



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Perçin-Yavuk Denk, Katı Küre Çöz. ve Sıvı Met. Yap. Fak. Hs.

Yüksek Lisans Tezi

MEHMET YILMAZ

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

R 210

31

Kot :

Alındığı Yer : ... Fen Bilimleri Enst.

Tarih : ... 19.03.1992

Fatura : -

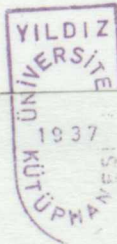
Fiyatı : ... 15.000,-TL

Ayniyat No : ... 1/1

Kayıt No : ... 48221

UDC : ... 530

Ek :



YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÖNSÖZ

ÖZET

SUMMARY

BÖLÜM I : GİRİŞ

I-1	Sıvı Hal	1
I-2	Sıvı Yapı	2
I-3	Sıvı ve Amorf Hallerin Yapısının Kristal ve Gaz Halleri ile Karşılaştırılması	12

BÖLÜM II : PERCUS-YEVICK KATI-KÜRE MODELİ 15

PERCUS-YEVICK DENKLEMİNİN KATI KÜRE ÇÖZÜMÜ

II-2	Kati-küre modeli için Percus-Yevick Denklemine Çözümü	17
------	---	----

SIVI METALLERİN YAPI FAKTÖRÜNÜN HESAPLANMASI

BÖLÜM III : SIVI METALLERİN YAPI FAKTÖRLERİ 21

III-1	Kati-küre Yapı Faktörü	21
III-2	Sıvı Al, Zn ve Sn'nin Yapı Faktörleri	25
III-3	Yapı Faktörlerinin Sıcaklığa Bağlılığı	29
III-4	İzotiplenme Yoğunluğunun Sıcaklığa Bağlılığı	37

BÖLÜM IV : SONUÇLAR VE TARTIŞMA 38

KAYNAKLAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ**MEHMET YILMAZ****İSTANBUL 1989**

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ

ÖZET

SUMMARY

BÖLÜM I : GİRİŞ

I-1	: Sıvı Hal	1
I-2	: Sıvı Yapı	3
I-3	: Sıvı ve Amorf Hallerin Yapısının Kristal ve Gaz Halleri ile Karşılaştırılması	12

BÖLÜM II : PERCUS-YEVICK KATI-KÜRE MODELİ 15

II-1	: Percus-Yevick Denklemi ve Katı-küre Potansiyeli	15
------	---	----

II-2	: Katı-küre Potansiyeli için Percus-Yevick Denklemi'nin Çözümü	17
------	--	----

BÖLÜM III : SIVI METALLERİN YAPI FAKTÖRLERİ 21

III-1	: Katı-küre Yapı Faktörü	21
-------	--------------------------	----

III-2	: Sıvı Al, Zn ve Sn'nin Yapı Faktörleri	26
-------	---	----

III-3	: Yapı Faktörlerinin Sıcaklığa Bağlılığı	29
-------	--	----

III-4	: istiflenme Yoğunluğunun Sıcaklığa Bağlılığı	37
-------	---	----

BÖLÜM IV : SONUÇLAR VE TARTIŞMA 38

KAYNAKLAR

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmamda, sağladığı imkanlar dolayısıyla dekanımız sayın Prof.Dr. Şevket ERK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimin danışmanlığını üstlenen hocam sayın Yard.Doç. Dr. Seyfeddin KARAGÖZLÜ'ye teşekkür ederim.

Çalışmamım her aşamasında beni yönlendiren, bilgisinden yararlandığım, bölüm başkanımız hocam sayın Prof.Dr. İdris GÜMÜŞ'e çok teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmamda beni destekleyen bölümdeki tüm arkadaşlara teşekkür ederim.

ÖZET

Bu çalışmada, Percus-Yevick katı-küre modeli ile sıvı metallerin $S(k)$ katı-küre yapı faktörleri istiflenme yoğunluğu cinsinden nümerik olarak hesaplandı.

Sıvı alüminyum, çinko ve kalay için $S(k)$ yapı faktörleri X-ışın difraksiyon verileri yardımıyla tayin edildi. Herbir sıvı metalin $S(k)$ yapı faktörünün sıcaklıkla değişimi incelendi.

Sıvı metaller için teorik olarak hesap edilen yapı faktörlerinin deneysel verilerle oldukça uyum içinde oldukları görüldü.

SUMMARY

In this work, hard-sphere structure factors $S(k\sigma)$ of the liquid metals have been numerically calculated in term of packing density by the Percus-Yevick Hard-Sphere Model.

The structure factor $S(k)$ for liquid aluminium, zinc and tin has been determined by using X-ray diffraction data. The dependence of $S(k)$ structure factor for each liquid metal on the temperature has been investigated consideration.

It has been seen that structure factors for liquid metals theoretically calculated are in agreement with experimental data.

BÖLÜM I

G İ R İ Ş

(I-1) SIVI HAL

Maddenin üç halinden biri olan sıvı madde düzenli ve düzensiz yapı arasında olan bir yapıyı sergiler. Bu özelliğinden dolayı, hem deneysel hem de kuramsal yöntemlerle sıvı yapının çözümlenmesine büyük bir gayret sarfedilmesine rağmen, şimdiye kadar sıvı yapıda atomların dağılım düzeninin anlatımı katı ve gaz hallerdeki gibi geliştirilememiştir. (1,2,3,4,5,6,7)

Sıvıların X-ışın difraksiyon örneğinde birkaç maksimum ve minimum vardır ve bunlar bazı düzenli sıkı istiflenmiş yapılardakine karşılık gelen mesafelerde meydana çıkarlar. Bu durum, sıvıların bir dereceye kadar kısa menzilli düzene fakat uzun menzilli düzensizliğe sahip olduklarını gösterir. (8)

Sıvıları incelerken moleküllerarası ölçek kadar zaman ölçeği de temel öneme sahiptir. Bazen sıvı halin katı ve gaz halinin özellikleri arasında ara özelliklere sahip olduğu söylenir. Bu ifade, özelliklerin gözönüne alınması halinde zaman işe karıştırılırsa, çok doğrudur. Katılar düzenli olduğu kadar zamandan bağımsız olan bir yapıya da

sahiptirler. Kısa zaman aralıkları için bir sıvı esnek özellikler bakımından bir katı gibi davranır ve kısa mesafeler için biraz düzenli yapıya sahiptir. Diğer taraftan bir gaz, zaman veya mesafe ölçeğinin kısa olması mesele değil, hiçbir düzene sahip değildir.

Ayrıca amorf veya camı hal diye adlandırılan bir özel hal vardır. Bu hal genel olarak erimiş maddeden hızla soğutma ile elde edilir ve sıvı halinkine çok yakın bir atom dağılımına sahiptir. Amorf hal termodinamik bakımdan kararsız ise de, deneysel zaman ölçeğimiz içerisinde oda sıcaklığındaki özelliklerde hiçbir değişme bulunamaz. ⁽⁴⁾

Güncel ilgi kristal olmayan malzemelerin nisbeten yeni bir sınıfının ortaya çıkmasından doğar; metalik camlar ve amorf yarı iletkenler adı verilen bu malzemeler uyarılan elektronik, manyetik, mekanik ve kimyasal özellikleri sergiler. Otuz yıl kadar önce keşfedilen bu metalik camlar ve amorf yarı iletkenler, laboratuvar merakı olmaktan çıkarak, kullanılabilir mühendislik malzemeleri haline gelmişlerdir. Diğer taraftan, sıvı halde metallerin, alaşımların, oksidlerin ve tuzların değişik özelliklerinin anlaşılması için artan bir gereksinim vardır, çünkü bazı metalurjik işlemlerde önemli rolleri vardır. Bu sebeplerden dolayı, güncel ilgi bu kristal olmayan sistemlere (hem sıvı hem de amorf hallere) odaklanır. ⁽⁵⁾

Öncelikle bu sistemlerin yapısı hakkında bilgiler

edinmek esastır. Bundan sonra değişik fiziksel özelliklere dair problemleri ele almak doğru yol olabilir.

(I-2) SIVI YAPI

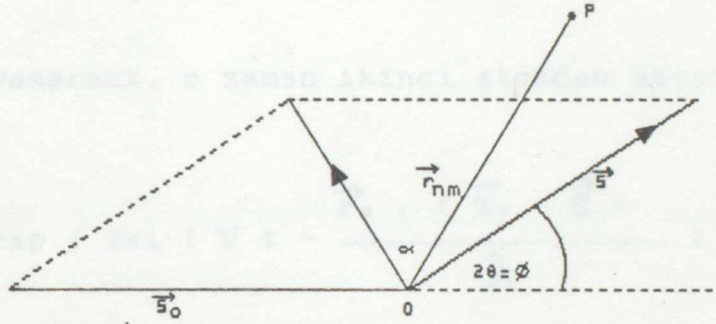
Sıvılarda X-ışın difraksiyonunun tartışmasında, saçılan ışınların birbirleriyle girişim yapması için iki atomun gözönüne alınması gerektiği ve neticede kesin şekilde iki atomun birbirlerine göre mesafesine veya $g(r)$ çift dağılım fonksiyonuna bağlı olan bir girişim örneğinin elde edildiği ilk defa Debye tarafından gösterildi.⁽²⁾

Prensip olarak $g(r)$ istatistik mekanikten hesap edilebilir ve böylece X-ışın şiddet örnekleri teorik olarak bildirilebilir, ama sıvıların yapısını anlamada en büyük ilerleme X-ışın (veya nötron) difraksiyonu verilerinin analizinden $g(r)$ ' yi elde etmek olmuştur. Şimdi X-ışın şiddeti ile $g(r)$ arasındaki bağıntı çıkarılacaktır.

(Şekil I-1)' de gösterildiği gibi, $\vec{S}_0$ birim vektörü yönünde ilerleyen ve E_0 genlikli bir X-ışın demeti gözönüne alınır. Polarizasyonun, elektrik alan vektörü sayfa düzlemine normal olacak şekilde olduğu ve radyasyonun O orijinindeki bir atom üzerine geldiği farz edilir. Şimdilik orijinde bir tek elektron düşünülürse, o zaman $\vec{S}$ birim vektörü ile tanımlanan bir yönde ve de sayfa düzlemi içinde saçılan radyasyonun genliği, elektromagnetik teoriye göre,

$$E = \left[\frac{e^2}{mc^2} \right] \frac{E_0}{R^2} \quad (I-1)$$

olarak verilir; burada E genliğinin ölçüldüğü noktanın orijine uzaklığı R dir ve bu uzaklık büyüktür.



Şekil(I-1)

Şimdi bir atomdaki bütün elektronlar orijinde yoğunlaşmış ise, o zaman toplam genliği bulmak için Z atom numarası ile (I-1) denklemi çarpılır. Ama, elektronların boyutça X-ışın dalga boyu ile kıyaslanabilir bölgelere dağılmış olmalarından dolayı aynı atomdaki farklı elektronlar tarafından saçılan X-ışınları arasında girişim olacaktır ve onun için atomdaki elektron yoğunluğunun Fourier dönüşümü olan f atomik saçılma faktörü işe sokulmalıdır. Genel olarak, f Z' ye eşit veya daha küçüktür.

Bundan sonra birinci atoma göre $\vec{r}_2$ konumundaki ikinci bir atom gözönüne alınır. Orijindeki birinci atomdan saçılan radyasyona göre ikinci atomdan saçılan radyasyonun

fazı, o zaman bilinen polarizasyon faktörü denil edilir

ve sayı seçilir. λ (20) ise, sonuç

$$\left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \vec{r}_2 \cdot (\vec{S}_0 - \vec{S})$$

ile verilir. O halde gelen dalganın zamana bağıllılığını

$$\exp (2\pi i \nu t)$$

olarak yazarsak, o zaman ikinci atomdan saçılan dalga

$$E \propto f_2 \exp (2\pi i [\nu t - \frac{\vec{r}_2 \cdot (\vec{S}_0 - \vec{S})}{\lambda}]) \quad (I-2)$$

şeklindedir. Buna göre $\vec{S}$ boyunca R uzaklığındaki bir noktada gözlenen toplam genlik, n atom sayısı olmak üzere,

$$E = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \frac{E_0}{R} \sum f_n \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{r}_n \right] \quad (I-3)$$

ile verilir ve şiddet, (I-3) denkleminde,

$$|E|^2 = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{E_0^2}{R^2} \sum_n f_n \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{r}_n \right] \times$$

$$\sum_m f_m \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{r}_m \right] \quad (I-4)$$

elde edilir. Bu Debye'nin temel denklemiştir. Seçilen

Şimdi düzlem polarize radyasyon kısıtlaması kaldırılır

lırsa, o zaman bilinen polarizasyon faktörü dahil edilir ve sayet saçılma açısı θ ($= 2\theta$) ise, sonuç

$$|E^2| = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \theta) \frac{E_0^2}{R^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \sum_n \sum_m f_n f_m \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) (\vec{r}_n - \vec{r}_m) \right] \quad (I-5)$$

olur. Bir tek elektrondan saçılma ile tanımlanan birim cinsinden şiddet yazılırsa,

$$I = \sum_n \sum_m f_n f_m \exp \left[i k r_{nm} \cos \alpha \right] \quad (I-6)$$

bulunur; burada Şekil(I-1)' de işaret edildiği gibi,

$$r_{nm} = |\vec{r}_n - \vec{r}_m|, \quad |\vec{S} - \vec{S}_0| = 2 \sin \theta, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} |\vec{S} - \vec{S}_0| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda},$$

α ise $\vec{S} - \vec{S}_0$ ve $\vec{r}_n - \vec{r}_m$ vektörleri arasındaki açıdır.

$\vec{r}_{nm} = \vec{r}_n - \vec{r}_m$ vektörü bütün yönelişleri üstlendiğinde, α üzerinden ortalama alınmalıdır ve (I-6) denkleminde,

$$I = \sum_n \sum_m f_n f_m \left[\frac{\sin k r_{nm}}{k r_{nm}} \right] \quad (I-7)$$

olduğu bulunur. Bu, Debye' nin temel denklemidir. Saçılan şiddet f_n atomik yapı faktörüne, saçılma açısına, X-ışın

dalga boyuna ve r_{nm} atomlararası mesafelere bağlıdır.

Sadece tek tip atomlardan oluşan sıvılar halinde $n=m$ ve $f_n = f_m = f$ olacağından, (I-7) denklemi düzenlendiğinde N atom ihtiva eden bir sıvı için

$$I = Nf^2 \left[1 + \sum_n \frac{\sin kr_{nm}}{kr_{nm}} \right] \quad (I-8)$$

elde edilir. Burada toplam $r_{nm} = 0$ 'ı dahil etmez.

Şimdi $\rho(r)$ 'nin belirli bir atomundan r mesafedeki atomların yoğunluğu olduğu farz edilirse, o zaman (I-8) denklemindeki toplam yerine integrasyon yerleştirilebilir ve

$$I = Nf^2 \left[1 + \int_0^R 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin kr}{kr} dr \right] \quad (I-9)$$

elde edilir; burada R sıvı nümunesinin çok büyük olan yarıçapıdır. Ortalama yoğunluğu ρ_0 ile göstererek, o zaman (I-9) denklemi,

$$I = Nf^2 \left(1 + \int_0^R 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin kr}{kr} dr + \right.$$

$$\int_0^R 4\pi r^2 \rho_0 \frac{\sin kr}{kr} dr \quad (I-10)$$

şeklinde yazılabilir.

Fakat (I-10) denklemindeki ikinci integral düzgün bir yoğunluktan X-ışın saçılmasını gösterir ve bu saçılmanın tümü küçük açı bölgesine yoğunlaşmış olur. Bu $r \rightarrow \infty$ limitinde orijindeki δ - fonksiyonunu verir.

Bu noktada, $S(k)$ sıvı yapı faktörü

$$S(k) = \frac{I}{Nf^2} \quad (I-11)$$

bağıntısı ile tanımlanır ve o zaman (I-10) denkleminde,

$$S(k) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \left[\rho(r) - \rho_0 \right] \frac{\sin kr}{kr} dr \quad (I-12)$$

bulunur; burada δ - fonksiyon dağılımı gözönüne alınmaz. O zaman (I-12) denklemi, gözlenen X-ışın saçılma şiddeti ve $\rho(r)$ atomların yoğunluğu arasındaki temel bağıntıdır. $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonu, $\rho_0 g(r) 4\pi r^2 dr$, r yarıçaplı ve dr kalınlıklı bir küresel kabuk içindeki atomların sayısına eşit olacak şekilde tanımlanırsa, o zaman (I-12) denkleminde

$$S(k) = 1 + \rho_0 \int_0^R 4\pi r^2 \left[g(r) - 1 \right] \frac{\sin kr}{kr} dr \quad (I-13)$$

olduğu veya, $\frac{\sin kr}{kr}$ 'nin $\exp(\vec{k} \cdot \vec{r})$ düzlem dalganın açılımındaki $\vec{S}$ dalgası olduğuna dikkat edilirse,

$$S(k) = 1 + \rho_0 \int_0^\infty \left[g(r) - 1 \right] \exp(\vec{k} \cdot \vec{r}) \vec{r} dr \quad (I-14)$$

olduğu bulunur. X-ışın şiddetini hesap edilen radyal dağılım fonksiyonundan bildirmek istenirse, (I-13) denklemi gereklidir. Ama ölçülen $S(k)$ ' dan $g(r)$ ' nin hesaplanması istenirse, (I-13) denkleminin ters Fourier dönüşümünü alarak,

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^\infty \left[S(k) - 1 \right] k \sin kr dk \quad (I-15)$$

bulunur. Ölçülen $S(k)$ ' dan $g(r)$ ' nin hesabında bazı güçlüklerle karşılaşıldığından dolayı çoğu kez

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (I-16)$$

ile tanımlanan toplam korelasyon fonksiyonu ile çalışı-

ılır. Bu noktada $h(r)$ toplam korelasyon fonksiyonu iki terime ayrılır. $c(r)$ direk korelasyon fonksiyonu

$$h(r) = c(r) + \rho_0 \int c(|\vec{r}-\vec{r}'|) h(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (I-17)$$

Ornstein-Zernike bağıntısı ile tanımlanır.

Direk ve toplam korelasyon fonksiyonları arasındaki bağıntı $\vec{k}$ uzayına giderek araştırmak istenirse, $c(r)$ ve $h(r)$ fonksiyonlarının Fourier dönüşümlerini

$$\tilde{c}(k) = \rho_0 \int c(r) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (I-18)$$

ve

$$\tilde{h}(k) = \int h(r) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (I-19)$$

tanımlayarak (I-17) bağıntısı

$$\tilde{c}(k) = \frac{\tilde{h}(k)}{1 + \tilde{h}(k)} \quad (I-20)$$

şeklinde yazılır. (I-14)' den $\tilde{h}(k) = S(k) - 1$ olduğuna göre (I-20)' den

$$\tilde{c}(k) = \frac{S(k) - 1}{S(k)} \quad (I-21)$$

elde edilir. (I-18) denkleminin ters Fourier dönüşümü alınır ve (I-21) kullanılırsa,

$$c(r) = \frac{1}{8\pi^3 \rho_0} \int \left[\frac{S(k)-1}{S(k)} \right] \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{k}$$

veya

$$c(r) = \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^\infty \left[\frac{S(k)-1}{S(k)} \right] k \sin kr dk \quad (I-22)$$

sonucu elde edilir. Böylece ölçülen $S(k)$ yapı faktöründen hem $c(r)$ direk korelasyon fonksiyonu hem de $g(r)$ çift dağılım fonksiyonu bulunabilir.

Özet olarak, bu bölümde $g(r)$ çift dağılım fonksiyonu ve $S(k)$ yapı faktörü cinsinden kristal olmayan sistemlerin (sıvı metaller ve alaşımları gibi) yapısının anlatılabileceği ve bu iki kavramın difraksiyon deneyleri ile ilişkisi olduğu açıklanmağa çalışıldı.

Kristal olmayan sistemlerin yapısı [$g(r)$ veya $S(k)$] teorik olarak verilen sıcaklık ve basınçta parçacıklar arasındaki etkileşmeye dayalı teoriler ile hesap edilebilir. Bunun için çift potansiyel ve radyal dağılım fonksiyonu arasında yaklaşık denklemler önerilmiştir. Bundan sonraki bölümde katı-küre potansiyeli için Percus-Yevick yaklaşık denkleminin analitik çözümü ve bu çözümün elemanter fonksiyonlar cinsinden ifadesi gözden geçirilecek-

tir.

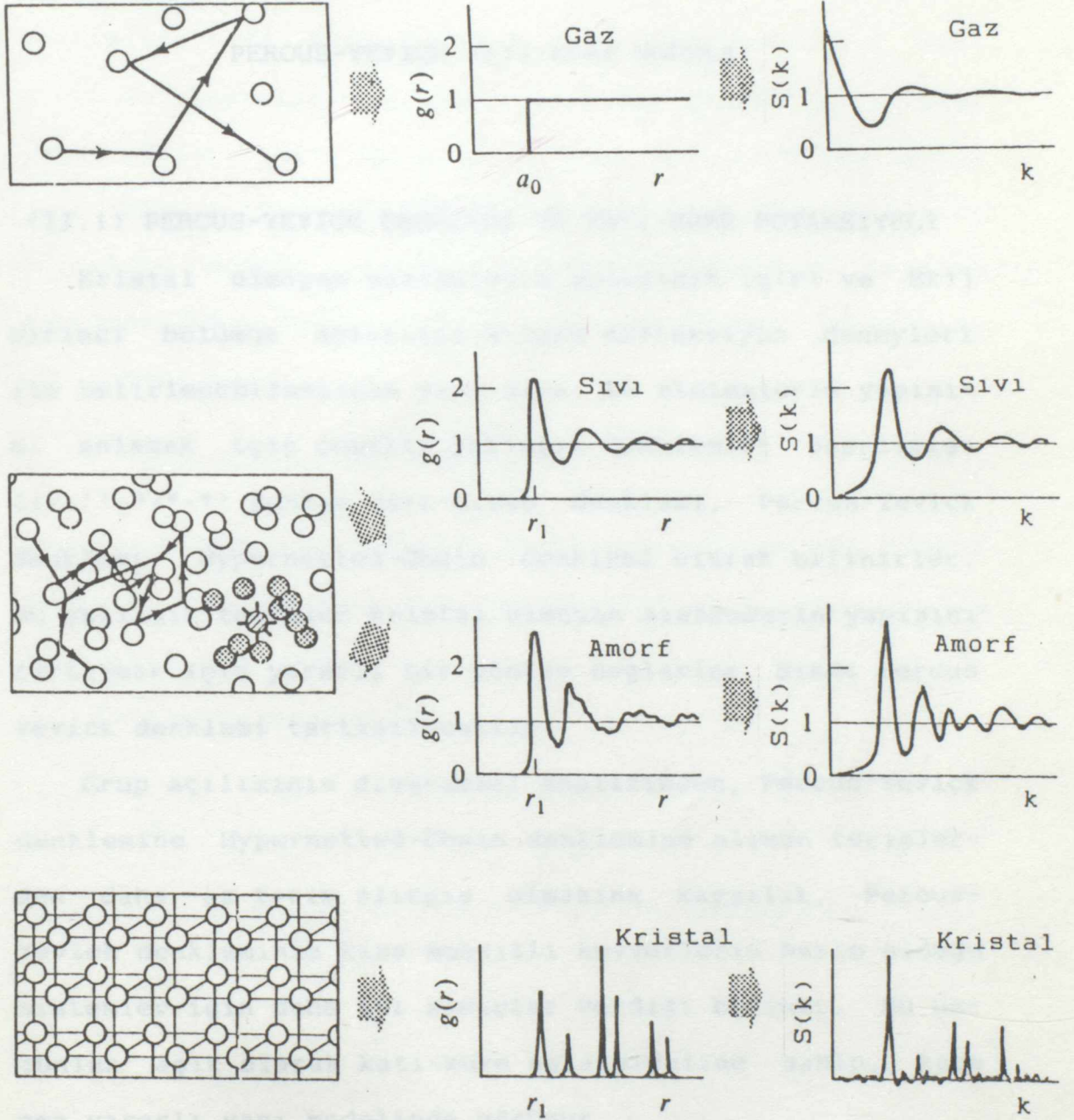
(I-3) SIVI VE AMORF HALLERİN YAPISININ KRİSTAL VE GAZ HALLERİ İLE KARŞILAŞTIRILMASI

Difraksiyon deneyleriyle elde edilen bilginin yorumunu kolaylaştırmak için, kristal olmayan sistemlerde çift dağılım fonksiyonu veya yapı faktörünün temel özellikleri aşağıda tek tür atoma sahip basit hal kullanılarak verilir. Gaz, sıvı, amorf ve kristal halleri için anlık atom dağılımı, $g(r)$ çift dağılım fonksiyonu ve $S(k)$ yapı faktörüne ait şematik diyagramlar Şekil(I-2)' de gösterilmiştir.⁽⁵⁾

Bir ölçme sürecinde, gaz ve sıvı halinin her ikisinin atomik konfigürasyonunda sayısız değişme meydana gelebilir. O halde, böyle sistemlerden elde edilen saçılma şiddeti, değişebilir bir atomik dağılıma ait ortalama bir değere karşılık olur. Bu özellik, hem gaz hem de sıvı halinde ortalaması alınan yapının hiçbir tercihlili yönelişi olmayan, homojen ve küresel simetrik bir karaktere sahip olduğunu işaret eder. Gaz ve sıvı halinin her ikisindeki atomik dağılıma zıt olarak, amorf halinde atomların konumuna ait atomik değişimin amorf halinde nisbeten sınırlı olması olasıdır. Bu farklılık amorf hale ait karakteristik bir yapının şekillenmesi üzerinde bir etkiye sahip olmalıdır. Amorf halinde atomların temel düzenlenmesi sıvı haldekine benzese de gaz halinde

atomlar düşük bir ortalama yoğunlukla ve atomik boyutlara kıyasla uzun olan bir ortalama serbest yol ile dağılırlar ve atomların konuma ait korelasyonu zayıftır. Atomlar karşılıklı olarak çift potansiyelin itmesinden dolayı atomik çekirdek çapı içine yaklaşamazlar.

Hem sıvı hem de amorf halde, atomlar hemen hemen en sıkı istiflenmiş bir yapıda gelişigüzel şekilde dağılırlar ve ortalama serbest yol kısa ve atomik boyutlarla kıyaslanabilir. En yakın atomların koordinasyon sayısı aşağı yukarı 10' dur. Bu atomların konumuna ait korelasyonun yakın komşu bölge içerisinde nisbeten kuvvetli olduğunu işaret eder. Yine de, sıvı halde ortalama atomik dağılım amorf haldekinden daha homojendir. Çünkü atomik titreşim yüksektir. Diğer bir ifade ile, amorf halde atomik konfigürasyon sıvı haldekinden daha rijit bir istiflenmeye sahiptir. Sonuç olarak, amorf halde ortalama atomik dağılım biraz homojen olmayan durum gösterir. Bu durum çift dağılım fonksiyonu ve yapı faktöründe bozulmuş bir örnek verir. Kristal halde, atomlar düzgün üç-boyutlu bir örgünün küb köşelerini işgal ederler. Bu belirgin özellikleri yansıtan, her bir hale ait $g(r)$ çift dağılım fonksiyonu ve $S(k)$ yapı faktörü Şekil(I-2)' nin sağ tarafında gösterilmiştir. Maddenin dört halinin bu basit ve nitel tartışması difraksiyon deneyleri ile desteklenir. '5'



Sekil(I-2) Gaz, sıvı, amorf ve kristal durumlarında atomik dağılım, çift dağılım fonksiyonu $g(r)$ ve yapı faktörü $S(k)$ 'nin sematik diyagramı.

BÖLÜM II

PERCUS-YEVICK KATI-KÜRE MODELİ

(II.1) PERCUS-YEVICK DENKLEMİ VE KATI-KÜRE POTANSİYELİ

Kristal olmayan sistemlerin yapısının $\{g(r) \text{ ve } S(k)\}$ birinci bölümde anlatılan X-ışın difraksiyon deneyleri ile belirlenebilmesinin yanı sıra, bu sistemlerin yapısını anlamak için çeşitli yaklaşık denklemler önerilmiştir. '1,4,5,6' Bunlar Born-Green denklemi, Percus-Yevick denklemi, Hypernetted-Chain denklemi olarak bilinirler. Bu yaklaşık teoriler kristal olmayan sistemlerin yapısını tartışmak için yararlı bir yöntem sağlarlar. Şimdi Percus Yevick denklemi tartışılacaktır.

Grup açılımının diagramsal analizinden, Percus-Yevick denklemine Hypernetted-Chain denklemine alınan terimlerden daha az terim alınmış olmasına karşılık, Percus-Yevick denkleminin kısa menzilli kuvvetlerin hakim olduğu sistemler için daha iyi sonuçlar verdiği bilinir. Bu üstünlük açık olarak katı-küre potansiyeline sahip, kaba ama yararlı yapı modelinde görünür.

Wertheim ve Thiele tarafından gösterildiği gibi, Percus-Yevick denklemi katı-küre potansiyeli için kesin olarak çözülebilir ve çift dağılım fonksiyonun veya yapı

faktörünün analitik ifadesi elde edilebilir. '8.9'

Percus-Yevick denkleminin katı-küre çözümü ilk defa sıvı metallerin yapısı için Ashcroft ve Lekner tarafından tartışıldı. '10' Percus-Yevick katı-küre modelinin sıvı metal ve alaşımlarının yapısının temel görünüşünü verdiği kabul edilir. Sıvı metallerin yapı faktörlerinin tayini hala önemli bir çalışmadır ve onun için Percus-Yevick katı-küre modeli kristal olmayan malzemelerin yapısal incelemesinde önemli bir yer tutar. Direkt korelasyon fonksiyonu için

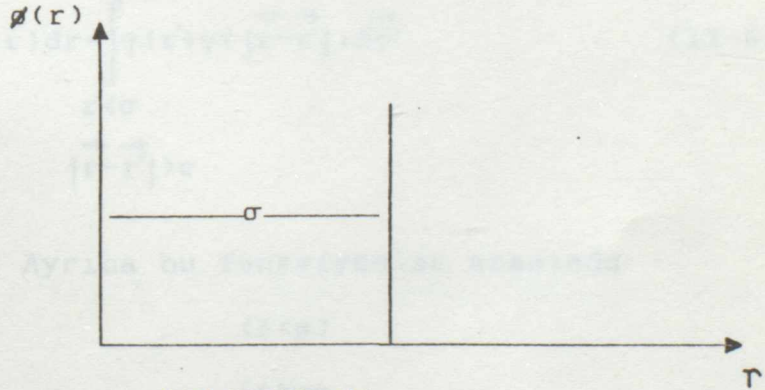
$$c(r) = g(r)(1 - \exp[\phi(r)/k_B T]) \quad (II-1)$$

şeklindeki yaklaşık denklem Percus-Yevick denklemi olarak bilinir. Burada $\phi(r)$ çift potansiyel, T sıcaklık ve k_B Boltzmann sabitidir.

Katı-küre potansiyeli

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (II-2)$$

şeklinde tanımlanır ve Şekil(II-1)' de gösterilir.



Şekil(II-1)

Katı-küre potansiyelinde, σ katı-küre çapı ve r atomlar arasındaki mesafedir.

(II-2) KATI-KÜRE POTANSİYELİ İÇİN PERCUS-YEVICK
DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜ

$$g(r) = \exp\left[-\frac{\phi(r)}{k_B T}\right] \gamma(r) \quad (II-3)$$

şeklinde alınırsa, (II-1) denkleminde

$$c(r) = \gamma(r) \left(\exp\left[-\frac{\phi(r)}{k_B T}\right] - 1 \right) \quad (II-4)$$

$c(r)$ direk korelasyon fonksiyonu $\gamma(r)$ bilinmeyen fonksiyon cinsinden ifade edilir. (II-4) ile verilen $c(r)$ 'nin ifadesi (I-17) denkleminde yerine konulur ve gerekli işlemler yapılırsa, katı küreler için Percus-Yevick denklemi

$$\gamma(r) = 1 + \rho \int_{r' < \sigma} \gamma(r) dr - \int_{r' < \sigma} \gamma(r') \gamma\left(\left|\vec{r} - \vec{r}'\right|\right) d\vec{r}' \quad (II-5)$$

şeklinde verilir. Ayrıca bu fonksiyonlar arasında

$$\begin{aligned} g(r) &= 0 & (r < \sigma) \\ g(r) &= \gamma(r) & (r > \sigma) \\ c(r) &= -\gamma(r) & (r < \sigma) \\ c(r) &= 0 & (r > \sigma) \end{aligned} \quad (II-6)$$

bağıntıları olduğu açıktır. Bundan sonra (II-5) integral denkleminde $\gamma(r)$ fonksiyonunu çözmek için Laplace dönüşümü kullanılır.

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho_0 \sigma^3 \quad (\text{II-7})$$

istiflenme yoğunluğu ve $s\sigma = t$ tanımlanır ve (II-5) denkleminin Laplace dönüşümü alınır,

$$F(t) = \sigma^{-3} \int_0^{\sigma} r \gamma(r) \exp(-sr) dr, \quad (\text{II-11})$$

$$G(t) = \sigma^{-3} \int_0^{\infty} r \gamma(r) \exp(-sr) dr, \quad (\text{II-8})$$

$$K = \sigma^{-3} \int_0^{\sigma} \gamma(r) r^3 dr$$

olmak üzere,

$$t [F(t) + G(t)] = \frac{1}{t} [1 + 24 \eta K] - 12 \eta [F(-t) - F(t)] G(t) \quad (\text{II-9})$$

elde edilir,

$$\gamma(r) = -c(r) = \alpha + \beta \left(\frac{r}{\sigma} \right) + \left(\frac{r}{\sigma} \right)^2 + \delta \left(\frac{r}{\sigma} \right)^3 \quad r < \sigma \quad (\text{II-10})$$

şeklindeki bir çözümün kabul edilmesiyle hem $F(t)$ hem de $G(t)$ α, β, γ ve δ cinsinden hesap edilebilir. 'a' O zaman α, β, γ ve δ sabitleri η istiflenme yoğunluğu cinsinden ve böylece $c(r)$ direk korelasyon fonksiyonu sadece η istiflenme yoğunluğu cinsinden

$$c(r) = - \frac{1}{(1-\eta)^4} \left[(1+2\eta)^2 - 6\eta \left(1 + \frac{1}{2}\eta \right)^2 \left(\frac{r}{\sigma} \right) + \eta (1+2\eta)^2 \frac{1}{2} \left(\frac{r}{\sigma} \right)^3 \right] \quad r < \sigma \quad (\text{II-11})$$

$$c(r) = 0 \quad r \geq \sigma$$

olarak elde edilir. Sözü edilen α, β, γ ve δ sabitleri

$$\alpha = - \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}$$

$$\beta = 6\eta \frac{(1+1/2\eta)^2}{(1-\eta)^4}$$

$$\gamma = 0$$

$$\delta = - \frac{1}{2} \eta \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}$$

şeklinde η istiflenme yoğunluğuna bağlıdırlar.

$c(r)$ direk korelasyon fonksiyonunun Fourier dönüşümü olan $\tilde{c}(k)$ fonksiyonu elemanter fonksiyonlar cinsinden

$$c(k) = 24 \eta \left[-\frac{2\beta}{(k\sigma)^4} + \frac{24\delta}{(k\sigma)^6} - \frac{\cos(k\sigma)}{(k\sigma)^2} (\alpha + \beta + \delta) + \frac{\sin(k\sigma)}{(k\sigma)^3} \right. \\ \left. (\alpha + 2\beta + 4\delta) + \frac{\cos(k\sigma)}{(k\sigma)^4} (2\beta + 12\delta) - 24\delta \frac{\sin(k\sigma)}{(k\sigma)^5} - 24\delta \frac{\cos(k\sigma)}{(k\sigma)^6} \right] \quad (\text{II-13})$$

şeklinde verilir. ⁽⁹⁾

(I-21) bağıntısından, $S(k)$ yapı faktörünün $\tilde{c}(k)$ ' ya bağıllılığını veren

$$s(k) = \frac{1}{1 - \tilde{c}(k)} \quad (\text{II-14})$$

bağıntısı elde edilir.

Böylece özdeş katı kürelerden oluşan bir sistem için $S(k)$ yapı faktörü sadece η istiflenme yoğunluğuna bağlı olarak (II-13) ve (II-14) denklemlerinin birleştirilmesiyle sayısal olarak hesap edilebilir.

Bundan sonraki bölümde tek-bileşenli sistem için $S(k)$ yapı faktörünün η istiflenme yoğunluğuna göre değişimi incelenecek, sıvı metallerin yapı faktörleri hesaplanacak ve deneysel difraksiyon verileri ile karşılaştırılacaktır. ⁽¹⁰⁾

BÖLÜM III

SIVI METALLERİN YAPI FAKTÖRLERİ

(III-1) KATI-KÜRE YAPI FAKTÖRÜ

T sıcaklığında ρ ortalama sayı yoğunluğuna sahip σ çaplı katı kürelerden oluşan bir sistemin termik dengedeki yapısını tasvir eden $S(k)$ yapı faktörünün $\eta = \pi/6 \rho \sigma^3$ istiflenme yoğunluğunun fonksiyonu olarak verildiği ikinci bölümde tartışıldı. Bu çalışmada (II-13) denklemi ile birlikte (II-14) denklemini kullanarak, η 'nin 0.30, 0.31, ..., 0.60 değerlerinin herbiri için $S(k\sigma)$ katı-küre yapı faktörünü bilgisayar yardımıyla hesapladık. $k\sigma$ ' ya 0.05 artışlar vererek bulunan $S(k\sigma)$ değerlerinden sadece piklerin değerleri Tablo-1a ve Tablo-1b' de ve $\eta = 0.45$ değeri için bulunan $S(k\sigma)$ katı-küre yapı faktörü eğrisi Şekil (III-1)' de gösterildi.

Bu şekilden, katı-küre yapı faktörünün birinci pikinin simetrik olduğu, ikinci pikin k_2 konumunun birinci pikin k_1 konumuna oranının $k_2/k_1 = 1.87$ olduğu görülür. Ayrıca, erime noktası (670°C) civarında alüminyumun X-ışını difraksiyonundan elde edilen $S(k)$ deneysel yapı faktörü verileri, 's' elde edilmiş olan Tablo-1a ve Tablo-1b' deki $S(k\sigma)$ katı-küre yapı faktörü verileri ile karşılaş-

tırıldığında η istiflenme yoğunluğunun 0.45 değerinde uyuşma olduğu belirlenir.

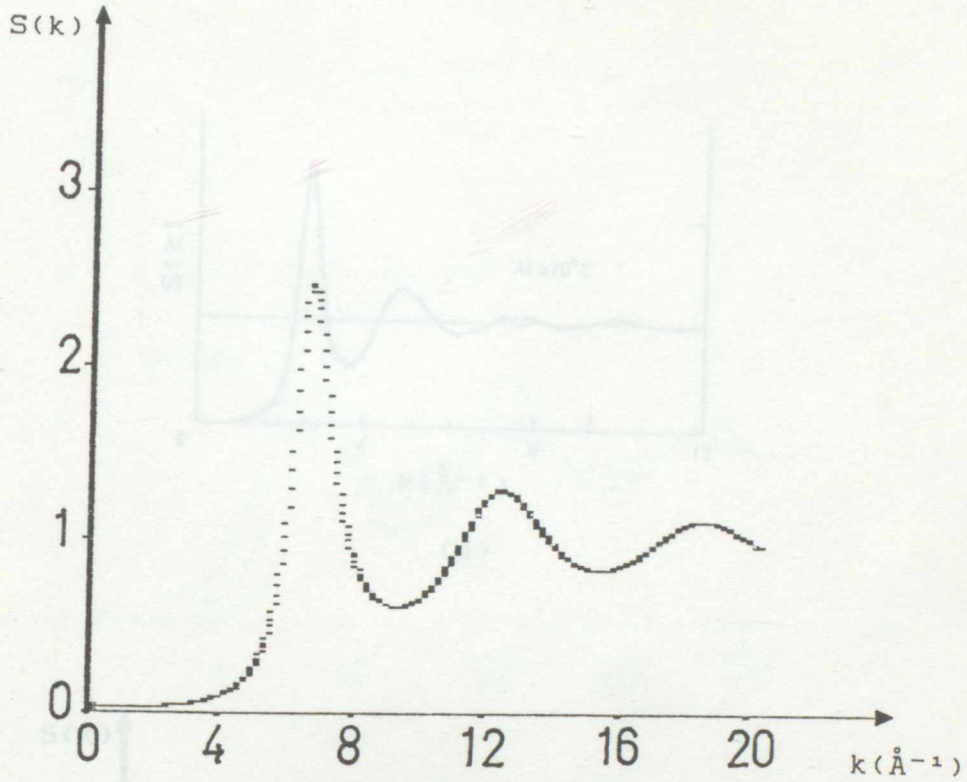
(TABLO-1b)

(TABLO-1a)

η	S(k σ) YAPI FAKTÖRÜ					
	I. PİK		II. PİK		III. PİK	
	Yer.	Yük.	Yer.	Yük.	Yer.	Yük.
0.30	6.340	1.516	12.53	1.113	18.81	1.049
0.31	6.370	1.553	12.54	1.121	18.82	1.052
0.32	6.390	1.594	12.55	1.129	18.83	1.056
0.33	6.420	1.638	12.56	1.138	18.83	1.059
0.34	6.450	1.684	12.57	1.148	18.84	1.064
0.35	6.480	1.734	12.59	1.158	18.85	1.068
0.36	6.510	1.788	12.60	1.169	18.86	1.072
0.37	6.540	1.846	12.61	1.180	18.87	1.077
0.38	6.570	1.908	12.63	1.193	18.87	1.082
0.39	6.610	1.975	12.64	1.206	18.88	1.088
0.40	6.640	2.048	12.65	1.220	18.89	1.094
0.41	6.670	2.126	12.67	1.235	18.90	1.099
0.42	6.710	2.211	12.69	1.251	18.91	1.106
0.43	6.740	2.304	12.70	1.269	18.92	1.114
0.44	6.780	2.404	12.72	1.288	18.93	1.121
0.45	6.810	2.514	12.74	1.308	18.94	1.129

(TABLO-1b)

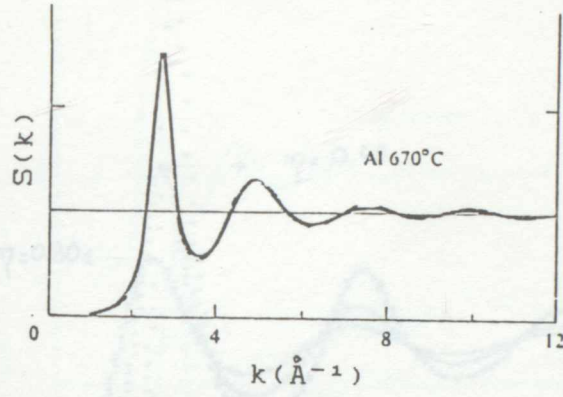
S(k σ) YAPI FAKTÖRÜ						
?	I.PIK		II.PIK		III.PIK	
	Yer.	Yük.	Yer.	Yük.	Yer.	Yük.
0.46	6.850	2.634	12.76	1.329	18.95	1.138
0.47	6.890	2.765	12.78	1.353	18.97	1.147
0.48	6.930	2.908	12.80	1.378	18.98	1.158
0.49	6.970	3.066	12.82	1.406	18.99	1.169
0.50	7.010	3.240	12.84	1.436	19.01	1.180
0.51	7.050	3.432	12.87	1.468	19.02	1.193
0.52	7.090	3.645	12.89	1.504	19.03	1.207
0.53	7.130	3.881	12.92	1.543	19.05	1.222
0.54	7.170	4.144	12.94	1.585	19.07	1.238
0.55	7.210	4.437	12.97	1.632	19.09	1.256
0.56	7.260	4.765	13.00	1.683	19.10	1.275
0.57	7.300	5.134	13.03	1.740	19.12	1.296
0.58	7.340	5.548	13.06	1.803	19.14	1.319
0.59	7.390	6.017	13.10	1.873	19.16	1.344
0.60	7.430	6.548	13.13	1.951	19.19	1.372



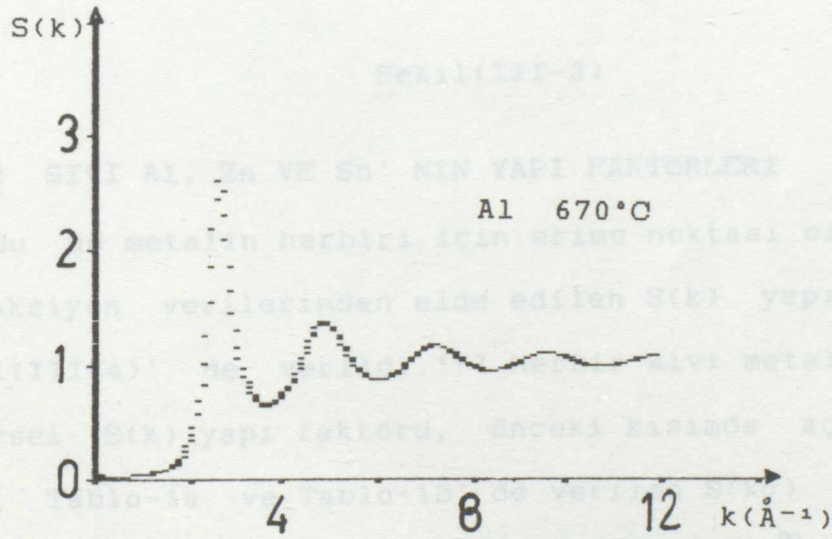
Şekil(III-1)

Bulunan $\eta = 0.45$ değeri ve 670°C sıcaklıktaki alüminyumun $\rho_0 = 0.0528$ sayı yoğunluğu $\eta = \pi/6 \rho_0 \sigma^3$ bağıntısında yerine konularak alüminyum için bulunan σ katı-küre çapı ile bu kez $S(k)$ yapı faktörü eğrisi elde edilir. Erime noktası civarındaki alüminyum için deneysel yapı faktörü ve teorik yapı faktörü sırasıyla Şekil(III-2a) ve Şekil(III-2b)' de gösterildi.

η 'nin 0.30, 0.40 ve 0.50 değerlerinin herbiri için bulunan $S(k\sigma)$ katı-küre yapı faktörü Şekil(III-3)' de verildi. Bu şekilden, katı-küre yapı faktörünün η istiflenme yoğunluğuna bağlılığı görünür.

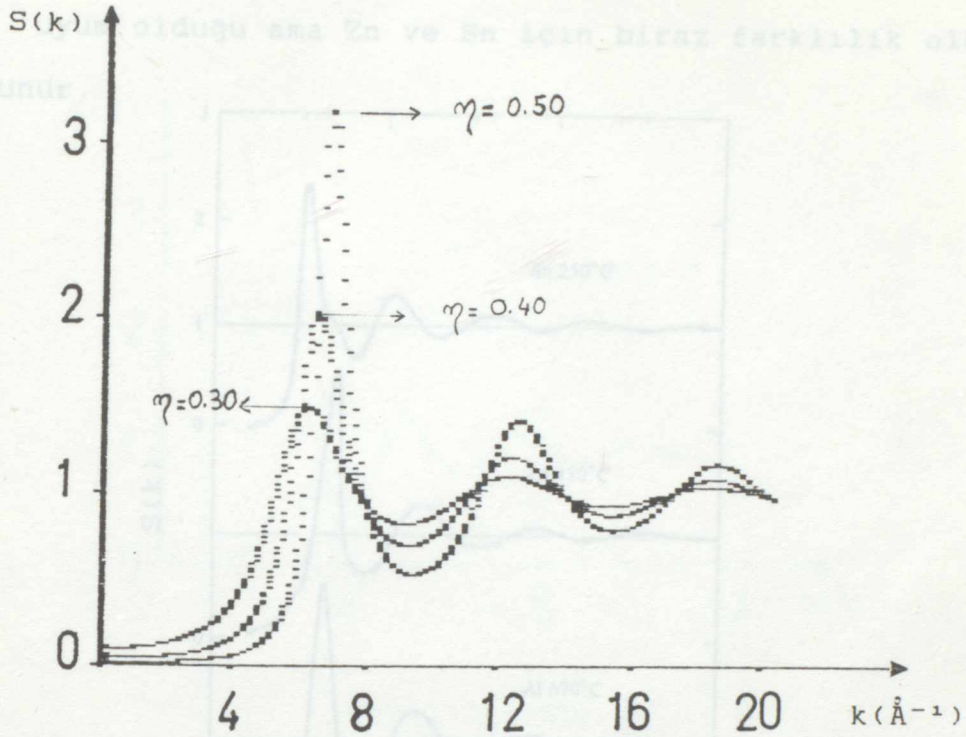


(a)



(b)

Sekil(III-2)

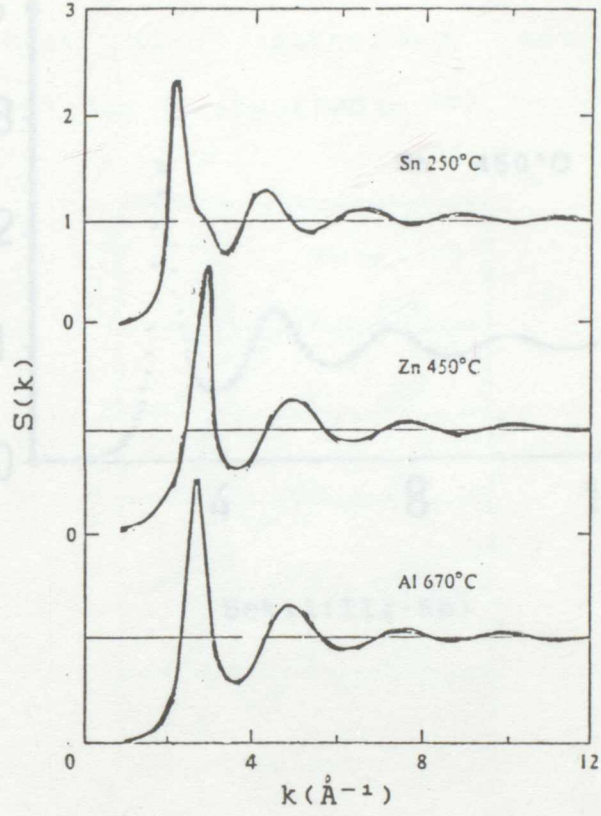


Şekil(III-3)

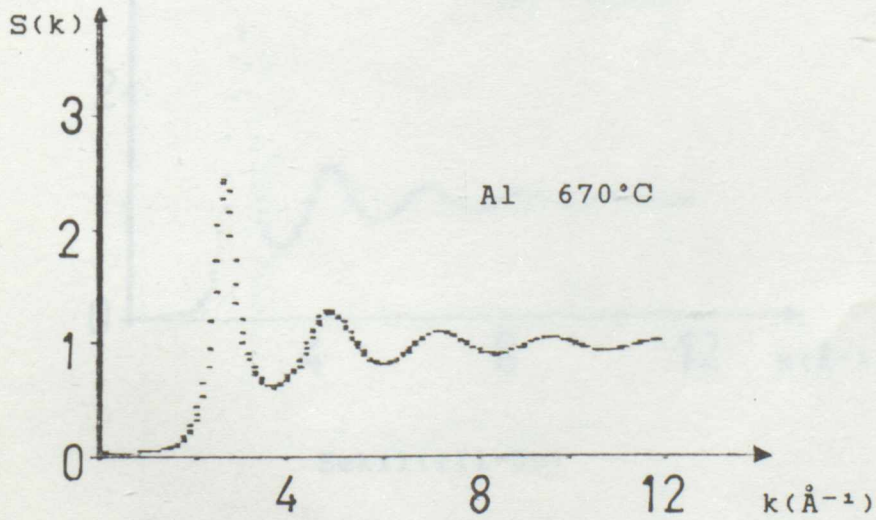
III-2 SIVI Al, Zn VE Sn' NİN YAPI FAKTÖRLERİ

Bu üç metalin herbiri için erime noktası civarındaki difraksiyon verilerinden elde edilen $S(k)$ yapı faktörü Şekil(III-4)' de verildi.⁽⁵⁾ Herbir sıvı metal için bu deneysel $S(k)$ yapı faktörü, önceki kısımda açıklandığı gibi, Tablo-1a ve Tablo-1b' de verilen $S(k\sigma)$ katı-küre yapı faktörü ile karşılaştırılarak, Al için $\eta = 0.45$, Zn için $\eta = 0.46$ ve Sn için $\eta = 0.45$ istiflenme yoğunluğu değerleri bulundu. Çıkarılan bu bilgi ile herbir sıvı metal için $S(k)$ yapı faktörü bulunarak Şekil(III-5)' de gösterildi. Şekil(III-4) ve Şekil(III-5)' de verilen deneysel ve teorik sonuçlar karşılaştırıldığında Al için

tam uyum olduğu ama Zn ve Sn için biraz farklılık olduğu görünür.



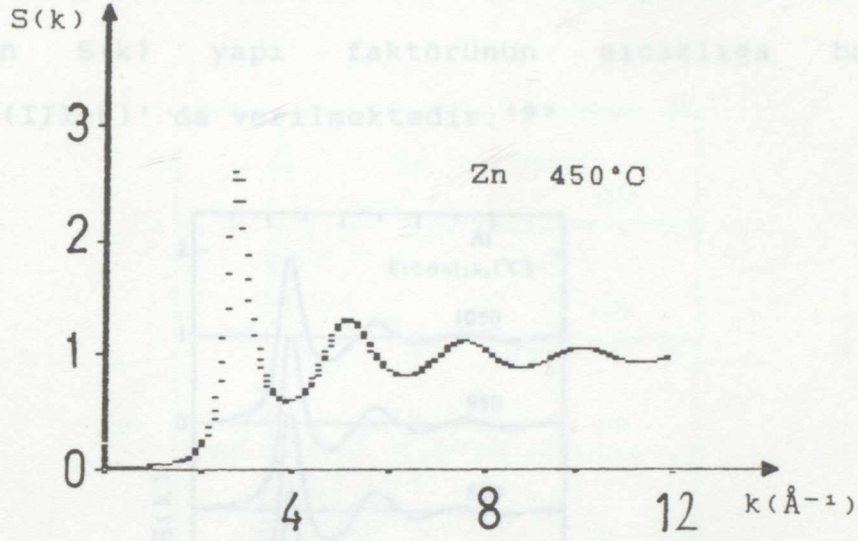
Şekil(III-4)



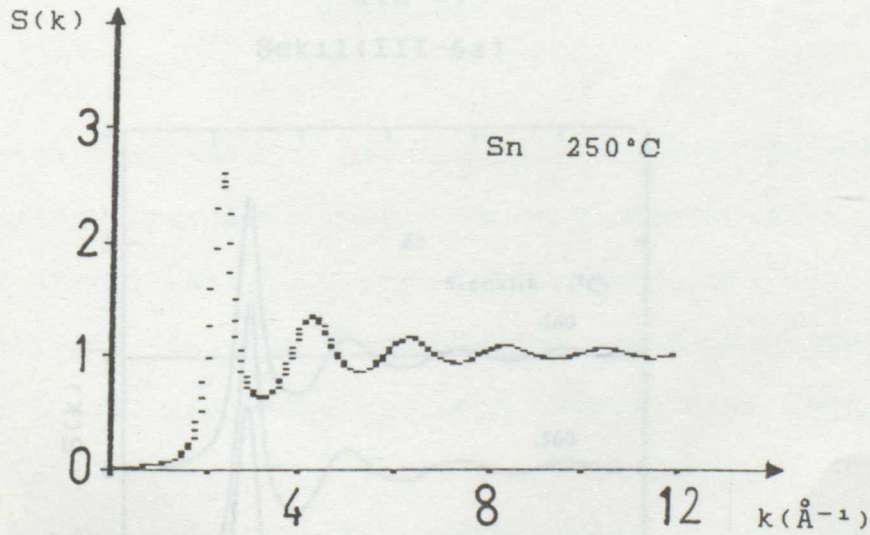
Şekil(III-5a)

III-3 YAPI FAKTÖRLERİNİN SİYONKLİĞA BAĞLILIGI

Önce her bir sıvı metal için deneyisel olarak tayin edilen $S(k)$ yapı faktörünün sıyonklığa bağlılığı Şekil(III-5) da verilmektedir.



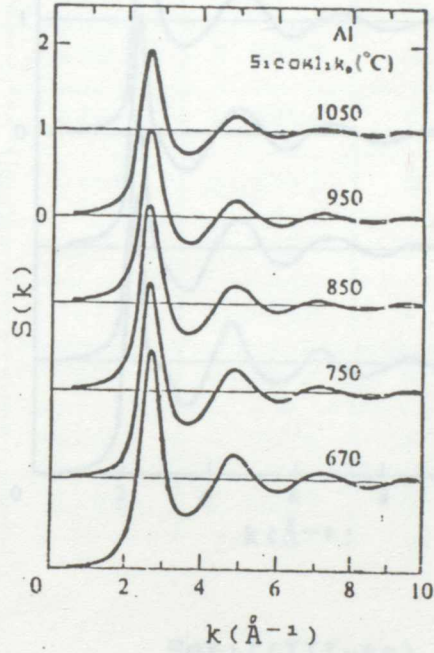
Şekil(III-5b)



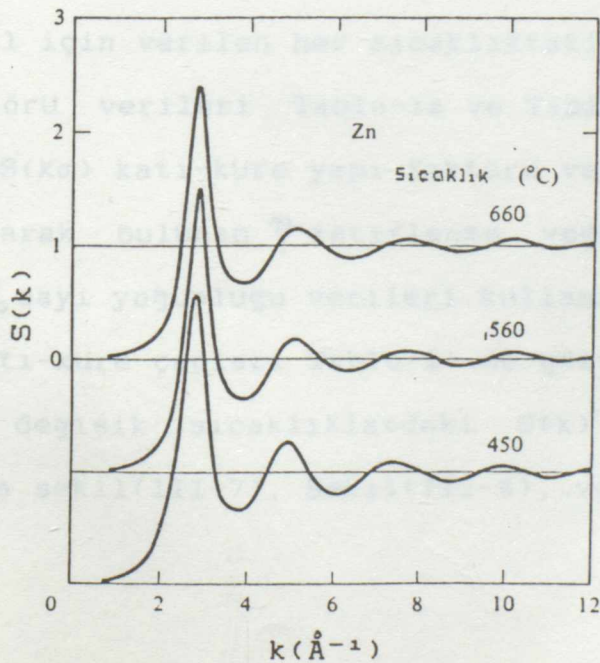
Şekil(III-5c)

III-3 YAPI FAKTÖRLERİNİN SICAKLIĞA BAĞLILIĞI

Önce herbir sıvı metal için deneysel olarak tayin edilen $S(k)$ yapı faktörünün sıcaklığa bağıllığı Şekil(III-6)'da verilmektedir. '5'

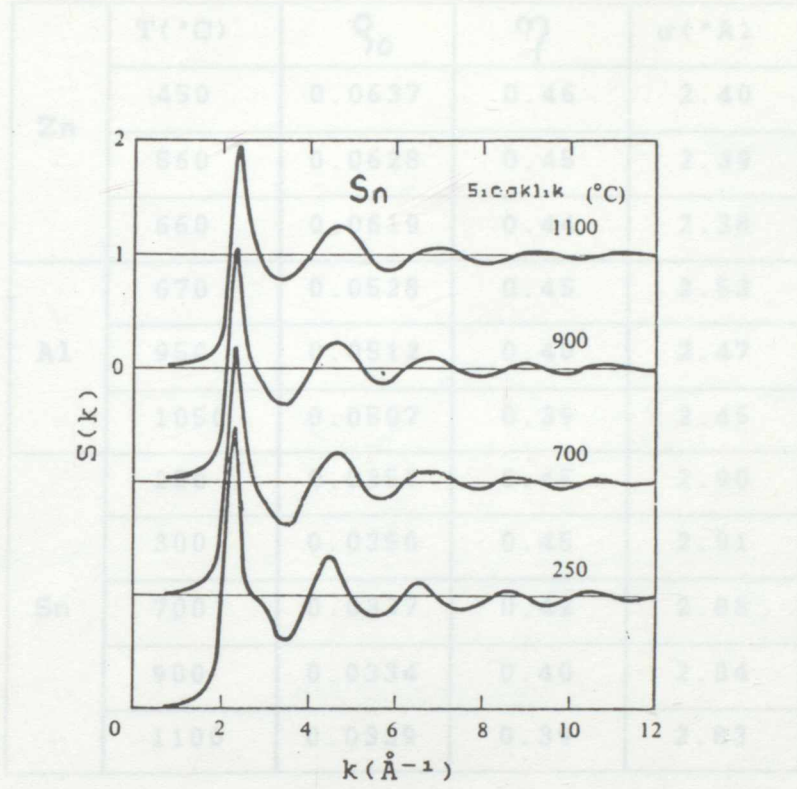


Şekil(III-6a)



Şekil(III-6b)

TABLO-2

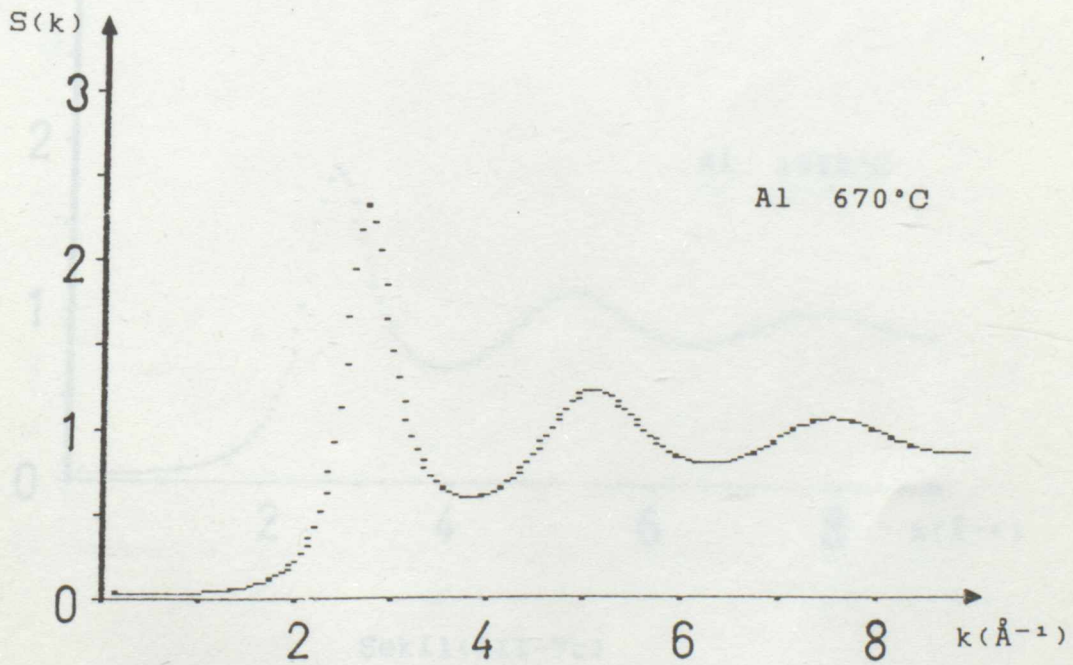


Şekil(III-6c)

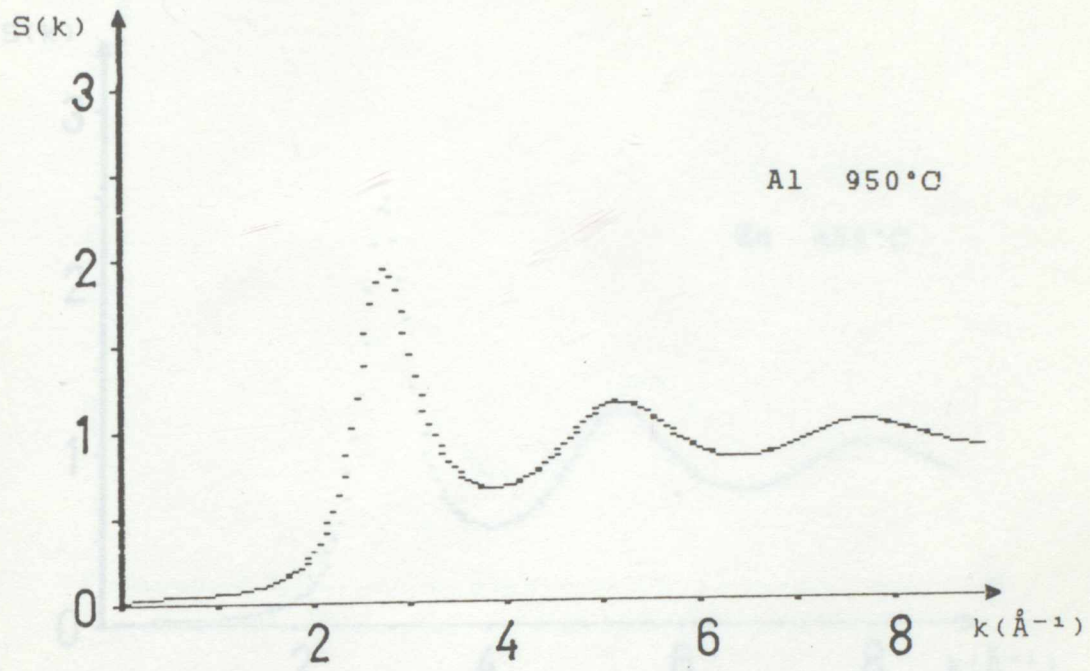
Her metal için verilen her sıcaklıktaki $S(k)$ deneysel yapı faktörü verileri Tablo-1a ve Tablo-1b' deki hesaplanmış $S(k\sigma)$ katı-küre yapı faktörü verileri ile karşılaştırılarak bulunan η istiflenme yoğunluğu değeri ve ilgili ρ_0 sayı yoğunluğu verileri kullanılarak hesap edilen σ katı-küre çapları Tablo-2' de gösterildi. Her sıvı metalin değişik sıcaklıklardaki $S(k)$ yapı faktörleri sırasıyla Şekil(III-7), Şekil(III-8), ve Şekil(III-9)' da verildi.

TABLO-2

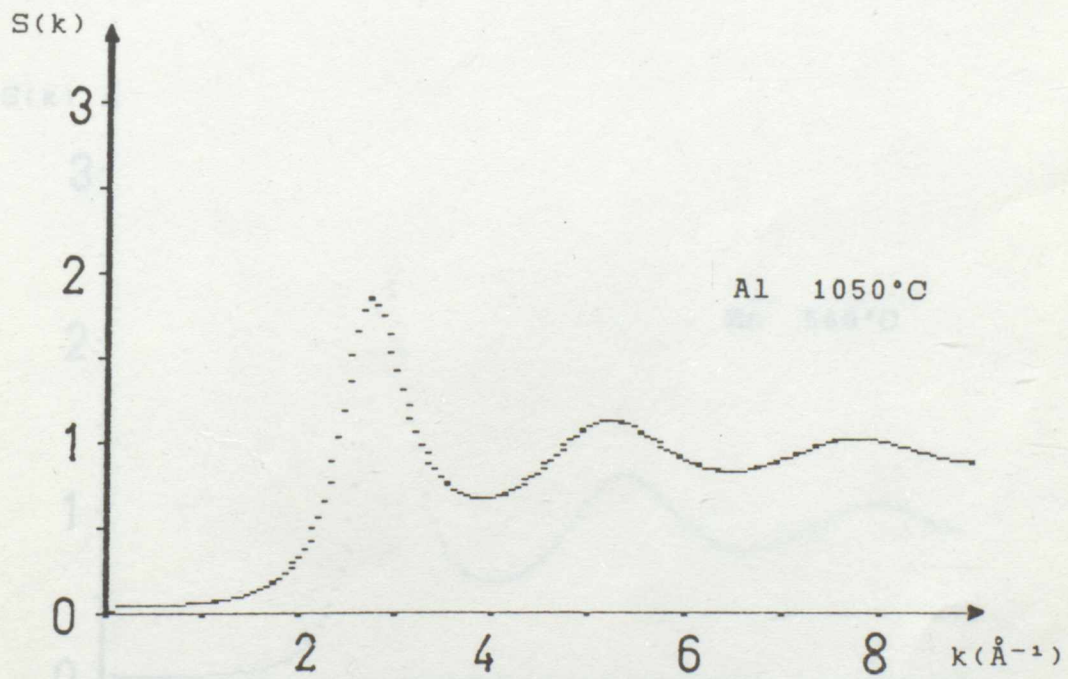
	T(°C)	ρ_0	η	σ (°Å)
Zn	450	0.0637	0.46	2.40
	560	0.0628	0.45	2.39
	660	0.0619	0.44	2.38
Al	670	0.0528	0.45	2.53
	950	0.0512	0.40	2.47
	1050	0.0507	0.39	2.45
Sn	250	0.0353	0.45	2.90
	300	0.0350	0.45	2.91
	700	0.0337	0.42	2.88
	900	0.0334	0.40	2.84
	1100	0.0329	0.39	2.83



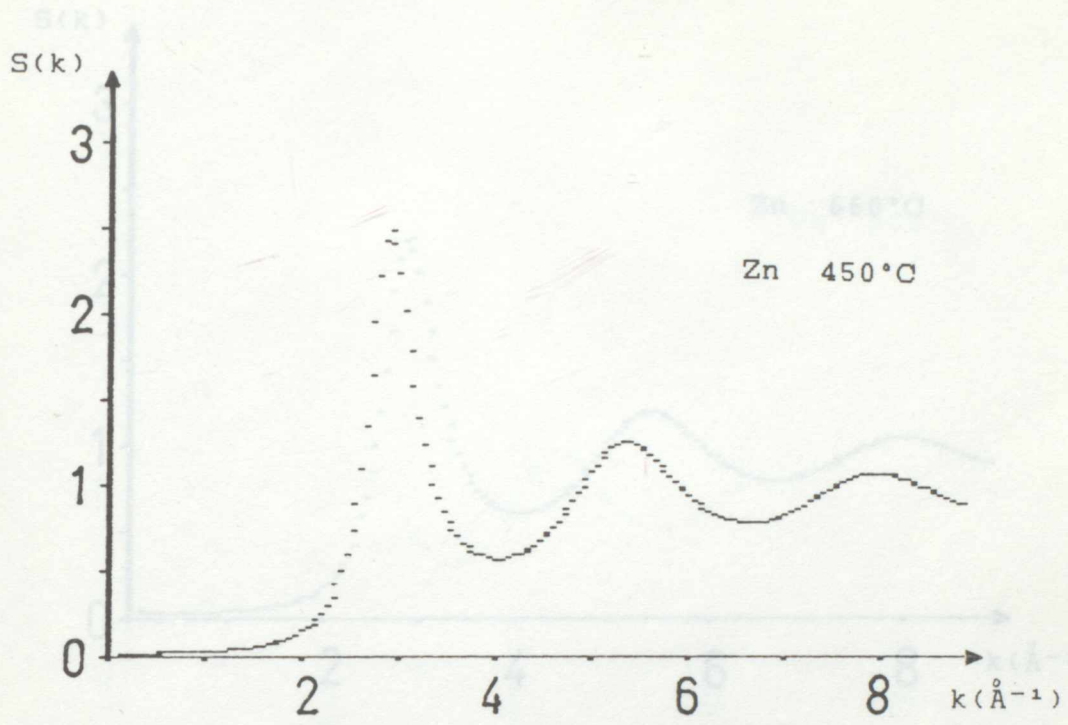
Şekil(III-7a)



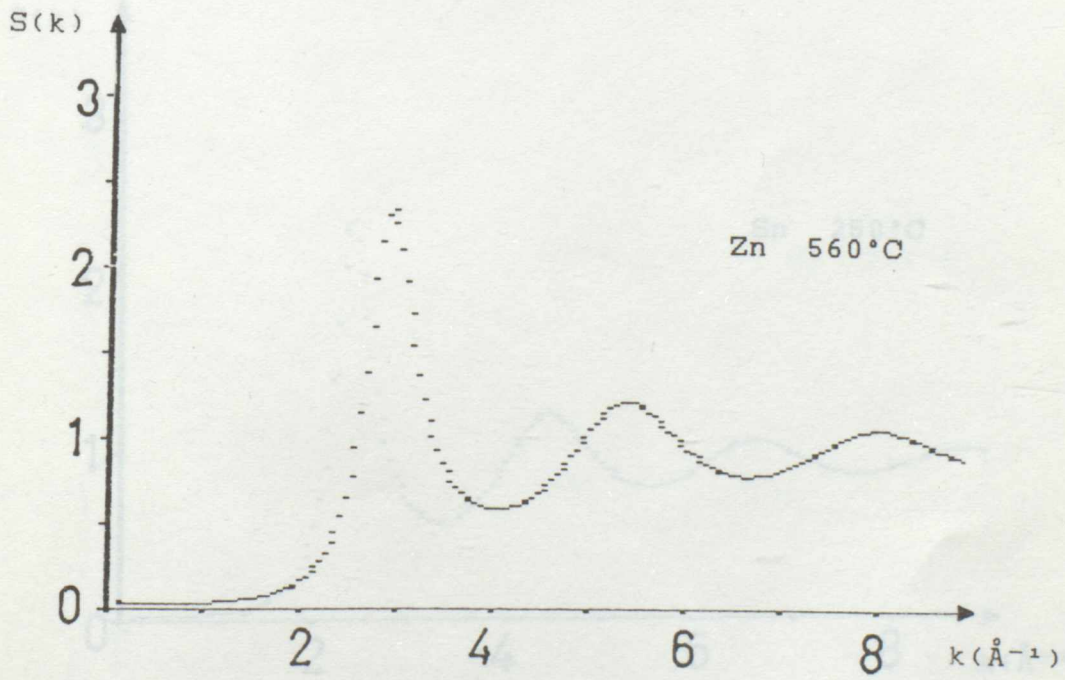
Sekil(III-7b)



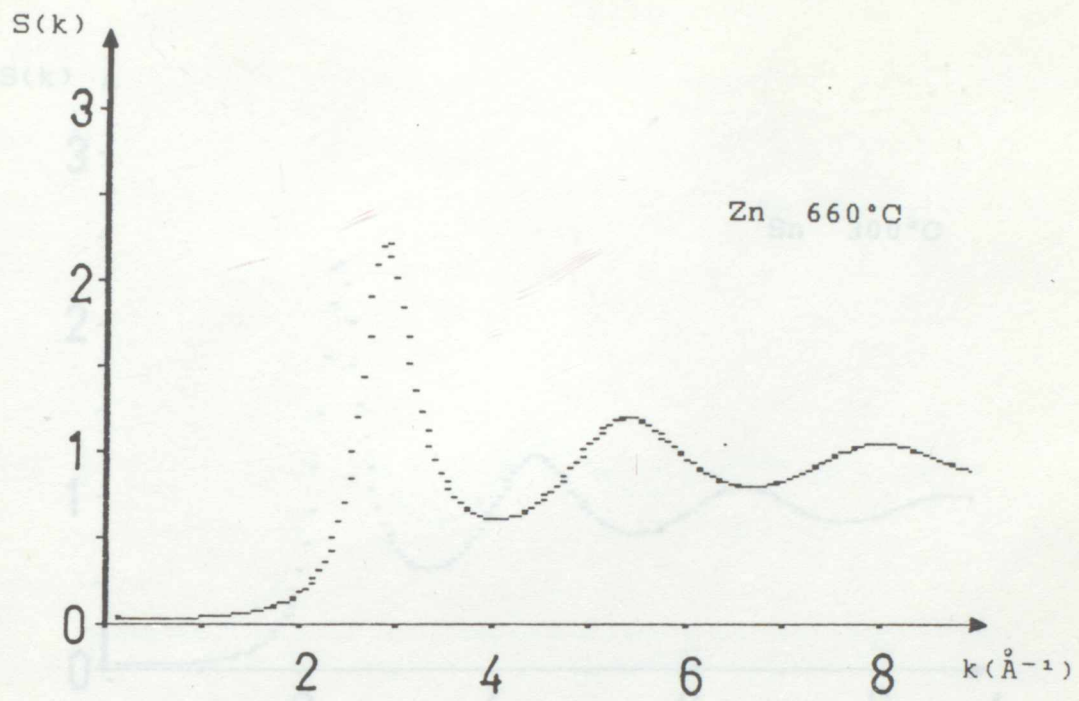
Sekil(III-7c)



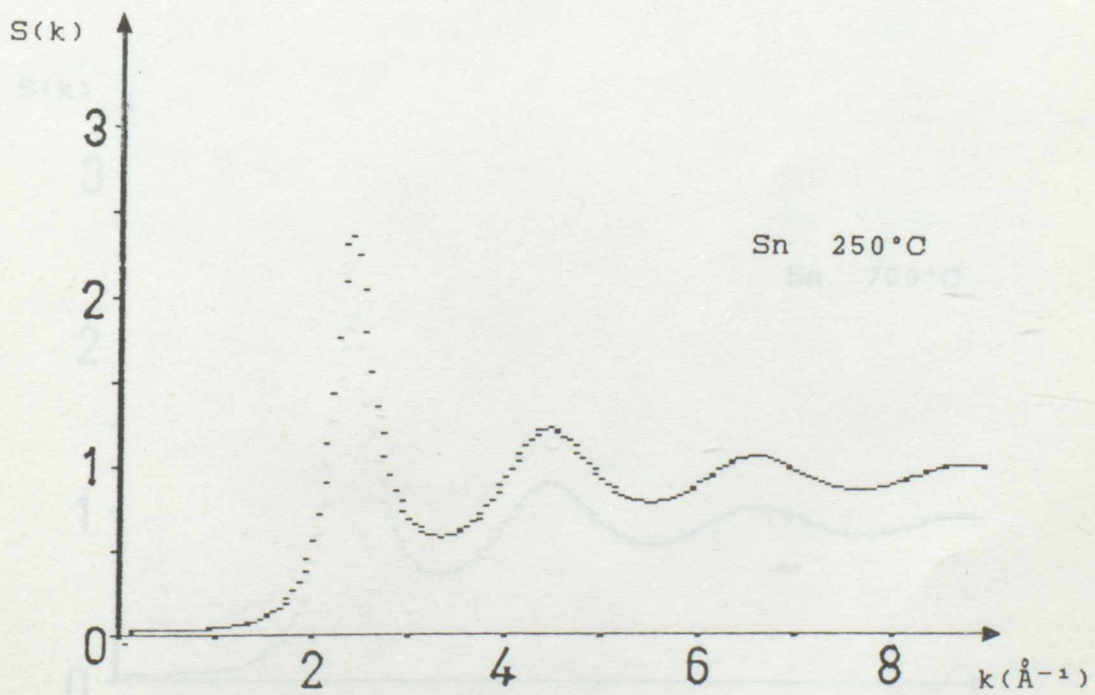
Şekil(III-8a)



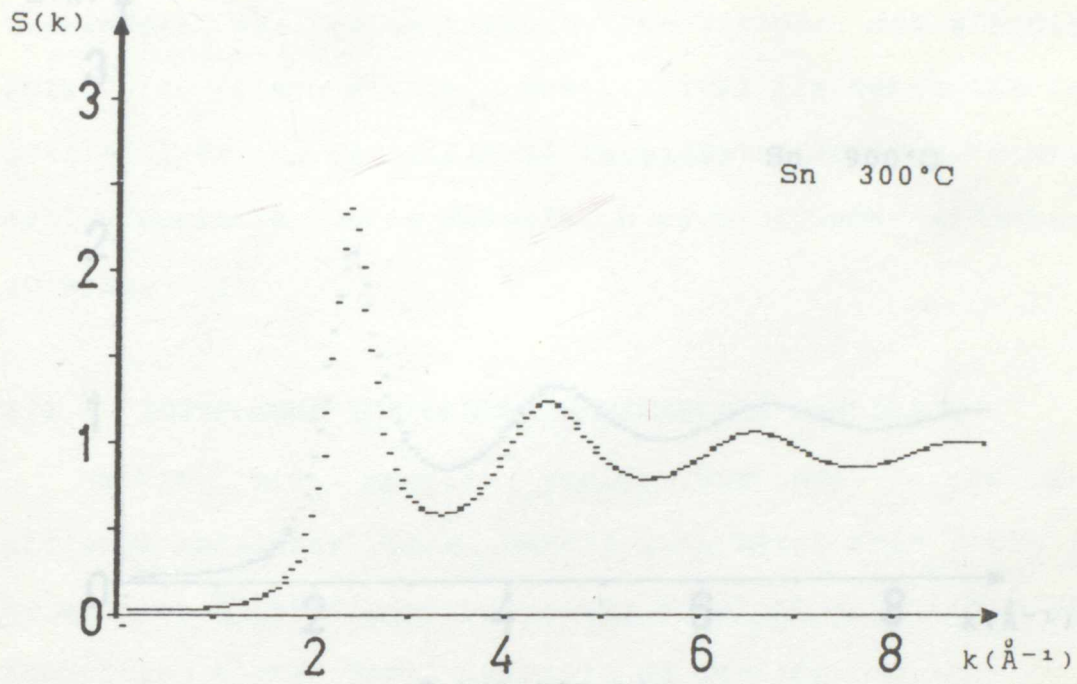
Şekil(III-8b)



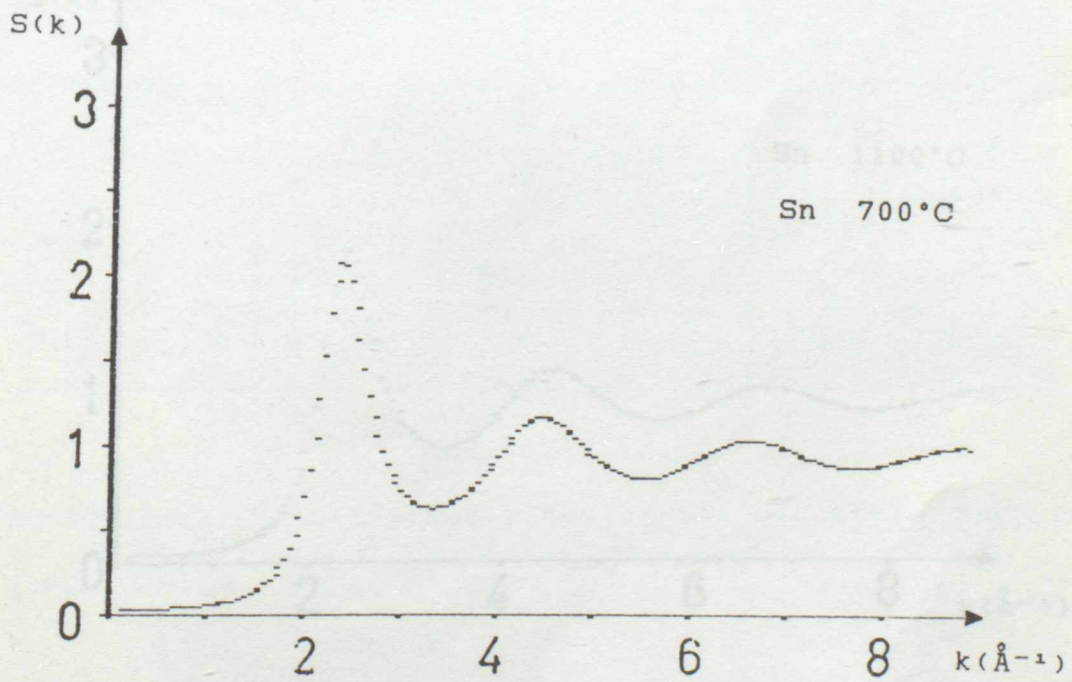
Şekil(III-8c)



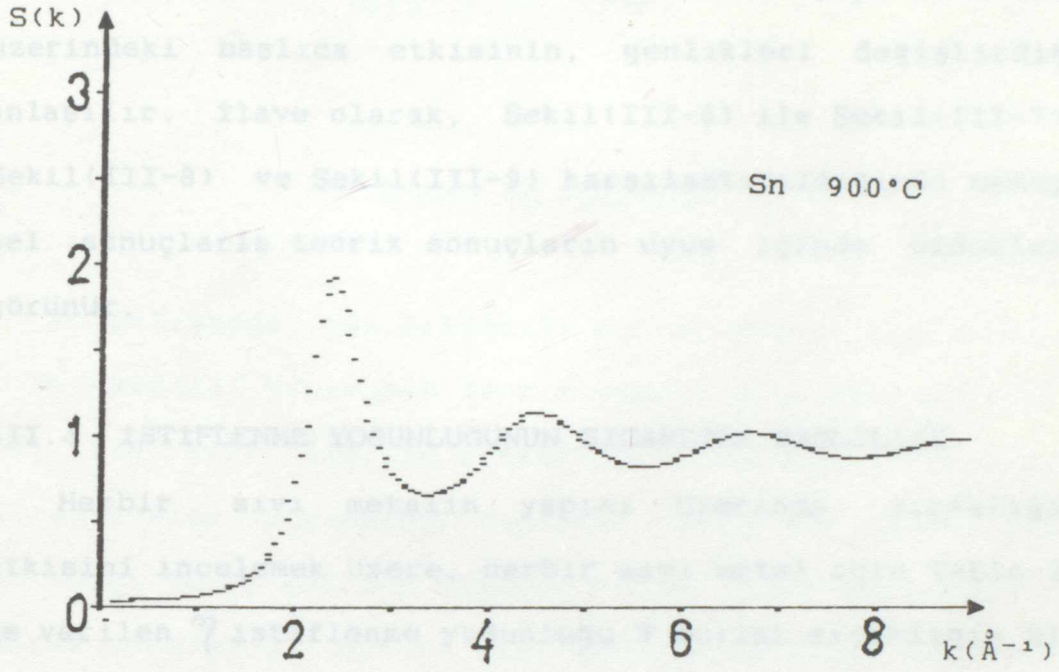
Şekil(III-9a)



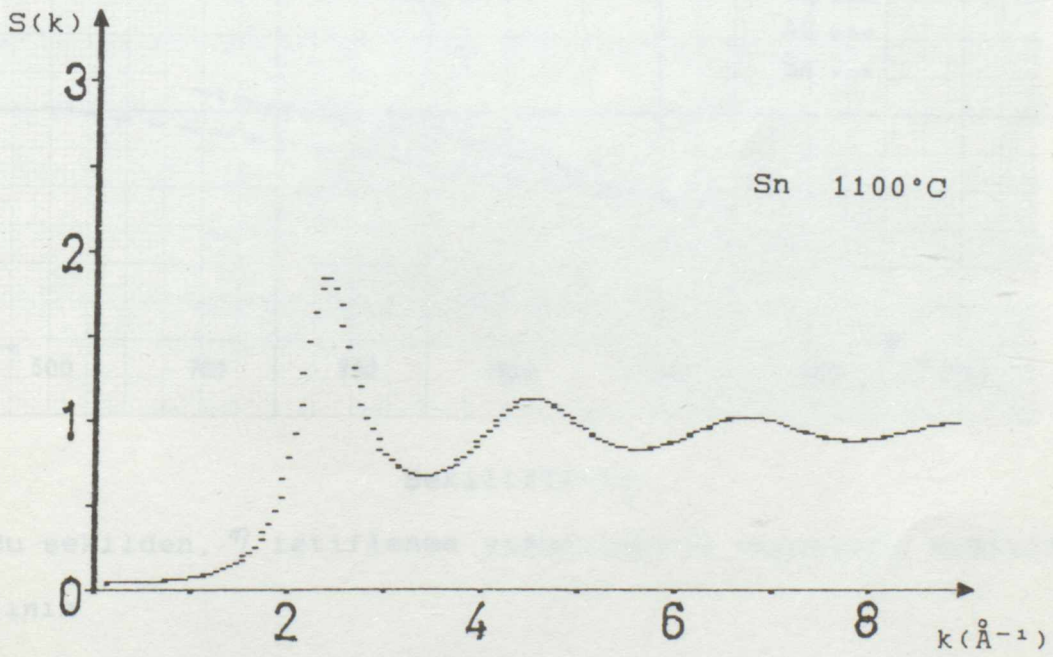
Şekil(III-9b)



Şekil(III-9c)



Sekil(III-9d)

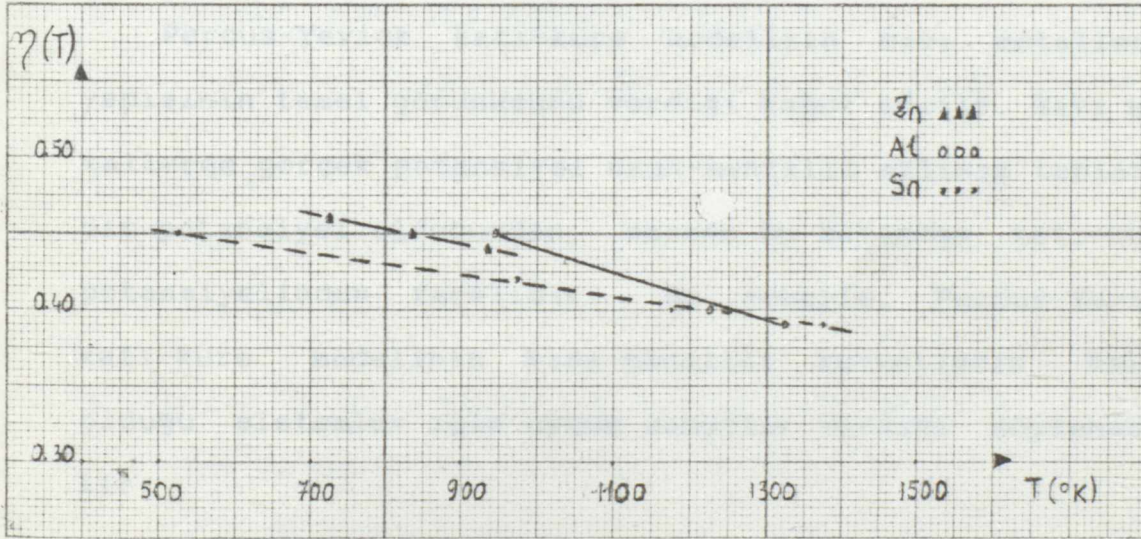


Sekil(III-9e)

Bu sonuçlardan, sıcaklık değişiminin yapı faktörü üzerindeki başlıca etkisinin, genlikleri değiştirdiği anlaşılar. İlave olarak, Şekil(III-6) ile Şekil(III-7), Şekil(III-8) ve Şekil(III-9) karşılaştırıldığında deneysel sonuçlarla teorik sonuçların uyum içinde oldukları görünür.

III.4 İSTİFLENME YOĞUNLUĞUNUN SICAKLIĞA BAĞLILIĞI

Herbir sıvı metalin yapısı üzerinde sıcaklığın etkisini incelemek üzere, herbir sıvı metal için Tablo-2' de verilen η istiflenme yoğunluğu T mutlak sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Şekil(III-10)' da çizildi.



Şekil(III-10)

Bu şekilden, η istiflenme yoğunluğunun sıcaklığa bağlılığının

$$\eta(T) = A \exp(-BT)$$

şeklinde olduğu anlaşılabılır.

BÖLÜM IV

KAYNAKLAR

1 Egelstaff, P.A. ,

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

"An Introduction to the Liquid State", Ac. Press,
New York and London (1967).

Bu çalışmada, tek-bileşenli bir akışkanın termik denge durumundaki yapısının teorik olarak katı-küre potansiyeli ile çift dağılım fonksiyonu arasındaki yaklaşık Percus-Yevick denkleminin analitik çözümü ile tasvir edilebildiği ve bu çözümün nümerik olarak hesap edilebildiği tekrar incelendi. Ayrıca sıvı metallerin temel yapısının bu kaba model ile anlaşılabilirliği de yeniden gösterildi.

Percus-Yevick katı-küre modelinin sıvı metallerin yapısının temel görünüşünü verdiği kabul edilir. Sıvı metallerde gerçek potansiyel uzun-menzilli salınım tabiatlı bir potansiyel olduğundan, esasen bu bakımdan katı-küre potansiyelinden farklıdır. Bu sebeple, Percus-Yevick katı-küre modelinin kısa-menzilli kuvvetlerin hakim olduğu sistemler için uygun sonuçlar verdiği söylenebilir.

"Amorphous Solids and the Liquid State",
Plenum Press (1985).

7 Tide, T. and Guthrie, R. I. L. ,

"The Physical Properties of Liquid Metals",
Clarendon Press, Oxford (1988).

8 Wertheim, M. S. ,

Physical Review Letters, 12, 321 (1963).

9 Thiele, E. ,

The Journal of Chemical Physics, 32 , 274 (1962).

1 Egelstaff, P.A. ,

10 Ashcroft, N.W. and Mermin, N.D. ,

"An Introduction to the Liquid State", Ac.Press.

Physical Review, 145 , 83 (1966).

New York and London (1967).

2 March, N.H. ,

"Liquid Metals", Pergamon Press, Oxford (1968).

3 March, N.H. and Tosi, M.P. ,

"Atomic Dynamics in Liquids",

Macmillan press. (1976).

4 Hansen, J.P. and McDonald, I.R. ,

"Theory of Simple liquids", Ac.Press. London (1976).

5 Waseda, Y. ,

"The Structure of Non-crystalline Materials",

McGraw-Hill Inc. (1980).

6 March, N.H. , Street, R.A. and Tosi, M.P. ,

"Amorphous Solids and the Liquid State",

Plenum Press (1985).

7 Iida, T. and Guthrie, R.I.L. ,

"The Physical Properties of Liquid Metals",

Clarendon Press. Oxford (1988).

8 Wertheim, M.S. ,

Physical Review Letters, 10 , 321 (1963).

- 9 Thiele, E. ,
The Journal of Chemical Physics, 39 , 474 (1963).
- 10 Ashcroft, N.W. and Lecner, J. ,
Physical Review, 145 , 83 (1966).



