rightarrow 0} g(r) = 0 \quad 1.25$$

Bunlardan dolayı $g(r)$ çiftli dağılım fonksiyonu, ρ_0 ortalama sayı yoğunluğundan sapmayı gösterir.

Kristal olmayan sistemlerin yapısının analizinde, $g(r)$ çiftli dağılım fonksiyonunun yanında $4\pi r^2 \rho_0 g(r)$ 'nin fonksiyonu olan *radyal dağılım fonksiyonu* da kullanılır. Bu fonksiyon r ile dr arasındaki küresel kabukta bulunan atomların sayısını verir.



Şekil 1.4 Radyal dağılım fonksiyonunu şematik diyagramı (Waseda 1980)

Şekil (1.4)'te gösterilen alan merkezdeki bir atomun en yakın komşu atomlarının sayısını verir. n ile temsil edilen bu sayıya *koordinasyon sayısı* denir.

1.2.1 Statik Yapı Faktörü $S(k)$

$S(k)$ yapı faktörü, x-ışını veya nötron saçılma deneylerinden elde edildiğinden dolayı r (gerçek) uzayı ile k (ters) uzayı arasında ilişki $S(k)$ ve $g(r)$ arasında kurulur.

$\mathbf{r}$ noktasındaki yerel parçacık yoğunluğunu,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad 1.26$$

şeklinde tanımlarsak. Bu yoğunluğun Fourier dönüşümü

$$\begin{aligned}\rho_{\mathbf{k}} &= \int \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{i=1}^N \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i)\end{aligned}\quad 1.27$$

ve

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle \quad 1.28$$

statik yapı faktörü tanımlanır. Homojen bir sıvı için bu statik yapı faktörü, $g(\mathbf{r})$ 'nin Fourier dönüşümü şeklinde

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \int \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad 1.29$$

ifade edilir.

Tersi, yani $S(\mathbf{k})$ 'nın Fourier dönüşümü olarak $g(\mathbf{r})$ de

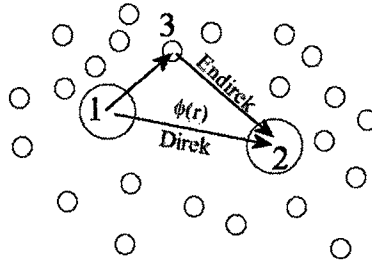
$$\rho g(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) [S(\mathbf{k}) - 1] d\mathbf{k} \quad 1.30$$

Eğer sistem izotropik ise $S(\mathbf{k})$ sadece $k = |\mathbf{k}|$ dalga sayısının fonksiyonudur ve böylece

$$\begin{aligned}S(k) &= 1 + 2\pi\rho \int r^2 g(r) \int_{-1}^1 \exp(-ikr \cos \theta) d(\cos \theta) dr \\ &= 1 + 4\pi\rho \int r^2 g(r) \frac{\sin kr}{kr} dr\end{aligned}\quad 1.31$$

şeklinde yazılabilir.

1.3 Direk Korelasyon Fonksiyonu Ornstein-Zernike Denklemi



Şekil 1.5 Parçacıklar arasındaki korelasyonlar

OZ yaklaşıklığı, parçacıklar arasındaki direkt korelasyonu ve toplam korelasyon fonksiyonunu $h(r)$ 'yi hesaba katar. Küçük yoğunluk değerlerinde parçacıklar arasında korelasyon ortadan kalkar ve $g(r) \rightarrow 1$ 'e gider, *toplam korelasyon fonksiyonu* $h(r) = g(r) - 1$ küçük ρ değerlerinde sıfıra gider.

Yüksek yoğunluklarda $h(r)$ sıfırdan farklıdır. Bu nedenle şimdi yeni bir korelasyon fonksiyonu olan $c(r)$ *direk korelasyon fonksiyonunu* tanımlarız. Bu fonksiyon Şekilde 1.5'de görüldüğü gibi sadece 1 ve 2 parçacıkları arasındaki ikili çarpışmaları veya ilişkiyi tarif eder. O zaman $h(r) \approx c(r)$ olur.

Küçük yoğunluklar için $c(r)$ Mayer fonksiyonu şeklinde tanımlanır.

$$c(r) = f(r) = \exp[-\beta\phi(r)] - 1 \quad 1.32$$

Daha yüksek yoğunluklar için $c(r)$ için önerilen OZ denklemi aşağıdaki gibidir.

$$h(\mathbf{r}_{12}) = c(\mathbf{r}_{12}) + \rho \int c(\mathbf{r}_{13})c(\mathbf{r}_{23})d\mathbf{r}_3 \quad 1.33$$

Bu kesin olan denklem, direkt ve endirekt korelasyonları içerir

1.33 eşitliğinin sağ tarafındaki birinci terim iki parçacığın direkt korelasyonunu, diğeri ise üçüncü bir parçacığın etkisi ile göz önüne alınan çiftin dolaylı korelasyonunu temsil eder. Ele alınan sistemin, yapı faktörlerini bulabilmek için öncelikle çiftli etkileşme potansiyeli tanımlanmalı ve OZ denklemini tamamlayacak olan $c(r)$ direk korelasyon fonksiyonu (closure) belirlenmelidir. Bu $\phi(r)$ ve $c(r)$ ifadeleriyle denklem 1.33'deki OZ integral denklemi analitik veya nümerik olarak çözülerek $g(r)$ ve $S(k)$ fonksiyonları elde edilir.

2. ZAMANA BAĞLI KORELASYON FONKSİYONLARI

2.1 Zamana Bağlı Yoğunluk Korelasyonları

Atomların konumlarının zamana bağımlığını ifade eden van Hove fonksiyonu, sıvıların dinamik özelliklerinin tarifinde önemli bir rol oynar. Öncelikle nötron saçılmasıyla ilişkisi olan van Hove korelasyon fonksiyonunu tanıtmakta fayda var. İlk önce saf ve klasik bir sistemi ele alalım. Eğer bir atom $t=0$ anında ve $\mathbf{r}=0$ orijinde ise t zamanında ve $\mathbf{r}$ noktasındaki atomların ortalama yoğunluğu $G(\mathbf{r},t)$ ile tanımlanır.

Böylece iki atom konumları arasındaki ilişkiyi veren, $G(\mathbf{r},t)$ van Hove fonksiyonu aşağıdaki formda ifade edilir.

$$G(\mathbf{r},t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{R}_i(0) - \mathbf{R}_j(t)] \right\rangle \quad 2.1$$

(2.1) denkleminin içerdiği δ fonksiyonu açıkça $t=0$ zamanında i . atomun konumuna karşılık t zamanında j . atomun $\mathbf{r}$ 'de olma olasılığıdır. O zaman bu olasılığın i ve j üzerinden toplamı

$$G_{\text{kuantum}}(\mathbf{r},t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \int d\mathbf{r}' \delta[\mathbf{r} + \mathbf{R}_i(0) - \mathbf{r}'] \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j(t)] \right\rangle \quad 2.2$$

olur. t zamanında $\mathbf{r}$ noktasındaki atomların $\rho(\mathbf{r},t)$ yoğunluk fonksiyonlarını kullanarak $G(\mathbf{r},t)$ için kullanışlı değişik bir formu elde edilebilir. (1.26) eşitliğini zamana bağlı olarak

$$\rho(\mathbf{r},t) = \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t)] \quad 2.3$$

şeklinde yazabiliriz.

Bu durumda $G(\mathbf{r},t)$ 'yi ρ yoğunluğunun uzay zaman ilişkisi gibi yorumlayabiliriz. Sıvının homojenliğinin açıkça hesaba alınmasıyla

$$G(\mathbf{r},t) = G_s(\mathbf{r},t) + G_d(\mathbf{r},t) \quad 2.4$$

G_s öz ve G_d ayırık diye iki kısma ayrılır. Burada

$$G_s(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r}' \delta[\mathbf{r} + \mathbf{R}_i(0) - \mathbf{r}'] \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{R}_i(t)] \right\rangle \quad 2.5$$

ve

$$G_d(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j=1}^N \int d\mathbf{r}' \delta[\mathbf{r} + \mathbf{R}_i(0) - \mathbf{r}'] \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j(t)] \right\rangle \quad 2.6$$

ile verilir. Bu ayırmadaki G_s , $t = 0$ zamanında orijinde bulunan bir parçacığın t zamanında $\mathbf{r}$ 'de bulunma olasılığı olduğunu söyler. G_d kısmı ise t zamanında farklı bir atomun $\mathbf{r}$ 'de bulunma olasılığını ifade eder ve burada her zaman $G_d > G_s$ olacağı açıktır. $t=0$ zamanındaki korelasyon fonksiyonu için (2.2) eşitliği bu hali alır.

$$G(r, 0) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{R}_i(0) - \mathbf{R}_j(0)] \right\rangle \quad 2.7$$

(2.4) eşitliğindeki ayırma göre (2.7) eşitliğini kullanarak aşağıdaki denklemleri elde ederiz.

$$G_s(r, 0) = \delta(\mathbf{r}) \quad 2.8$$

$$G(r, 0) = \delta(\mathbf{r}) + \rho g(r) \quad 2.9$$

burada $\rho g(r)$

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j=1}^N \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \rangle \quad 2.10$$

denklemiyle ifade edilir ve *çiftli dağılım fonksiyonu* olarak bilinir. Uzun zaman aralığında parçacıkların konumları arasında bir ilişki olmadığını kabul edeceğiz ve bu uzun zaman aralığında (büyük r 'lerde) van Hove fonksiyonu yoğunluklar cinsinden

$$G(r, t) \approx \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') \quad 2.11$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklem $t \rightarrow \infty$ giderken

$$G(r, \infty) \approx \rho \quad 2.12$$

sıvının yoğunluğuna eşit olacaktır.

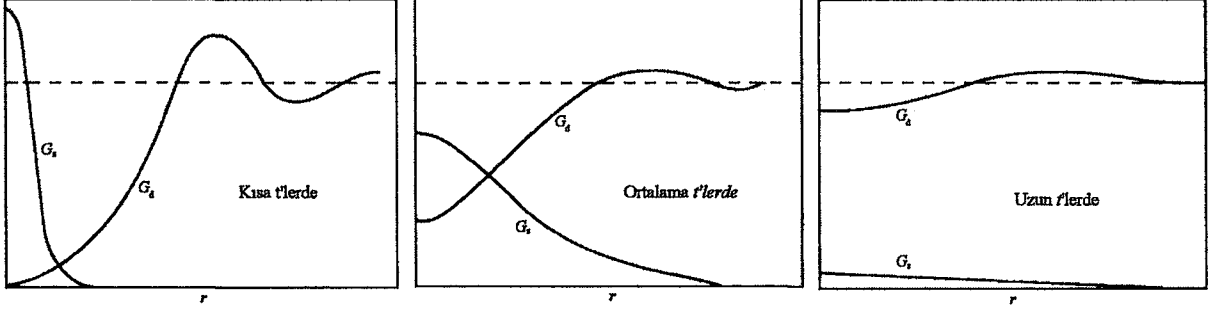
Benzer olarak homojen sistemler için öz korelasyon fonksiyonu

$$G_s(r, \infty) = \frac{1}{V}$$

2.13

burada V sonsuza giderken G_s 'nin sıfıra gideceği görülebilir.

Kısa zamanlar için $G_s(r, t)$ fonksiyonu yaklaşık olarak (2.8) eşitliğindeki gibidir. $G_d(r, t)$ ise yaklaşık olarak $g(r)$ çiftli korelasyon fonksiyonuna gider. Şematik olarak Şekil 2.2'de gösterildiği gibi $t \rightarrow \infty$ giderken $G_s(r, t) \rightarrow 0$ 'a ve $G_d(r, t) \rightarrow \rho$ gider.



Şekil 2.1 Zamanın artışıyla van Hove korelasyon fonksiyonunun davranışı (March ve Tosi, 1976)

2.2 Saçılma Fonksiyonu ve Van Hove Yapı Faktörü

Sistemin uzun ve kısa zaman genel özelliklerini tanımak, $G(r, t)$ zamana bağlı korelasyon fonksiyonunun bilinmesiyle mümkündür. Burada iki eşdeğer formu göreceğiz. Daha önce belirtildiği gibi $G(r, t)$; G_s ve G_d gibi iki parçanın toplamı şeklinde idi. Son kısım G_d , $g(r)$ çiftli dağılım fonksiyonunun zamana bağlı genelleştirilmesini verir (gerçekte $G_d \equiv \rho g(r)$ 'dir). $S(k)$ yapı faktörünün zamana bağlılığı, $G(r, t)$ 'nin iki defa Fourier dönüşümü alınarak bulunabilir. Bulunan bu son fonksiyon $S(k, \omega)$, dinamik yapı faktörü olarak bilinir ve van Hove tarafından önerilmiştir. Ayrıca $S(k, \omega)$, sıvıdan esnek olmayacak şekilde saçılan nötronların dinamiğiyle de ilişkilidir. $S(k, \omega)$ büyüklüğü, sıvı ile nötron arasında $\hbar\omega$ enerji transferi ve $\hbar k$ momentum transfer edilme olasılığını verir.

2.2.1 Orta Mesafeli Saçılma Fonksiyonu

$G(r, t)$ 'nin Fourier dönüşümü alındığında $F(k, t)$ orta mesafeli saçılma fonksiyonu olarak bilinen

$$F(k, t) = \int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) G(\mathbf{r}, t) \quad 2.14$$

denkleminde ulaşırız. Sıvının homojenliğini hesaba katarsak orta mesafeli saçılma fonksiyonu

$$\begin{aligned} F(k, t) &= \frac{1}{\rho} \int d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \langle \rho(\mathbf{r}', 0) \rho(\mathbf{r}, t) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \langle \rho(\mathbf{r}', 0) \rho(\mathbf{r}, t) \rangle = \frac{1}{N} \langle \rho_{-k}(0) \rho_k(t) \rangle \end{aligned} \quad 2.15$$

halini alır. Burada

$$\rho_k(t) = \sum_{i=1}^N \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i(t)] \quad 2.16$$

(2.3) eşitliğinde tarif edilen yoğunluk operatörünün Fourier dönüşümüdür. (1.28) eşitliğiyle karşılaştırdığımızda $F(k, t)$, $S(k)$ yapı faktörünün zamana bağlı genelleştirilmiş ifadesidir ve eşit, zıt dalga vektörleri ile, yoğunluk dalgalanması arasındaki zaman korelasyonunu ifade eder.

(2.15) eşitliğine göre $F(k, t)$, sıvı denge halinde iken başlamış olan ve t zamanında k dalga vektörünün yoğunluk dalgalanmasının ve $t=0$ zamanında $-k$ dalga vektörünün yoğunluk dalgalanmasını yaratmış olan olasılık büyüklüğünü ifade eder. Bu yoğunluk dalgalanması sıvının tam öz modu ise o zaman $F(k, t)$, $e^{-i\omega_k t}$ şeklinde zamanla değişecektir. Burada ω_k öz modun frekansıdır. Daha genel olarak $F(k, t)$ zaman içinde bozunması k dalga vektörü, sistemin yaklaşık öz modlarının yaşam süreleri ile belirlenecektir.

Uygulamada genellikle, yoğunluk dalgalanmalarının aşırı sönümlü olduğu titreşimlerle karşılaşırız.

(2.5) eşitliğinden tek parçacık orta mesafeli saçılma fonksiyonunu

$$F_s(k, t) = \int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) G_s(\mathbf{r}, t) = \langle \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1(0)] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1(t)) \rangle \quad 2.17$$

elde ederiz. Burada $\mathbf{R}_1(t)$, sıvıdaki t anındaki herhangi bir parçacığın konumunu ifade eder.

2.2.2 Dinamik Yapı Faktörü $S(k, \omega)$

$S(k, \omega)$ dinamik yapı faktörü, orta mesafeli saçılma fonksiyonunun Fourier dönüşümü alınarak

$$\begin{aligned}
S(k, \omega) &= \int dt \exp(-i\omega t) F(k, t) \\
&= \int \int d\mathbf{r} dt \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] G(r, t)
\end{aligned}
\tag{2.18}$$

şeklinde ifade edilir. Tek bir parçacığın hareketini tarif eden öz dinamik yapı faktörü $S_s(k, \omega)$ için benzer bir tanım $F_s(k, t)$ ve $G_s(r, t)$ cinsinden ifade edilir. Yoğunluğun zaman içinde dalgalanmasını bağlı olarak

$$\rho_k(\omega) = \int dt \exp(-i\omega t) \rho_k(t) \tag{2.19}$$

şeklinde ifade edersek, zaman dönüşümü altında dengedeki akışkanın değişmediğini hesaba katarak $S(k, \omega)$ fonksiyonunu bulabiliriz. Yoğunluk dalgalanmalarının frekans bileşenleriyle $S(k, \omega)$ arasındaki ilişki

$$\langle \rho_{-k}(\omega') \rho_k(\omega) \rangle = 2\pi S(k, \omega) \delta(\omega + \omega') \tag{2.20}$$

şekilde verilir (March ve Tosi, 1976).

Böylece $S(k, \omega)$ dinamik yapı faktörü, verilen dalga vektörünün yoğunluk dalgalanmaları arasındaki ilişkisinin frekans spektrumunu verir. Buradan sıvının yaklaşık öz modunun, mod frekansında daha az ya da daha çok keskin pik olarak $S(k, \omega)$ içinde görüneceği beklenir. Orta mesafeli saçılma fonksiyonun $t=0$ değeri için

$$\int \frac{d\omega}{2\pi} S(k, \omega) = F(k, 0) = S(k) \tag{2.21}$$

için statik yapı faktörünü verir.

2.2.3 $S(k, \omega)$ ile $S_s(k, \omega)$ arasındaki ilişki

Orta mesafeli saçılma fonksiyonu için (2.15) denklemini yaklaşık olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\begin{aligned}
F(k, t) &\cong F_s(k, t) + [F(k, 0) - 1] F_s(k, t) \\
&= S(k) F_s(k, t)
\end{aligned}
\tag{2.22}$$

Burada $F_s(k, t)$ tek parçacık için orta mesafeli saçılma fonksiyonu ve $F(k, 0)$, orta mesafeli saçılma fonksiyonunun $S(k)$ statik yapı faktörüne eşit olan, $t=0$ anındaki değeridir. Buradan

$$S(k, \omega) = S(k) S_s(k, \omega) \tag{2.23}$$

eşdeğeri olan ifade yazılabilir. Bu ifade konvolusyon yaklaşımı olarak adlandırılır. Bu ifade $g(r)$ ile $G(r, t)$ arasındaki konvolusyona benzer olarak $G(r, t)$ ile $G_s(r, t)$ arasındaki farkı açık olarak aynı şekilde ifade eder. Buradan Fourier dönüşümü yardımıyla (2.23) eşitliği

$$G(r, t) = G_s(r, t) + \rho \int d\mathbf{r}' g(r') G_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) \quad 2.24$$

şeklinde değiştirilebilir. Böylece bu yaklaşım, $t=0$ zamanındaki orijindeki bir atomdan $\mathbf{r}'$ kadar uzaklıkta olan atomun hareketinin daha sonraki atomun varlığından etkilenmediğini varsayar.

Konvolusyon yaklaşımı, eğer sıvının yapısı biliniyorsa koherent saçılmayı inkoherent saçılmaya bağlamanın basit bir yolunu sağlar. Orijinal olarak öne sürülmüş olan yaklaşım, nötron saçılmasındaki sonlu frekans bölgesinde tatmin edici değildir. Çünkü ikinci momentten başlayarak saçılma fonksiyonunun moment toplamı kurallarını ihlal eder. Ancak bu kusur kısmen basit değişikliklerle takviye edilebilir. Bu değişiklikler dördüncü moment toplamı kuralına dek yeterlidir ve statik yapı faktörü aracılığıyla koherent ve inkoherent saçılma fonksiyonları arasındaki ampirik açıdan faydalı bağıntı kurulmasını sağlar. Örneğin önerilen tarif (2.22) eşitliliğinin sağ tarafındaki $F_s(k, t)$ fonksiyonunun içindeki dalga vektörünü ayarlayarak ikinci moment toplamı kuralını doğrular ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$F(k, t) = S(k) F_s(k/\sqrt{S(k)}, t) \quad 2.25$$

Bu ifade sıvı argonun nötron saçılması analizinde başarılı olmuştur. Aslında $S(k, \omega)$ dinamik yapı faktörünü, $S_s(k, \omega)$ öz fonksiyonu ve $S(k)$ statik yapı faktörü olarak ifade etme düşüncesinin $S(k, \omega)$ fonksiyonunun, $S_s(k, \omega)$ fonksiyöneli ve statik korelasyon fonksiyonları açısından net olduğu gösterilmiştir (March ve Tosi, 1976).

2.3 Van Hove Korelasyon Fonksiyonlarının Momentleri ve Kısa Zaman Açılımları

Bölüm 2.2.2'de yapılan tanımlamalardan $S_s(k, \omega)$ öz fonksiyonunun ikinci momentini için

$$\langle \omega_k^2 \rangle_s = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \omega^2 S_s(k, \omega) = - \left. \frac{\partial^2 F_s(k, t)}{\partial t^2} \right|_{t=0} \quad 2.26$$

eşitliğini elde ederiz. Benzer şekilde dördüncü moment de

$$\langle \omega_k^4 \rangle_s = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \omega^4 S_s(k, \omega) = \left. \frac{\partial^4 F_s(k, t)}{\partial t^4} \right|_{t=0} \quad 2.27$$

aynı yolla yazılabilir. Eğer $F_s(k, t)$ 'nin zaman göre ikinci ve dördüncü kısmi türevleri bulunursa (2.17) eşitliğinden momentler için istenilen ifadeleri elde ederiz. Bu türevleri elde etmek (2.17) eşitliğinin küçük zaman açılımını verir. O zaman $x_1(t)$ 'i k boyunca $R_1(t)$ 'nin bileşeni olarak ifade edersek ve $x_1(t)$ 'nin aşağıdaki açılımını kullanırsak

$$x_1(t) = x_1(0) + t\dot{x}_1(0) + \frac{1}{2!}t^2\ddot{x}_1(0) + \dots \quad 2.28$$

$F_s(k, t)$ için aşağıdaki denklemleri elde ederiz.

$$F_s(k, t) = \langle \exp[ikt\dot{x}_1(0)] \exp[ikt^2\ddot{x}_1(0)/2!] \exp[ikt^3\ddot{x}_1(0)/3!]\dots \rangle \quad 2.29$$

Yukarıdaki denklemin kısa zaman açılımındaki t^2 'nin katsayısı

$$\frac{ikt^2}{2!} \langle \ddot{x}_1(0) \rangle - \frac{k^2 t^2}{2!} \langle \{\dot{x}_1(0)\}^2 \rangle \quad 2.30$$

ile verilir. Buradaki ilk terimin ortalaması sıfır iken ikinci terim aşağıdaki sonucu verir

$$\left. \frac{\partial^2 F_s(k, t)}{\partial t^2} \right|_{t=0} = -k^2 \langle \{\dot{x}_1(0)\}^2 \rangle \quad 2.31$$

Burada $\langle \{\dot{x}_1(0)\}^2 \rangle$ teriminin termal ortalaması

$$\frac{1}{2} m \langle \{\dot{x}_1(0)\}^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad 2.32$$

olur. Diğer taraftan 2.26, 2.31 ve 2.32 denklemlerini birleştirilmesiyle

$$\langle \omega_k^2 \rangle_s = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \omega^2 S_s(k, \omega) = k^2 k_B T / m \quad 2.33$$

eşitliği elde edilir.

Gerçekte $F(k, t)$ 'nin daha önce yapılan tanımını

$$F(k, t) = \sum_i \langle \exp[-i\mathbf{k} \cdot \{\mathbf{R}_i(0) - \mathbf{R}_i(t)\}] \rangle \quad 2.34$$

göz önüne alırsak, aslında

$i \neq 1$ ayrı terimi t^2 mertebesinde yok olur. Çünkü aynı olay zamanında iki atomun hızları arasında bir ilişki yoktur. Böylece klasik sıvılar için

$$\langle \omega_k^s \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \omega^2 S(k, \omega) = k^2 k_B T / m \quad 2.35$$

yazılabilir. Açıkça t^2 mertebesindeki akışkanın davranışı, *serbest parçacık modeli* olarak tanımlanır.

$F_s(k, t)$ orta mesafeli saçılma fonksiyonunun açılımının t^4 mertebesinde katsayısını elde etmek için (2.29) eşitliğine dönersek, hesaplamalar sonucunda bu katsayının gerçek kısmını

$$\frac{1}{24} k^4 \langle \{\dot{x}_1(0)\}^4 \rangle - \frac{1}{6} k^2 \langle \dot{x}_1(0) \ddot{x}_1(0) \rangle - \frac{1}{8} \langle \{\ddot{x}_1(0)\}^2 \rangle \quad 2.36$$

elde ederiz. $\langle \dot{x}_1(0) \ddot{x}_1(0) \rangle = \langle \{\ddot{x}_1(0)\} \rangle$ ile ifade edilen bir sıvı için çeşitli zamana bağlı korelasyon fonksiyonlarının zaman orijinine bağlılığı sonucunu ve (2.29) eşitliğini kullanarak

$$\left. \frac{\partial^4 F_s(k, t)}{\partial t^4} \right|_{t=0} = k^4 \langle \{\dot{x}_1(0)\}^4 \rangle + k^2 \langle \{\ddot{x}_1(0)\}^2 \rangle \quad 2.37$$

gösterilebilir. İlk terim hemen $3k^4 (k_B T)^2 / m^2$ olarak hesaplanabilir. İkinci terim içinse Newton hareket denklemlerinden

$$m \ddot{x}_1 = - \frac{\partial \Phi_N}{\partial x_1} \quad 2.38$$

$\exp(-\Phi_N / k_B T)$ ile ilgili istatistiksel ortalamayı kullanırsak

$$\frac{\partial}{\partial x_1} \{ \exp(-\Phi_N / k_B T) \} = - \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \Phi_N}{\partial x_1} \exp(-\Phi_N / k_B T) \quad 2.39$$

(2.37) denkleminin sağ tarafının ikinci kısmını integre edersek

$$\left. \frac{\partial^4 F_s(k, t)}{\partial t^4} \right|_{t=0} = \frac{3k^4 (k_B T)^2}{m^2} + \frac{\rho k^2 k_B T}{m^2} \int d\mathbf{r} g(r) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \quad 2.40$$

sonucunu elde ederiz. Eğer (2.27) eşitliğini de kullanırsak

$$\begin{aligned}
\langle \omega_k^4 \rangle_s &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \omega^4 S_s(k, \omega) = 3k^4 (k_B T)^2 / m^2 + \frac{\rho^2 k^2 k_B T}{3m^2} \int dr g(r) \nabla^2 \phi(r) \\
&= 3k^4 (k_B T)^2 / m^2 + \frac{4\pi \rho^2 k^2 k_B T}{3m^2} \int dr r^2 g(r) \left\{ \phi''(r) + \frac{2}{r} \phi'(r) \right\}
\end{aligned} \tag{2.41}$$

ve

$$\langle \omega_k^4 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \omega^4 S(k, \omega) = 3k^4 (k_B T)^2 / m^2 + \frac{\rho^2 k^2 k_B T}{3m^2} \int dr g(r) (1 - \cos kr) \frac{\partial^2 \phi(r)}{\partial x^2} \tag{2.42}$$

Eğer sadece statik parametrelere yani $\phi(r)$ çift potansiyel ve $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonuna bağlı

$$\Omega_0^2 = \frac{\rho}{3m} \int dr \nabla^2 \phi(r) g(r) \tag{2.43}$$

Einstein frekansı tanımlarsak (2.41) eşitliği

$$\langle \omega_k^4 \rangle_s = \frac{k_B T}{m} k^2 \left[\left(\frac{3k_B T}{m} \right) k^2 + \Omega_0^2 \right] \tag{2.44}$$

şeklinde yazılabilir.

Böylelikle klasik bir akışkan için dördüncü momentler, $\phi(r)$ çift potansiyeli ve $g(r)$ çiftli dağılım fonksiyonu cinsinden ifade edilebilir. Benzer şekilde daha yüksek momentler çift potansiyel ve daha yüksek statik korelasyon fonksiyonlarıyla da ifade edilebilirler.

2.3.1 $S(k, \omega)$ ve $S_s(k, \omega)$ İçin Basit Modeller

$S(k, \omega)$ ve $S_s(k, \omega)$ dinamik yapı faktörlerinin özelliklerini incelemekten önce akışkanların dinamiğinin birkaç basit modeli için bu fonksiyonları değerlendirmek daha uygun olacaktır. Bunlardan biri de serbest parçacık modelidir.

2.3.2 Serbest Parçacık Modeli

İlk basit model klasik ideal gazı ele alır. Gerçek bir akışkan, yüksek momentum ve enerji transferleri yaparak saçıldığında, serbest parçacıkların oluşturduğu bir küme gibi davranır. Başka bir deyişle ideal gazın dinamiği oldukça küçük zaman ve mesafelerle sınırlı durumlarda bu modele yaklaşır.

Klasik ideal bir gaz için $\mathbf{R}_1(t) = \mathbf{R}_1(0) + \mathbf{p}_1 t / m$ ifadesini kullanarak orta mesafeli saçılma

fonksiyonu

$$F_s(k, t) = \langle \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_1 t / m) \rangle = \int d\mathbf{p}_1 \exp[-p_1^2 / (2mk_B T)] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_1 t / m) / \int d\mathbf{p}_1 \exp[-p_1^2 / (2mk_B T)] = \exp[-k^2 t^2 k_B T / 2m] \quad 2.45$$

olur ve buna bağlı olarak

$$S_s(k, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \exp(-k^2 t^2 k_B T / 2m) = \left(\frac{2\pi m}{k_B T k^2} \right)^{1/2} \exp[-m\omega^2 / (2k^2 k_B T)] \quad 2.46$$

yazılabilir. Klasik ideal gazda farklı parçacıkların hızları veya konumları arasında ilişki olmadığından dolayı $G_d(r, t) = 0$ ve $S(k, \omega) = S_s(k, \omega)$ elde edilir. Bu sonuçlardan ideal bir gaz için

$$\langle \omega_k^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \omega^2 S_s(k, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \omega^2 S(k, \omega) = k^2 k_B T / m \quad 2.47$$

bulunur. Bu denklem 2.33 ve 2.35 denklemleriyle kesin bir uyum içindedir.

2.3.3 $G_s(r, t)$ İçin Difüzyon Denklemi

Bu inceleme bize $t=0$ 'da başlangıcı orijinde bulunan bir parçacığın dolanarak hareket ettiğini gösterir. Akışkanın makroskobik difüzyonel davranışı $G_s(r, t)$ öz korelasyon fonksiyonunun ele alınmasıyla bulabiliriz ve bunun da difüzyon denkleminin çözümüyle ilişkili olmalıdır.

Gerçekte bu parçacık komşularıyla enerji ve momentum transferi yapar. Ayrıca temel olan parçacık sayısında değişmezliği kabul etmemiz lazımdır. Bu nedenle öz difüzyon problemi, vizkozite ve ısı iletkenliğinden çok daha kolaydır. Ortalama serbest yol ile karşılaştırılabilir uzun mesafeler ve çarpışma zamanı ile karşılaştırılabilir uzun zamanlar için $G_s(r, t)$, difüzyon denkleminde uymak zorundadır.

Difüzyon denklemi,

$$D \nabla^2 G_s(r, t) = \frac{\partial G_s(r, t)}{\partial t} \quad 2.48$$

ve bu denklem aşağıdaki şartları sağlamalıdır. Burada D sıvının difüzyon sabitidir. $t=0$ 'da

$$G_s(r,0) = \delta(\mathbf{r}) \quad 2.49$$

G_s 'nin olasılıksal yorumu için tüm t değerleri için

$$\int G_s(r,t) d\mathbf{r} = 1 \quad 2.50$$

olmaktadır. Bu şartları sağlayan çözüm

$$G_s(r,t) = \{4\pi D|t|\}^{-3/2} \exp\left(-\frac{r^2}{4D|t|}\right) \quad 2.51$$

ile verilir.

Bu denklemin Fourier dönüşümü sonucunda

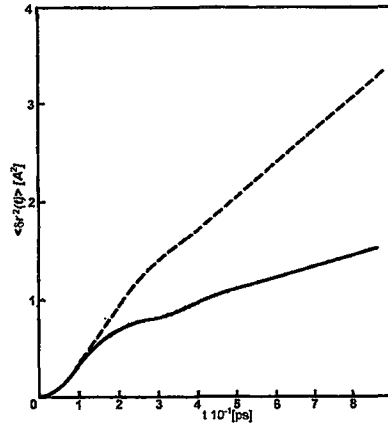
$$F_s(k,t) = \exp(-k^2 D|t|) \quad 2.52$$

öz orta mesafeli saçılma fonksiyonu bulunur. Difüzyon katsayısının, ortalama serbest yola bağlı olmasını bekleriz ve ortalama yer değiştirmeyi (2.51) eşitliğinden yazdığımızda

$$\langle r^2 \rangle = \int d\mathbf{r} r^2 G_s(r,t) = 6Dt \quad 2.53$$

elde ederiz. Bu sonuç çarpışma zamanlarıyla karşılaştırılabilir uzun zamanlar için geçerlidir.

$\langle \delta r^2 \rangle$ t ile orantılıdır ve $\langle \delta r^2 \rangle$ 'nin eğimi difüzyon katsayısını verir. Şekil 2.2'de sıvı sodyumun iki farklı potansiyeli için hesaplanan değerleri gösterilmiştir. Bunlardan difüzyon katsayısının potansiyele bağımlılığı açıkça görülür.



Şekil 2.2 Sodyumdaki kare ortalama yerdeğiştirmenin zamana göre farklı potansiyellerdeki fonksiyonu (March ve Tosi, 1976)

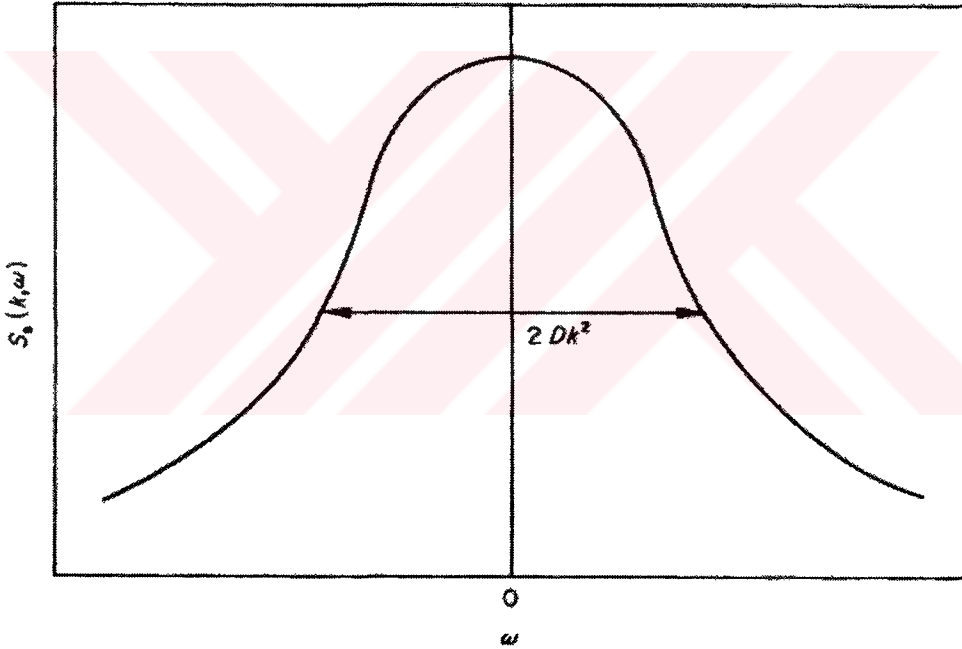
$S_s(k, \omega)$ 'nın D difüzyon katsayısı ile ilişkisi,

$$S_s(k, \omega) = \int dt \exp(-i\omega t) F_s(k, t) \quad 2.54$$

ve (2.52) denklemini kullanarak

$$\begin{aligned} S_s(k, \omega) &= 2 \int_0^\infty dt \cos \omega t \exp(-k^2 D t) \\ &= \frac{2 D k^2}{\omega^2 + (D k^2)^2} \end{aligned} \quad 2.55$$

biçimindedir. Böylece $S_s(k, \omega)$ ile D arasındaki ilişki kurulmuş olur. Şekil 2.3'de $S_s(k, \omega)$ 'nın ω 'ya göre grafiği gösterilmiştir. D difüzyon katsayısı, $S_s(k, \omega)$ 'nın yarı yüksekliğinin yarı genişliğinden hesaplanabilir.



Şekil 2.3 Difüzyon katsayısı için $S_s(k, \omega)$ fonksiyonunun şematik gösterimi

Bu gerçek sıvı için $S_s(k, \omega)$, küçük k ve ω 'lardaki Lorentzian formu (2.55) büyük k ve ω 'lara Gaussian forma (2.46) dönüştürülmelidir.

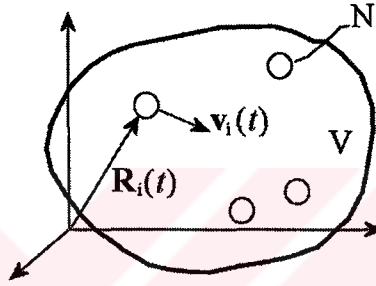
Burada tarif ettiğimiz teori uzun zamanlarda ve küçük ω 'larda çalışır. Genelde makroskobik bileşenlerin uzun dalgalı boylarında veya küçük k limitinde çalışmasını bekleriz. Sadece küçük k ve ω durumları için mükemmel olmasına rağmen (2.55) eşitliğine genel olarak güvenemeyiz.

2.4 Difüzyon ve Kare Ortalama Yerdeğiştirme

Bir sıvı içinde olduğumuzu ve atomların hareketlerini ve bu hareketleri sırasında arkalarında bıraktıkları izleri görebildiğimizi düşünelim. İstatiksel açıdan bir atom diğerleriyle aynı öneme sahip olduğundan sıvı içindeki bu atomlar difüzyon düşüncesine eşit katkı yaparlar. Atomik seviyelerde difüzyon kavramını anlamak için kullanacağımız iki ayrı tanım vardır. İlk önce kare ortalama yerdeğiştirme kavramını inceleyelim.

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle [\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_i(0)]^2 \rangle \quad 2.56$$

Burada $\mathbf{R}_i(t)$, sıvı içindeki i . atomun konumudur.



Şekil 2.4 V hacimli ve N parçacıklı bir sistemin i . parçacığının $\mathbf{R}_i(t)$ ani (t anındaki) konumu ve $\mathbf{v}_i(t)$ hızı

(2.56) eşitliği atomların konumları ve hızlarının başlangıç ($t=0$) zamanı üzerinden ortalamasıdır. Parçacıkların $t=0$ anında ve bir $t=t$ anındaki konumları ve hızları arasındaki ilişkiyi bulmalıyız. Bütün parçacıkların düz bir şekilde hareket ettiği ideal bir gaz için

$$\mathbf{R}_i(t) = \mathbf{R}_i(0) + \mathbf{v}_i(0)t \quad 2.57$$

eşitliğini yazabiliriz. (2.57) eşitliğini (2.56) eşitliğinde yerine yazarsak ideal bir gaz için kare ortalama yerdeğiştirmeyi

$$\begin{aligned} \langle \Delta r^2(t) \rangle &= \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle t^2 \\ &= 3v_0^2 t^2 \end{aligned} \quad 2.58$$

şeklinde yazabiliriz. Burada $v_0^2 = k_B T / m$, v_0 termal hızdır. Bu ideal gazın kare ortalama yerdeğiştirmesi için basit ve kesin bir sonuçtur. Çünkü gaz molekülleri arasında etkileşimler yoktur. Dikkat edilirse bu değer zamanla t^2 şeklinde değişir.

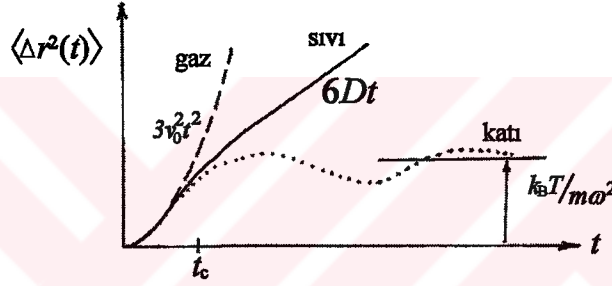
Eğer etkileşmeler söz konusu olsaydı $\langle \delta r^2(t) \rangle$ kare ortalama yerdeğiştirmesi zamanla t^2 ile değişmeyecekti. Bu durumu incelemek için parçacığın yerdeğiştirmesini Taylor serisine açalım.

$$R(t) = R(0) + \dot{R}(0)t + \frac{1}{2}\ddot{R}(0)t^2 + O(t^3) \quad 2.59$$

Bu ifadeyi (2.56) eşitliğinde yerine koyarsak kare ortalama yerdeğiştirme

$$\langle \delta r^2(t) \rangle = 3v_0^2 t^2 + O(t^3) \quad 2.60$$

olur. Bu denklem bize tüm sistemlerde $\langle \delta r^2(t) \rangle$ teriminin başlangıçtan t 'nin 2. mertebesine kadar ideal bir gaz gibi davrandığını söyler (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Kare ortalama yerdeğiştirmenin üç idealize sistem için gösterimi

(2.5) şeklinde görüldüğü gibi sıvı ve katıların kare ortalama yerdeğiştirmelerinin eğimleri t^2 'den çabucak sapmaktadır. Biraz sezgisel yolla sıvı ortam için parçacıkların komşularıyla çarpıştıkları şeklinde düşünülebilir. Katı içinse, kristal bağları nedeniyle bütün atomların arasındaki kuvvetlerin yeniden düzenlendiğini düşünebiliriz. Uzun zamanlarda sıvının difüzyon davranışı, $\langle \delta r^2(t) \rangle$ 'nin lineer olarak zamana bağlı olduğu bir limite yaklaşır. İşte sıvının kare ortalama yerdeğiştirmesinin belirli bir t_c zamanından sonra gösterdiği doğrusal davranışın eğimi difüzyon katsayısını verir.

$$\langle \delta r^2(t) \rangle \approx 6Dt \quad t \gg t_c \quad 2.61$$

2.4.1 Korelasyon Fonksiyonlarının Hidrodinamik Formları ve Hidrodinamik Genelleştirilmesi

Basit modeller önceki bölümlerde değerlendirilmiş ve sıvılardaki zamana bağlı korelasyonların temel özelliklerinden bazılarına ilgi çekilmişti. Bunlar

- Zaman korelasyon fonksiyonlarının Fourier dönüşümlerinin uygun dış etkenler (probes) tarafından oluşturulan dağılımın frekans spektrumu olduğu
- Bunların makroskobik sıvı dinamiğiyle (örneğin hidrodinamik) ve $k \rightarrow 0$ ve $\omega \rightarrow 0$ limitlerindeki geçiş katsayılarıyla ilişkileri olduğu
- Bunların kısa zaman davranışlarının ileri momentlerinin frekans dağılımlarıyla açıklanabileceğidir.

Zaman korelasyon fonksiyonlarını geliştirmenin en uygun yolu, bunların yapılarını bu özelliklerle birleştirmektir. Böylece sıvıların dinamiğinde bir sonuca ulaşabiliriz.

Klasik bir sıvıda, bir parçacık için hız otokorelasyon fonksiyonunu yani en basit zamana bağlı korelasyon fonksiyonunu açıklamaya başlamak faydalı olacaktır.

2.4.2 Hız Otokorelasyon Fonksiyonu ve Green-Kubo Bağıntısı

Hız otokorelasyon fonksiyonu, $t=0$ ve $t=t'$ 'deki hızların çarpımının ortalaması olarak tarif edilebilir.

$$\phi(t) = \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle \quad 2.62$$

Burada $\mathbf{v}(t)$ işaretli parçacığın t anındaki hızıdır. Bu fonksiyonun önemi t kadarlık bir zaman aralığında parçacığın yerdeğiştirmesiyle ilgili olan kare ortalama yerdeğiştirme fonksiyonuyla ilişkisinden kaynaklanmaktadır.

$$\langle \delta r^2(t) \rangle = 2 \int_0^t d\tau (t - \tau) \phi(\tau) \quad 2.63$$

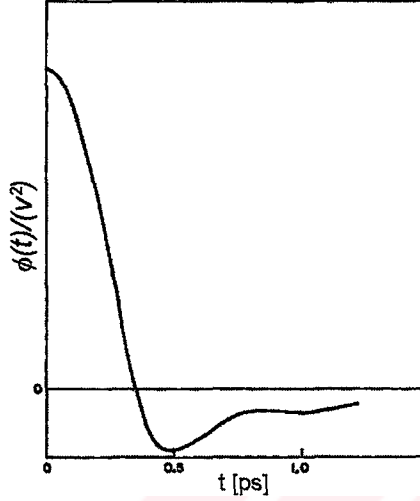
$\phi(t)$ hız otokorelasyon fonksiyonunun davranışı için sıvı içinde çarpışan parçacığın Brown hareketi açıklaması veya diğer parçacıkların etkisi altındaki sıvı parçacıklarının düzensiz zig zag hareketinin açıklaması kullanılabilir. Klasik bir sıvıda bu hareketlerin orta mesafe saçılma fonksiyonunun öz kısmı ile

$$F_s(k, t) = \exp \left[-\frac{1}{6} k^2 \langle \delta r^2(t) \rangle + O(k^4) \right] \quad 2.64$$

ilişkisi gösterilebilir.

(2.64) eşitliğindeki k^4 mertebesindeki terim yüksek dereceli hız otokorelasyon fonksiyonuyla belirlenir.

Sıvı argondaki $\phi(t)$ hız otokorelasyon fonksiyonunun davranışı Şekil 2.6'de gösterilmiştir. $\phi(t)$ 'nin negatif oluşu her bir parçacığın çok kısa zamanlarda komşularına çarptıktan sonra irkilmesiyle ilgilidir. Ama bu sıvıda merkez konum civarında titreşim hareketi gözlenmemektedir.



Şekil 2.6 Sıvı argonun erime noktasına yakın bölgedeki normalize hız otokorelasyon fonksiyonu

(2.53) ve (2.63) eşitliğinden D difüzyon katsayısıyla $\phi(t)$ hız otokorelasyon fonksiyonunun zaman integrali arasında

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \delta r^2(t) \rangle / 6t = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} dt \phi(t) \quad 2.65$$

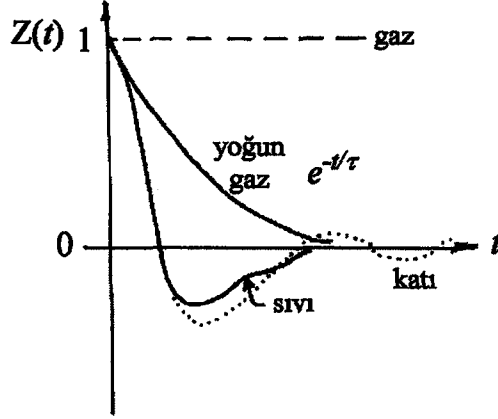
ilişki vardır. Ayrıca

$$D = v_0^2 \int_0^{\infty} dt Z(t) = \frac{k_B T}{m} \int_0^{\infty} dt Z(t) \quad 2.66$$

burada $Z(t) = \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle / \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = \phi(t) / \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$ normalize hız otokorelasyon fonksiyonu, $\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = 3v_0^2$, $v_0^2 = k_B T / m$ ve v_0 termal hızdır.

(2.66) eşitliği sıvının D difüzyon katsayısıyla normalize hız otokorelasyon fonksiyonu arasında ilişki kuran Green-Kubo bağıntılarından biridir. Bu bağıntı, geçiş katsayılarının zaman korelasyon fonksiyonlarının zaman integralleriyle olan ilişkisini verir. Sıvıdaki denge durumu dışındaki sürtüklenme ve denge durumundaki dalgalanma arasındaki ilişkiyi veren bu

bağıntı istatistik mekanikteki doğrusal tepki teorisinin genel bir özelliğidir. Ayrıca *dalgalanma ve sürüklenme teoremi* olarak da isimlendirilir.



Şekil 2.7 İdeal gaz, yoğun gaz, sıvı ve katı için hız otokorelasyon fonksiyonları

Bütün etkileşmelerin ihmal edildiği ideal gaz modelinde, hız otokorelasyon fonksiyonu hep aynı kalır. Eğer gazın basıncını veya yoğunluğunu arttırdığımızda çarpışma etkileri önem kazanmaya ve dolayısıyla da hız otokorelasyon fonksiyonu zamanla azalmaya başlar. Yoğun bir gaz için, hız otokorelasyon fonksiyonundaki azalma bir τ karakteristik bozulma zamanıyla üstel bir şekildedir. Bu durum Brown tipi hareket modelinde beklenen bir sonuçtur. Sıvı bölgesine yaklaştığımızda moleküller sıkıca paketlenmiş şekildedir ve sıvının yoğunluğu, katıninkine oranla biraz daha fazladır. Bunun anlamı, sıvıdaki moleküllerin komşularıyla sürekli etkileşme içinde olduklarıdır. Bu komşu atomlardan kaynaklanan kuvvetler, molekülleri belli bir bölgede tutmak için yeterince kuvvetlidir. Yani komşu moleküller bir kafes etkisi göstermektedir. Sıvıdaki büyük dalgalanmalar nedeniyle böyle kafesler çok kısa ömürlüdür. Dolayısıyla kafes içinde tuzağa düşmüş moleküller bu kafesten dışarı çıkabilirler. Bu kafes etkisi, basit bir sıvı için hız otokorelasyon fonksiyonunda birkaç pikosaniyelik negatif değerlere neden olur.

2.5 Hafıza Fonksiyonu

1960'larda iz düşünüm operatörleri ve hafıza fonksiyonları kuvvetli etkileşen sistemlerin dinamiğiyle ilgili pek çok teorik yaklaşımda kullanılmaya başlandı. Özellikle bunlar, sıvı hal dinamiğinin mikroskobik davranışı incelemelerinin neredeyse her yerinde karşımıza çıkar. Aslında çok parçacıklı bir sistemi basit bir dinamik ve sınırlı sayıda değişkenlerle açıklama fikri çok çekici görünür. Dahası, hafıza fonksiyonlarının kesin ifadelerinin bir analizi; fiziksel

süreçlerin doğasını ve bunların önemini aydınlatılabilir. Yani dinamik özellikleri daha iyi anlamak için $F(k,t)$ ve $S(k,\omega)$ ile ilgilenmektense, daha uygun çözümler sunan hafıza fonksiyonu olarak adlandırılan $F(k,t)$ ve $S(k,\omega)$ 'ya benzer bir dinamik büyüklüğü göz önüne almak uygun olur. Hafıza fonksiyonu, sıvı içindeki mikroskobik kuvvetlerin etkileri arasındaki zaman korelasyon fonksiyonlarının bir çeşidi olarak da görülebilir. Bu kuvvetler zamanla değiştiğinden bunların sıvı içindeki zaman korelasyonları tüm mümkün olan dinamik süreçlerin geçmişini ifade eder.

Hafıza fonksiyonu formalizmi, dinamik $A(t)$ değişkeni için Heisenberg hareket denklemi gibi genel sonucun yeniden formüle edilmesi gibi görülebilir.

$$\frac{dA(t)}{dt} = \left(\frac{1}{i\hbar} \right) [A(t), H] \equiv iLA(t) \quad 2.67$$

burada H sistemin Hamiltonyeni ve $L = (1/\hbar)[H, \dots]$ Liovilian operatörü olarak bilinir. Klasik limitte L , $\{H, \dots\}$ 'ya yaklaşır. Buradaki $\{\dots, \dots\}$ Poission parantezleridir. (2.67) eşitliği, $A=A(0)$ olduğu A 'nın zaman dönüşümü için integre edildiğinde $A(t) = \exp(iLt)$ sonucunu verir. Ancak, bu çözümün gerçek çok parçacıklı sistemlerde çok kısıtlı bir kullanımı vardır. Aslında (2.67) eşitliğinin temel sakıncası, basit Poission parantezlerini uygulamanın, $A(t)$ orijinal değişkeninden çok ama çok daha fazla karmaşık dinamik değişkenler üretmesidir. Bu yüzden etkileşme sonuçları için hiçbir pertürbasyon kriterinin bulunmadığı durumda dinamik problem, hızla kontrolden çıkmaya başlıyor ve dolayısıyla da hiçbir girişim $\langle AA(t) \rangle$ zaman korelasyonunu hesaplayamıyor.

Buna karşılık Mori formalizmi, benzer bir yolla $iLA(t)$ 'den A değişkenin orijinal değerinin zaman evrim benzerliği katkılarının her birinin bilgisini "çıkarır". Bu işlemde, hafıza fonksiyonunun temel bileşeni olan artık bir kesim kalır. Yukarıda bahsedilen "çıkarma" uygun bir P izdüşüm operatörü tanımlanarak uygulanır. P izdüşüm operatörü herhangi bir $C(t)$ dinamik değişkeninin $A = A(0)$ 'ın üzerine iz düşürür. Klasik bir sistemde P 'nin uygun tanımını

$$P\langle C(t) \rangle = \langle AC(t) \rangle \langle AA \rangle^{-1} A \quad 2.68$$

yapılır. Şimdi (2.67) eşitliğini Mori formalizmine uygun bir şekilde

$$\frac{d\mathbf{A}(t)}{dt} = i\omega_A \mathbf{A}(t) - \int_0^t d\tau M_A(t-\tau) \mathbf{A}(\tau) + f_A(t) \quad 2.69$$

yazabiliriz. Burada $\omega_A = \langle A|A \rangle \langle AA \rangle^{-1}$ uygun frekans, $f_A(t) = \exp[i(1-P)Lt](1-P)L A$ dalgalanma kuvveti ve $M_A(t) = \langle f_A(0)f_A(t) \rangle \langle AA \rangle^{-1}$ hafıza fonksiyonudur. (2.69) eşitliğindeki zaman konvolasyonundaki $M_A(t)$ görünümü, prensipte $A(t)$ 'nin zaman dönüşümünün tüm önceki zamanlarda $M_A(t)$ değeriyle etkilendiğini gösterir. Bu durum $M_A(t)$ fonksiyonuna *hafıza fonksiyonu* adı verilmesini açıklar.

$f_A(t)$ dalgalanma kuvveti daha önceki klasik yaklaşımdakinden $\exp(iLt)$ farklı olarak, $\exp[i(1-P)Lt]$ zaman değişkeniyle (time propagator) yavaş değişmektedir. Bunun anlamı dalgalanma kuvveti (indirgenemez katkı) aslında A değişkeninin dinamik karakterinden farklıdır. Bu sonuç, dalgalanma kuvvetinin tanımından ve $(1-P)A=0$ eşitliğinden $\langle Af_A(t) \rangle = 0$ ile formülize edilen $f_A(t)$ dalgalanma kuvvetinin A 'ya dikliğiyle güçlendirilmiştir. Bunlardan aslında dalgalanma kuvvetinin zaman korelasyon fonksiyonu olan $M_A(t)$ hafıza fonksiyonu, otokorelasyon fonksiyonundan ayrı olarak farklı değerlendirmeleri ele alır. (2.69) eşitliğinin her iki tarafını A ile çarpıp istatistiksel ortalamasını alırsak aşağıdaki zaman korelasyon fonksiyonları için hareket denklemini elde ederiz.

$$(d/dt)F_A(t) = i\omega_A F_A(t) - \int_0^t d\tau M_A(t-\tau) F_A(\tau) \quad 2.70$$

Burada $F_A(t) = \langle AA(t) \rangle$ 'dir. (2.70) denklemini zamana bağlı keyfi bir $F(t)$ fonksiyonunun $F(z)$ Laplace dönüşümüyle cebirsel yolla açıklanabilir.

$$F_A(z) = F_A(t=0) [z - i\omega_A + M_A(z)]^{-1} \quad 2.71$$

Pek çok durumda uygun ω_A frekansı oldukça kolay hesaplanabilir. Eğer hafıza fonksiyonu biliniyorsa (2.71) eşitliği $F_A(z)$ açıkça ileri doğru belirlenebilir. Dahası ilgilendiğimiz sistemler gibi (klasik basit sıvılar) sistemlerle ilgili $F(t)$ korelasyon fonksiyonları gerçektirler ve zamanın çift fonksiyonlarıdır. O zaman hemen $F_A(t)$ fonksiyonunun, deneysel verilerden elde edilen, klasik frekans spektrumu $F_A(\omega) = (1/\pi) \text{Re } F_A(z = i\omega + 0^+)$ basit bir yöntemle elde edileceği görülebilir. Burada Re gerçek kısmı ifade eder.

Mori çatısı bir tek $A(t)$ değişken yerine sonlu grupta $A_1(t), A_2(t), \dots, A_N(t)$ değişkenini kapsayarak genelleştirilebilir. Önceki bütün sonuçlar biçimsel olarak hala geçerlidir. Artık $A(t)$ ve $F_A(t)$ gibi değişkenler, uygun frekans ve hafıza fonksiyonlarının uygun bir kare matrisle korelasyon fonksiyonlarının yerini aldığı durumda kolon vektörleri olmuşlardır.

Ayrıca bu çatı öz yinelemeli veya hiyerarşik olması sonucunu çıkartır. Başka bir deyişle, $F_A(t)$ dalgalanma kuvveti için $A(t)$ kurduğumuza benzer şekilde yeni bir P_1 izdüşüm operatörüyle yeni bir formül türetiriz. Daha sonra yeni bir ikinci mertebeden hafıza fonksiyonu ve dalgalanma kuvveti elde ederiz. Aslında elde ettiğimiz (2.71) denkleminin aynısıdır. Yalnız $F_A(z)$ ile $M_A(z)$ yer değiştirmiş ve ω_A ve yeni $M_A(z)$ bir önceki aşamanın benzer parçaları olur. $M_A(z)$ 'nin (2.71) eşitliğindeki $[\dots]^{-1}$ kısmında bir öncekine kıyasla yeni bir oranı ortaya çıkar.

2.6 Viskoelastik Model

$F(k, t)$ orta mesafeli saçılma fonksiyonunun ve onun frekans spektrumu olan $S(k, \omega)$ dinamik yapı faktörünün özelliklerini belirlemede $K_L(k, t)$ hafıza fonksiyonuyla ilgilidir. Hafıza fonksiyonu çatısına göre $S(k, \omega)$ dinamik yapı faktörü

$$\begin{aligned} \frac{S(k, \omega)}{S(k)} &= \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \frac{\tilde{F}(k, z = i\omega)}{S(k)} \\ &= \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left[i\omega + \frac{\langle \omega_k^2 \rangle}{i\omega + \tilde{K}_L(k, z = i\omega)} \right] \end{aligned} \quad 2.72$$

yazılabilir. Eğer

$$\begin{aligned} \tilde{K}_L(k, z = i\omega) &= \int_0^\infty dt \cos \omega t K_L(k, t) - i \int_0^\infty dt \sin \omega t K_L(k, t) \\ &\equiv K'_L(k, \omega) - iK''_L(k, \omega) \end{aligned} \quad 2.73$$

ise sonunda

$$\frac{S(k, \omega)}{S(k)} = \frac{1}{\pi} \frac{\langle \omega_k^2 \rangle K'_L(k, \omega)}{[\omega^2 - \langle \omega_k^2 \rangle - \omega K'_L(k, \omega)]^2 + [\omega K''_L(k, \omega)]^2} \quad 2.74$$

Aslında $K_L(k, t)$ hafıza fonksiyonunun sadece başlangıç değerini biliyoruz.

$$K_L(k, t=0) = \omega_L^2(k) - \langle \omega_k^2 \rangle \equiv \Delta_k \quad 2.75$$

Burada

$$\omega_L^2(k) = \frac{\langle \omega_k^4 \rangle}{\langle \omega_k^2 \rangle} \approx \frac{3k_B T}{m} k^2 + \Omega_0^2 [1 - j_0(kr_0) + 2j_2(kr_0)] \quad 2.76$$

$j_0(x) = \sin x/x$ ve $j_2(x) = (3/x^2)[(\sin x/x) - \cos x] - \sin x/x$ küresel Bessel fonksiyonlarıdır.

$K_L(k, t)$ fonksiyonunun üstel olarak τ_k reaksiyon zamanıyla bozunursa

$$K_L(k, t) = \Delta_k \exp(-t/\tau_k) \quad 2.77$$

eşitliğini elde ederiz. Frekans uzayına geçiş yaptığımızda (2.73) eşitliğinin sağ tarafındaki bileşenlerin

$$K'_L(k, \omega) = \Delta_k \frac{(1/\tau_k)}{\omega^2 + (1/\tau_k)^2} \quad 2.78$$

$$K''_L(k, \omega) = \Delta_k \frac{\omega}{\omega^2 + (1/\tau_k)^2} \quad 2.79$$

olduğunu söyleyebiliriz. (2.78) ve (2.79) eşitliklerini (2.74) denkleminde yerine yazarsak,

$$\frac{S(k, \omega)}{S(k)} = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta_k \langle \omega_k^2 \rangle (1/\tau_k)}{\omega^2 [\omega^2 - \langle \omega_k^2 \rangle - \Delta_k]^2 + (1/\tau_k)^2 [\omega^2 - \langle \omega_k^2 \rangle]^2} \quad 2.80$$

$1/\tau_k$ bozunma hızı için basit bir ifade kullanırsak

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} [\omega_L^2(k) - \omega_0^2(k)/S(k)]^2 \quad 2.81$$

Böylelikle büyük k ve küçük ω değerleri için ideal gazın $S(k, \omega)$ dinamik yapı faktörü fonksiyonuna yaklaşırız. Aslında bu yaklaşım yöntemi sıvı rubidyumun sıcaklığa bağlı dinamik yapısı için başarıyla uygulanmıştır.

Viskoelastik yaklaşımla elde edilen $S(k, \omega)$ dinamik yapı faktörü fonksiyonu k_m 'ye yakın değerlerinde oldukça iyi sonuçlar vermektedir (Gonzalez vd 1994). Buradaki k_m değeri statik yapı faktörünün ilk tepesine karşılık gelen k büyüklüğüdür.

2.7 Mode-Coupling

Bir bileşenli bir sıvının öz difüzyon katsayısı, sıvıdaki işaretli parçacığın $\delta r^2(t) = \langle |\mathbf{R}_1(t) - \mathbf{R}_1(0)|^2 \rangle$ kare ortalama yer değiştirmesinin uzun zamanlardaki eğimiyle de ilgilidir ve Einstein ifadesiyle şu şekilde açıklanır.

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\delta r^2(t)}{6t} \quad 2.82$$

veya $Z(t) = \langle \mathbf{v}_1(t) \mathbf{v}_1(0) \rangle / \langle \mathbf{v}_1^2 \rangle$ normalize hız otokorelasyon fonksiyonu açısından Green-Kubo denklemleriyle de açıklanabilir.

$$D = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty dt Z(t) \quad 2.83$$

Bu iki denklem şu şekilde birbirlerine bağlıdır.

$$\delta r^2(t) = \frac{6k_B T}{m} \int_0^t d\tau (t - \tau) Z(\tau) \quad 2.84$$

Analiz edeceğimiz temel büyüklük $K(t)$, hız otokorelasyon fonksiyonunun hafıza fonksiyonu olacaktır. Bu fonksiyon Volterra tipi bir denklemdir.

$$\dot{Z}(t) = - \int_0^t dt' K(t - t') Z(t') \quad 2.85$$

Buradaki noktanın anlamı zamana göre türevidir. Bu büyüklük, hafıza fonksiyonu kuramına göre sıvıların atomik dinamiğinde birbirinden ayrı iki dinamik rejimle tanımlanan iki katkıya ayrılabilir.

$$K(t) = K_B(t) + K_{MC}(t) \quad 2.86$$

Birinci terim $K_B(t)$, hızlı bozulmalardan oluşur ve işaretli parçacığın çevresindeki bir başka parçacıkla olan ikili çarpışmalarının etkisini ifade eder. İkinci terim mode-coupling katkısını ifade eden $K_{MC}(t)$ büyüklüğüyse çoklu çarpışmalarla ilişkili olan kolektif adımlardan gelen katkıyı içerir.

2.7.1 İkili Katkı

Çok kısa zamanlarda hafıza fonksiyonu sadece $K_B(t)$ büyüklüğüyle iyi bir şekilde açıklanır.

Dahası hem $K(t)$ hem de $K_B(t)$ büyüklükleri aynı Ω_0^2 başlangıç değerine ve τ_D başlangıç bozulma zamanına sahiptir.

$$K(0) = K_B(t) = \Omega_0^2 = -\frac{\rho}{3m} \int dr \nabla^2 \phi(r) g(r) \quad 2.87$$

$$\tau_D = \left| \frac{\dot{K}(0)}{2K(0)} \right|^{-1/2} \quad 2.88$$

burada Ω_0 büyüklüğü, (2.87) eşitliğinde gösterilen $\phi(r)$ iyonlararası çiftli potansiyel, $g(r)$ çiftli dağılım fonksiyonu ve ρ sıvının sayı yoğunluğuna bağlı Einstein frekansıdır. $K(t)$ 'nin zamana göre ikinci türevinin büyüklüğü

$$\begin{aligned} \dot{K}(0) = & -\frac{2\rho}{m^2} \int d\mathbf{r} \left\{ \nabla_r \left[\frac{z\phi'(r)}{r} \right] \right\}^2 g(r) - \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \nabla_r \left[\frac{z\phi'(r)}{r} \right] \nabla_{r'} \left[\frac{z'\phi'(r')}{r'} \right] \\ & \times (g^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - g(r)g(r')) \end{aligned} \quad 2.89$$

burada $\phi'(r)$, potansiyelin konuma göre türevini göstermektedir.

Üçlü radyal dağılım fonksiyonuna bağlı olan τ_D hız otokorelasyon fonksiyonuna ait hafıza fonksiyonunun bozulma zamanı, süperpozisyon yaklaşımı ile k uzayında sayısal hesaplamaya daha uygun formda

$$\dot{K}_{(3)}^{superp}(0) = -\frac{8\rho}{m^2} \int_0^\infty dk k^2 (S(k) - 1) G^2(k) \quad 2.90$$

ile

$$G(k) = \int_0^\infty dr r^2 g(r) \left\{ \phi''(r) j_0(kr) + 2 \left[\phi''(r) - \frac{\phi'(r)}{r} \right] \frac{j_1(kr)}{kr} \right\} \quad 2.91$$

$$K_B(t) = \Omega_0^2 \text{sech}^2(t/\tau_D) \quad 2.92$$

şeklinde yazarız. Bu eşitlik, doğru kısa zaman davranışını içermekle birlikte ayrıca sadece statik yapı fonksiyonlarına bağlıdır.

2.7.2 Mode-Coupling Bileşeni

Hafıza fonksiyonunda yavaş bozulma zaman kuyruğunun katkısı, bir sıvıdaki işaretli parçacığın dinamiğinin doğru açıklaması için bilinmesi gereken temel bir unsurdur. Bu unsur

(2.86) eşitliğinde mode-coupling katkısı ile hesaba katılır. Bu ifadenin sert davranışı, ayrıntılarının Sjögren ve Sjölender (1979)'da bulabileceğiniz kinetik ve mode-coupling teorilerinin birleşimi gerektirir. Prensipite pek çok farklı tipteki çiftlenimleri (yoğunluk-yoğunluk, yoğunluk-boyuna akım ve yoğunluk-enine akım) fark edilmiştir. Ama yoğunluk/sıcaklık bölgesinde özellikle de üçlü noktaya yakın bölgelerde en önemli katkı yoğunluk-yoğunluk çiftlenim terimlerinden doğmaktadır. Aslında sıvı sodyum için üçlü noktaya yakın durumlarda yapılan MD hesaplamaları çok küçük bir katkı sağladığını göstermiş olduğundan bu çalışmada mode-coupling teriminde sadece yoğunluk-yoğunluk katkısı hesap edilmiştir. Bunların sonucunda

$$K_{MC}(t) = \frac{\rho k_B T}{24\pi^3 m} \int d\mathbf{k} k^2 c^2(k) [F_s(k, t)F(k, t) - F_{sB}(k, t)F_B(k, t)] \quad 2.93$$

elde edilir. Burada $c(k)$ direk korelasyon terimini, $F(k, t)$ ve $F_s(k, t)$ orta mesafeli saçılma faktörünü ve onun self kısmını, $F_B(k, t)$ ve $F_{sB}(k, t)$ büyüklükleri ise $F(k, t)$ 'nin ikili parçasını ve $F_s(k, t)$ 'nin ikili parçasını ifade eder.

Mode-coupling teriminin pratik hesaplamaları için öz orta mesafeli saçılma fonksiyonunun ikili parçasını serbest parçacık için

$$F_{sB}(k, t) = F_0(k, t) \equiv \exp\left[-\frac{k_B T}{2m} k^2 t^2\right] \quad 2.94$$

gibi yazabiliriz. Daha önceki mode-coupling teorisi uygulamalarında $F_B(k, t) = F(k, t)$ yaklaşımı kullanılmıştı. Bu yaklaşım sıvı Rb için hız otokorelasyon fonksiyonu ve onun hafıza fonksiyonu için iyi sonuçlar göstermiştir. Ancak bu teorideki dinamik yapı faktörü, özelliğinin hesaplanması eklenince bu yaklaşımın yeterli olmadığı görülmüştür. $F(k, t)$ ile bunun ikili parçası arasındaki oran, bunlarla ilgili self parçalarının oranıyla yaklaşık olarak elde edilebilir (Gonzalez vd. 1996).

$$F_B(k, t) = \frac{F_0(k, t)}{F_s(k, t)} F(k, t) \quad 2.95$$

burada $F_{sB}(k, t) = F_0(k, t)$ 'tir. Bu yeni eşitlik daha önceki araştırmalarla karşılaştırıldığında sıvı Rb'un fonksiyonunda çok küçük bir değişiklik meydana getirecektir. Normalize hız otokorelasyon fonksiyonuna ait hafıza fonksiyonunun mode-coupling parçası için son ifade

$$K_{MC}(t) = \frac{\rho k_B T}{24\pi^3 m} \int d\mathbf{k} k^2 c^2(k) \left[F_s(k, t) - \frac{F_0^2(k, t)}{F_s(k, t)} \right] F(k, t) \quad 2.96$$

şeklindedir.

Balucani vd. (1990), temelde benzer çiftlenim terimlerini kullanarak sıvı alkali metallerin dinamik özelliklerini (2.96) eşitliğine benzer bir şekilde elde edilmişlerdir. (2.96) eşitliğindeki integral denkleme gelen bu katkı, $k = k_m$ civarındaki bölgede çok yavaş bozulan yoğunluk fonksiyonlarından geldiği farz edilir. Buradaki k_m değeri $S(k)$ 'nin ilk tepesinin bulunduğu yere karşılık gelen k büyüklüğüdür. Balucani vd. (1990), sadece $k = k_m$ bölgesinde basit bir yaklaşım tarzı göz önüne almışlardı. Ancak sıvı sodyum için MD sonuçlarından gösterildiği gibi hafıza fonksiyonları üzerine mode-coupling etkilerinin nicel olarak çalışmak için tüm dalga vektörlerini göz önüne alınmalıdır ve bu yüzden bu çalışmada (2.96) tüm integral göz önüne alınmıştır (Gonzalez vd. 1996).

Dikkatli bir yaklaşım, orta mesafeli saçılma fonksiyonunun hafıza fonksiyonunda hem hızlı hem de yavaş bileşenleri de içermelidir. Bu özellikle hızlı soğutulmuş sıvılar için çalışıldığında çok önemlidir. Ama erime noktasına yakın bölgelerde $F(k, t)$ 'nin elde edilmesinde mode-coupling etkilerinin göz ardı edilmesiyle de gayet başarılı sonuçlar elde edilebilmektedir. Dolayısıyla uygulamada, reaksiyon zamanının belirlenmesinde $S(k, \omega)$ için Lovesey'in viskoelastik modelini kullandık (Copley ve Lovesey. 1973). Lovesey $S(k, \omega)$ 'yı bulabilmek için sadece statik dataları kullanmış ve bunun Fourier dönüşümünü alarak $F(k, t)$ 'yi elde etmiştir.

Son olarak $F_s(k, t)$ için gaussian yaklaşım kullanılmıştır.

$$F_s(k, t) = \exp\left[-\frac{1}{6} k^2 \delta r^2(t)\right] \quad 2.97$$

Gaussian yaklaşım hem kısa hem de uzun dalga vektörlerinde doğru sonuçlar vermekte ayrıca kısa zaman davranışı da doğru sonuçlar vermektedir.

2.8 Öz-Uyumlu İşlem Yolu

Kare ortalama serbest yolun uzun zamanlardaki lineer davranışına odaklandığımızda, Balucani vd (1990) öz difüzyon katsayısının hesaplamak için öz uyumlu bir hesaplama metodu geliştirildiğini görürüz. Biz de hafıza fonksiyonun hesaplanması için böyle bir yöntem

kullanacağız.

Hafıza fonksiyonunun mode-coupling bileşeni için bazı yaklaşımlarda bulunarak başlayalım. Örneğin, başlangıçta $K_{MC}(t) = 0$ 'dır. Dolayısıyla ilk adımda, (2.92) eşitliğiyle bulunan $K_B(t)$ değeri (2.86) eşitliği nedeniyle toplam hafıza fonksiyonu olur. Şekil 3.4'deki akış diyagramına göre (2.80) eşitliği yardımıyla viskoelastik modelde dinamik yapı faktörünü ve Fourier dönüşümüyle de $F_{visc}(k, t)$ orta mesafeli saçılma fonksiyonunu elde ederiz. Ayrıca serbest parçacık için (2.94) eşitliği kullanılarak $F_{sB}(k, t)$ öz orta mesafeli saçılma fonksiyonu elde edilir.

$K(t)$ toplam hız otokorelasyon fonksiyonunun hafıza fonksiyonu, (2.85) ve (2.86) eşitlikleri yardımıyla kare ortalama yerdeğiştirme fonksiyonu elde edilir. Gaussien yaklaşım kullanılarak $F_s(k, t)$ öz orta mesafeli saçılma fonksiyonu bulunur (2.97). (2.95) ve (2.96) eşitlikleriyle tekrar $K_{MC}(t)$ mode coupling katkısını hesaplanır. Toplam hafıza fonksiyonunu (2.85) eşitliğiyle elde edilir. Buradan difüzyon katsayısı

$$D^{-1} = \frac{m}{k_B T} \int_0^{\infty} dt K(t) \quad 2.98$$

şeklinde yazılabilir. Sonuçta hız otokorelasyon fonksiyonuna ait toplam hafıza fonksiyonu bir önceki değeriyle aynı olana kadar bu işlem sürdürülür.

3. SIVI ALKALİ METALLERİN DİNAMİK YAPISI

Yoğun sıvının dinamiğinde ilgilenilen geçiş katsayıları Green-Kubo bağıntıları üzerinden elde edilebilir. Burada ilgilenilen katsayı, zaman korelasyon fonksiyonu yerine geçen zaman integraliyle verilmiştir. Bu çalışmada D self difüzyon katsayısı ve $S_s(k, \omega)$ tek parçacık dinamik yapı faktörüne odaklanıldı.

3.1 Ashcroft Boş Küre Potansiyeli

Ashcroft'un 1966'da önerdiği elektron-iyon takma (pseudo) potansiyeli, R_c iyonik yarıçapından küçük değerlerde, elektron ile iyon çekirdeği arasındaki kısa mesafeli zayıf etkileşmeyi gösteren kısım ve R_c 'den büyük değerler için elektrostatik etkileşmeleri veren kısım olarak iki parçaya aşağıdaki gibi yazılır.

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r < R_c \\ -Ze^2/r & r > R_c \end{cases} \quad 3.1$$

Bu boş küre potansiyeli $r < R_c$ değerinde gerçek etkileşme potansiyelini sıfır alır. $r > R_c$ değerleri için de elektrostatik etkileşmeyi kabul eder. Bu yaklaşım kaba bir yaklaşım olmasına rağmen basit metaller için çok kötü sayılmayan sonuçlar verir. Burada $V(r)$ 'nin Fourier dönüşümü

$$V(q) = -\frac{4\pi Ze^2}{k^2} \cos kR_c \quad 3.2$$

şeklinde ifade edilir. İyonlar arası etkileşme potansiyeli

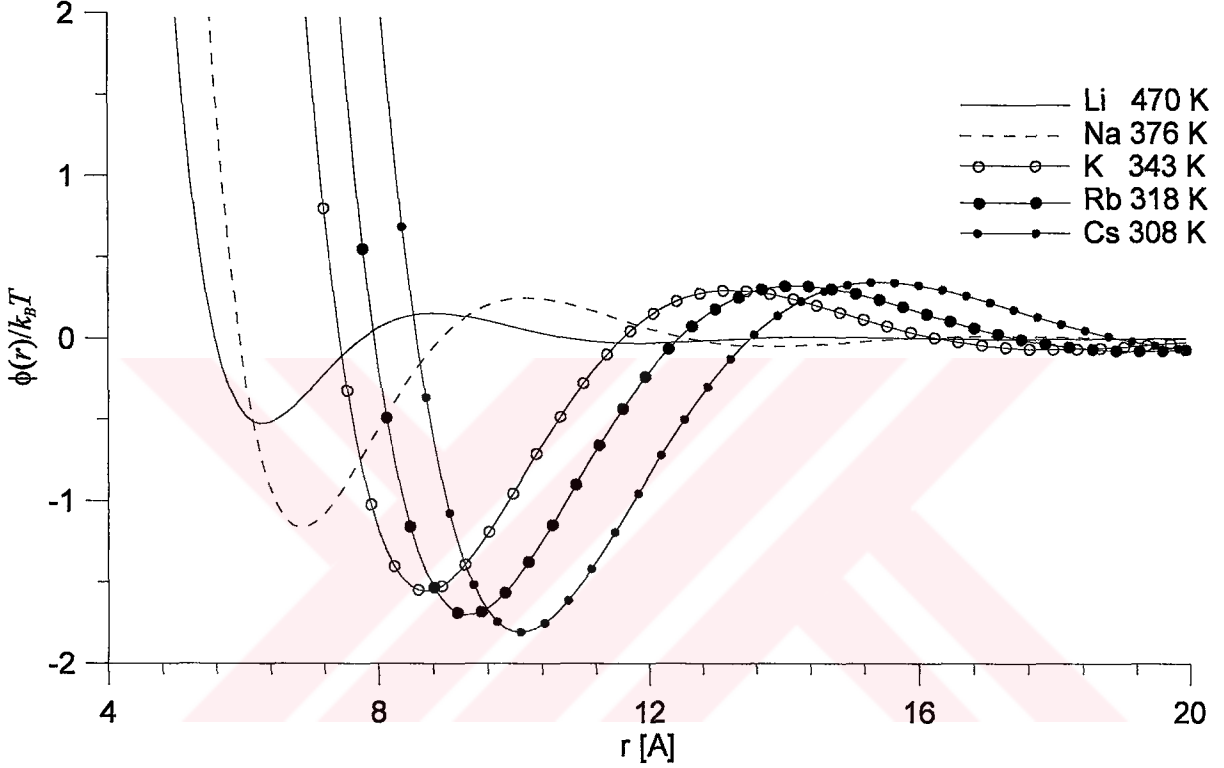
$$\phi(r) = \frac{Z^2 e^2}{R} + \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty k^2 \frac{\sin kr}{kr} V(q) dq \quad 3.3$$

Burada bahsedilen R_c , boş küre yarıçapı veya iyonik yarıçapı olarak adlandırılır ve sıvının bilinen termodinamik veya elektriksel özelliklerinden yararlanılarak bulunur. Bu potansiyelin tek bir R_c parametresine bağlı olması oldukça kullanışlıdır. Fakat sıvının statik fonksiyonlarını iyi vermesine rağmen dinamik fonksiyonlar için çok iyi sonuçlar verdiği söylenemez.

Aşağıdaki giriş değerleri kullanarak sıvı alkali metallerin Ashcroft potansiyelleri bulundu Çizelge (3.1) ve (Şekil 3.1).

Çizelge 3.1 Potansiyel için giriş değerleri

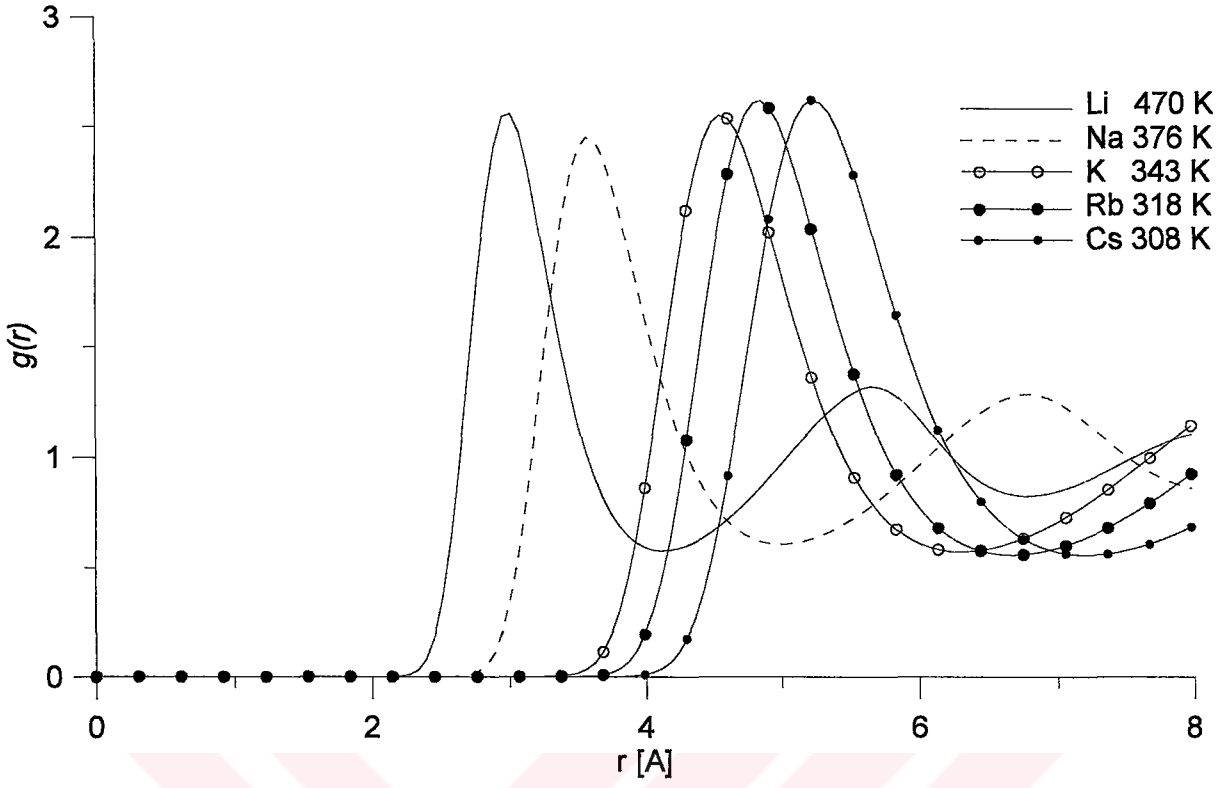
	$T [K]$	$\rho [A^{-3}]$	$r_c [A]$		$T [K]$	$\rho [A^{-3}]$	$r_c [A]$		$T [K]$	$\rho [A^{-3}]$	$r_c [A]$
Li	470	0.0445 ₆	1.44 ₃	Na	376	0.02429 ₂	1.70 ₅	K	343	0.02184 ₂	2.26 ₅
	526	0.0441 ₆			403	0.02409 ₁		Rb	318	0.01045 ₂	2.47 ₄
	574	0.0438 ₆			602	0.02285 ₁			350	0.01031 ₄	
	843	0.04162 ₆			803	0.02169 ₁		Cs	308	0.0083 ₄	2.72 ₅



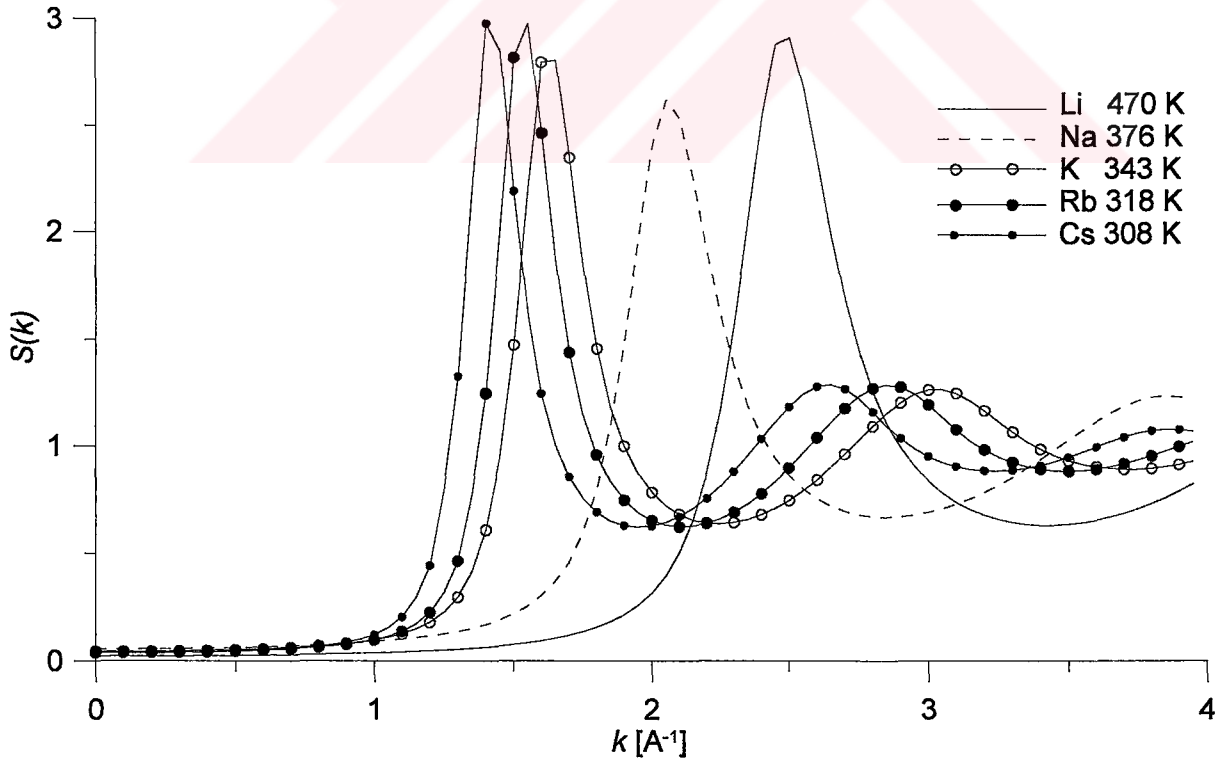
Şekil 3.1 Li, Na, K, Rb ve Cs'un erime noktalarına yakın değerlerdeki Ashcroft potansiyelleri

Bu elde edilen potansiyeller ve VMHNC yardımıyla sıvıların statik yapılarını ifade eden $g(r)$ çiftli dağılım fonksiyonları ve $S(k)$ statik yapı faktörleri elde edildi. Sonuçların çeşitli kaynaklardan tutarlılıkları kontrol edildi (Morkel ve Glaser 1986, Balucani vd 1992, Canales vd 1994, Toricini vd. 1995, Kambayashi ve Kahl, 1992, Kahl ve Kambayashi 1994).

- 1) Waseda, 1980
- 2) Balucani, 1993
- 3) Canales vd., 1994
- 4) Kahl, 1994
- 5) Kavanoz, 1995
- 6) Toricini vd., 1995



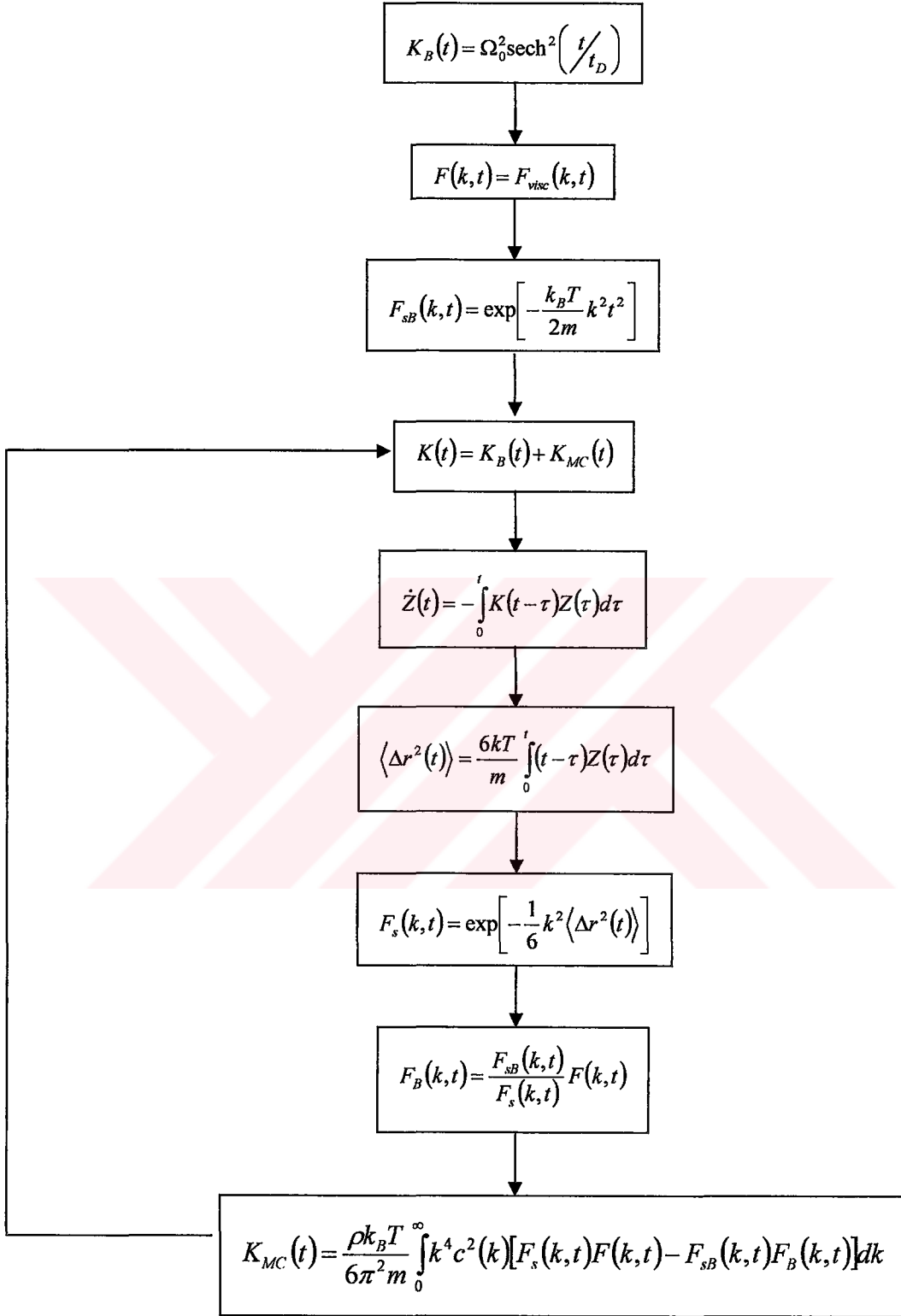
Şekil 3.2 Li, Na, K, Rb ve Cs'un erime noktalarına yakın değerlerdeki çiftli dağılım fonksiyonları



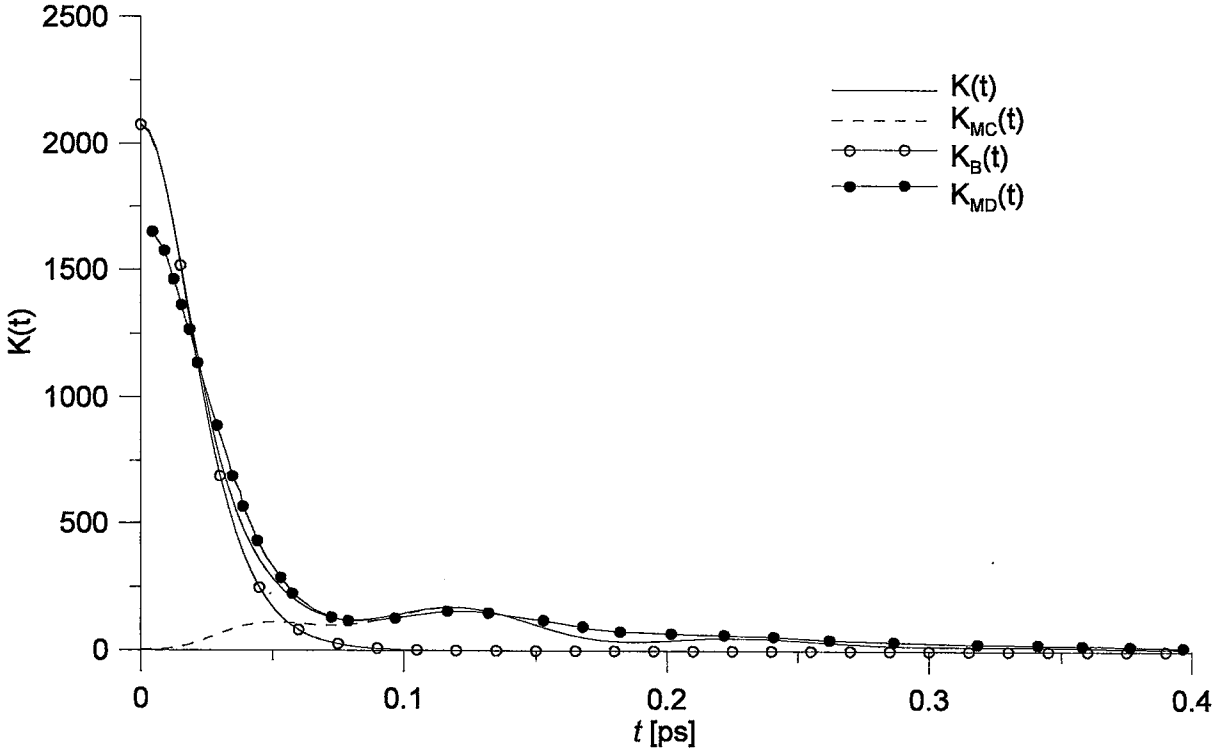
Şekil 3.3 Li, Na, K, Rb ve Cs'un erime noktalarına yakın değerlerdeki statik yapı faktörleri

Mode-coupling yaklaşımında bizim yaptığımız kabule göre, ilk adımda $K_{MC}(t)=0$ dolayısıyla da toplam hafıza fonksiyonu $K(t)=K_B(t)$ 'dir. Daha sonra (2.80) eşitliğinden faydalanarak $S_{visc}(k,\omega)$ viscoelastik modele göre dinamik yapı faktörünü ve onun Fourier dönüşümünü alarak $F_{visc}(k,t)$ orta mesafeli saçılma fonksiyonunu elde edildi. Ayrıca serbest parçacığın iki parçacık için orta mesafeli saçılma fonksiyonunu hesaplandı (2.45). Ardından $K(t)$ hız otokorelasyon fonksiyonunun toplam hafıza fonksiyonunu kullanarak Volterra tipi integral denklemi çözümünden kare ortalama yerdeğiştirme fonksiyonunu elde edilmiştir. (2.52) eşitliğinden öz orta mesafeli saçılma fonksiyonunu elde edip, (2.95) ve (2.96) eşitlikleriyle hız otokorelasyon fonksiyonunun hafıza fonksiyonunun mode-coupling katkısı hesaplanmıştır. Tekrar hafıza fonksiyonun ikili ve mode coupling katkılarını toplayarak hız otokorelasyon fonksiyonunu toplam hafıza fonksiyonu elde edip işlemleri tekrarlarız (Şekil 3.4).

$K(t)$ normalize hız otokorelasyon fonksiyonun toplam hafıza fonksiyonunu, bir önceki tekrardaki değeriyle aynı olana kadar tekrar edilir. Bizim çalışmamızda altı ila sekiz tekrardan sonra $K(t)$ fonksiyonu aynı değerine erişildi. Şekil 3.4'deki akış diyagramındaki yedinci adımından Fourier dönüşümü yardımıyla $S_s(k,\omega)$ öz dinamik saçılma fonksiyonunu hesaplandı.

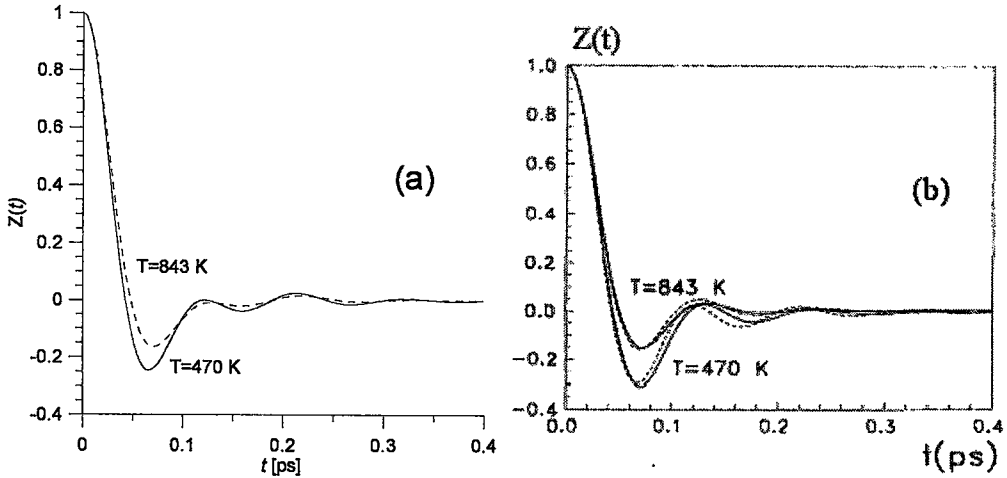


Şekil 3.4 Hız otokorelasyon fonksiyonunun hafıza fonksiyonu elde eden programımızın akış diyagramı



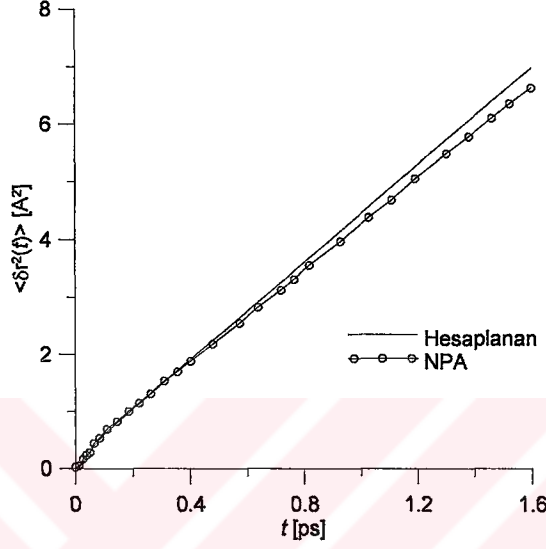
Şekil 3.5 Li'un 470K'deki EC ile hesaplanan normalize hız otokorelasyon fonksiyonunun hafıza fonksiyonu ve K_{MD} , NPA tipi potansiyel kullanılarak yapılan MD sonuçları (Gonzalez vd 1996)

Şekil 3.5'de görülebileceği gibi hız otokorelasyon fonksiyonunun hesaplanması için hafıza fonksiyonunun sadece $K_B(t)$ ikili bileşenini kullandığımızda çok çabuk bir sönüme uğrayan bir karakter gözlerken, $K_{MC}(t)$ mode-coupling katkısıyla birlikte $K(t)$ hafıza fonksiyonu, daha yavaş sönüme uğrayan bir karakter gösterir.

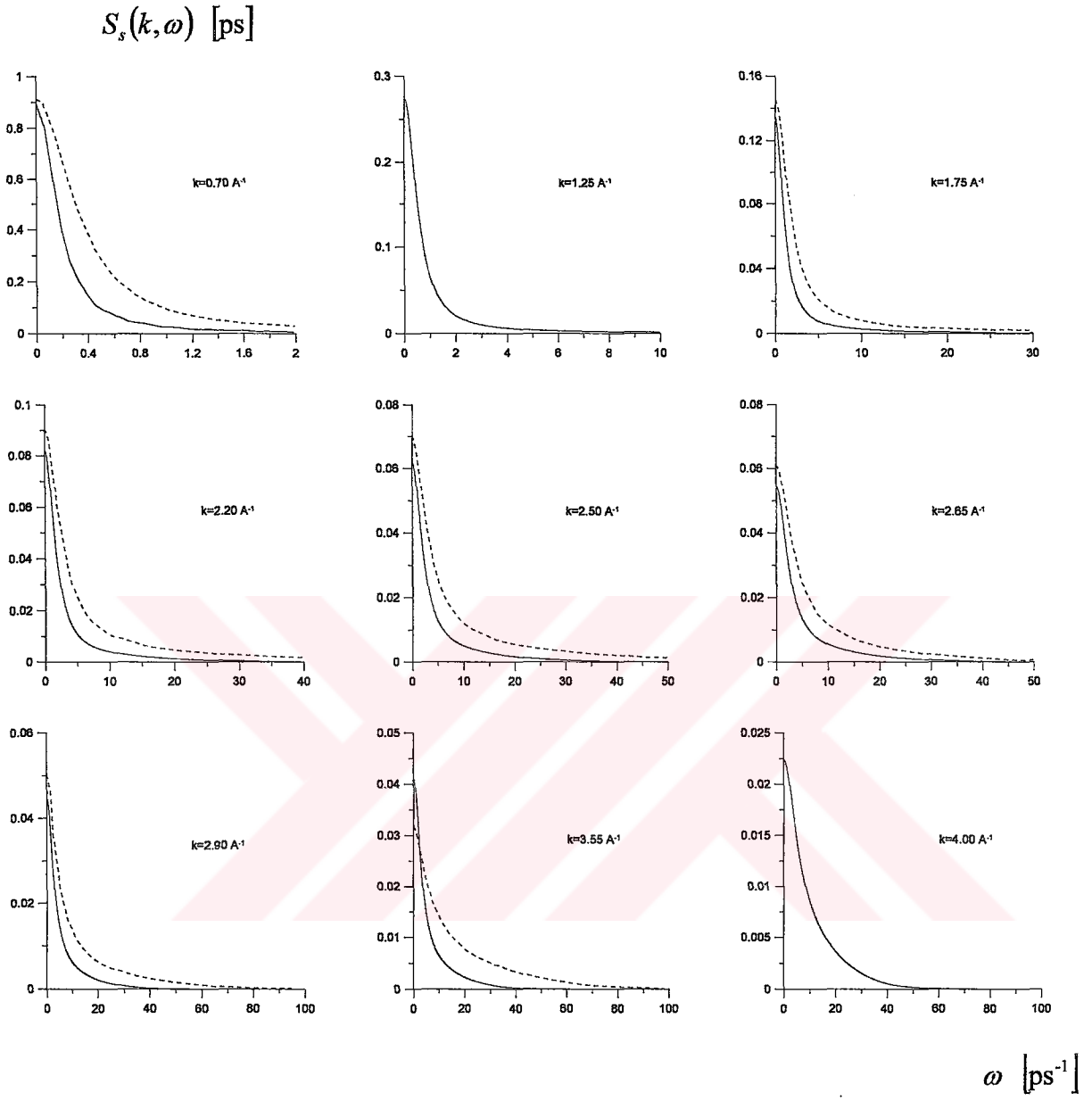


Şekil 3.6 a) Li'un 470 K ve 843 K'de elde ettiğimiz normalize hız otokorelasyon fonksiyonları ve b) sürekli çizgiler NPA potansiyelini kesikli çizgiler Ashcroft potansiyelini gösteren MD sonuçlarıdır (Canalez vd 1994)

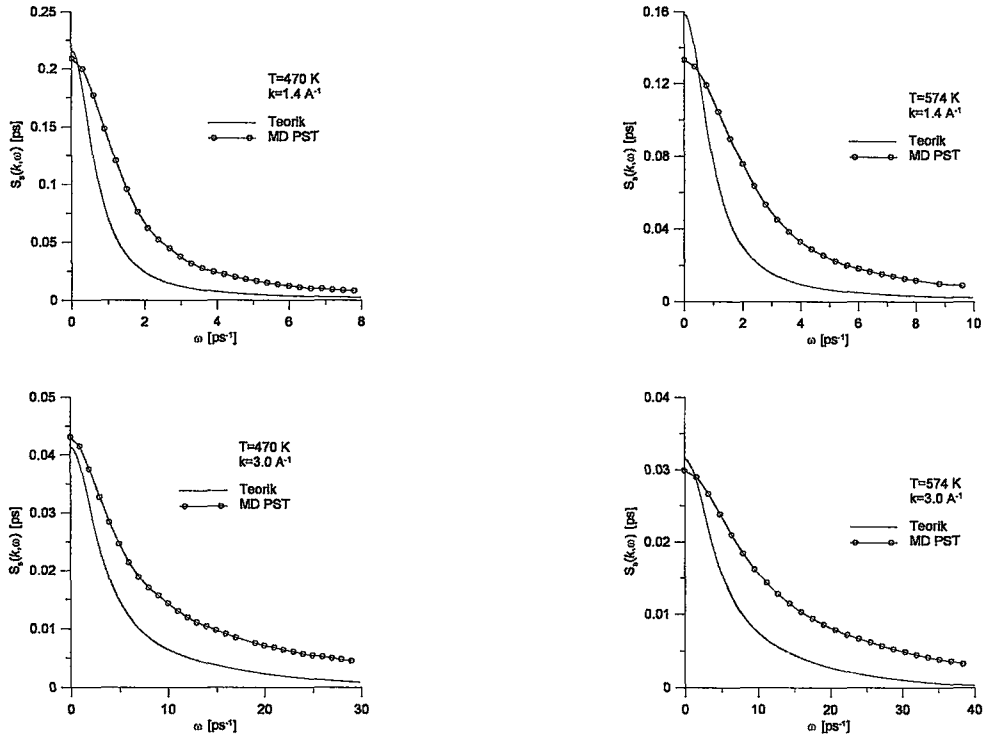
Şekil 3.6a'da Li'un normalize hız otokorelasyon fonksiyonunun sürekli çizgiler 470 K ve kesikli çizgiler 843 K elde ettiğimiz sonuçlar. Şekil 3.6b'de normalize hız otokorelasyon fonksiyonunun MD sonuçlarıdır. Sürekli çizgiler NPA potansiyeli, kesikli çizgiler Ashcroft potansiyelini göstermektedir (Canalez vd 1994). Şekil 3.6'da hız otokorelasyon fonksiyonunun yoğun sıvılar için karakteristik davranışını görmekteyiz. Sıcaklığın artışıyla kafes etkisinin yani hız otokorelasyon fonksiyonundaki çukurun azaldığını görmekteyiz.



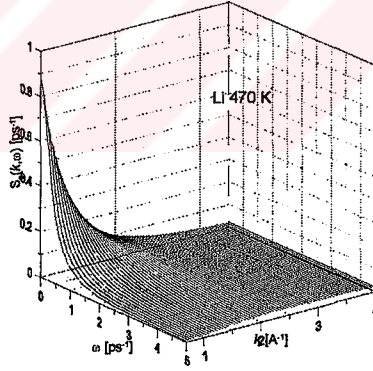
Şekil 3.7 Li'un 470 K'deki hesaplanan kare ortalama yerdeğiştirmesi ve NPA tipi bir potansiyelle elde edilen kare ortalama yerdeğiştirmesi (Canales vd 1994)



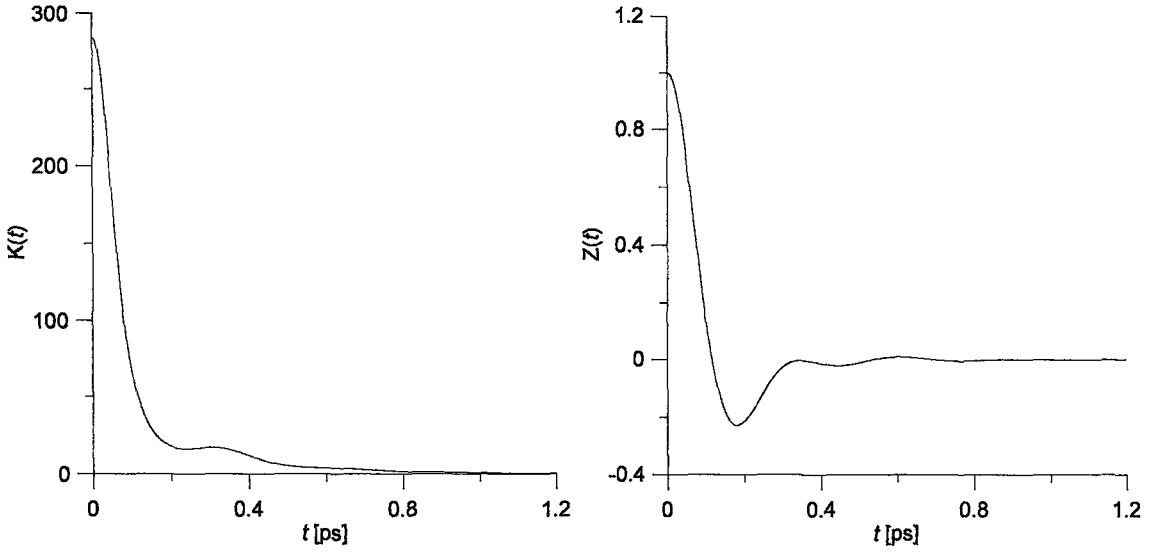
Şekil 3.8 Farklı k değerleri için Li 470 K'deki öz dinamik yapı faktörleri (sürekli çizgi elde ettiğimiz sonuçlar, kesikli çiziler ise Gonzalez L.E. vd. (1996)'nın NPA tipi potansiyelle MD sonuçlarıdır.



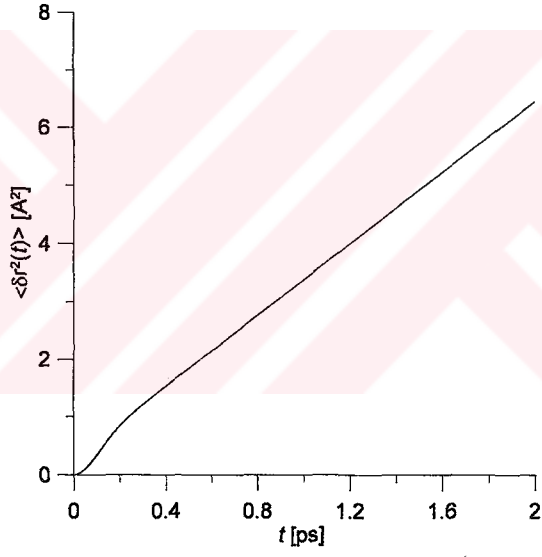
Şekil 3.9 Li'un 470K ve 574K'deki öz dinamik yapı faktörü için elde ettiğimiz teorik yaklaşım sonuçlarıyla Torcini vd. 1995'de PST potansiyeliyle elde ettiği MD sonuçların karşılaştırması



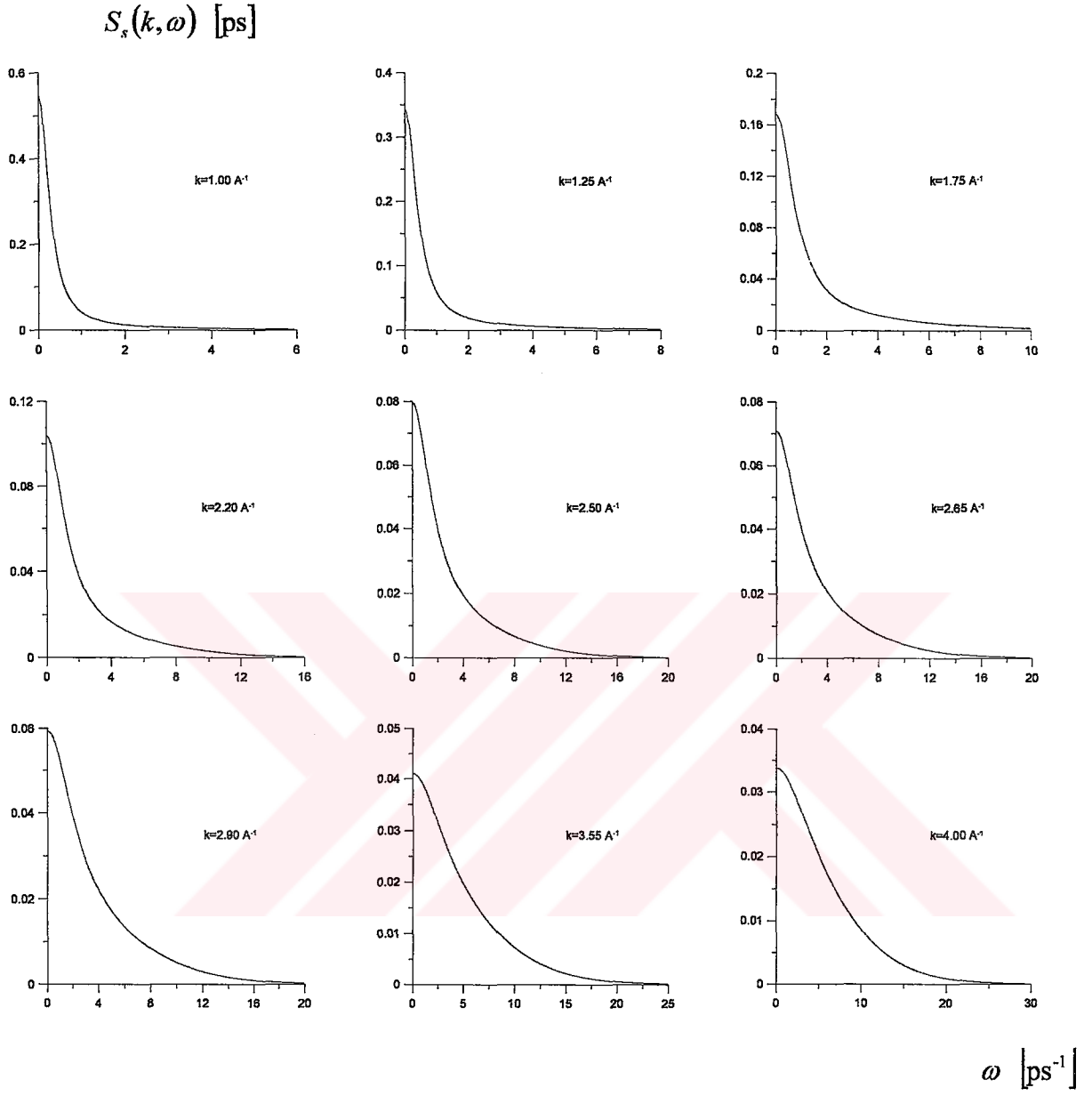
Şekil 3.10 Li 470 K'deki öz dinamik yapı faktörlerinin üç boyutlu grafiği



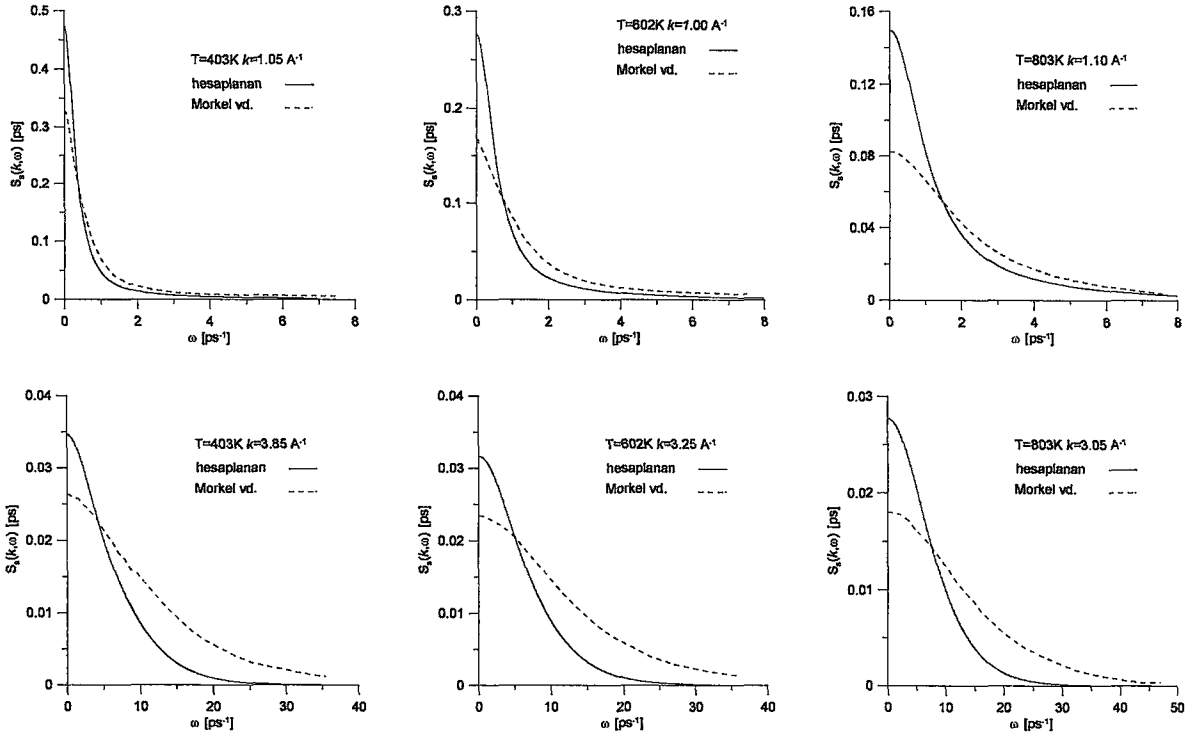
Şekil 3.11 Na'un 376K'deki hesaplanan $K(t)$ toplam hafıza fonksiyonu ve $Z(t)$ normalize hız otokorelasyon fonksiyonu



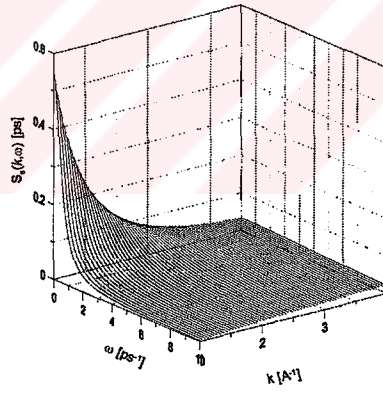
Şekil 3.12 Na'un 376K'deki kare ortalama yerdeğiştirmesi



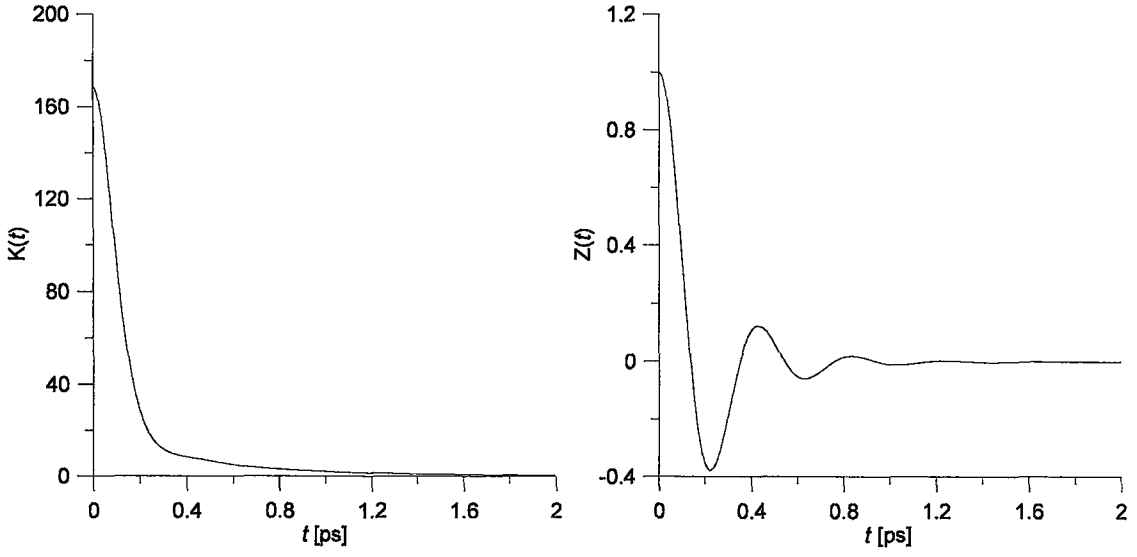
Şekil 3.13 Farklı k değerleri için Na'un 376 K'deki öz dinamik yapı faktörleri



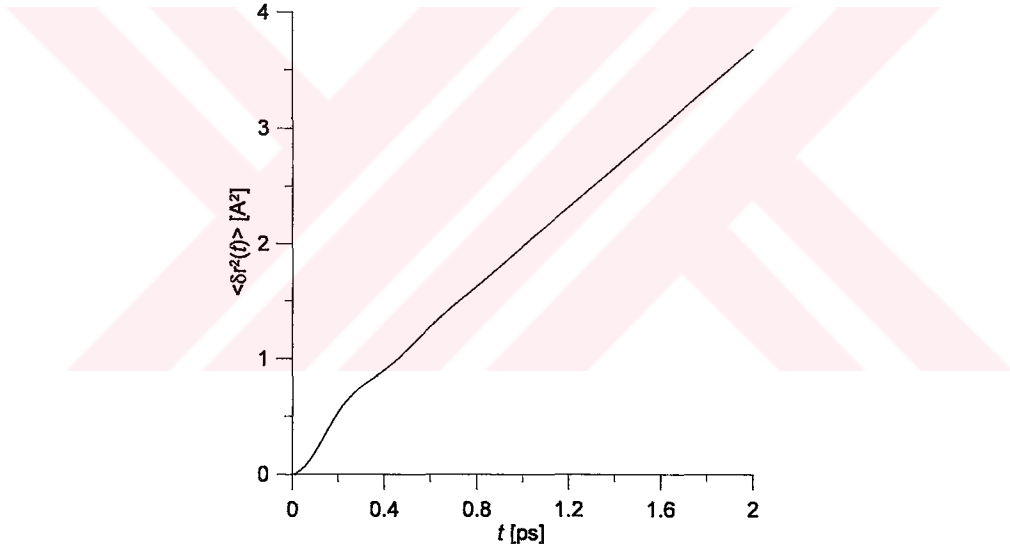
Şekil 3.14 Na'un 403K, 602K ve 803K'de değişik k değerlerinde Morkel vd. 1986 deneysel verilerle elde edilen sonuçların karşılaştırılması



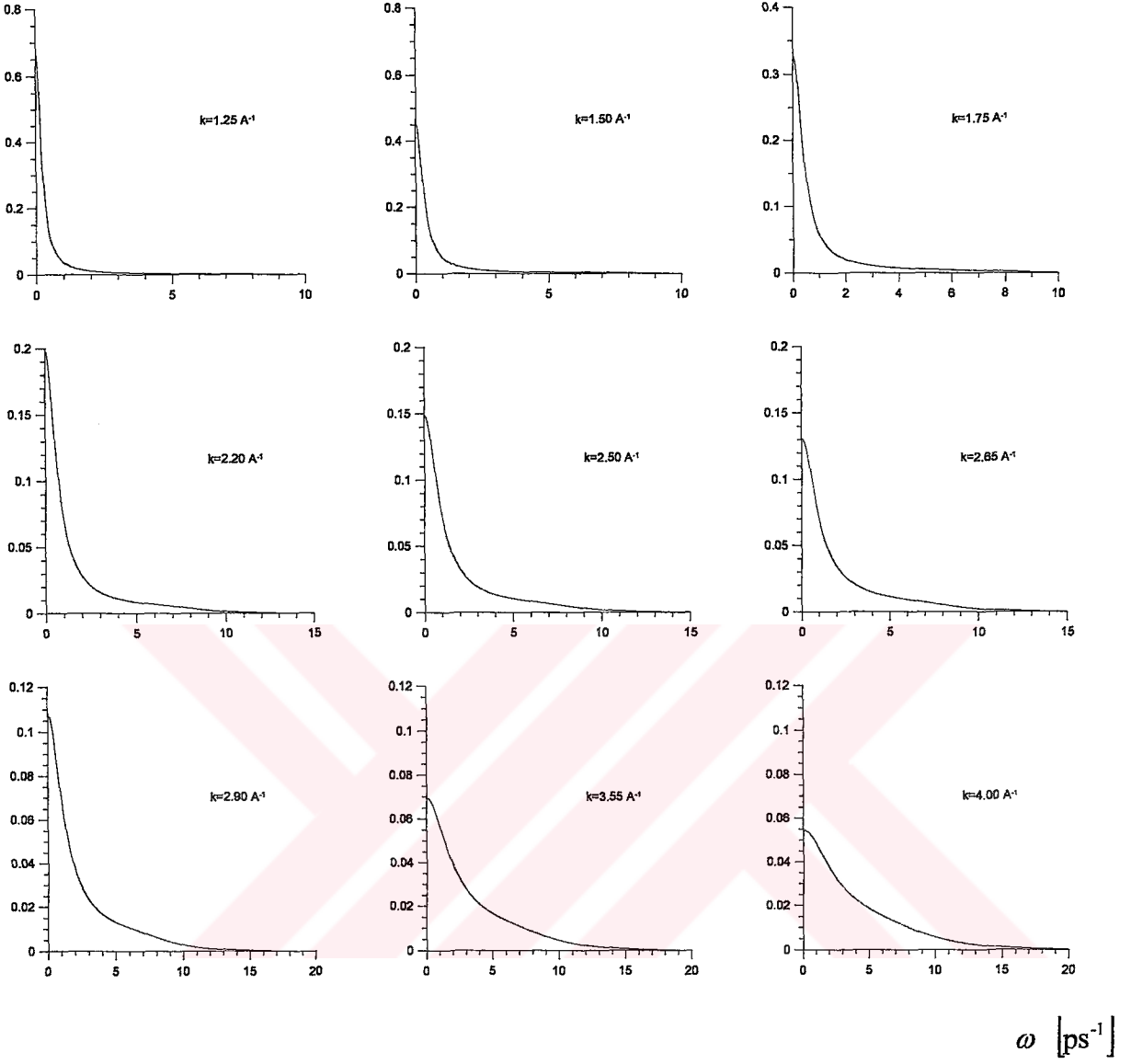
Şekil 3.15 Na'un 376'deki öz dinamik yapı faktörlerinin üç boyutlu grafiği



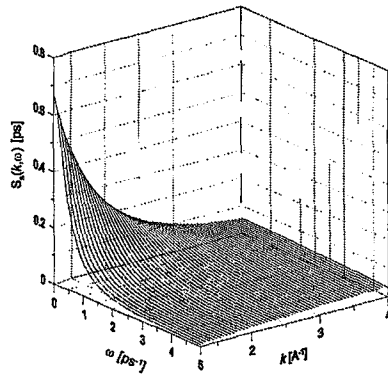
Şekil 3.16 K'un 343 K'deki $K(t)$ toplam hafıza fonksiyonu ve $Z(t)$ normalize hız otokorelasyon fonksiyonu



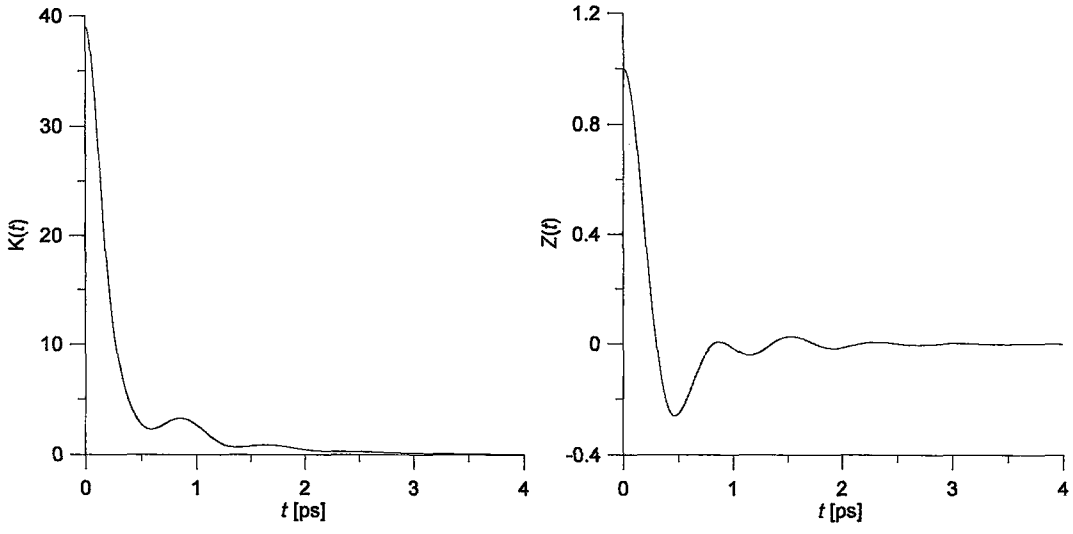
Şekil 3.17 K'un 343 K'deki kare ortalama yerdeğiştirmesi

$S_s(k, \omega) \text{ [ps]}$


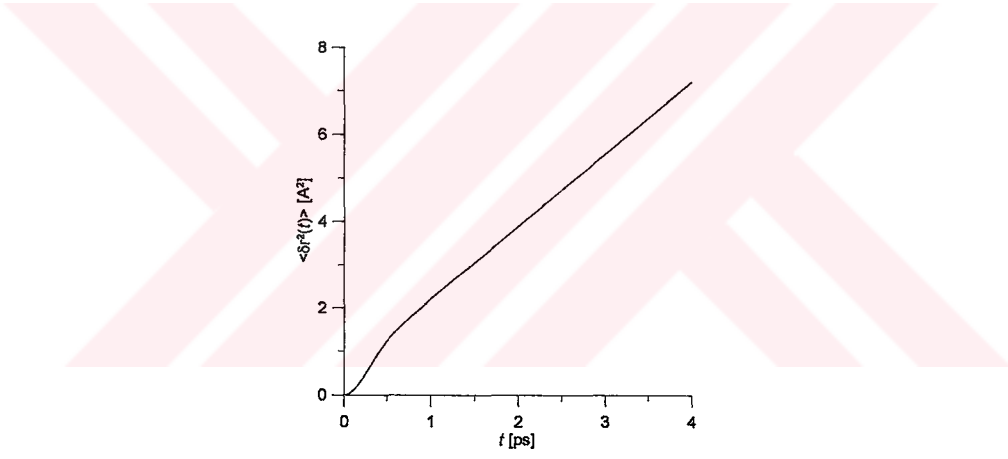
Şekil 3.18 Farklı k değerleri için K'un 343 K'deki öz dinamik yapı faktörleri



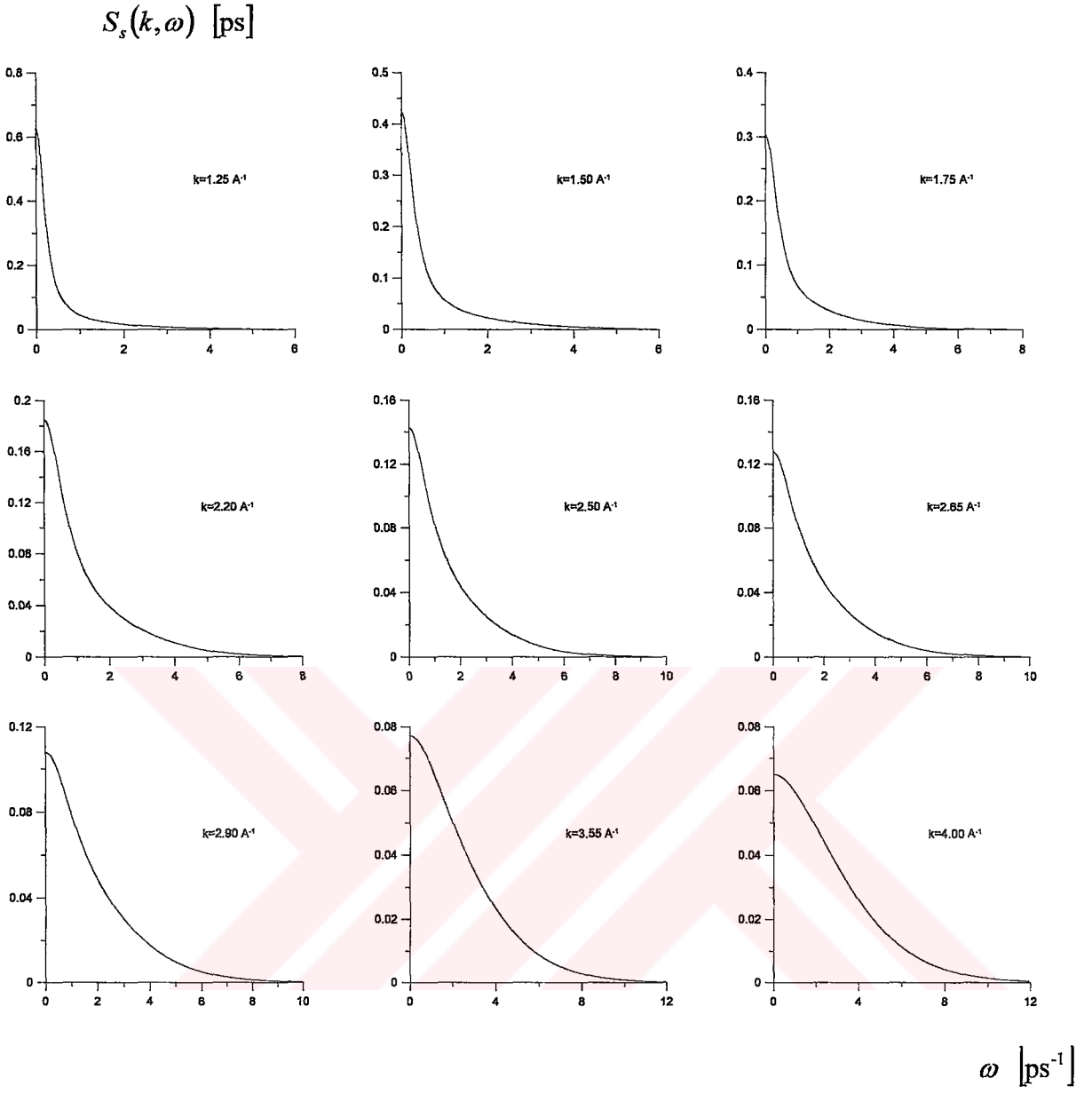
Şekil 3.19 K'un 343'deki öz dinamik yapı faktörlerinin üç boyutlu grafiği



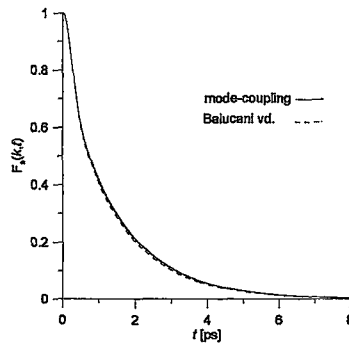
Şekil 3.20 Rb'un 318 K'deki toplam hafıza fonksiyonu ve normalize hız otokorelasyon fonksiyonu



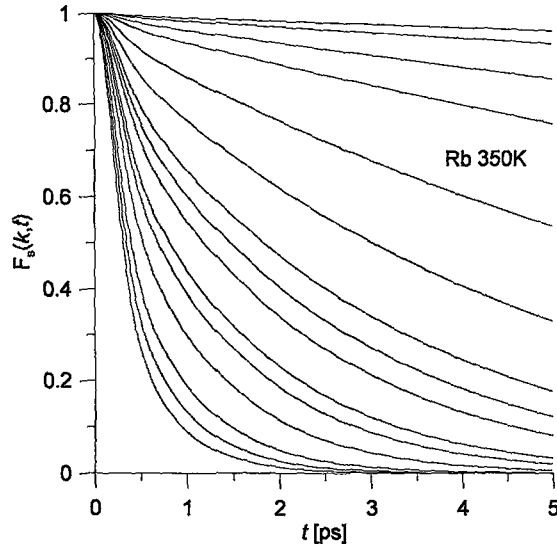
Şekil 3.21 Rb'un 318 K'deki kare ortalama yerdeğiştirmesi



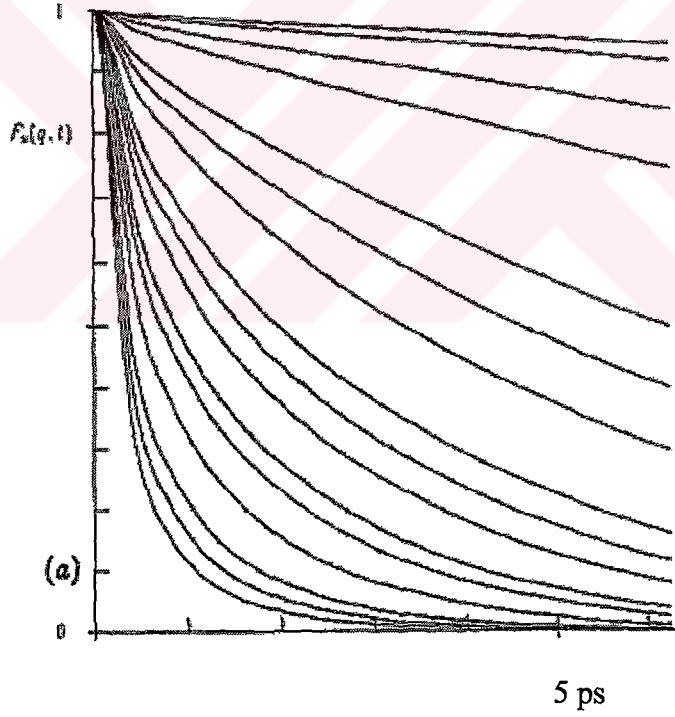
Şekil 3.22 Farklı k değerleri için Rb 318 K'deki öz dinamik yapı faktörleri



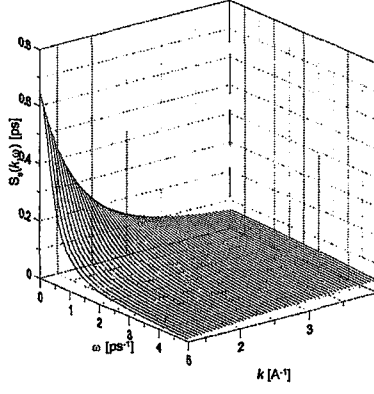
Şekil 3.23 Rb 318 K Düz çizgi mode-coupling yöntemiyle hesaplanan ve kesikli çizgi ise Balucani vd (1990) benzer yöntemle elde ettiği $k_m = 1.55 \text{ Å}^{-1}$ için $F_s(k, t)$



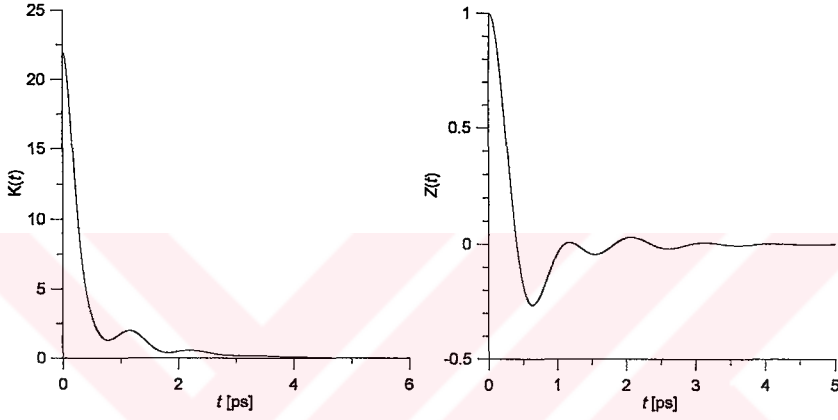
Şekil 3.24 Rb'un 350 K'deki değişik k değerlerine karşılık zaman bağlı öz orta mesafeli saçılma fonksiyonu



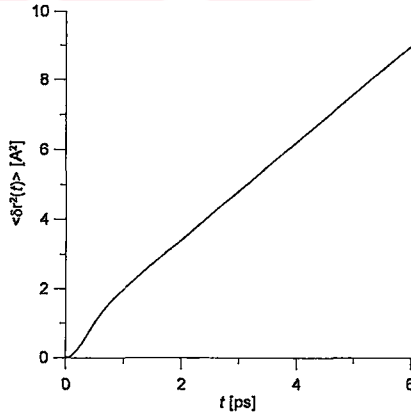
Şekil 3.25 Rb'un 350K Tek parçacık için öz orta mesafeli saçılma fonksiyonu (Kahl 1994)



Şekil 3.26 Rb'un 318K'deki öz dinamik yapı faktörlerinin üç boyutlu grafiği

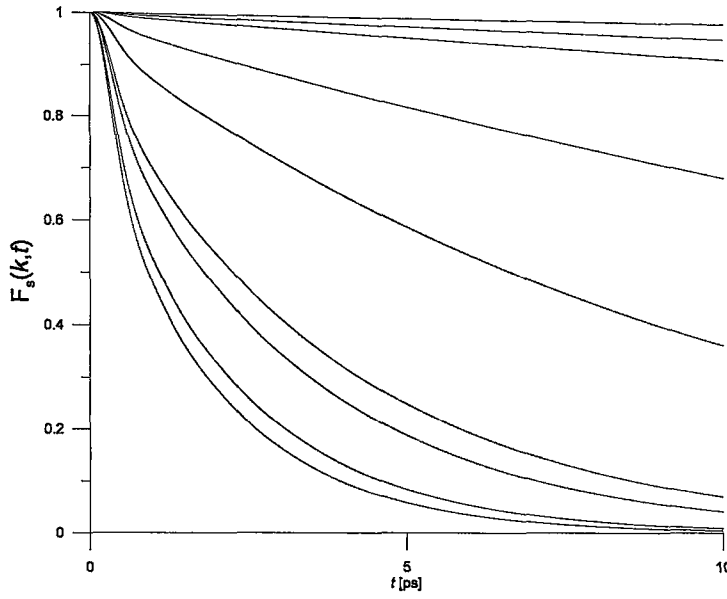


Şekil 3.27 Cs'un 308 K'deki $K(t)$ toplam hafıza fonksiyonu ve $Z(t)$ normalize hız otokorelasyon fonksiyonu



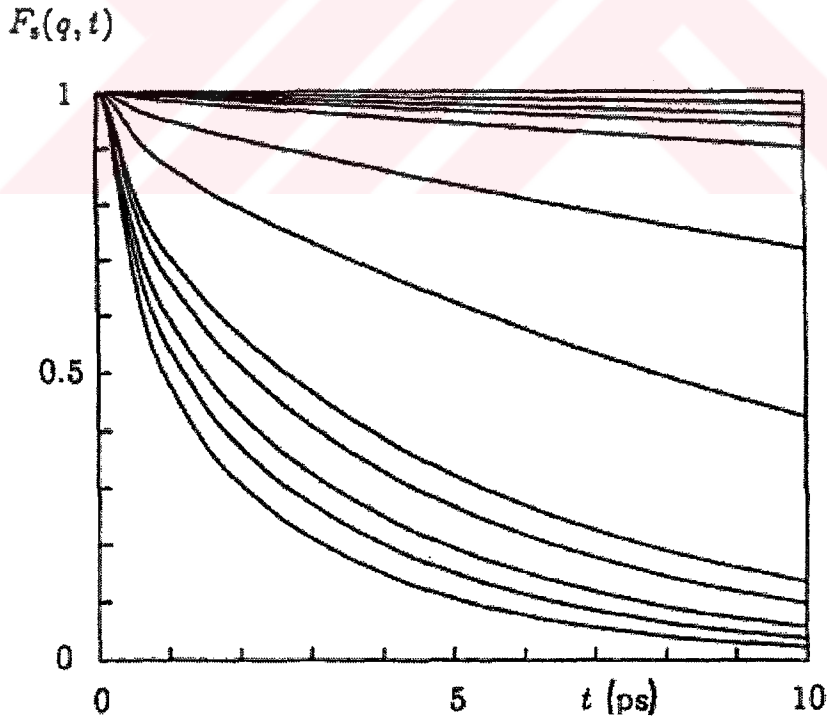
Şekil 3.28 Sıvı Cs'un erime noktasına yakın bir değerde (308 K) kare ortalama yer değiştirmesinin zamana göre davranışı

Aşağıdaki şekil için (3.29) k değerleri yukarıdan aşağıya 0.10, 0.15, 0.20, 0.40, 0.65, 1.05, 1.15, 1.5 ve 1.40 $\text{\AA}^{-1}$ 'dir.

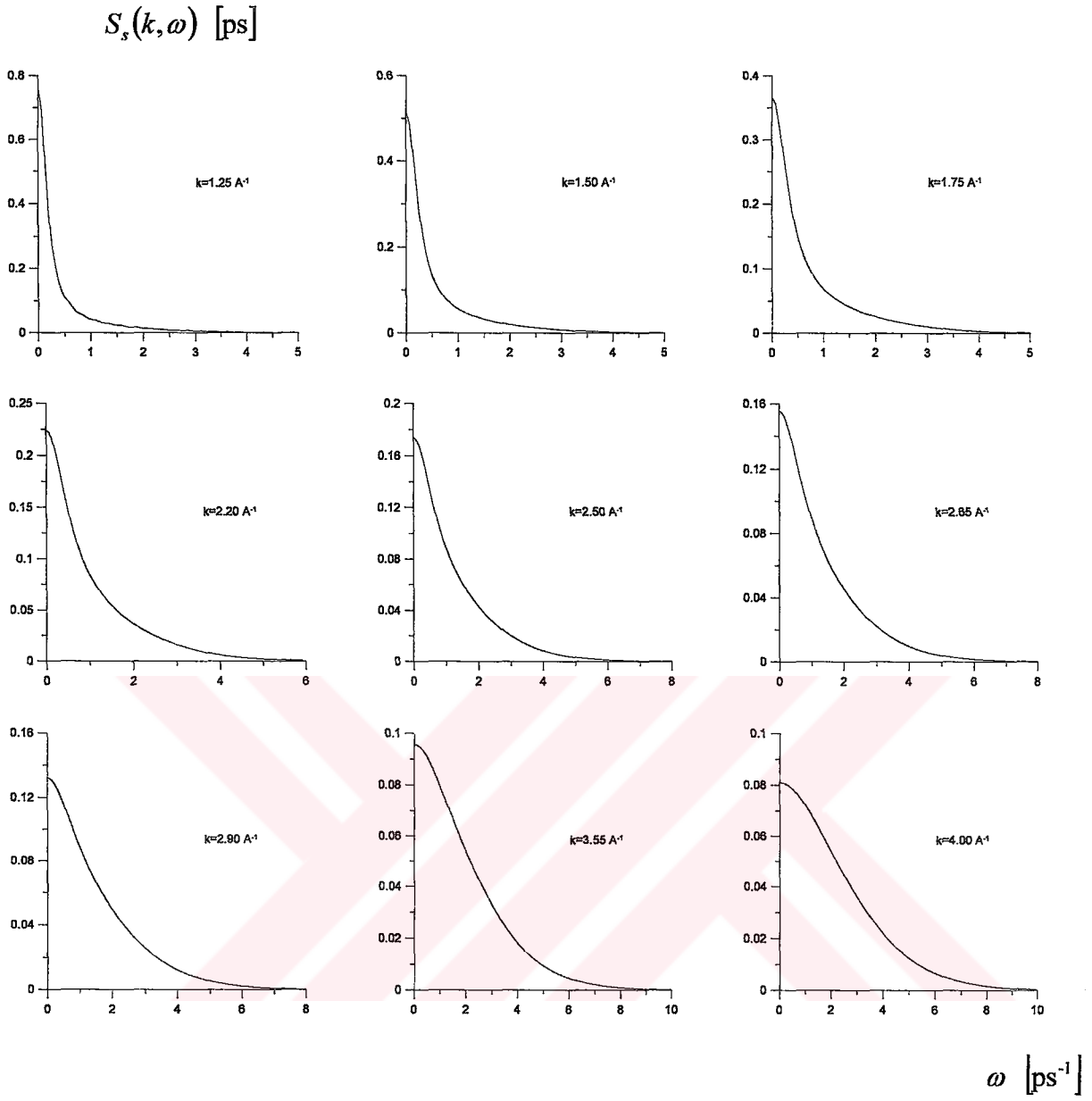


Şekil 3.29 Cs'un 308 K'deki değişik k değerlerine karşılık zamana bağlı öz orta mesafeli saçılma faktörü

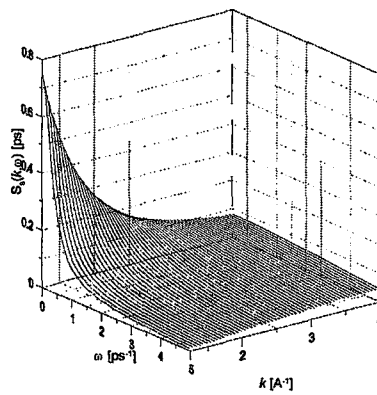
Aşağıdaki şekil için (3.30) k değerleri yukarıdan aşağıya 0.10, 0.14, 0.17, 0.22, 0.40, 0.67, 1.04, 1.13, 1.28, 1.39 ve 1.53 $\text{\AA}^{-1}$ 'dir



Şekil 3.30 Cs'un 308 K'deki farklı k değerlerine karşılık zamana bağlı öz orta mesafeli saçılma faktörü (Kambayashi ve Kahl 1992)



Şekil 3.31 Farklı k değerleri için Cs 308 K'deki öz dinamik yapı faktörleri



Şekil 3.32 Cs'un 308'deki öz dinamik yapı faktörlerinin üç boyutlu grafiği

İlgilenilen sıvı metallerin kare ortalama yerdeğiştirme grafiklerinin eğimlerinden elde edilen difüzyon katsayıları (2.61)

Çizelge 3.2 Difüzyon Katsayıları $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

	Sıcaklık (K)	$D_{\text{Hesaplanan}}$	D_{MD}	D_{deney}
Li	470	7.06	6.69_5	$6.69 \pm 0.02_5$
	526	8.41	9.8_4	$9.3 \pm 0.7_4$
	574	9.66	12.3_4	$11.6 \pm 0.9_4$
Na	376	5.12	4.06_2	$4.06-4.35_2$
	403	5.77		
	602	11.31		
	803	17.99		
K	343	2.81	3.58_2	$3.52-3.72_2$
Rb	318	2.78	2.40_2	2.60_2
	350	3.29		$3.52 \pm 0.01_3$
Cs	308	2.33	2.11_2	$2.16_2, 2.35_1$

1) Kambayashi ve Kahl (1992)

2) Balucani vd. (1993)

3) Kahl (1994)

4) Torcini vd. (1995)

5) Gonzalez vd. (1996)

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, sıvı alkali metallerin öz dinamik fonksiyonlarının ve öz difüzyon katsayılarının hesaplanması amaçlanmıştır. Bu hesaplamada tek parçacık hareketi ele alınarak; mode-coupling teorisini dahil eden öz uyumlu bir işlem yolu takip edilmiştir.

Çalışmanın ortaya çıkardığı bulgular şu şekilde özetlenebilir.

- Zamana bağlı korelasyon fonksiyonlarının bozulması, iki farklı dinamik sürecin birbirleriyle olan bağlantılarıyla açıklanabilir. Birinci süreç; hızlı başlangıç bozulmasına neden olur ve ikili çarpışmalarla özelleştirebileceğimiz hızlı, bağlantısız ve kısa menzilli etkileşmelerin etkilerine bağlı olarak ortaya çıkar. İkinci süreç ise uzun zaman kuyruğuna katkıda bulunan ve yavaş değişen kolektif hareketlerden kaynaklanmaktadır. Bu iki sürecin birlikte işleme alınması mode-coupling ve kinetik teorilerinin birleştirilmesini gerektirir.
- Mode-coupling teorisi içinde tek parçacık ve kolektif dinamik büyüklükler, birbirleri ile yakından bağlıdır. Bu nedenle bu teorinin herhangi bir sıvı sisteme uygulanması teoride ortaya çıkan analitik ifadelerin öz uyumlu çözümünü gerektirir.
- Sıcaklık arttıkça tek parçacık korelasyonu, düşük sıcaklıklara göre daha hızlı bir şekilde bozulmaktadır.
- Hız otokorelasyon fonksiyonu zamanla çok daha yavaş bozulma gösterir. Bu da yoğun sistemlerde karşılaşılan kafes etkisini yansıtır. Düşük sıcaklıklarda kafes etkisi, yüksek sıcaklıklarda sürüklenme etkisi baskındır.
- Tek parçacık korelasyonundan elde edilen difüzyon sabiti, kolektif korelasyon fonksiyonlarından bulunanlarla uyum içindedir. Bu da difüzyondaki baskın etkinin tek parçacık hareketinden kaynaklandığını gösterir.
- Statik yapı fonksiyonları, boş küre takma (pseudo) potansiyeli kullanılarak Variational Modified Hypernetted Chain integral denkleminde elde edildi. Bu statik yapı fonksiyonlarından başlayarak hız oto korelasyon fonksiyonu, öz uyumlu işlem yolu ile belirlendi ve sıvı alkali metallerin öz dinamik yapı faktörü $S_s(k, \omega)$ ve diğer öz dinamik fonksiyonları bulundu. Bulunan sonuçların tek parçacık hareketi için bile olsa tatmin edici olduğu görülmüştür.

Bundan sonraki çalışmalarda inkoherent saçılma fonksiyonlarının yanı sıra koherent saçılma fonksiyonlarından elde edilen kolektif dinamik özellikleri dahil eden bir hesaplama yolu ile dinamik özellikler hesaplanacaktır.

Ayrıca son çalışmalar ile öne sürülen daha gerçekçi potansiyeller kullanılarak sıvı metal

alaşımların ve tuzların dinamik yapı faktörlerini ve difüzyon katsayılarını hesaplamayı ve bu sonuçları Moleküler Dinamik hesapları ile desteklemeyi planlamaktayız.



KAYNAKLAR

- Balucani, U., Torcini, A., Renzo, V., (1993), Phys. Rev. B 47 3011
- Balucani, U., Torcini, A., Vallauri, R., (1992), Phys. Rev. A 46-2159
- Balucani, U., Vallauri, R., Gaskell, T., Duffy, S.F., (1990), J.Phys.:Condens. Matter 2 5015
- Balucani, U., Zoppi, M. (1994), Dynamics of the Liquid State, Oxford, New York
- Boon, J.P., Yip, S. (1991), Molecular Hydrodynamics, Dover Publications, London
- Canalez, M., Gonzelez, L.E., Padro, J.A. (1994), Phys. Rev. E 50 3656
- Copley, J.R.D., Lovesey, S.W. (1975), Rep. Prog. Phys. 38, 461
- Gonzalez, D.J., Gonzalez, L.E., Hoshino K, (1994), J.Phys.:Condens. Matter 6 3849
- Gonzalez, L.E., Gonzalez, D.J., Canales, M. (1996) Z. Phys. B 100 601
- Hansen, J.P., McDonald, I.R., (1986), Theory of Simple Liquids, 2. baskı, Academic Press, Londra.
- Kahl, G., (1994), J. Phys.:Condens. Matter 6 10923
- Kambayashi, S., Kahl, G., (1992), Phys. Rev. A 46 3255
- Kambayashi, S., Kahl, G., (1994), J. Phys.:Condens. Matter 6-10897
- Kavanoz, B. (1995) Y.T.Ü. Doktora Tezi
- Lovesey, S.W., (1973), J. Phys. C 6 1856
- March, N.H, Tosi, M.P., (1976), Atomic Dynamics in Liquids, Macmillan, İngiltere
- Morkel, C., Glaser, W., (1986), Phys. Rev. A 33 3383
- Sjögren, L., Sjölander, A., (1979), J. Phys. C 12 4369
- Sjögren, L., (1980a), J.Phys. C 13 705
- Sjögren, L., (1980b), Phys. Rev A 22 2883
- Torcini, A., Balucani, U., de Jong, P.H.K., Verkerk, P., (1995), Phys. Rev. A 51 3126
- Waseda, Y., (1980), The Structure of Non-Crystalline Materials, McGraw-Hill, ABD.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 02.05.1978

Doğum yeri İstanbul

Lise 1992-1996 Haydarpaşa Lisesi

Lisans 1997-2001 YTÜ Fen-Edebiyat Fak. Fizik Bölümü

Yüksek Lisans 2002- YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı

Çalıştığı kurum(lar)

2002-2004 Özel Avrupa Koleji Bilgi İşlem Biriminde
programcı

