

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVİHALDE MOLEKÜLER HAREKETİN
MOLEKÜLER DİNAMİKLE İNCELENMESİ

Ertuğrul Cem BOLCAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr. M. Hasan ASLAN

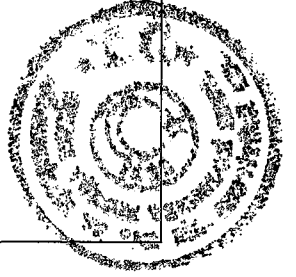
GEBZE

2005



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU



Ertuğrul Cem BOLCAL'ın tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.06.2005 Tarih ve 2005/22 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. M.Hasan ASLAN

ÜYE

: Prof. Dr. Bekir AKTAŞ

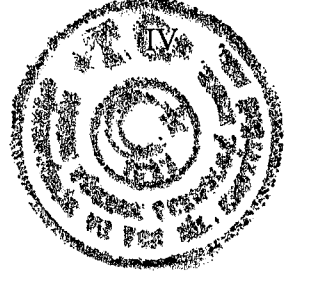
ÜYE

: Prof. Dr. Ventsislav DİMİTRİOV

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
15.08.2005 Tarih ve 2005/27 sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR



ÖZET

Leonard-Jones potansiyeli ile modellenen tek boyutlu doğrusal sıvı lineer likid modeli ile incelenir. Bizim esas amacımız ise; sıcaklığı erime sıcaklığının altındaki bir değere düşürülmüş (supercooled) olan bir sıvıhal sistemindeki çizgisel şekile yakın (string-line) yollar boyunca hareket eden parçacıkların hareketini incelemektir.

Bu bağlamda, hareketi kolay inceleyebilmek için lineer likid (çizgisel sıvı) diye tabir edilen ve bir moleküller zincirinden ibaret olan bir modelin üzerinde durup, termal moleküler hareketin mekanizmasını inceleyeceğiz.

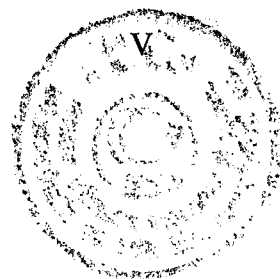
Örneğin zincirde bulunan, birbiri ardınca bağlanmış moleküllerin eşzamanlı hareketinin, bu zincir boyunca ilerleyen uzun termal dalgalarla kontrol edildiğini göstereceğiz.

Bu çalışma, gerçek sıvılardaki (üç boyutlu) termal moleküler hareketin daha iyi anlaşılmasına yardımcı olacaktır.

Çalışmanın Detayları

- I. Bölüm : Sıvıhalin Anlatımı
- II. Bölüm : Tezde Kullanılan, Sıvıları İnceleme Yönteminin Anlatımı
- III. Bölüm : Çalışmanın Sonuçlarının Anlatımı

olacaktır.



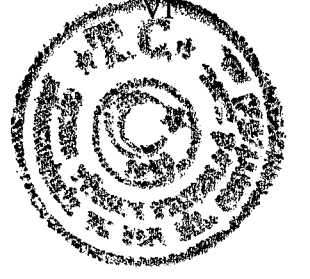
SUMMARY

The microscopic details of local particle dynamics is studied in an one-component 'linear liquid' modeled by a Leonard-Jones potential.

Our main goal is to investigate particle motion in the supercooled liquid state, and to ascertain the extent to which this motion is cooperative and occurring in a string-line path. As a result we investigate, for simplicity and completeness of mathematical calculation, a model "linear liquid" (a chain of molecules).

We investigate in detail the mechanism of thermal molecular motion. In particular, we show that the degree of coherence, that is simultaneous motion by consecutive particles in the string is controlled by the thermal long waves excited in the string. This study can help better understanding the mechanism of thermal molecular motion in real liquids. The study is organized in the following way.

Chapter 1 introduces the liquid state. Chapter 2 describes the methods used in the present study. The results of the study are presented in Chapter 3.



TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında bana her konuda destek olan Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Öğretim Üyesi Değerli Hocam ve Tez Danışmanım Y.Doç.Dr. M.Hasan Aslan ile çalışmalarımda bana yol gösteren, değerli zamanını bana ayıran Işık Üniversitesi Öğretim Üyesi, asistanlığını yaptığım sevgili hocam Prof.Dr. Ventsislav Dimitrov'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

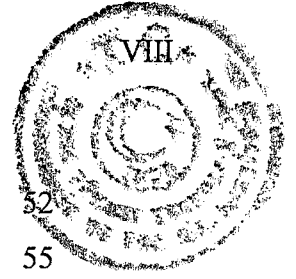
Ertuğrul Cem BOLCAL

Haziran 2005

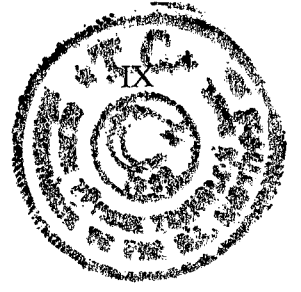


İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
1 - GİRİŞ	1
2 - SIVIHALİN ANLATIMI	2
2.1. Maddenin Termodinamik Durumları	2
2.2. Sıvıhal	6
2.2.1. Sıvıların Temel Özellikleri	6
2.2.2. Sıvıların Kristallenmesi ve Vitrifikasyonu	9
2.2.3. Sıvıların Viskozitesi	14
2.2.4. Sıvıların Termodinamik Özellikleri	21
2.2.5. Sıvıların Vitrifikasyonu	22
2. TEZ ÇALIŞMASINDA SIVIFAZ'IN İNCELENMESİ	
İÇİN KULLANILAN METOTLAR	26
3.1. Termodinamik Temel Prensipleri	27
3.1.1. Termodinamikteki Kavramlar	27
3.1.2. Entropinin Artması Kanunu	31
3.1.3. Sıcaklık	32
3.1.4. Basınç	33
3.1.5. İş ve Isı	37
3.1.6. Isı Kapasitesi	39
3.1.7. Entalpi (Isı Fonksiyonu)	40
3.1.8. Serbest Enerji	42
3.2. İstatistik Fiziğin Temel Prensipleri	48
3.2.1. İstatiksel Dağılımlar	48
3.2.2. İstatiksel Bağımsızlık	51



3.2.3. İstatiksel Ansamble	52
3.2.4. Mikrokanonik Dağılım	55
3.2.5. Kuantum İstatistiğinde İstatistiksel Dağılım	56
3.2.6. İstatistik Fizikte Entropi	61
3.2.7. Gibbs Dağılımı	62
3.2.8. Gibbs dağılımında serbest enerji	64
3.3. Sayısal (Nümerik) İstatistik Fiziğin Metodolojisi	67
3.3.1. Sıvıhalin Bilgisayar Simulasyonu	67
3.3.2. Bilgisayar Simulasyonunda Gerekli Olan İstatistik Mekanik Kavramları	68
3.3.3. Monte-Carlo Yöntemi	73
3.3.4. Moleküler Dinamik	76
3.3.5. Moleküler Dinamik Simulasyonlardaki Nümerik Algoritmalar	78
3. SIVILARDAKİ MOLEKÜLER MOBİLİTENİN BİLGİSAYAR SİMULASYONU	90
4.1 Giriş	90
4.2 Sıvıların Asimetrik Çatal Potansiyel Kuyusu Modeli	91
4.3 Asimetrik Çatal Kuyu Modeli Çerçevesinde Sıvıların Vizkozitesi	96
4.4 Genelleştirilmiş Lindemann Kanunu	100
4.5 Tek Boyutlu Maddenin Bilgisayar Modellemesi	102
4.6 Kristal ve Cam İçin Moleküler Dinamik Modeli	106
4.7 Kare Ortalama Yerdeğiştirmesinin Sıcaklılığa Bağlılığı ve Potansiyel Kuyularının Analizi	108
4. SONUÇ ve YORUMLAR	118
KAYNAKLAR	120
ÖZGEÇMİŞ	122



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

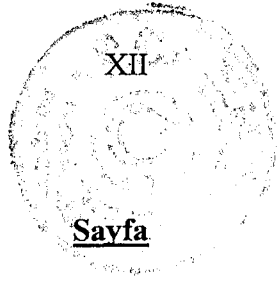
Simgeler	Açıklama
P	Basınç
V	Hacim
T	Mutlak sıcaklık
n	Mol sayısı
R	İdeal gaz sabiti
k_B	Boltzmann sabiti
η	Vizkozite katsayısı
τ_R	Relaksasyon süresi
U_0	Maddenin akışkan durumuna geçmesi için gereken aktivasyon enerjisi
K	Sıkıştırılabilirlik
α	Termal genleşme katsayısı
c_p	Sabit basınç altındaki ısı kapasitesi
c_v	Sabit hacim altındaki ısı kapasitesi
T_m	Erime sıcaklığı
T_g	Cam geçiş sıcaklığı
v	Hız
μ	Moleküler mobilite
D	Difüzyon katsayısı
T_k	Kauzmann sıcaklığı
q	Soğutma hızı
S	Entropi
N	Sistemdeki parçacık sayısı
$\Delta\Gamma$	Sistemin mikroskopik durumlarının sayısı
E	Enerji
H	Hamiltonyen



F	Kuvvet
Q	Isı
H	Entalpi
F	Helmholtz serbest enerjisi
G	Gibbs serbest enerjisi
p_i	i.parçacığın momentumu
q_i	i.parçacığın koordinatı
S	Sistemin serbestlik derecesi
ρ	İstatistiksel dağılım fonksiyonu
ψ_n	İncelenen fiziksel sistemin özfonksiyonları
ε_n	Enerji özdeğerleri
w_{mn}	İstatistiksel matris
$d\omega$	Sistemin $d\Gamma$ mikrodurumunda bulunma olasılığı
$\hbar$	Planck sabiti
$\bar{E}$	Sistemin ortalama iç enerjisi
Z	Bölüşüm fonksiyonu
φ_{ij}	Sistemdeki i. parçacık ile j. parçacık arasındaki potansiyel enerji
λ	De Broglie dalgaboyu
$g(r)$	Radyal dağılım fonksiyonu
$\langle n(r) \rangle$	r yarıçaplı küresel kabuktaki ortalama molekül yoğunluğu
Δ	Potansiyel kuyusunun asimetri parametresi
$\langle \delta^2 \rangle$	Kare ortalama yer değiştirmesi
$\langle \delta_k^2 \rangle$	Kare ortalama yer değiştirmesinin 'Kauzmann Sıcaklığı' ndaki değeri
α	Sistemin sıkıştırılabilirliği ile ilgili olan kuvvet sabiti
S_i	Stepness indeksi
a	Latis parametresi
τ	Potansiyel kuyularının çatallanma periyodu
KOY	Kare ortalama yerdeğiştirmesi

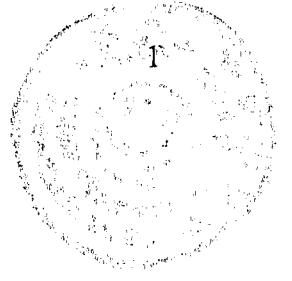
ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1-a Kristal duruma geçen bir sıvının soğutulması sırasındaki sıcaklık- zaman grafikleri	9
2.1-b Kristal duruma geçen bir sıvının soğutulması sırasındaki sıcaklık-zaman grafikleri	10
2.1-cCam durumuna geçen bir sıvının soğutulması sırasındaki sıcaklık-zaman grafikleri	10
2.2 Sıvılarda vizkozitenin sıcaklığa bağlı değişimi	18
2.3 Sabit basınç altındaki ısı kapasitesinin mutlak sıcaklığa göre değişimi	21
2.4 Farklı soğutma hızlarında sabit basınç altındaki ısı kapasitesinin mutlak sıcaklığa göre değişimi	22
2.5 Fazla entropinin erime sıcaklığındaki entropiye oranının sıcaklığa bağlı değişimi	24
3.1 Üç boyutlu P-V-T uzayında durum denklemini gösteren yüzey	28
3.2 Faz uzayı	49
3.3 Olasılık yoğunluğunun enerjiye bağlı değişimi.	60
3.4 İki boyutlu kristalin şematik gösterimi	80
4.1 Çatal potansiyel kuyusunun şematik gösterimi	92
4.2 Evrensel mobilite fonksiyonunun grafiği	94
4.3 Kare ortalama yerdeğiştirmesinin sıcaklığa bağlı değişimi	101
4.4 Leonard-Jones potansiyelinin grafiği	102
4.5 Kare ortalama yerdeğiştirmesinin zamana bağlı değişimi	109
4.6 Farklı sıvılar için kare ortalama yerdeğiştirmesinin sıcaklığa bağlı değişimi	110
4.7 Kare ortalama yerdeğiştirmesinin sıcaklığa bağlı değişimi	111



Sekil

4.8-a	Atom zincirinin, farklı sıcaklık değerlerine karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları	111
4.8-b	$T = 0.05$ sıcaklık değerinde atom zincirinin radyal dağılım fonksiyonu	112
4.8-c	$T = 1.0$ sıcaklık değerinde sistemin radyal dağılım fonksiyonu	112
4.9	Potansiyel kuyusunun bir $t = 2$ anındaki durumu	113
4.10	Potansiyel kuyusunun $t = 5.5$ anındaki durumu	114
4.11	Potansiyel kuyusunun $t = 9.0$ anındaki durumu	114
4.12	Sıcaklık ile çatallanma periyodu arasındaki ilişki.	115
4.13	Çatal durumdaki kuyuların toplam potansiyel kuyuların sayısına oranı	116

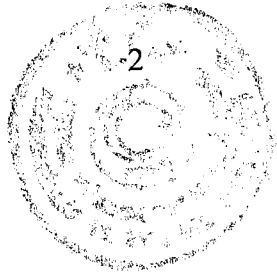


1 - GİRİŞ

Sıvıdaki molekül ve atomların hareketinin mikroskopik detayları fizikte bugüne değin tam olarak açıklığa kavuşturulamamıştır.

Bilgisayarların kullanımının yaygınlaşması ile beraber laboratuvar ortamında deneysel olarak incelenmesi zor olan sistemlerin davranışlarını takip etmek kolaylaşmıştır. İncelenen fiziksel sistemin dinamik davranışını açıklamaya uygun bilgisayar programının yazılması ve doğru algoritmanın kullanılmasıyla beraber çok sayıda parçacık içeren sistemlerin zaman içerisindeki davranışı hakkında sağlıklı ve laboratuvar deneylerinden elde edilen sonuçlarla uyum içinde olan bilgiler elde edilebilmektedir.

Bu tez çalışmasında sistemi basit şekilde incelemek için, bir doğru boyunca dizilmiş olan ve birbirleriyle etkileşimleri Leonhard-Jones potansiyeline dayalı olan özdeş atomlardan oluşan, tek boyutlu bir sistemin dinamik davranışı incelenecek ve bu araştırmanın sonunda elde edilen sonuçlar yorumlanacaktır.



2 – SIVI HALİN ANLATIMI

2.1. Maddenin Termodinamik Durumları

Termodinamik bakımdan, bütün maddeler katı-sıvı ve gaz olmak üzere üç farklı durumda bulunabilirler.

Maddenin bu üç hali, en küçük yapı birimlerinin yani atom ve moleküllerin birbirleriyle etkileşim derecelerine bakarak, atomik-moleküler yapıyı ve sistemin moleküler yapısını inceleyerek birbirinden ayırt edilebilir. Sonuç olarak maddenin halleri birbirinden moleküler mobilite esas alınarak ayırt edilirler.

Gazlar genel anlamda yoğunluklarının düşük oluşlarıyla ve atom veya moleküllerinin kendi boyutlarına nispetle çok uzun serbest yollar alabiliyor olmalarıyla karakterize edilirler.

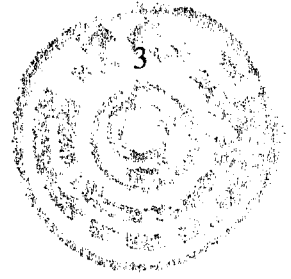
Gazlarda molekül ya da atomların sahip oldukları ortalama serbest hareket süresi, iki veya daha fazla atom-molekülün birbirine bağlı olduğu kuvvetli etkileşmenin ve çarpışmaların mevcut olduğu durumlara nispetle oldukça uzundur.

İlk yaklaşım itibarıyla gazın molekülleri, matematiksel noktalar olarak ele alınabilirler. Gazlar, sıkıştırılabilme özelliğine sahiptirler.

İdeal gazlar;

$$PV = nRT \quad (2.1)$$

Boyle-Mariotte Yasası'na uyarak



Gerçek gazlar ise;

$$\left[P + \frac{a}{(V/n)^2} \right] \left[\frac{V}{n} - b \right] = nRT \quad (2.2)$$

eşitliğine uyarak sıkıştırılabilmektedirler.

$P \Rightarrow$ Basınç

$V \Rightarrow$ Hacim

$T \Rightarrow$ Sıcaklık

$n \Rightarrow$ Mol Sayısı

$R \Rightarrow$ İdeal Gaz Sabiti

a ve b sabit değerlerdir.

Sıvıların yoğunluğu ise gazlara nispetle oldukça büyüktür. Bu nedenle sıvıların yapıtaşları olan atom/moleküllerin tamamen serbest bir ötelenme hareketi yapması olanaksızdır.

Sıvılardaki moleküler harekette moleküllerin toplu hareketi sırasında aralarında sürekli varolan etkileşim, sistemin fiziksel özelliklerini daha karmaşık bir duruma getirmektedir. Dahası, sıvıhalde bulunan bir sistemin sıkıştırılabilirliği gazlara kıyasla çok azdır. Bu durumda (2.1) ve (2.2) denklemleri geçerli değildir. Basit sıvılar pratikte “sıkıştırılmaz”lar.[1]

Bir sıvıdaki parçacıkların hareketi; atom-moleküllerin konumu devamlı değişen geçici denge noktaları civarındaki titreşimleri şeklinde ele alınabilir. Bu değişken titreşim merkezleri, mevcut konumlarını bir τ_R ortalama süresince koruyup, yer değiştirirler. Frenkel’in teorisine göre, bir titreşim merkezinin müteakip iki konumu arasındaki uzaklık, moleküllerin boyutlarıyla kıyaslanabilir mertebededir.



Sıvının yapıtaşlarının (atom-moleküllerinin) herbir yer değiştirilmesi parçacıkların ve komşu moleküllerin yeni bir dizilimini (konfigurasyonunu) beraberinde getirir ki bu olayı en iyi açıklayan örnek, sıvıda küçük boşlukların (vacancy) meydana gelmesidir. Zaman zaman sıvının bir noktasında moleküller, ortaya küçük boşlukların çıkacağı şekilde dizilim yapabilirler ki bu boşlukların hacmi molekül boyutu mertebesindedir.

Frenkel'in teorisi, bir ilk yaklaşım olmasına karşın, sıvının içinde bulunan bölgesel (lokal) düzeni, yüksek mobilité için gerekli olan koşulları, maddenin akışkan olmasının nedenini ve sıvının şeklini değiştirebilir oluşunu açıklayabilmektedir.

Vizkozite katsayısı, sıvı durumunda bulunan bir maddenin akışkanlığının (akabilme yeteneğinin) nicel bir ölçüsüdür. Frenkel'e göre vizkotize katsayısı η , ortalama durma süresi τ_R ile doğrudan doğruya bağlantılıdır.

Bunların arasındaki ilişki;

$$\tau_R = \tau_{R_0} \exp\left(\frac{U_o}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{U_o}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

U_o : Akışkan duruma geçebilmek için gereken aktivasyon enerjisi

k_B : Boltzmann Sabiti

T : Mutlak sıcaklık

Sıvılar da kendi şekilleri olmaması bakımından gazlara benzerler ve içine konuldukları kabın şeklini alırlar. Bu bakımdan “amorf” (yunanca şekilsiz) diye sınıflandırılabilirler.

Ancak amorf sözcüğünün bir başka anlamı daha vardır ki bu da düzgün bir kristal yapıya sahip olmayan katıları nitelendirmek için kullanılır (cam, polimer vb).



Klasik moleküler fizikte katılar ilk defa “kristaller” olarak tanımlanmışlardır ki kristalin anlamı şudur: Uzayda belli bir elemanter birimi örnek alarak dizilmiş atomlar topluluğu. Bu dizilim şekline ise latis (örgü biçimi) adı verilir.

Böyle bir bölgesel düzen sıvılarda da mevcuttur ama katılardaki gibi uzun menzilli değildir. Sıvılarda bir anizotropi söz konusudur.

Sıvı ve katılar, maddenin kondens durumu diye tabir edilen gruba dahildirler. Yoğun durumlarda, prensip olarak moleküller-atomlar arasındaki etkileşmeler ihmal edilemezler.

Bu sınıflandırma ilk yaklaşım olarak kullanışlı olsa da bazı sınırlamalar mevcuttur. Örnek olarak, doğada mükemmel düzgün (regüler) kristaller mevcut değildir. Dahası kimi koşullarda kristaller de (plastik kristaller diye tabir edilen özel kristaller) akışkan özellik gösterebilmektedirler. Camlar ise, maddenin özel bir durumunu teşkil etmektedirler (katı, sıvı, gaz gibi).

Bir yandan deneysel sonuçlar pratikte camların vizkozitelerinin olmadığını, belli bir şekilleri olduğunu ve katı kristallerin ki gibi mekanik özelliklere sahip olduklarını gösterir. Diğer taraftan, camlarda sıvıların tipik özelliklerine de rastlanır örneğin amorf yapı ve uzun menzilli bir düzgün dizilimin olmayışı gibi.

Bazı sınıflandırmalarda katı-sıvı-gaz ve cama ek olarak plazma (ileri derecede iyonize gaz) da maddenin farklı bir fazı olarak öne çıkmaktadır. Bu nedenle, maddelerin durumlarına göre sınıflandırılması hususunda, termodinamik analizi temel alan kesin bir kriterin kullanılması gereklidir.

Termodinamik, maddenin durumlarına (katı-sıvı-gaz vs.) termodinamik fazlar gözüyle bakar ki; burada önemle belirtelim, ‘faz’ durumdan daha geniş bir kavramdır. Bir örnekle anlatmak gerekirse karbonun allotropları ele alındığında, bunlar farklı kristal yapıyı haizdirler. İki durumda da (elmas ve kömür) katıdırlar ama fazları farklıdır. Bu bakımdan termodinamik; maddenin durumlarının arasındaki geçişlere faz geçişlerinin bir özel durumu gözü ile bakar. Fakat yine de camların maddenin bir durumu olarak isimlendirilip isimlendirilemeyeceği konusu

ve sıvıdan cama geçişin mekanizması yoğun durum fiziğinde henüz yanıtlanamamış bir problemidir.

2.2. Sıvı hal

Doğada, sıvının ve sıvı buharının arasındaki farkın neredeyse yok olduğu bir sıcaklık değeri vardır ki buna kritik sıcaklık denir. Buna karşın maddenin de süreklilik gösterdiğini gözönüne alırsak, yüksek sıcaklıklardaki sıvıların ($T \approx T_{buhar}$) özelliklerinin, gerçek gazların özelliklerinden kolay ayırt edilemeyeceğini söyleyebiliriz. Diğer taraftan cam geçiş sıcaklığına yakın değerlere inildiğinde de sıvıların özellikleri katılara benzemeye başlar.

Burada cam geçiş sıcaklığının, erime sıcaklığının altında bir değer olduğunu belirtmek gerekir ki, ilerleyen bölümlerde hızlı soğutma gibi bazı özel durumlarda, maddenin, erime sıcaklığının altındaki bazı değerlerde de sıvı durumda kalabileceğini anlatacağız. Bu durumdaki sıvılara da literatürdeki ismiyle “supercooled” denir.

İşte sıvıların bu ikili davranışı, onların yapısını anlamamızda zorluğa neden olmaktadır. Supercooled durumdaki bir sıvının cam durumuna geçmesi, kondens durum fiziğindeki ilginç olaylardan biridir. Sıvıhali diğerlerinden daha kesin bir biçimde ayırt etmek için, şimdiki paragrafta kısaca sıvıların temel özelliklerinden söz edeceğiz.

2.2.1 Sıvıların Temel Özellikleri

İlk olarak sıvıların doğrudan doğruya $f(P, V, T) = 0$ hal denkleminde yola çıkarak incelenebilen sıkıştırılabilirlik ve termal genleşme özelliklerinden söz edeceğiz.

Sıvıların Sıkıştırılabilirliği

Bir katı cismin sıkıştırılabilirliği “ K ”, onun hacminin basınca göre değişimiyle orantılıdır. Basıncı dP kadar değişim, katı cismin hacminde de dV kadar değişmeye yol açar. Sıkıştırılabilirlik,

$$K = \frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \quad (2.5)$$

şeklinde tanımlıdır.

İdeal gazlar için ise sıkıştırılabilirlik

$$K = -\frac{1}{P} \quad (2.6)$$

şeklinde tanımlıdır.

Sıvıların sıkıştırılabilirliği gazlara nispetle çok düşüktür. Deneyler, sıvıların bir çoğunun sıkıştırılabilirliğinin $K \approx 10^{-4} - 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$ mertebesinde yeni gazlarınkinin 1/1000'i mertebesinde olduğunu göstermektedir.

Sıkıştırılabilirlik basınca bağlıdır ve basınç arttıkça sıfıra yaklaşır. Yüksek basınçlarda bütün sıvıların sıkıştırılabilirliği çok düşüktür ve neredeyse birbirinin aynıdır. Bu, sıvıların yoğunluğunun katılarinkine ile kıyaslanabilir mertebede yüksek olduğunu gösterir.

Sıvıların Termal Genleşmesi

Bir maddenin termal genleşmesi, termal genleşme katsayısı ile karakterize edilir.

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \quad (2.7)$$

İdeal gazlarda $\alpha = \frac{1}{T}$ olup sıcaklıkla ters orantılıdır. Örneğin buzun erime sıcaklığında ($T = 273K$) termal genleşme katsayısı $\alpha = \frac{1}{273} \cong 3,7 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ değerine sahiptir.

Fakat sıvılar için üç boyutlu (küçük) genleşme katsayısının değeri gazlarıninkine nispetle çok daha düşüktür ve sadece sıcaklığa değil aynı zamanda basınca da bağlıdır. Basıncın artması ile birlikte sıfıra yaklaşır. Bu da termodinamik bakımdan ele alındığında, sıvıların gazlara değil de katılara benzediğini gösterir.

Sıvıların Isı Kapasitesi

Gazların sıvı kapasitesinin aksine, sıvıların ısı kapasitesi sıcaklığa bağlıdır ve bu ilişkinin analitik şekli sıvıdan sıvıya farklılık göstermektedir. Bununla beraber pek çok sıvının ısı kapasitesi sıcaklıkla doğru orantılı şekilde artmaktadır.

Bir mol ideal gazın ısı kapasitesi $c_p - c_v = R$ 'dir. Yani sabit basınç altındaki ısı kapasitesi ile sabit hacim altındaki ısı kapasitesinin farkı kadardır. Sıvılarda ise ısı kapasitesi $c_p - c_v \approx P \cdot \Delta V$ ile orantılıdır ve sıvılarda hacim sıcaklıkla beraber gazlarda olduğu gibi çok fazla değişmediğinden, $c_p \cong c_v$ 'dir. Dolayısıyla sıvıların ısı kapasitesi genelde gazlarınkinden çok daha küçüktür. Tekrar belirtelim ki buharlaşma sıcaklığının oldukça altındaki değerlerde sıvılar, katılara gazlara benzediklerinden daha çok benzerler.

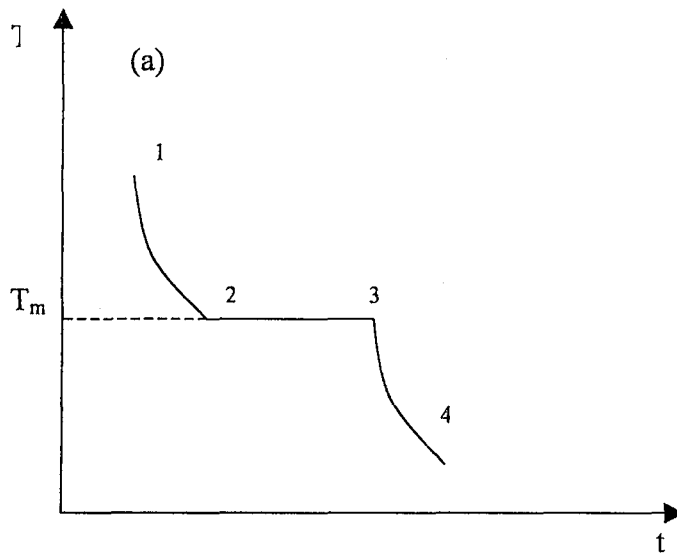
2.2.2 Sıvıların Kristallenmesi ve Vitrifikasyonu

Bir maddenin sıvı hali; üst limiti buhar-sıvı kritik sıcaklığından (kaynama noktasından), alt limiti de sıvının kristal yapıya geçmeye başladığı erime noktasına kadar olan bir sıcaklık aralığında bulunabilir.

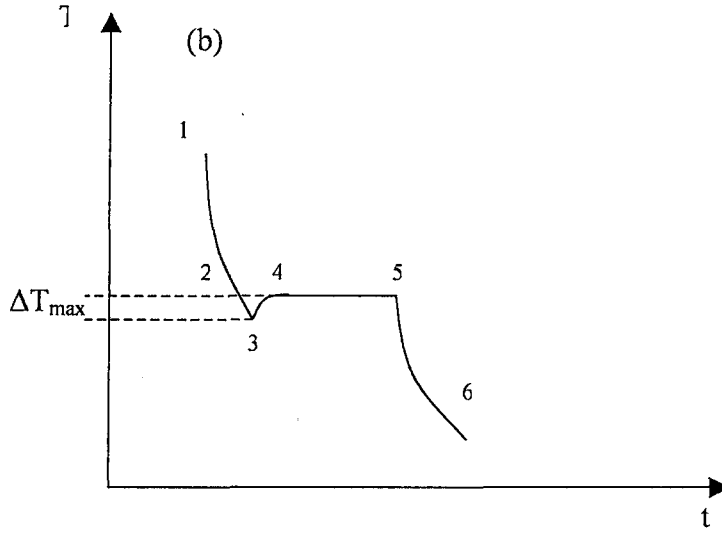
Ne varki bazı özel koşullarda kristallenmenin önüne geçilebilir ve sıcaklık erime noktasının altına düşse bile madde sıvı durumda kalır. Bu durum sıvılar için literatürde “supercooled” diye tabir edilir.

Sözkonusu durumdaki bir sıvının sıcaklığını düşürmeye devam etmemiz durumunda özel bir sıcaklık değerine ulaşılır ki bu değerde madde birdenbire supercooled tabir edilen durumdaki moleküler yapıyla aynı yapıya sahip olan cam durumuna geçer. Bugüne değin cam durumuna geçişin nasıl gerçekleştiği net olarak anlaşılamamıştır.

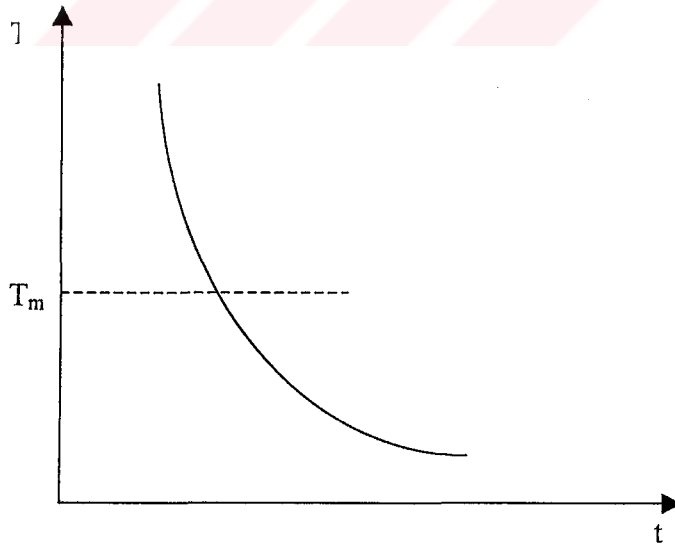
Homojen ve saf bir sıvıyı erime sıcaklığının üstündeki bir değerden başlayarak soğuturken, bu soğutma işlemi sırasında onun sıcaklığının zamana göre değişiminin muhtemel şekilleri aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir.



Şekil 2.1 (a) Kristal duruma geçen bir sıvının ideal soğutulmasının sıcaklık-zaman grafiği.



Şekil 2.1 (b) Gerçekte doğada varolan soğuma sırasındaki sıcaklık-zaman grafiği.



Şekil 2.1-(c) Cam durumuna geçen sıvının sıcaklık- zaman grafiği

Sabit soğutma hızında $\left(\frac{dT}{dt} = \text{sabit}\right)$ bir sıvının sıcaklık-zaman eğrileri

yukarıdaki şekilde gösterilmiştir.

- a) Sıvı, erime sıcaklığına inilir inilmez kristallenmeye başlıyor.
- b) Gerçekte ise kristallenme ancak erime sıcaklığının $\Delta T_{\max}$ kadar altına inildiğinde gözlenebilir bir hıza ulaşır.
- c) Sıvı, bir kristallenme gözlenmeden cam durumuna düşer.

Şekil (2.1-a)'da grafiğin 1-2 kısmı maddenin erime sıcaklığına soğutulması sırasında sıcaklığın değişimini göstermektedir. Grafiğin 2-3 bölümünde ise sıcaklık değişmemekte. Yani soğutma sırasında sistemden alınan ısı, sistemin verdiği "gizli ısı" diye tabir edilen ısıya eşittir ve sıcaklık kristallenme sırasında değişmez.

Mikroskopik açıdan bakıldığında, maddenin sıvı durumdan katı duruma geçmesi, moleküllerinin potansiyel enerjilerinin daha düşük olduğu yeni bir duruma geçmesi demektir ki bu işlem sırasında moleküllerin kinetik enerjilerindeki artış miktarı (gizli ısı) soğutma sırasında sistemden alınan ısıyı karşılar ve böylece faz geçişi sırasında sistemin sıcaklığı sabit kalır. Daha sonra grafiğin yatay bölümünü (3-4) bölümünü kristallenmiş malzemenin soğuma eğrisi takip eder.

Doğada şekil (2.1-b) grafiğinde olduğu gibi kısa bir süre dahi olsa erime sıcaklığının altına düşmeksizin şekil (2.1-a) grafiğindeki gibi kristallenen madde sayısı çok azdır. Bu davranışa sadece bazı metal eriyiklerinde rastlanır. Genelde bir kristallenme sürecinin başlayabilmesi için, erime sıcaklığının $\Delta T_{\max}$ kadar altına inilmesi gerekir. $\Delta T_{\max} = T_m - T_{\min}$ alt soğuma sıcaklığını (undercooling temperature) göstermektedir. $T_{\min}$ kristallenmenin gözlenmeye başlaması için gereken alt limit değeridir. Şekil (2.1-b), böyle bir durumun grafiğini göstermektedir.

Şekil (2.1-b)'deki grafikte 1-2 kısmı sıvının erime sıcaklığına doğru soğutulma sürecini gösteriyor ama bu kez sıvı, şekil (2.1-a)'da gösterilen durumdan farklı olarak grafiğin 2-3 bölgesinde gösterildiği gibi kendisinin serbest enerjisinin

sıvı durumdaki serbest enerjisine kıyasla daha düşük olduğu geçici bir kararsız duruma geçiyor. Ancak grafikteki 4-5 sürecinde kristallenme olayında sıvının serbest enerjisi sabittir. Bu nedenle, I. Derece faz geçişini başlatmak için, sistemin dengede olduğu sıcaklığın (erime sıcaklığı) az veya çok aşılması gerekir yani katıdan sıvıya geçişte bu değerin üstüne çıkılması, sıvıdan katıya geçişte ise altına inilmesi gibi.

Şekil (2.1-b)'de gösterildiği üzere erime sıcaklığının $\Delta T_{\max}$ kadar altına inildiğinde ani bir kristallenme gözlenir. Gizli ısının açığa çıkması ile birlikte sıcaklık T_m değerine yükselir ve o değerde dengelenir. Kristallenme süresince sabit kalır. Soğutma devam ettiği takdirde 5-6 süreci, aynı Şekil (2.1-a)'daki 3-4 süreci gibi devam eder.

Deneyler birçok sıvı için $\frac{T_{\min}}{T_m} \cong 0,8 - 0,9$ civarında olduğunu gösteriyor.

Burada önemle belirtelim ki erime sıcaklığının altındaki bir değere soğutulan her sıvı kristallenecek demek değildir. Kristallenme engellenebilir.

Teorik olarak sıvı, kristallenmeksizin cam geçiş sıcaklığı diye tabir edilen $T_g \approx \frac{2}{3}T_m$ sıcaklığına değin soğutulabilir. (T_g, T_m) sıcaklık aralığında kristallenmeyi önlemek için hem sıvının içinde yabancı kristal tohumları bulundurulmalı hem de yeterince hızlı soğutulmalıdır.

Sıvının kristallenmeksizin erime sıcaklığının altındaki bir değere soğutulmasını kolaylaştırmanın yollarından biri de onun bir bütün olarak değil de küçük damlalar halinde soğutulmasıdır. Bu durumda da soğumanın çok çabuk gerçekleşmesi sağlanır.

Sıcaklığı erime sıcaklığının altındaki bir değere soğutulmuş olan sıvının, sıcaklığının T_g değerine düşürülmesi sonucu ortaya çıkan malzeme de “cam” olarak isimlendirilir. Şekil (2.1-c)'de, cam durumuna geçiş sırasında sıcaklığın

zamana bağılı değişimi gösterilmiştir. Bu grafikte (2.1-a) ve (2.1-b)'deki gibi yatay kısımlar yoktur.

Bu da gösteriyor ki cam geçişi sırasında (vitrifikasyon) gizli ısıнын verilmesi sözkonusu değildir. Maddeden ısı alınması sırasında maddenin sıcaklığı sürekli düşmekte ve serbest enerjisi azalmaktadır. Kristallenme gözlenmez.

Cam geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta bulunan cam durumundaki bir maddede bugüne kadar kristallenme gözlenmemiştir. Ne varki, bu madde T_g sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklık değerine (T_m) ısıtılırsa, kristallenme gerçekleşebilir. Bu işleme de, “devitrifikasyon” adı verilir. Deneyler cam geçişinin gizli ısıнын verildiği, örneğin sıvı-kristal geçişi gibi I. mertebeden bir faz geçişi olmadığını gösteriyor. Cam geçişi ilk bakışta c_p 'nin yani sabit basınç altındaki ısı kapasitesinin sıcaklığın süreksiz bir fonksiyonu olduğu II. mertebeden bir faz geçişi olarak düşünülse de, ne tür bir faz geçişi olduğu katıların ve sıvıların incelendiği fizik dalında hala yanıtlanmamış bir soru işaretidir.

Deneyler aynı zamanda cam geçiş sıcaklığının soğutma hızına bağılı olan bir teknolojik parametre gibi ele alınabileceğini de gösteriyor.

Her ne kadar cam geçiş sıcaklığı T_g soğutma hızıyla ilişkiliyse de, soğutma hızı düşürüldüğünde belli bir sabit limit değerine yaklaşır ki bu da malzemenin cinsine bağılıdır ve yaklaşık $T_g \approx \frac{2}{3} T_m$ 'dir [2] (Beamann-Kauzmann kuralı) . Cam geçiş sıcaklığının erime sıcaklığına oranı metallerde $\frac{2}{3}$ ise de kimi farklı maddelerde bu oran değişkendir.



2.2.3 Sıvıların Vizkozitesi

Sıvılarda iç sürtünme ya da vizkozite olarak isimlendirilen şey sıvıların boruların ya da kanalların içinde hareket etmesine veya içlerine atılan bir cismin hareketine gösterdikleri direncin bir ölçüsüdür.

Vizkozite kavramı ilk defa Newton tarafından ünlü eseri “Principa”da ortaya konmuştur.

$$F = \eta \cdot A \cdot V \text{ 'dir.} \quad (2.8)$$

F : sıvıdaki iç sürtünme kuvveti

A : bir sabit

V : sıvının içinde hareket eden parçacığın doğrusal hızının büyüklüğü olmak üzere

η : vizkozite katsayısıdır.

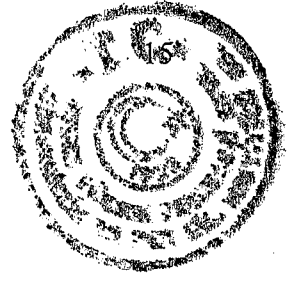
Bundan 150 yıl kadar sonra Stokes, vizkozite katsayısı η olan bir sıvının içinde sabit bir V hızı ile hareket etmekte olan d çaplı bir küreye etki eden sürtünme kuvvetinin

$$F = 3\pi\eta dv \quad (2.9)$$

şeklinde olduğunu ortaya koydu.

Eğer formal olarak makroskopik bir parçacığın çapını moleküllerin boyutları mertebesindeki bir değere düşürebilsek denklem (2.9)'dan, sıvının içinde v hızı ile hareket eden bir moleküle etki eden sürtünme kuvvetini

$$F = \frac{v}{\mu} \quad (2.10)$$



şeklinde ifade edebiliriz. Burada μ moleküler mobilite olmak üzere

$$\mu = \frac{1}{3\pi\eta d} \quad (2.11)$$

şeklinde tanımlanır.

Moleküler mobilite ve difüzyon katsayısı, birbirlerine “Einstein Bağıntısı” olarak ifade edilen (2.12) denklemi ile bağlıdır.

$$D = \mu k_B T \quad (2.12)$$

k_B : Boltzmann sabiti
 T : Mutlak sıcaklık
 D : Difüzyon katsayısı
 μ : Moleküler mobilite

(2.11) ve (2.12) denklemlerini biraraya getirirsek, STOKES-EINSTEIN bağıntısını elde ederiz. Denklem 2.13'teki r_{SE} ; sıvının molekülünün yarıçapıdır.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_{SE}} \quad (2.13)$$

(2.13) denklemi, deneysel yollarla belirlenebilen difüzyon katsayısı ve vizkozite katsayısının arasındaki ilişkiyi ortaya koymaktadır. (2.11) denklemi ise deneysel olarak ölçülebilen bir büyüklük olan vizkozite katsayısı ile mobilitenin arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

Moleküler mobilite aynı zamanda termodinamik dengedeki bir sıvının dinamik özelliklerini doğrudan yansıtan bir fiziksel özelliktir. Tıpkı ısı kapasitesi gibi

maddenin temel bir özelliğidir. Bu nedenle vizkozitenin ya da difüzyon katsayısının ölçülmesi, sıvılardaki moleküler mobilitenin analizi bakımından büyük önem arz etmektedir.

Vizkozite katsayısıyla ilgili olarak yapılan ölçümlerde vizkozite katsayısının farklı sıvılar için farklı değerler almasına karşın, erime sıcaklığının yakınlarında $10^2 - 10^3 \text{ dPa.s}$ aralığında değerler alırken, cam geçiş sıcaklığı civarında ise $10^{13} \approx 10^{14} \text{ dPa.s}$ aralığında değerler alır.

Vizkozite katsayısının sıcaklığa bağlı değişimi farklı sıcaklık aralıklarında farklı analitik şekillere sahiptir. Erime sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda vizkozitenin sıcaklığa bağlılığını Arrhenian-type denklemi ortaya koyar.

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{U}{k_B T} \quad (2.14)$$

η_0 : sabit bir parametre

U : akışkan durumuna geçmek için gereken aktivasyon enerjisi.

Düşük sıcaklık bölgesi olan $T_g < T < T_m$ aralığında ise vizkozitenin sıcaklığa bağlı değişimi VOGEL-FULCHER-TAMMANN-HESSE (VFTH) denklemiyle karakterize edilir.

$$\eta = \eta_0 \exp \left(\frac{B}{T - T_0} \right) \quad (2.15)$$

(2.15) Denklemindeki üç sabitin (B , T_0 ve η_0) değerleri, farklı sıcaklıklarda (dolayısı ile farklı vizkozite katsayılarında) yapılan ölçümlerle tespit edilir.

2.15 denklemi kullanılarak vizkozite katsayısının logaritmasının $\log \eta(T)$ 'nin sıcaklığa bağlı değişiminin grafiği çizildiğinde farklı sıcaklıklarda $\log \eta \cong 2 - 4$ $\log \eta \cong 6 - 8$ $\log \eta \cong 12 - 13$ gibi 10'lu mertebelerde değiştiği

görülür ki, bu denklem vizkozitenin bütün sıcaklık aralıklarındaki değişimini %10'dan daha iyi yaklaşıklıkla gösterebilmektedir. Bu bağıntıda T_0 sıcaklığı, T_g cam geçiş sıcaklığından daha küçük bir değerdir. Sıcaklık değeri T_0 'a yaklaşırken VFTH denkleminde vizkozite değeri sonsuza yaklaşmaktadır. Bundan dolayı (1.15) denklemi $T > T_g$ sıcaklık değerleri için kullanılır.

Sıcaklığa bağlı olan aktivasyon enerjisi denklem (2.16)'da verilmiştir

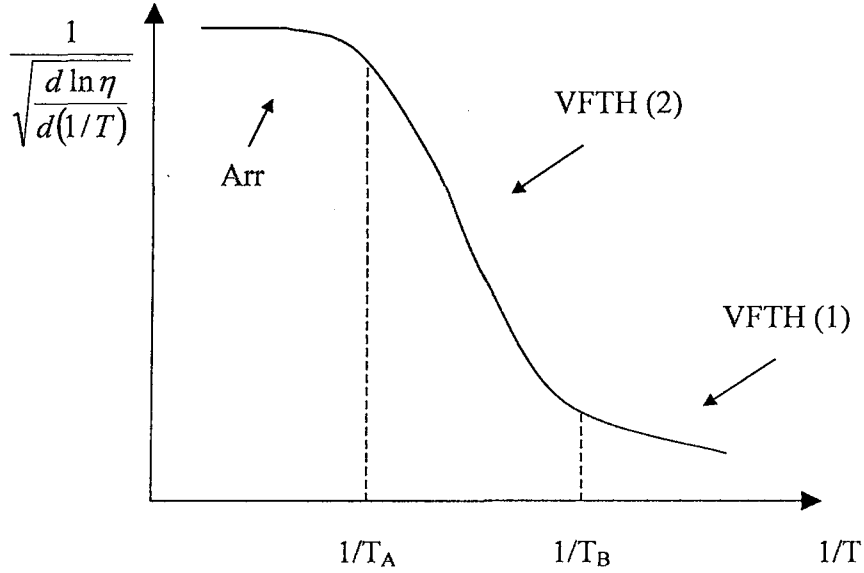
$$U(T) = \frac{k_B B T}{T - T_0} \quad (2.16)$$

(2.16) ve (2.14) denklemlerini kullanarak (2.15) denklemini $\eta = \eta_0 \exp \frac{U(T)}{k_B T}$ şeklinde yazabiliriz.

Çok sayıda deneyden toplanan veriler, cam durumuna geçen sıvılarda $\frac{T_0}{T_m}$ oranının yaklaşık olarak 0,5 olduğunu göstermektedir. Burada önemle belirtmek gerekir ki T_0 değeri cam durumuna geçiş sıcaklığı olan T_g 'den daha düşüktür ($T_0 < T_g$). Ayrıca T_0 , bu bölümde daha sonra tanıtacağımız Kauzmann sıcaklığı olarak isimlendirilen T_K değerine de oldukça yakındır.

Deneyden tespit edilen η_0 , T_0 ve B gibi üç parametre içeren VFTH modeli bile maddelerin vizkozitesini tespit için yapılan deneylerden çıkan sonuçları tam doğrulukla açıklayamamaktadır.

VFTH denkleminin parametreleri sıcaklığın farklı değişim aralıklarında farklı değerler almaktadırlar ve bu değişim şekil 2.2 'de gösterilmiştir. Sonuç olarak vizkozitenin sıcaklığa bağlı değişimini analitik olarak ifade etmenin en iyi yolu, fonksiyonu düşük ve yüksek sıcaklıkta bölgelere ayırmaktır.



Şekil 2.2 Sıvılarda vizkozite – sıcaklık grafiği

(2.14) Denklemi iki tarafın logaritması alınarak $\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{U}{k_B T}$

şeklinde de ifade edilebilir.

$$\frac{d \ln \eta}{d(1/T)} = \frac{U}{k_B} = \text{sabit}$$

veya

$$\left(\frac{d \ln \eta}{d(1/T)} \right)^{-1/2} = \left(\frac{k_B}{U} \right)^{1/2} = \text{sabittir.} \quad (2.17)$$

2.17 denkleminin bir sabite eşit olduğu şekil (2.2)'deki grafikte “Arr” kısaltması ile gösterilmiştir.

Denklem (2.16) VFTH ifadesinden ise

$$\begin{aligned}\frac{d \ln \eta}{d\left(\frac{1}{T}\right)} &= \frac{d}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \left(\frac{B}{T\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)} \right) \\ &= \frac{B}{1 - \frac{T_0}{T}} + \frac{BT_0}{T\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)^2} \\ &= \frac{BT\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)BT_0}{T\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)^2} = \frac{BT_0}{T\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)^2}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d \ln \eta}{d\left(\frac{1}{T}\right)} &= \frac{B}{\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)^2} \\ \left(\frac{d \ln \eta}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right)^{-1/2} &= \frac{1 - \frac{T_0}{T}}{\sqrt{B}} \quad \text{elde edilir.}\end{aligned}$$

Son adımda $\frac{1}{\sqrt{B}} = b$ ve $\frac{T_0}{\sqrt{B}} = a$ olarak tanımlarsak

$$\left(\frac{d \ln \eta}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right)^{-1/2} = b - a\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.18)$$

azalan doğru denkleminde ulaşırız.

Şekil (2.2)'de gösterilen grafikte iki tane lineer azalan kısım var. $T = T_A$ sıcaklığında Arrhenican davranışından VFTH (2) tipi davranışa geçiş söz konusu iken $T = T_B$ de ise VFTH (2)'den VFTH (1) davranışına geçilir.

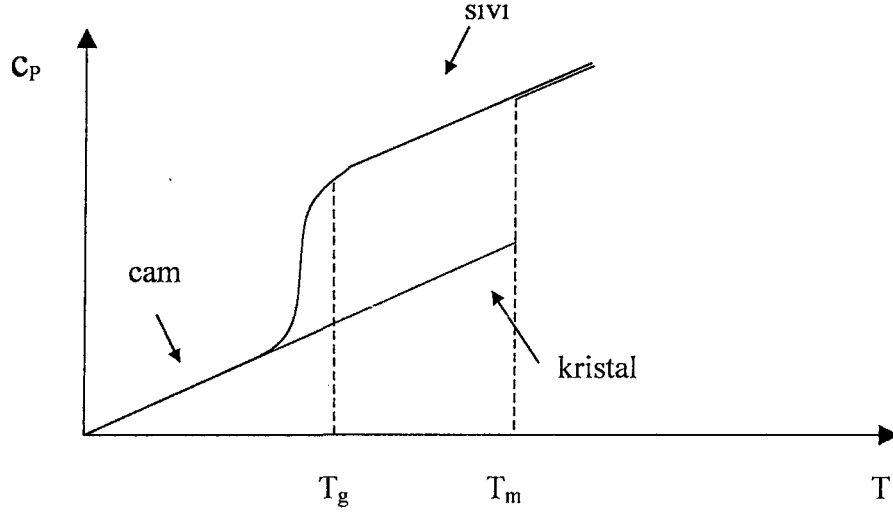
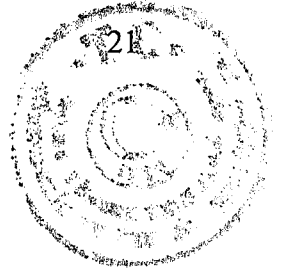
Vizkozite katsayısının logaritmasının sıcaklığın tersine göre alınmış türevinin $\frac{1}{T}$ 'ye göre değişimi, vizkozitenin bazı sıcaklık aralıklarındaki davranışının, belli değerlerde değişiklik göstermeye başlamasını açıklamak amacıyla Stickel tarafından incelenmiştir [3],[4],[5].

Son yıllarda elde edilen deneysel veriler de sıvıların vizkozitesinin yukardaki grafiğe benzer şekilde davrandığını doğrulamaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak karakter değiştiren bu davranıştan da anlaşılacağı üzere, sıvılarda termomoleküler hareket oldukça karmaşıktır ama farklı sıvıların sergiledikleri dinamik davranışlar birbirine benzemektedir ve bu diagramda gösterildiği gibidir.

Yine de sıvıların moleküler dinamiğini tam olarak açıklayabilen bir teori yoktur.

2.2.4. Sıvıların Termodinamik Özellikleri

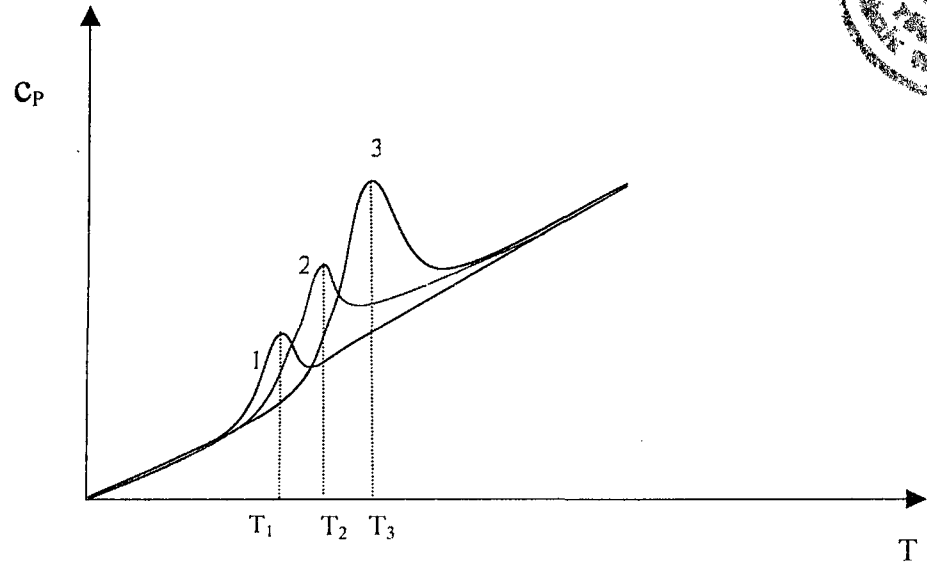
Bölüm 2.1'de sıvıların, onları katılardan ve gazlardan belirgin şekilde ayıran temel özelliklerinden söz ettik. Bu bölümde ise sıvıların ısı kapasitesini inceleyeceğiz. Isı kapasitesi önemli bir fiziksel niceliktir. Çünkü ısı kapasitesi sıcaklığın ve basıncın fonksiyonu şeklinde bilinirse ve durum fonksiyonu verilmişse sistemin diğer bütün termodinamik parametreleri kolayca hesaplanabilir. Ayrıca, ısı kapasitesi diğer termodinamik parametrelere nispetle daha kolay ölçülebilir. Şekil (2.3)'te sıvıdan cam durumuna geçiş yapan maddenin sabit basınç altındaki ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimi gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Sabit basınç altındaki ısı kapasitesinin mutlak sıcaklığa göre değişimi.

Sıvılarla ilgili ilk termik ölçümler W. Nernst tarafından yapıldı. Nernst'in beklentisi, termodinamiğin 3. yasasının ve sonuçlarının bütün yoğun durumdaki maddelerde (cam, kristal, sıvı) deneylerle doğrulanır olduğunu göstermekti. (3. Yasa; sıcaklığın mutlak sıfıra yaklaşırken entropinin de sıfıra yaklaşmasıdır.)

Şekil (2.4)'te aynı bir maddenin orta dereceli farklı soğutma hızlarında sabit basınç altındaki ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimini resmeden grafik gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Farklı soğutma hızlarında sabit basınç altındaki ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişimi

Bu grafikten anlaşıldığı gibi, cam geçiş sıcaklığı T_g , soğutma hızına bağlıdır ve soğutma hızı arttıkça, daha yüksek değerlere çıkar (T_1, T_2, T_3). 1, 2 ve 3 numaralı eğriler, q_1, q_2 ve q_3 soğutma hızlarına karşılık gelen değişimleri göstermektedirler.

($q_3 > q_2 > q_1$ ve $q = \frac{dT}{dt}$ olmak üzere.)

2.2.5 Sıvıların Vitrifikasyonu (Cam Durumuna Geçişleri)

Sıvı halin doğasını daha iyi anlayabilmek için, sıvının cam geçiş sıcaklığı (T_g)'nin yakın civarındaki sıcaklık aralığındaki davranışı daha detaylı incelenmelidir. Sıvı halin daha iyi anlaşılması için şu iki önemli problemin ele alınması gerekir:



- (1) Neden metastabil durumdaki sıvıların çoğu erime sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda iken ($T < T_m$), termodinamik bakımdan serbest enerjisi daha düşük olan kristal durumuna geçiş yapmıyorlar?
- (2) Sıcaklıkları kristallenme sıcaklığının (erime sıcaklığı) daha altında olan fakat kristallenmemiş sıvılar, sıcaklık erime sıcaklığının $\frac{2}{3}$ 'üne indiği zaman $\left(T = \frac{2}{3} T_m\right)$ neden birdenbire katı duruma (cam) geçiyorlar?

Birinci sorunun yanıtı, az çok ilerlemeler kaydedilmiş olan kristal büyümesinin kinetiği konusuyla ilgilidir.

İkinci problemi cevaplayabilmek için ise sıvılardaki difüzyon mekanizmasının ve bu mekanizmanın maddenin termodinamik özellikleriyle olan ilişkisi anlaşılmalıdır. Bu tez çalışması, ikinci problemin yanıtını bulmaya yöneliktir ve moleküler mobilité incelenecektir.

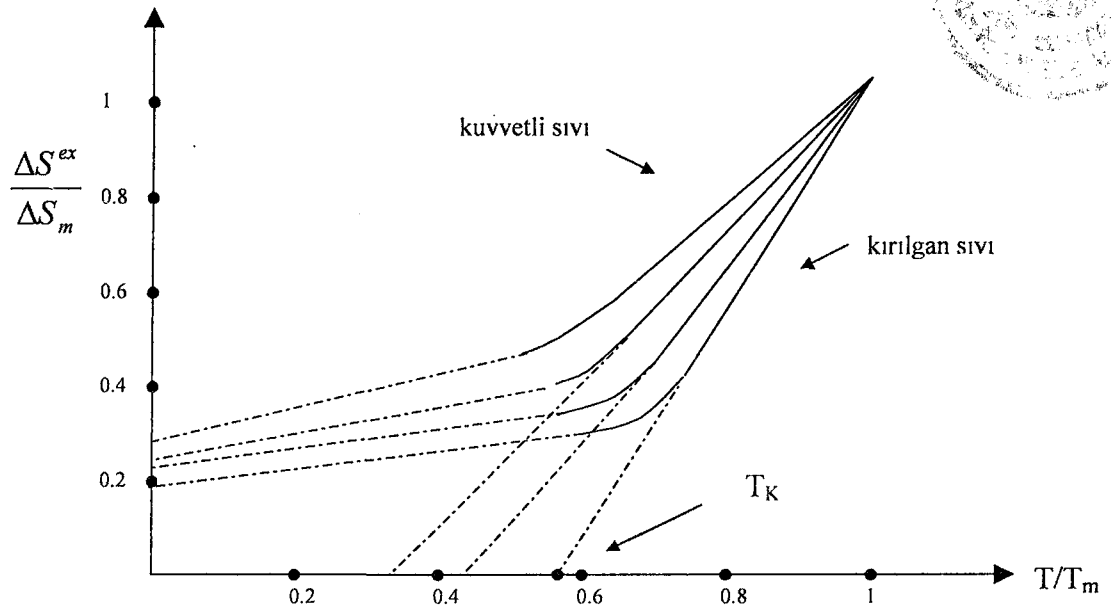
Önceki bölümde açıklanan ısı kapasitesi, sıcaklığa bağlılığının fonksiyonel şeklinin sıvıdan sıvıya farklılık göstermesiyle birlikte, cam geçiş sıcaklığının yakın civarında çok hızlı değişmektedir. Bu nedenle sıvının, kristale kıyasla sahip olduğu extra entropi S^{exc} ,

$$\Delta S^{exc} = \int \frac{\Delta C_p(T) dT}{T},$$

ısı kapasitesinin sıcaklıkla olan ilişkisini ortaya koyar.

Şekil (2.5)'teki grafik, fazla entropinin erime sıcaklığındaki entropiye oranını, maddenin sıcaklığının erime sıcaklığına oranının fonksiyonu olarak göstermektedir.

$$\Delta S^{exc} = S^{liq} - S^{cr} \quad \text{ve} \\ \left(T = T_m \text{ 'de } \Delta S^{exc} = \Delta S_m \right)$$



Şekil 2.5 Kırılgan ve güçlü sıvılarda fazla entropinin sıcaklığa bağlı değişimi

Kırılgan sıvıdan kastedilen, sıvı durumunda iken mobiliteleri çok yüksek olan ve cam durumuna geçmesi çok zor olan sıvılardır. Kuvvetli sıvıdan kastedilen ise, sıvı durumundayken mobilitesi oldukça düşük olan ve cam durumuna kolayca geçebilen sıvılardır.

$$\Delta S^{exc} = S^{liq} - S^{cr}$$

Burada, S^{liq} ; sıvı durumdaki maddenin entropisi, S^{cr} kristal durumdaki maddenin entropisidir.

Grafikte koyu renkle gösterilen çizgiler erime sıcaklığının altındaki sıcaklığa soğutulmuş (supercooled) sıvılara aittir. Koyu renkli gösterimin bittiği noktalara karşigelen sıcaklık değerleri ise, cam geçiş sıcaklıklarıdır. Bu grafikte kuvvetli ve kırılgan diye tabir edilen sıvıların durumu incelenmiştir.

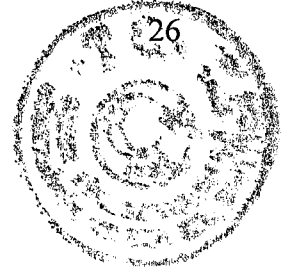
Kauzmann zamanında çok düşük sıcaklıklarda deneysel çalışmalar yapılamamaktaydı. Kuvvetli sıvının eğrisini doğrusal şekliyle devam ettirecek olursak, sıcaklık sıfıra doğru gittiğinde ΔS^{exc} 'in de sıfıra gittiğini görürüz fakat kırılğan sıvılar için eğrileri lineer şekilde uzattığımızda görüyoruz ki $\Delta S^{exc} = S^{liq} - S^{cr} < 0$ negatif olmaya başlıyor ki bu da fiziksel bir anlam taşımaz. Zira sıvıların entropisi kristallerinkinden daha düşük değildir. Bu olay “Kauzmann Paradoksu” olarak bilinir. Fakat önemle belirtelim ki Kauzmann zamanında pekçok malzemenin de gündelik hayatta kullanılan cam durumuna geçebildiği bilinmiyordu.

Kauzmann'dan sonra yapılan deneyler $\frac{\Delta S^{exc}}{\Delta S_m}$ oranının sıcaklığın azalması ile birlikte lineer olarak azalmayıp bir limite gittiğini göstermiştir. Yani ΔS^{exc} negatif olmamaktadır.

Bu oran, sıcaklık T_g değerine ulaşmadan evvel limite yaklaşıyor ki cam durumuna geçiş olayının gerçekleşmesi, böyle bir paradoksun olamayacağını doğrular bir kanıt niteliğindedir. İlginçtir ki grafiklerin lineer kısımları uzatıldığında sıcaklık eksenini Kauzmann sıcaklığında kesmekte ve bu Kauzmann sıcaklığı T_K denklem (2.15)'te verilen T_0 değerine oldukça yakındır.

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (2.15)$$

Ayrıca T_0 ile T_K 'nın arasında bir ilişki olup olmadığına dair bir sonuca bugüne kadar ulaşılamamıştır.

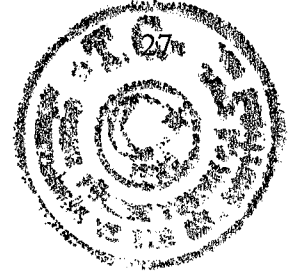


3 –TEZ ÇALIŞMASINDA SIVIFAZ'IN İNCELENMESİ İÇİN KULLANILAN METOTLAR

Tezin giriş bölümünde belirtildiği gibi, sıvıların davranışı ile ilgili çalışmaların uzun süredir yapılıyor olmasına rağmen hala yanıtlanamamış bir çok soru mevcuttur. Bu durum pek de şaşırtıcı değildir çünkü sıvıhal, maddenin gaz hali ile katı hali arasındaki bir durumdur ve komplike bir davranış sergilemektedir.

Sıvıların davranışını açıklama konusunda ortaya çıkan zorlukların birçoğu, sıvıların katılar kadar yoğun olmalarına karşın moleküler mobilitelerinin de gazlarındaki ile kıyaslanabilir mertebede yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Sıvıların aynı anda nasıl yüksek yoğunluğa ve yüksek mobiliteye sahip olduğu konusu ise tam olarak açıklanamamıştır.

Moleküler mobilitenin mekanizmasının deneysel yolla incelenmesi, moleküllerin birbirleri ile yaptıkları çarpışmaların sıklığının, atomik salınımların frekansları ile ($\approx 10^{13} Hz$) kıyaslanabilir oluşundan dolayı oldukça zordur. Bu nedenle teorik modeller ve simülasyonlar, bu mekanizmayı incelemek için en etkin yollardır. Tezin bu bölümünde, bilgisayar simülasyonu yöntemini kullanmak için bilinmesi gereken temel teorik bilgilerden sözedilecektir.



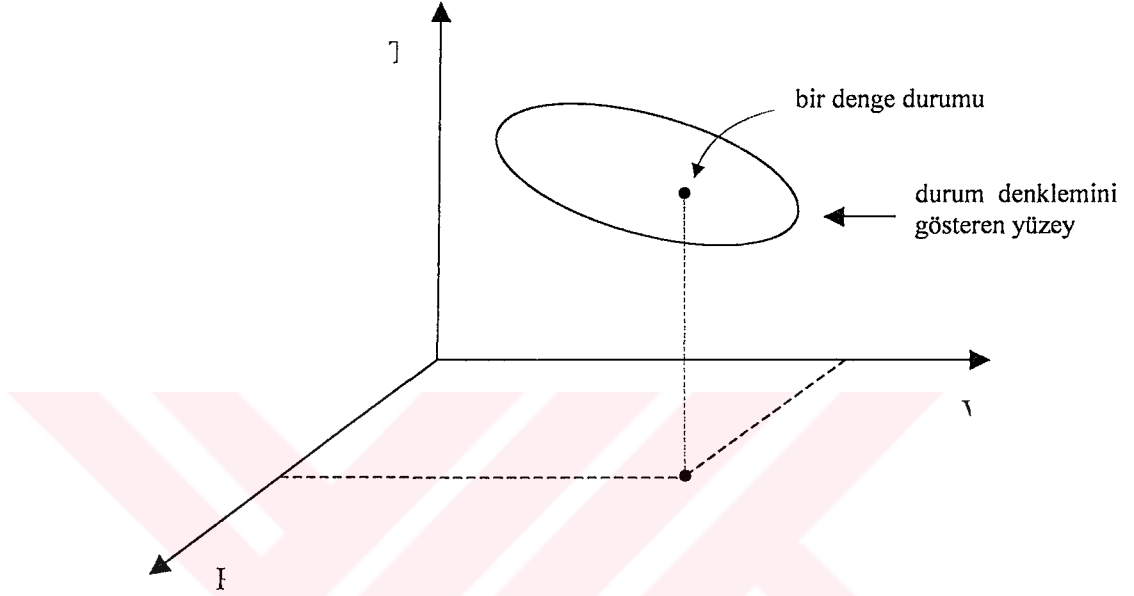
3.1. Termodinamiğin Temel Prensipleri

Sıvıların ölçülebilir olan fiziksel özelliklerinin birçoğu aslında termodinamik parametrelerdir. Bu nedenle yapacağımız kısa tekrara termodinamiğin temel prensiplerini anlatarak başlayacağız.

3.1.1. Termodinamikteki Kavramlar

- a. Termodinamik bir sistem, herhangi bir makroskopik sistemdir.
- b. Termodinamik parametreler, incelenen sistemin fiziksel durumunu anlatmak için kullanılan ve deneysel yolla ölçülebilen makroskopik fiziksel niceliklerdir. Basınç (P), hacim (V), sıcaklık (T) ve manyetik alan (H) gibi. Bunlar deneysel yollarla tanımlanmış büyüklüklerdir.
- c. *Termodinamik Durum*: Sistemin bir makroskopik durumunu tanımlamak için kullanılan termodinamik parametrelerin herhangi andaki değerlerinden oluşan sayı takımına sistemin termodinamik durumu adı verilir. Örneğin basıncı P, hacmi V, sıcaklığı T olan bir sistemin makroskopik durumu (P, V, T) biçiminde gösterilir.
- d. *Termodinamik Denge Durumu*: Sistemin termodinamik durumu zamanla değişmiyor ise, sistem termodinamik dengededir.
- e. *Durum Denklemi* : Durum denklemi, dengedeki bir sistemin termodinamik parametreleri arasındaki fonksiyonel ilişkiyi ortaya koyan denklemdir. Eğer sistemin termodinamik parametreleri P, V ve T ise (basınç, hacim, sıcaklık), durum denklemi $f(P, V, T) = 0$ halini alır ki bu durumda sistemin bağımsız değişkenlerinin sayısı üçten ikiye düşmüş demektir. Zira durum denklemi, termodinamik

parametreler arasındaki bir bağı koşuludur. Durum denkleminin analitik ifadesi bilindiği takdirde, sistemin makroskopik durumlarını üç boyutlu P-V-T uzayında noktalar şeklinde gösterebiliriz. Durum denkleminin üç boyutlu P-V-T uzayında arzettiği yüzey şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Üç boyutlu P – V – T uzayında durum denkleminin gösterimi

Bu yüzeyin üzerinde bulunan herhangi nokta, sistemin bir termodinamik denge durumuna karşılık gelmektedir. Termodinamikte bir makroskopik durumdan kasıt, aksi belirtilmedikçe bir denge durumudur.

- f. *Termodinamik Transformasyonlar* : Termodinamik transformasyonlar, termodinamik sistemlerin durumlarını değiştirmelerine verilen isimdir. Eğer sistem başlangıçta bir denge durumunda ise, ancak sistemi etkileyecek olan dış koşulların değiştirilmesi sonucu termodinamik bir transformasyon söz konusu olabilir. Örneğin cam bir kabın içine doldurulmuş bir gazın sıcaklığının dış ortamın sıcaklığının artması sonucu artması gibi.

Eğer termodinamik sistemin durumunda değişime (transformasyona) neden olan dış koşullar sistemin her an dengede olduğunu kabul edebileceğimiz derecede yavaş değişiyorsa, bu değişim sürecine durgunumsu (quasistatik) süreç adı verilir.

Eğer sistemin durumunda değişmeye yol açan dış etken ortadan kalktığında sistem eski durumuna geri dönüyorsa, böyle süreçlere “tersinir süreç” adı verilir. Tersinir bir süreç durgunumsudur ancak her durgunumsu sürecin tersinir olduğunu söylemek mümkün değildir.

- g. *P-V (Basınç-Hacim) Diagramı* : Bir sistemin P-V diyagramı , P-V-T uzayında o sistemin durum denkleminde karşigelen yüzeyin, P-V düzlemine olan izdüşümüdür. Durum denklemini gösteren yüzeyin üzerindeki herbir nokta sistemin bir denge durumuna karşılık geldiğinden, o yüzeyin P-V düzlemine olan izdüşümünün yani P-V diyagramının üzerindeki herbir nokta da bir denge durumudur.

Tersinir bir süreç; P-V diyagramında, sürekli bir fonksiyon şeklinde görülür. Tersinir süreçlere, eş sıcaklıklı, eşısıllı gibi bazı özel isimler verilir. Tersinir olmayan bir sürece ise, özel olarak verilen bir isim yoktur.

- h. *İş Kavramı* : İş kavramı ise doğrudan mekanikten gelmektedir. Örneğin, termodinamik parametreleri P, V, T olan bir sistemin, hacminin dV kadar değişmesi durumunda yaptığı iş $dW=PdV$ kadardır.

- i. *Isı* : Isıyı, homojen bir sistem tarafından soğurulduğunda (absorplandığında), sistem üzerine iş yapılmasına karşın, sistemin sıcaklığının artması şeklinde yanıt verdiği bir enerji çeşidi olarak tanımlayabiliriz. Yani homojen bir sistem ısı soğurduğunda, kendisi iş yapmaksızın sıcaklığı artar. dQ kadar ısı soğuran bir sistemin sıcaklığında dT kadar ısı değişimi gözlenir ve ısı kapasitesi de,

$$dQ = cdT, \quad c = \frac{dQ}{dT} \text{ şeklinde tanımlanır.}$$

Isı kapasitesinin değeri, sistemin ayrıntılı (detaylı) yapısına bağlıdır ve sistemin kendine ait özelliklerinden (spesifik özellik) biridir. Şu deneysel bir gerçektir ki, bir sistemin sıcaklığını aynı miktarda değiştirmek, o sisteme farklı miktarda ısılar vererek de mümkündür. Bir başka deyişle ısı kapasitesi, sistemin ısıtılma şekline bağlıdır. Sıkça kullanılan ısı kapasiteleri c_v ve c_p , sırasıyla sistemin sabit hacim altında ve sabit basınç altında ısıtılması durumlarına karşılık gelen değerlerdir.

j. *Isı Banyosu* : Kendisinden sonlu miktarda ısı alındığında veya kendisine sonlu miktarda ısı verildiğinde sıcaklığı değişmeyecek kadar büyük olan bir sisteme “ısı banyosu” adı verilir. Bir başka deyişle ısı banyosuna ısı kapasitesi sonsuz olan bir sistem gözüyle bakabiliriz.

k. *Termal Olarak Yalıtılmış Sistem* : Eğer bir sistemle dış ortam arasında hiç ısı alışverişi gerçekleşmiyorsa sistem termal (ısıl) olarak yalıtılmıştır denir. Termal yalıtım, sistemin ısı geçirmez duvarlarla çevrelenmesi suretiyle gerçekleştirilir. Termal bakımdan yalıtılmış sistemlerin geçirdiği süreçler de “adyabatik” olarak isimlendirilir.

l. *Ekstensif ve İntensif Büyüklükler* : Maddenin miktarına bağlı olan termodinamik büyüklüklere ekstensif, madde miktarına bağlı olmayan büyüklüklere ise intensif büyüklükler denir. Bütün termodinamik büyüklükler ya intensif ya da ekstensiftirler. Örneğin spesifik ısı, intensiftir. Fakat ısı kapasitesi maddenin miktarına bağlıdır ve ekstensiftir.

m. *İdeal Gaz* : İdeal gaz, idealize edilmiş bir termodinamik sistemdir. İdeal gazın durum denklemi $PV = Nk_B T$ şeklinde olup, N parçacık sayısı ve $k_B = 1,38.10^{-19} J/K$ “Boltzmann Sabiti”dir.

İdeal gaz denkleminin eşdeğer bir yorumu da $PV = nRT$ şeklindedir.
 (n : gazın mol sayısı $R = N_a \cdot k_B = 8,315 \text{ J/K}$ ideal gaz sabiti,
 $N_a = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ atom/mol}$ Avogadro sayısı olmak üzere).

Bütün bu termodinamik kavramların anlamı, ancak ilerleyen bölümlerde termodinamik olayları moleküler bazda (mikroskopik olarak) inceleyen istatistik mekaniğin ele alınmasıyla daha derin biçimde anlaşılacaktır. Termodinamik, bazı temel prensiplerden (aksiyom, kanun) yola çıkarak bazı termodinamik parametrelerin arasında çok güvenilir ve kullanışlı bağıntılar vermektedir.

3.1.2. Entropinin Artması Kanunu

Termodinamiğin II. yasası entropi kavramını ortaya koyar ve doğadaki termodinamik süreçlerin entropiyi arttıracak yönde cereyan ettiğini söyler. Entropinin ne olduğu ancak sistemlerin moleküler yapısı ve moleküler dinamiği incelendiğinde tam olarak kavranabilir.

Entropi kavramı ilk defa 1860'larda Classius tarafından ortaya atılmış olmakla beraber istatiksel anlamı 1870'lerde Boltzmann tarafından açıklanmıştır.

Entropi, termodinamik potansiyellerden biridir yani bir "durum fonksiyonu"dur. Entropinin diğer termodinamik potansiyellerden farkı, termodinamiğin II. yasasının temelini oluşturan bir tanım oluşudur. II. yasa ise, Classius tarafından ortaya atılan ve istatistiksel açıklaması da Boltzmann tarafından yapılan "Entropinin Artması" yasasıdır. İstatistik bakımdan entropi, makroskopik bir termodinamik duruma karşı düşen mikroskopik durumların sayısıdır.

$$S = k_B \ln \Delta\Gamma \quad (3.1)$$

$\Delta\Gamma$: mikroskopik durumların sayısı

k_B : Boltzmann sabiti

S : Entropi

II. yasa dengede olmayan, kapalı bir makroskopik sistemin durumunun, zaman ilerledikçe entropisinin artacağı yönde değişeceğini ortaya koymaktadır. Sistemin entropisi gerek (3.1) denklemine dayanan teorik modelden gerekse “ısı kapasitesi” gibi deneysel yolla ölçülebilen termodinamik büyüklüklerden yola çıkarak hesaplanabilir.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p(T)}{T} \quad (3.2)$$

3.1.3. Sıcaklık

Birbirleri ile termal dengede olan ve kapalı bir sistem oluşturan iki cismi düşünelim. Bu sistemin entropisi, dengeye ulaşma süreci sona erdiğine göre II. Yasa uyarınca sistemin toplam enerjisinin belli bir değeri için maksimum değerine ulaşmıştır.

$E = E_1 + E_2$ toplam enerji olmak üzere; entropi, enerjinin fonksiyonudur.

$$S = S_1(E_1) + S_2(E_2) = S(E_1, E_2)$$

Fakat sistemin toplam enerjisi sabit olduğundan, aslında sistem entropisi tek bağımsız değişkene bağlıdır. $E_2 = E - E_1$

$$S = S_1(E_1) + S_2(E - E_1)$$

Sistem entropisinin maksimum olması için gereken koşul

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = 0 \text{ 'dır.}$$

$$\frac{dE_2}{dE_1} = \frac{d}{dE_1}(E - E_1) = -1,$$

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0,$$

$$\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2} \text{ 'dir.} \quad (3.3)$$

Bu koşul, birbirleri ile termodinamik dengede olan herhangi sayıda cisim için de kolayca genelleştirilebilir.

Sonuç olarak söyleyebiliriz ki, eğer bir sistem termodinamik dengede ise, sistemi oluşturan alt sistemlerden herhangi birinin entropisinin, enerjisine göre türevi, diğer sistemlerinkiyle aynıdır. Bir cismin entropisinin enerjisine göre olan türevinin tersi ise mutlak sıcaklık olarak isimlendirilir.

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} \quad (3.4)$$

Entropi gibi sıcaklık da istatistiksel bir niceliktir ve sadece makroskopik cisimler için söz konusudur.

3.1.4. Basınç

Doğada herbir cisim mekanik, termal vb. dış etkilere maruz kalır. Bu etkilerin içinde kütle çekim alanı, elektrik alan, potansiyel alanı gibi kimi özel etkilere dış koşullar adı verilir. Eğer bir cisim dış koşullardaki değişimlerin dışında bir etkileşmeye maruz kalmıyorsa, bu cisim için termal bakımdan yalıtılmıştır denir (Adyabatik duvarla çevrili). Adyabatik duvarlarla çevrili olmasına karşın dış koşulların değişimi, enerjisini değiştirmek yolu ile sistemin entropisini dolaylı yoldan değiştirebilir.

Termal bakımdan yalıtılmış bir sistem diğer sistemlerle doğrudan etkileşmese de (temas, çarpışma, sıkıştırma vs.) kapalı bir sistem olmayabilir (Bir elektrik alan ya da farklı kuvvet alanlarının etkisi altında bulunabilir). Enerjisi zamanla dış koşulların değişmesi sonucu değişebilir.

$$H = H(p, q, \lambda) \Rightarrow \text{Hamiltonian}$$

Burada p ve q sistemi oluşturan parçacıklarının genelleştirilmiş momentum ve koordinatları, λ ise zamanın fonksiyonu olan dış alanları temsil etmektedir. Burada dikkat etmek gerekir ki, entropinin artması yasası, sadece kapalı sistemler için geçerli değil, aynı zamanda termal olarak yalıtılmış sistemler için de geçerlidir çünkü dış alanlar istatistiksel objeler değildir.

Kapalı sistemden kasıt, parçacık sayısı değişmeyen ve ısı alışverişini yapmayan, üzerindeki dış koşulların değişmediği sistemdir.

Eğer bir sistem termal bakımından yalıtılmış ise ve dış alanlar sabit kalıyor ya da çok yavaş değişiyorsa, bu sistem için de adyabatik açıdan izole edilmiştir denilebilir. Her adyabatik süreç tersinir bir süreçtir çünkü adyabatik süreç boyunca entropi değişmez. Adyabatik süreçlerde sadece sistemin toplam entropisi değil, sistemi oluşturan alt sistemlerin entropisi de değişmez.

Bundan dolayı, bir sistemin iç enerjisindeki değişim dış etkenle gerçekleşiyorsa, sistemin entropisi değişmez.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right) = \left\langle \frac{\partial H(p, q, \lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle \quad (3.5)$$

Sistemin enerjisi, dış alanın değişmesi sonucu arttığından entropisi sabittir. Sistemin ortalama enerjisi:

$$\langle H(p, q, \lambda) \rangle \equiv E \quad \text{şeklindedir.}$$

Sistemin gerek enerjisi gerekse entropisi sistemi oluşturan parçacıkların miktarına (parçacık sayısına) bağlıdır.

Dengedeki bir sistemin altsistemlerinin parçacık sayısı iki katına çıkarıldığında sistemin entropisi ve iç enerjisi de iki katına çıkar. Bu nedenle dengede bulunan bir makroskopik sistem, bütünüyle iki değişkenin fonksiyonu olarak ifade edilebilir (Hacim ve iç enerji). Bütün diğer termodinamik büyüklükler bu iki değişkenin fonksiyonu şeklinde ifade edilebilirler. Şimdi bir cismin kendi hacmini kuşatan yüzeye etki ettirdiği kuvveti yazarsak

$$\vec{F} = \frac{\partial H(p, q, \vec{r})}{\partial \vec{r}}$$

($\vec{r}$, bir cismin dış sınırlarını belirleyen noktanın yer vektörü)

(2.5) denklemine dayanarak

$$\vec{F} = -\left(\frac{\partial E}{\partial \vec{r}}\right)_s = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_s \frac{\partial V}{\partial \vec{r}} \text{ yazılabilir.}$$

Zira az önce belirtildiği üzere, iç enerji hacmin fonksiyonu idi.

$d\vec{S}$, kuvvetin etki ettiği alan olmak üzere, hacimdeki değişme miktarı da

$$dV = d\vec{S} \cdot d\vec{r} \text{ kadar olduğundan } \frac{dV}{d\vec{r}} = d\vec{S} \text{ , böylece } \vec{F} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_s \cdot d\vec{S}$$

yazılabilir.

Buradan, bir yüzey elemanına etki eden ortalama kuvvetin $d\vec{S}$ 'ye paralel olduğunu ve büyüklüğünün $|d\vec{S}|$ ile yani alanın büyüklüğü ile doğru orantılı olduğu görülüyor ki bu da "PASCAL YASASI" olarak bilinir.

Basıncın tanımı ise "birim yüzeye etkiyen kuvvet"tir.

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \quad (3.6)$$

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \quad (3.7)$$

Denklemlerini de göz önüne alırsak ,

$$E = E(V, S), \quad dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS$$

$$dE = -PdV + TdS \quad (3.8)$$

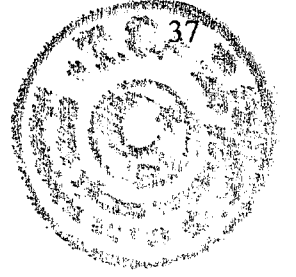
denklemini elde edilir.

(3.8) denklemi termodinamikteki en önemli bağıntılardan biridir. Zira termodinamiğin 1. ve 2. yasalarının birlikte gösterimidir. Birbirleri ile dengede olan iki cismin (sistemin) basınçları eşittir. Bu iki sistemden, bir kapalı sistemin iki alt sistemi de kastedilebilir.

Şimdi bunun ispatını yapacağız. Dengedeki bir kapalı sistemi, birbirleriyle temas halinde olan iki alt sistem şeklinde inceleyelim. Sistem kapalı olduğu için toplam hacmi sabit ama altsistemlerin hacimleri, toplamı yine V 'yi (toplam hacmi) verecek şekilde zaman içinde değişebilirler (Eğer sistem dengede değilse).

$$V = V_1 + V_2, \quad V_2 = V - V_1$$

Sistem dengeye ulaştığında sistemin toplam entropisi en yüksek değerine ulaşır (II. Yasa). Bu durumda entropinin herhangi değişkene göre türevi sıfırdır. Sistemin toplam hacminin sabit olması nedeni ile, entropi sadece tek değişkene bağlı olarak yazılabilir.



$$V_2 = V - V_1 \Rightarrow \frac{\partial V_2}{\partial V_1} = -1 \quad S(V_1, V_2) \Rightarrow S(V_1)$$

$$\frac{dS}{dV_1} = \frac{\partial}{\partial V_1} (S_1 + S_2) = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_1}$$

$$= \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \cdot \frac{\partial V_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = 0$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \quad \text{olur.}$$

(3.8) Denklemi yazacak olursak

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) dV,$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}$$

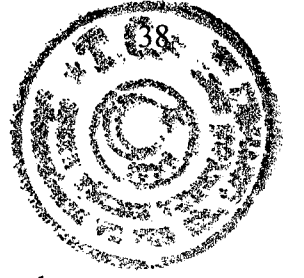
$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2}$$

Sistem dengede ise $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$ olmak zorundadır.

Eğer sıcaklık sistemin her noktasında aynı ise ($T_1 = T_2$), $P_1 = P_2$ olur. Yani termal dengede bulunan bir sistemde, basınç da her noktada aynı olur.

3.1.5 İş ve Isı

Bir cisme etki eden dış kuvvetler o cismin üzerine iş yapabilirler.



$$\delta W = \sum_i \vec{F}_i \cdot d\vec{r}_i$$

Burada $\vec{F}_i$ cisimi oluşturan parçacıklardan i . parçacığa etki eden kuvvet ve $d\vec{r}_i$, i . parçacığının sonsuz küçük yer değiştirmesini göstermektedir. Cisim üzerine yapılan toplam iş de yukarıda gösterildiği gibi, parçacıklar üzerine yapılan işlerin toplamına eşittir. Cisim üzerine yapılan bu iş, makroskopik olarak cismin bir bütün halinde hareket etmesine neden olabilir. Ne varki; termodinamik, cismin üzerine yapılan iş sonucunda, o cismin hacminde değişme olduğu durumları inceler. Örneğin, cisimlerin dış kuvvetler tarafından sıkıştırıldıktan sonra kendi hallerine bırakıldıkları durumlar gibi.

Cisim üzerine yapılan işi pozitif olarak ele alacağız. ($\delta W > 0$)

Buna karşılık cismin kendisi tarafından yapılan iş onun iç enerjisinin azalmasına neden olacağından, onu da negatif olarak alacağız. ($-\delta W$) Cismin dış ortam üzerine iş yapmasına örnek olarak termal genişlemesini gösterebiliriz.

$$\vec{F}_{du} = \vec{F}_{cisim}$$

olduğunu hatırlayalım.

$$\begin{aligned}\delta W &= \vec{F}_{du} \cdot d\vec{r} \\ \delta W &= -\vec{F}_{cisim} \cdot d\vec{r} \\ \delta W &= -Pd\vec{S} \cdot d\vec{r} = -PdV\end{aligned}$$

$$\delta W = -PdV \quad (3.9)$$

(3.9) denklemi, basıncın sabit olduğu durumlarda hep geçerlidir.

Eğer cisim termal olarak yalıtılmış ise, iç enerjisindeki değişimin tamamı, onun üzerine yapılan işe bağlıdır. Fakat genel durumda cisim (sistem) termal bakımdan yalıtılmış olmayabilir. Cismin üzerine yapılan işe ek olarak, cisim

kendisiyle temas halinde bulunan başka cisimlerle ısı alışverişinde bulunabilir. Cismin enerjisinin bu şekilde yani termal yolla değişen kısmına cisim tarafından alınan-verilen ısı (δQ) adı verilir.

Böylelikle bir cismin iç enerjisindeki değişim

$$dE = \delta W + \delta Q \quad (3.10)$$

şeklinde yazılır.

(3.9) Denklemi de gözönüne alınarak (3.10) denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir :

$$\delta Q = dE + PdV \quad (3.11)$$

yazılabilir.

Ayrıca termodinamik denge durumunda

$$\delta Q = TdS \quad (3.12)$$

denklemi her zaman geçerlidir.

3.1.6 Isı Kapasitesi

Cismin sıcaklığını bir birim değiştirmek için cisimden alınması ya da cisme verilmesi gereken ısı miktarına ısı kapasitesi adı verilir. Bu büyüklük, cisme ısı verilen veya cisimden ısı alınan koşullara bağlıdır.

$$c = \frac{\delta Q}{dT} = T \frac{dS}{dT} \quad (3.13)$$

Bu koşullar birbirinden “sabit basınç altında” ve “sabit hacim altında” diye ayrılırlar.

Sabit hacim altında ısı kapasitesi :

$$c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \quad (3.14)$$

Sabit basınç altındaki ısı kapasitesi :

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (3.15)$$

Tersinmez süreçlerin pekçoğunda sistem dengede değildir ve entropisi aldığı-verdiği ısı miktarından bağımsız olarak değişir.

$$\begin{aligned} \delta Q &\neq TdS \\ \delta Q &\leq TdS \end{aligned} \quad (3.16)$$

3.1.7. Entalpi (Isı Fonksiyonu)

Eğer bir işlem boyunca cismin (sistemin) hacmi sabit kalıyorsa

$$dE = \delta Q - pdV, \quad dE = \delta Q$$

Eğer proses sabit basınçta gerçekleşiyorsa, δQ 'yu $E + PV$ 'nin diferansiyeli şeklinde yazabiliriz.

$$\delta Q = d(E + PV) \equiv dH \quad (3.17)$$

Bu niceliğe “ısı fonksiyonu” ya da “entalpi” adı verilir.

$$H = E + PV \quad (3.18)$$

Entalpinin diferansiyeli

$$\begin{aligned} dH &= dE + PdV + VdP \\ dH &= -PdV + TdS + PdV + VdP \\ dH &= TdS + VdP \end{aligned}$$

$$dH = TdS + VdP \quad (3.19)$$

$$H = H(S, P)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP = TdS + VdP$$

Buradan

$$\begin{cases} T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \\ V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \end{cases} \quad (3.20)$$

ifadeleri elde edilir.

Eğer bir sistem termal olarak yalıtılmış ise (3.17) denkleminde görüleceği gibi $\delta Q = dH = 0$ ’dır ve sistemin entalpisi sabittir.

Yani termal olarak yalıtılmış sistemlerde bir başka değişle adyabatik süreçlerde entalpi korunur.

$$(\delta Q)_V = (dE + PdV)_V = (dE)_V$$

$$(\delta Q)_P = (dE + PdV)_P = d(E + PV)_P = (dH)_P$$

$$\left\{ \begin{array}{l} c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \\ c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \end{array} \right\} \quad (3.21)$$

denklemleri elde edilir.

Görüldüğü üzere, sabit basınçta entalpinin özellikleri sabit hacimde enerjinin özellikleriyle benzerlik gösteriyor.

3.1.8. Serbest Enerji

Serbest enerji de basınç, hacim, entalpi, ısı gibi termodinamik potansiyellerden biridir. Bir sistem üzerine eşsıcaklıklı ve tersinir bir süreç boyunca yapılan işi inceleyelim;

$$dQ = dE + PdV \quad (\delta W = -PdV)$$

$$\begin{aligned} \delta W &= dE - \delta Q \\ &= dE - TdS \end{aligned}$$

eşsıcaklıklı süreç söz konusu olduğundan,

$$dT = 0 \text{ 'dır.}$$

$$dTS = TdS - SdT = 0$$

$$dTS = TdS$$

$$\delta W = dE - d(TS) = d(E - TS)$$

$$\delta W = dF \quad (3.22)$$

$$F = E - TS \quad (3.23)$$

F 'ye sistemin serbest enerjisi adı verilir.

Sonuç olarak tersinir ve izotermal bir süreç boyunca cismin (sistemin) üzerine yapılan iş, sistemin serbest enerjisindeki değişime eşittir.

(3.23) denkleminin diferansiyelini alalım.

$$\begin{aligned} dF &= dE - TdS - SdT & dE &= dQ + dW \\ dF &= TdS - PdV - TdS - SdT \end{aligned}$$

$$dF = -PdV - SdT \quad (3.24)$$

denklemini elde edilir.

$$F = F(T, V)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV$$

olduğundan denklem (3.24)'e bakıldığında açıktır ki

$$\left. \begin{aligned} -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V &= S \\ -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T &= P \end{aligned} \right\} \quad (3.25)$$

yazılabilir.

$E = F + TS$ ifadesini ve $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ eşitliğini kullanarak sistemin iç enerjisini serbest enerjisinin cinsinden yazabiliriz.

$$\begin{aligned} E &= F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\ E &= -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_V \right] \end{aligned} \quad (3.26)$$

Elde edilen

$$\begin{aligned} &\left\{ \begin{aligned} P &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \\ T &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \end{aligned} \right\} \\ &\left\{ \begin{aligned} T &= -\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \\ V &= \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \end{aligned} \right\} \\ &\left\{ \begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\ P &= \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \end{aligned} \right\} \end{aligned}$$

formülleri gösteriyor ki E , H ve F termodinamik potansiyellerini iki değişkenin fonksiyonu olarak bilirse, onların kendisine bağlı olduğu değişkenlere göre kısmi türevlerini alarak diğer termodinamik büyüklükleri elde edebiliriz.

Mekanikte potansiyel alanlarından türetilen korunumlu kuvvetleri hatırlayarak; E , F ve H termodinamik potansiyeller olarak isimlendirilirler. Bunların

bir diğ er ismi de “karakteristik fonksiyonlar”dır. İç enerji, entropinin ve hacmin fonksiyonu $E = E(S, V)$. Serbest enerji, hacmin ve sıcaklığın fonksiyonu $F = F(V, T)$. Isı fonksiyonu (entalpi) de entropinin ve basıncın fonksiyonudur $H = H(S, P)$.

Basınca ve sıcaklığa bağı lı olan bir dördüncü termodinamik potansiyel ise (3.24) denkleminde ve $PdV = d(PV) - VdP$ eşitliğinden yararlanarak türetilir.

$$\begin{aligned}
 dF &= -SdT - PdV \\
 dF &= -SdT - dPV + VdP \\
 dF + dPV &= VdP - SdT \\
 d(F + PV) &= VdP - SdT \\
 dG &= -SdT + VdP
 \end{aligned} \tag{3.27}$$

$$\begin{aligned}
 F + PV &= G \\
 E - TS + PV &= G
 \end{aligned}$$

$$H - TS = G \tag{3.28}$$

G’ye termodinamik potansiyel ya da Gibbs serbest enerjisi denir.

$F = E - TS$ serbest enerjinin bir diğ er ismi de Helmholtz serbest enerjisidir.

Denklem (2.27)’yi incelediğimizde, $G = G(P, T)$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT = VdP - SdT$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad (3.29)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

olduğu açıkça görülür.

İç enerjiyi serbest enerjinin fonksiyonu şeklinde gösterdiğimiz gibi entalpiyi de Gibbs serbest enerjisinin fonksiyonu olarak göstermek mümkündür.

$$H = G + TS$$

$$= G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$= -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p$$

$$H = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p$$

$$H = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p \quad (3.30)$$

Helmholtz ve Gibbs serbest enerjilerinin çok önemli bir özelliği var. İki fazlı (homojen olmayan) bir sistemde termodinamik süreçler sistemin serbest enerjisinin azalacağı yönde gerçekleşir.

Yani sıcaklığı ve hacmi sabit olan sistemler, Helmholtz serbest enerjisini azaltacak yönde, sıcaklığı ve basıncı sabit olan sistemlerde Gibbs serbest enerjisini azaltacak yönde davranış sergilerler.

$\delta Q \leq TdS$ eşitsizliğinden yola çıkarak ve termodinamiğin I. yasasını kullanarak

$$\begin{aligned}
dE + PdV &= \delta Q \leq TdS \\
dE + PdV &\leq TdS = d(TS) - SdT \\
dE + PdV - d(TS) - SdT &\leq 0
\end{aligned}$$

$$dF + PdV + SdT \leq 0 \quad (3.31)$$

elde edilir.

Eğer tersinir bir süreç sabit hacim ve sabit sıcaklıkta gerçekleşiyorsa ($dV = 0$, $dT = 0$)

$$dF \leq 0 \quad (3.32)$$

olur.

Sıcaklığın ve hacmin sabit olduğu süreçler, serbest enerjinin azalacağı şekilde cereyan ederler.

Eğer sıcaklık sabit ise, sistem tarafından yapılan iş $\delta W^* = PdV$ olur.

(3.31) denkleminde

$$\delta W_{\max}^* = PdV \leq -dF$$

$$\delta W_{\max}^* = -dF \quad (3.33)$$

yazılabilir ki sistemin yapabileceği işin en büyük değeri, serbest enerjisindeki azalma kadardır.

Benzer şekilde eğer tersinir süreç sabit sıcaklık ve basınçta cereyan ediyorsa,

$$\begin{aligned}
d(E - TS) + PdV + SdT &\leq 0 \\
dE - dTS + PdV + SdT &\leq 0 \\
d(E - TS) + dPV - VdP + SdT &\leq 0 \\
d(E + PV - TS) - VdP + SdT &\leq 0 \\
dG - VdP - SdT &\leq 0
\end{aligned}$$

$$dG \leq VdP - SdT \quad (3.34)$$

Sıcaklık ve basınç sabit olduğundan

$$dG \leq 0 \quad (3.35)$$

elde edilir ki bu da sıcaklığın ve basıncın sabit olduğu termodinamik süreçlerin, Gibbs serbest enerjisinin azaldığı yönde ilerlediğini gösterir.

3.2. İstatistik Fiziğin Temel Prensipleri

3.2.1. İstatistiksel Dağılımlar

İstatistik fizik ya da kısaca “istatistik” termodinamik sistemlerin davranışlarını açıklayan özel kanunları inceler. Çok sayıda parçacık içeren sistemlerin davranışını açıklamak konusunda başarılı olan istatistik mekaniğin az sayıda parçacık içeren sistemlere uygulanması durumunda çok yanlış, gerçeklerden uzak sonuçlar elde edilir.

Fakat esas itibarı ile istatistik mekaniğin dayandığı nokta da mekaniğin temel kanunlarıdır. İstatistik yasalarına, mekanik kanunları kullanılarak ulaşılmıştır. İstatistik mekaniğin yasalarının çıkış noktalarını daha iyi anlayabilmek için bazı

temel tanımların iyi bilinmesi gerekir. (Faz uzayı, faz noktası, faz trajectory alt sistem gibi.)

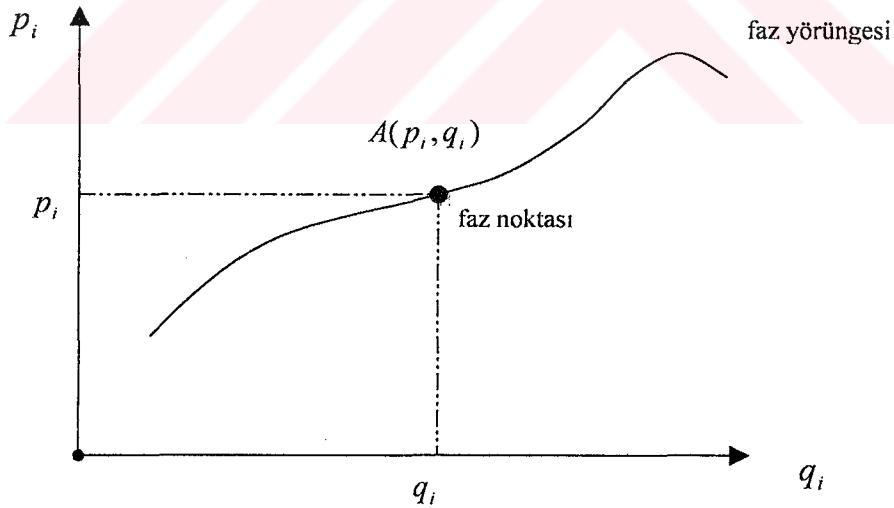
Serbestlik derecesi S olan bir makroskopik mekanik sistemi inceleyelim. Bu takdirde sistemi oluşturan herbir parçacığın uzaydaki konumu S adet koordinat ve bunlara karşı gelen S adet lineer momentum tarafından belirlenecektir.

$$q_i = 1, 2, \dots, S$$

$$p_i = 1, 2, \dots, S$$

Dolayısıyla sistemin herhangi andaki durumu da sistemi oluşturan parçacıkların koordinatlarının ve parçacıklarının lineer momentumlarının aldıkları değerlerin oluşturduğu setle belirlenir ki bu da N tane parçacık içeren bir sistem için $6N$ tane koordinat anlamına gelir.

Sistemin farklı durumları, matematiksel olarak faz uzayındaki noktalar şeklinde gösterilebilir.



Şekil 3.2 Faz uzayı

Sistemin durumu zamanla değiştikçe, faz uzayında bu duruma karşılık gelen nokta da faz yolu (phase trajectory) diye tabir edilen eğri boyunca değişir.

Makroskopik bir cismi ya da cisimler topluluğunu incelerken, genelde onun kapalı bir sistem olduğu yani diğer sistemlerle etkileşmediği varsayımında bulunuyoruz.

Alt Sistem : Cismin kendisi ile kıyaslandığında küçük, fakat hala makroskopik kabul edilebilecek bir parçasına, “alt sistem” adı verilir.

“Alt sistem” de yine mekanik bir sistemdir ama kapalı sistem değildir. Zira ana sistem ile çeşitli şekillerde karşılıklı etkileşim durumundadır. Dolayısı ile incelenen alt sistemin durumu zamana bağlı olarak oldukça karmaşık bir şekilde değişecektir. Alt sistemin mekanik davranışını tam olarak açıklığa kavuşturabilecek bir çözüm mümkün gözükmemektedir.

Alt sistemin kapalı sistemin kendisinden hariç kısmı ile olan etkileşimin oldukça karmaşık bir yapıda olmasından dolayı, seçilen uzun bir zaman aralığı (periyodu) boyunca alt sistem faz uzayında noktalar şeklinde ifade edilen çeşitli olası durumlarda bulunacaktır ki bu durumlar $(p + \Delta p, q + \Delta q)$ şeklinde bir kutu ile gösterilir.

Eğer sistemin bir $\Delta p, \Delta q$ kutusunda geçirdiği zamanı Δt ile gösterirsek toplam süre sonsuza giderken $\left(\frac{\Delta t}{T}\right)$ değerinin bir limite yaklaştığını görürüz.

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T} = dw \quad (3.36)$$

Bu dw büyüklüğüne, sistemin gözlenmekte olduğu herhangi bir anda $\Delta p, \Delta q$ durumunda bulunma olasılığı gözüyle bakılabilir. Bu olasılık aynı zamanda

$$dw = \rho(p, q) dp dq \quad (3.37)$$

ifadesine eşittir.

Bu ifadede $\rho(p, q) = \frac{dw}{dpdq}$ fonksiyonuna “faz uzayında olasılık yoğunluğu” denir.

$\rho(p, q)$ fonksiyonun bir diğer ismi de “istatistiksel dağılım fonksiyonu” ya da sadece “dağılım fonksiyonu”dur. Kuşkusuz olasılık 1’den daha büyük olamayacağından $\rho(p, q)$ fonksiyonu

$$\int \rho dpdq = \int dw = 1 \quad (3.38)$$

normalizasyon koşulunu sağlamalıdır.

Eğer bir sistemin dağılım fonksiyonu bilinir ise, sisteme ait olan herhangi bir fiziksel niceliğin ortalama değeri hesaplanabilir. $f(p, q)$ sisteme ait herhangi fiziksel büyüklük olmak üzere onun ortalama değeri

$$\bar{f} = \int f(p, q) \rho(p, q) dpdq \quad (3.39)$$

şeklinde hesaplanır.

Termal Denge Durumu:

Eğer kapalı bir sisteme ait bütün alt sistemlerin makroskopik fiziksel niceliklerinin değerleri, o niceliklerin ortalama değerlerine yakın ise, bu takdirde o sistem için termodinamik dengededir ya da termal dengededir denir.

3.2.2. İstatistiksel Bağımsızlık

Bir sistemi oluşturan alt sistemler çok uzun olmayan zaman aralıklarında incelediğinde eğer bunların birbirleri ile olan etkileşimleri zayıf ise, o takdirde bu alt

sistemlere birer “kapalı sistem” gözü ile bakılabilir. Bu nedenle söz konusu alt sistemleri istatistiksel bakımdan bağımsız diye tanımlamak doğru olur.

İstatistiksel bağımsızlıktan kastedilen şey, bir alt sistemin diğer alt sistemlerin çeşitli durumlarda bulunmasının olasılığını etkilemiyor olmasıdır. Bu durumdaki alt sistemler için istatistiksel bakımdan bağımsızdır denir. İstatistiksel bakımdan bağımsız iki alt sistemden oluşan birleşik bir sistemin $dV = dp_1 dq_1 dp_2 dq_2$ faz hacminde bulunma olasılığını kendisini oluşturan iki alt sistemin sırası ile $dp_1 dq_1$ ve $dp_2 dq_2$ faz durumunda olma olasılıklarının çarpımı şeklinde yazabiliriz.

$$dw = dw_1 dw_2$$

$$\rho dp_1 dq_1 dp_2 dq_2 = (\rho_1 dp_1 dq_1) \cdot (\rho_2 dp_2 dq_2)$$

$$\rho = \rho_1 \rho_2 \quad (3.40)$$

Benzeri ilişki ikiden daha fazla sayıdaki istatistiksel bağımsız alt sistemlerin olasılık dağılım fonksiyonları için de geçerlidir.

3.2.3. İstatistiksel Ansamble

Liouville Teoremi : Bir alt sistem uzun bir zaman aralığı boyunca takip edilirse ve bu uzun süreyi eşit zaman aralıklarına bölersek, (limit durumunda sonsuz tane aralıklı) bu takdirde sistemin söz konusu zaman aralıklarındaki farklı durumları faz uzayında $A_1, A_2, A_3, \dots$ gibi farklı noktalara karşılık gelir.

Bu noktaların faz uzayındaki yoğunluğu, bir dağılım fonksiyonuyla yani $\rho(p, q)$ olasılık dağılım fonksiyonu ile direkt ilişkilidir.

Sistemlerin fiziksel durumlarını incelerken onları oluşturan alt sistemlerin farklı zamanlardaki $(t_1, t_2, \dots)$ mikrodurumlarını incelemek yerine sayısı sonsuza yakın olan mikrodurumlarını aynı bir t anında inceleme yoluna gidiyoruz.

Faz uzayında $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$ gibi noktalar şeklinde gösterilen bu mikrodurumların oluşturduğu topluluğa “istatistiksel ansambl” adı verilir.

İstatistiksel ansambleleri diğer alt sistemlerin onların enerjilerini değiştirmeyecekleri kadar kısa zaman aralıkları boyunca takip edersek, bu alt sistemlere kapalı sistemler gözü ile bakabiliriz. Bu durumda da faz uzayındaki bir noktanın hareketi, sadece incelenmekte olan alt sistemin parçacıklarının koordinatları olan p ve q ’ya bağlıdır ve klasik mekanik yasalarına uyan şekildedir.

Açıktır ki sistem termodinamik dengede olduğu için faz uzayındaki noktaların dağılımı hep başlangıç anı $t = 0$ ‘daki gibidir. Bir başka deyişle faz uzayındaki noktalar zamanla hareket etseler bile onların faz yüzeyindeki yoğunluğu zamana göre sabittir. Bu nedenle faz noktalarının hareketine uzayda düzgün şekilde akan bir sıvının hareketi sırasındaki yoğunluğu gözü ile bakabiliriz.

Faz noktalarının sayısının korunması sözkonusu olduğundan, olasılık yoğunluğunu diferansiyel formda “süreklilik denklemi” ile ifade edebiliriz.

$$\vec{J} = \rho \vec{V}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0$$

Burada ρ , ansambl yoğunluğunu, $\vec{V}$ de ansambl hızını göstermektedir.

$$\vec{J} = \rho \vec{V}$$

$$\vec{V} = \left(\frac{d\vec{p}}{dt}, \frac{dq}{dt} \right)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial q} \left(\rho \frac{dq}{dt} \right) + \frac{\partial}{\partial p} \left(\rho \frac{dp}{dt} \right) = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial q} \frac{dq}{dt} + \frac{\partial \rho}{\partial p} \frac{dp}{dt} \right) + \rho \left(\frac{\partial}{\partial q} \frac{dq}{dt} + \frac{\partial}{\partial p} \frac{dp}{dt} \right) = 0$$

ρ sabit olduğundan $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial q} \frac{dq}{dt} + \frac{\partial \rho}{\partial p} \frac{dp}{dt} \right) + \rho \left(\frac{\partial}{\partial q} \frac{dq}{dt} + \frac{\partial}{\partial p} \frac{dp}{dt} \right) = 0 \quad (3.41)$$

$H(p, q)$ alt sistemin Hamiltonian'ı olmak üzere alt sistemin hareket denklemlerinden biliyoruz ki

$$\begin{aligned} \frac{dq}{dt} &= \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} & \frac{dp}{dt} &= \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} \\ \left(\frac{\partial \rho}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial \rho}{\partial p} \dot{p} \right) + \rho \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q \partial p} - \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} \right) &= 0 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial q \partial p} - \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} = 0 \text{ olduğundan (3.41) denklemini}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial \rho}{\partial p} \dot{p} = 0 \quad (3.42)$$

durumuna gelir.

Diğer yandan $\rho = \rho(p, q, t)$

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial q} \frac{dq}{dt} + \frac{\partial \rho}{\partial p} \frac{dp}{dt}$$

$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ olduğundan ve (3.42) denklemini gözönüne alındığında

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (3.43)$$

bulunur.

(3.42) denkleminde görüldüğü ki $\rho(p, q)$ dağılım fonksiyonu altsistemlerin faz yörüngesi boyunca zamana bağlı değil. Buna “Liouville Teoremi” denir.

3.2.4. Mikrokanonik Dağılım

Liouville teoreminden görüldüğü üzere enerji, lineer momentum ve açısal momentum gibi dağılım fonksiyonu da zamana göre mekanik invaryantlardan biri. Bu çeşit mekanik nicelikler “hareket integralleri” olarak isimlendirilir.

Öte taraftan bağımsız hareket integralleri yalnızca yedi tanedir. Bunlardan bazıları $E(p, q)$ (enerji), $\vec{p}(p, q)$ toplam lineer momentum, $\vec{L}(p, q)$ toplam açısal momentumdur. Dengede olan bir cisim için hareket integrallerinin sayısı 1’e düşer ki bu da enerjidir. Buna ek olarak gelecek olan bir hareket integrali E ’nin lineer bir fonksiyonu olmalıdır ki aslında dağılım fonksiyonu ek bir nicelik olmamakla beraber onun logaritması

$$\ln \rho_{12} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2$$

şeklindedir.

ρ_{12} , (1) ve (2) numaralı alt sistemlerden oluşmuş sistemin dağılım fonksiyonudur. Sonuç olarak bir alt sistemin dağılım fonksiyonu ancak şu şekilde olabilir:

$$\ln \rho_i = \alpha_i + \beta E_i \quad (3.44)$$

Burada i , alt sistemin numarasını göstermektedir. β , kapalı bir sistemin bütün alt sistemleri için aynıdır.

α_i ise $\int \rho(p, q) dq dp = 1$ normalizasyon koşulu ile belirlenen normalizasyon sabitidir. Şimdi sistemi toplam enerjisinin $E(p, q) = E_0$ (sabit) olduğu bir durumda yani termodinamik dengede iken inceleyelim.

Toplam enerjinin sabit olmasının sonucu olarak faz uzayındaki herhangi bir trajectory $E(p, q) = E_0$ denklemi ile belirlenen yüzeyin üzerinde bulunacaktır. Bu nedenle de sistemi bu yüzeyin dışındaki bir fazda görme olasılığı sıfırdır.

Dağılım fonksiyonu yalnızca, “delta fonksiyonu” olabilir.

$$\rho(p, q) = A \delta(E - E_0) = \text{sabit} \quad (3.45)$$

Normalizasyon şartı,

$$\int \rho(p, q) dp dq = 1$$

(3.45) Dağılımına “Mikrokanonik Dağılım” adı verilir.

3.2.5. Kuantum İstatistiğinde İstatistiksel Dağılım

Kuantum mekaniğinde bir alt sistemin mikroskopik durumu onun dalga fonksiyonu ile ortaya konulur.

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \quad (3.46)$$

Burada ψ_n 'ler incelenmekte olan alt sistemin temel durumlarına karşılık gelen dalga fonksiyonlarıdır. Yani $\hat{H} \psi_n = \varepsilon_n \psi_n$ özdeğer denkleminin çözümünden elde edilen özfonksiyonlar. ε_n 'ler ise bu özfonksiyonlarla belirlenen fiziksel durumlara karşılık gelen enerji özdeğerleridir.

F, herhangi fiziksel büyüklüğü göstermek üzere onun ortalama değeri

$$\bar{f} = \sum_n \sum_m c_n^* c_m f_{nm} \quad (3.47)$$

şeklinde gösterilir. Burada

$$f_{nm} = \int \psi_n^* \hat{f} \psi_n dq \quad (3.48)$$

f_{nm} 'ler, f fiziksel büyüklüğüne karşigelen matris operatörünün elemanlarıdır.

($\hat{f}$ sözkonusu büyüklüğün operatörünü göstermektedir) f 'nin ortalama değeri olan $\bar{f}$ 'nin istatistiksel ağırlığı ise

$$\langle \bar{f} \rangle = \sum_{n,m} \langle c_n^* c_m \rangle f_{nm} \quad (3.49)$$

$$\langle \bar{f} \rangle = \sum_m \sum_n w_{mn} f_{nm} \quad (3.50)$$

şeklindedir.

$w_{mn} = \langle c_n^* c_m \rangle$ 'e "istatistiksel matris" adı verilir.

$w_{mn} = \langle c_n^* c_m \rangle$ ise, incelenen alt sistemin tamamıyla ψ_n dalga fonksiyonu ile ortaya konulan n . durumda bulunma olasılığıdır. Kapalı bir sistemde w_{mn} zamandan

bağımsız olduğundan, hamilton operatörüyle (H_{nm} matrisi ile) komütatiftir. Sonuç olarak, w_{nn} ve H_{nm} matrislerini diagonalleştirirsek (2.50) formülü basit olarak

$$\langle \bar{f} \rangle = \sum_n w_n f_{nn} \quad (3.51)$$

şekline gelir ki f_{nn} 'ler $\hat{f}$ matrisinin köşegen elemanlarıdır.

Klasik duruma benzer şekilde (denklem 2.44), $\ln w_n$ enerjinin lineer bir fonksiyonu olmalıdır.

$$\ln w_n^{(a)} = \alpha^{(a)} + \beta E_n^{(a)} \quad (3.52)$$

Burada a , a . alt sistemi temsil etmektedir. Sonuç olarak istatistiksel olasılık w_n , yalnızca enerji seviyesinin fonksiyonu olarak ifade edilebilir.

$$w_n = w(E_n)$$

Enerjisi $(E, E+dE)$ aralığında bulunan bir makroskopik sistemin mikrodurumlarının sayısı olan $d\Gamma$ 'yi

$$d\Gamma = \frac{d\Gamma}{dE} dE \quad (3.53)$$

şeklinde gösterebiliriz.

Eğer kapalı bir sisteme alt sistemlerden oluşmuş gözü ile bakar ve bu alt sistemlerin arasındaki etkileşimleri ihmal edersek, (alt sistemlerin istatistiksel bağımsız farzederek) sistemin mikrodurumlarının sayısını, alt sistemlerin mikrodurumlarının sayılarının çarpımı şeklinde yazabiliriz.

$$d\Gamma = \prod_a d\Gamma_a \quad (3.54)$$

Denklem (3.45) ile benzer şekilde kuantum istatistiğinde mikrokanoik dağılım

$$dw = A \delta(E - E_0) \prod_a d\Gamma_a \quad (3.55)$$

şeklinde yazılabilir. Burada dw , sistemin herhangi $d\Gamma$ durumunda görülme olasılığıdır.

3.2.6 İstatistik Fizikte Entropi

Termal dengede bulunan bir alt sistemi inceleyelim. Sistemin enerjisinin E ile $E+dE$ aralığında bulunma olasılığı dp 'yi ($dp = w(E)dE$) bulabilmek için $w(E)$ 'yi enerjisi bu $(E, E+dE)$ aralığında olan kuantum durumlarının sayısı ile çarpmamız gerekir.

Burada $\Gamma(E)$, enerjisi E 'den küçük ya da eşit olan kuantum durumlarının sayısını göstermektedir.

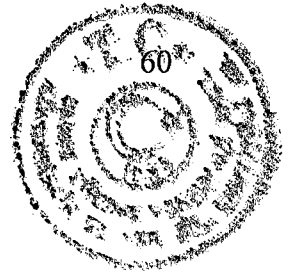
$$d\Gamma = \frac{\partial \Gamma}{\partial E} dE \text{ enerji olasılık dağılımını}$$

$$w(E) = \frac{d\Gamma(E)}{dE} w(E) = \Delta\Gamma \cdot w(E) \quad (3.56)$$

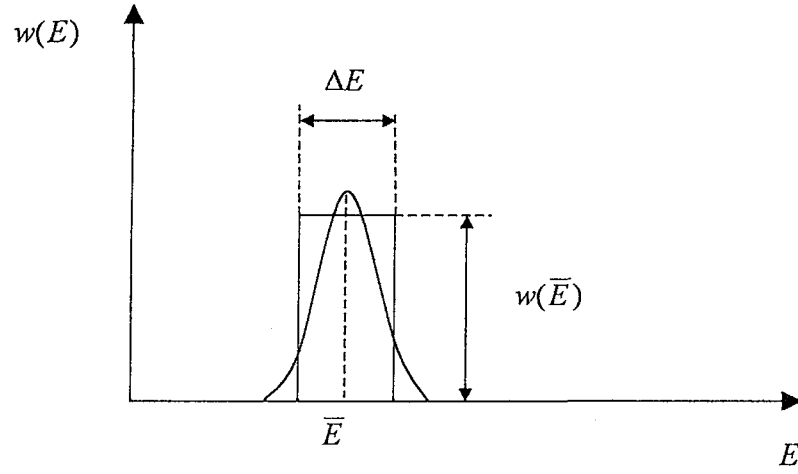
şeklinde yazabiliriz.

Sistem termodinamik denge durumunda iken bu fonksiyon $E = \bar{E}$ olduğunda keskin bir maksimuma sahiptir ki burada $\bar{E}$ 'nin sistemin ortalama iç enerjisini gösterdiğini belirtelim. Olasılık 1'den daha büyük olamayacağı için normalizasyon koşulu olan $\int w(E)dE = 1$ i'de kullanarak

$$w(\bar{E}) \Delta E \cong 1 \quad (3.57)$$



yazabiliriz.



Şekil 3.3 Olasılık yoğunluğunun enerjiye bağlı değişimi.

(3.57) denklemini kullanarak bu tanımı

$$w(\bar{E}) \Delta \Gamma = 1 \quad (3.58)$$

şeklinde yazabiliriz.

$$\Delta \Gamma = \frac{d\Gamma}{dE} \Delta E \quad (3.59)$$

olmak üzere. Bu $\Delta \Gamma$ büyüklüğü, bir makroskopik durumun mikroskopik durumlarının sayısının ölçüsüdür. (3.58) denklemi klasik istatistiğe uygulandığında

$$\rho(E) \Delta p \Delta q = 1 \quad (3.60)$$

durumunu alır.



Faz hacmi $\Delta p \Delta q$ da aynı $\Delta \Gamma$ gibi altsistemin faz uzayında bulunduğu bölgenin hacmini verir. Kuantum mekaniğindeki belirsizlik ilkesi $\Delta p, \Delta q \geq \frac{h}{2\pi}$ olduğundan $\Delta p \Delta q$ hacmindeki farklı mikrodurumların sayısı $i = 1, 2, 3, \dots, S$

$$\Delta \Gamma = \frac{\Delta p \cdot \Delta q}{(2\pi\hbar)^S} \quad (3.61)$$

şeklinde sınırlıdır. Burada S , incelenen alt sistemin serbestlik derecesidir. $\Delta \Gamma$ ise alt sistemin istatistiksel ağırlığı olup klasik istatistikte

$$S = k_B \ln \Delta \Gamma \quad (3.62)$$

incelenen altsistemin entropisidir.

Kuantum istatistiğinde entropi ifadesi

$$S = k_B \ln \frac{\Delta p \cdot \Delta q}{(2\pi\hbar)^S} \quad (3.63)$$

şeklindedir.

$\Delta \Gamma \geq 1$ olduğundan dolayı

entropi de $S \geq 0$ 'dır. Entropi, istatistik fizikteki en önemli kavramlardan birisidir. Entropiyi doğrudan doğruya dağılım fonksiyonu cinsinden ifade edebiliriz.

Denklem (3.52)' ye dayanarak ,

$$\ln w_n = \alpha + \beta E_n \text{ yazılabilir.}$$

Bu ifade E_n 'e lineer şekilde bağlı olduğu için ortalama değeri de



$\langle \ln w(E_n) \rangle = \alpha + \beta \langle E_n \rangle = \alpha + \beta \bar{E} = \ln w(\bar{E})$ yazılabilir.

Böylece entropi

$$S = k_B \ln \Delta\Gamma, \quad \Delta\Gamma \cdot w(E) = 1$$

$$S = k_B \ln \frac{1}{w(\bar{E})} = -k_B \ln w(\bar{E}) = -k_B \langle \ln w(E_n) \rangle$$

$$S = -k_B \sum_n w_n \ln w_n$$

$$S = -k_B \sum_n w_n \ln w_n \quad (3.64)$$

şeklinde yazılabilir.

3.2.7. Gibbs Dağılımı

Tanım olarak entropinin $S = -k_B \ln w(\bar{E})$ olduğunu biliyoruz.

$$\ln w(\bar{E}) = \alpha + \beta(\bar{E})$$

Entropinin ortalama enerjiye göre türevini alırsak,

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial E} &= \frac{\partial}{\partial E} (-k_B \ln w(\bar{E})) = \frac{\partial}{\partial E} (-k_B (\alpha + \beta \bar{E})) \\ \frac{\partial S}{\partial E} &= -k_B \beta \end{aligned}$$

elde edilir.

Diğer yandan termodinamikten $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ olduğunu biliyoruz.



Şimdi açıkça görülüyor ki

$$\beta = -\frac{1}{k_B T} \quad \text{ve} \quad \ln w_n = \alpha - \frac{E_n}{k_B T} \text{ dir.}$$

Buradan

$$w_n = e^{\alpha - \frac{E_n}{k_B T}} = e^{\alpha} \cdot e^{-\frac{E_n}{k_B T}} = A e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \quad (3.65)$$

A , E_n ' den bağımsız olan bir normalizasyon katsayısıdır.

(3.65), istatistik fizikteki en önemli formüllerden birisidir. Bu formül bize, büyük bir kapalı sistemin alt sistemi olan bir makroskopik cismin istatistiksel dağılımını verir.

$w_n = A e^{-\frac{E_n}{k_B T}}$ dağılımına “Gibbs Dağılımı” ya da “Kanonik Dağılım” adı verilir.

Normalizasyon katsayısı A , $\sum_n w_n = 1$ koşulu kullanılarak belirlenir ve

$$\frac{1}{A} = \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \quad (3.66)$$

şeklindedir.

$$w_n = \frac{e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}} \quad (3.67)$$

(3.67) Denklemiyle gösterilen dağılım 1901 yılında Gibbs tarafından bulunmuştur.

$$\rho(p, q) = A \exp \frac{-E(p, q)}{k_B T} \quad (3.68)$$

Normalizasyon katsayısı A ise aşağıdaki şekilde bulunur.

$$\int \rho(p, q) dp dq = A \int e^{\frac{-E(p, q)}{k_B T}} dp dq = 1$$

$$A = \frac{1}{\int e^{\frac{-E(p, q)}{k_B T}} dp dq} \quad (3.69)$$

3.2.8. Gibbs Dağılımında Serbest Enerji

(3.64) Formülüne dayanarak bir sistemin entropisi, o sistemin dağılım fonksiyonunun ortalama değerinden yola çıkılarak $S = -k_B \langle \ln w_n \rangle$ şeklinde yazılabilir.

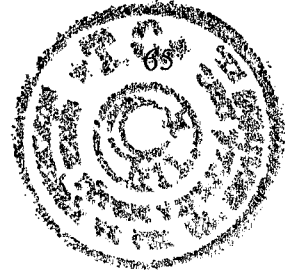
$$(3.65) \text{ Gibbs Dağılımı } w_n = A e^{\frac{-E_n}{k_B T}} \text{ 'yi de gözönüne alarak}$$

$$S = - \langle \ln A - \frac{E_n}{k_B T} \rangle k_B$$

$$S = \left(-\ln A + \frac{\langle E_n \rangle}{k_B T} \right) \cdot k_B$$

$$S = -k_B \ln A + \frac{E}{T}$$

$$k_B \ln A = \frac{E - TS}{T}$$



ifadesine ulaşılır ki termodinamikte $E - TS = F$ 'tir. (Serbest enerji)

$$E - TS = F = k_B T \ln A$$

Bu bağıntıdan da görüldüğü üzere bir dağılımın normalizasyon katsayısı A ile sistemin serbest enerjisi arasında doğrudan ilişki var.

Böylece “Gibbs Dağılımı”

$$w_n = \exp \frac{F - E_n}{k_B T} \quad (3.70)$$

şeklinde de yazılabilir.

Normalizasyon koşulu da gözönüne alındığında

$$F = -k_B T \ln \sum_n e^{\frac{-E_n}{k_B T}} \quad (3.71)$$

yazılır.

Bu formül Gibbs Dağılımı'nın termodinamik uygulamalarında temeldir. Enerji spektrumu bilinen bir sistemin termodinamik potansiyellerini hesaplamak için kullanılır.

Burada

$$Z = \sum_n \exp \left(\frac{-E_n}{k_B T} \right) \quad (3.72)$$

Toplam ifadesine “bölüşüm fonksiyonu” adı verilir. (3.71) denklemi klasik mekanik kullanılarak hesap yapılırken enerjinin kuantumlu (kesikli) değil de sürekli değerler alması nedeni ile integral halini alır.

$$F = -k_B T \ln \left[\int e^{-\frac{E}{k_B T}} d\Gamma \right]$$

Bu ifade de $d\Gamma$ diferansiyeli, enerjisi $(E, E + dE)$ aralığında bulunan ve birbirinin aynısı olan mikrodurumların sayısını göstermektedir. İntegraldeki (‘) işareti ise sadece fiziksel olarak birbirinden farklı olan mikrodurumların olduğunu hesaba kattığımızı vurgulamak içindir. Örneğin birbirinin aynı olan iki molekülün yerdeğişmesi fiziksel bakımdan aynı duruma karşı gelir. Ama matematiksel olarak faz uzayında iki farklı nokta demektir.

N tane parçacık içeren bir sistemde fiziksel olarak birbirine eşdeğer olan $N!$ tane durum sözkonudur. Bu nedenle serbest enerjinin hesaplanmasında bütün faz uzayı üzerinden alınan integralin $N!$ ile bölünmesi gerekir.

$$F = -k_B T \ln \left[\frac{1}{N!} \int e^{-\frac{E(p,q)}{k_B T}} \frac{dp dq}{(2\pi\hbar)^S} \right] \quad (3.73)$$

3.3. SAYISAL (NÜMERİK) İSTATİSTİK FİZİĞİN METODOLOJİSİ

3.3.1.Sıvıhalin Bilgisayar Simulasyonu

Bilgisayar simulasyonu fizikte sıvıfazın ve cam durumuna geçiş olayının bilimsel olarak incelenmesi konusundaki geleneksel teorik ve deneysel yaklaşımlara ek olarak yeni ve önemli bir boyut katmıştır. Gaz ve katıhalin arasında bir durum olan sıvının incelenmesi, gerek teorik gerekse deneysel metotlarla, gaz ve katının incelenmesine kıyasla çok daha fazla zorluk arz etmektedir.

Laboratuvar deneylerinden kolayca alınması mümkün olmayan bilgiler, bilgisayar ortamında yapılan sayısal deneylerle daha kolay elde edilebilir ve bu yolla elde edilen bilgiler, gerçek teorik modeli oluşturmak için bize sağlıklı bir yol gösterirler. Laboratuvar deneyleri, bilgisayar ortamı deneyleri ve teorik modelden oluşan üçlü kombinasyon, fiziksel sistemlerin net bir şekilde anlaşılması için güçlü bir yaklaşım teşkil etmektedir. Bilgisayar ortamında yapılan bir deneyde ilk adım, incelenmekte olan fiziksel sistem için, idealize edilmiş bir modelin oluşturulmasıdır.

Modelin matematiksel anlatımı, fizik kanunlarına, sınır koşullarına, ilk değerlere ve bilgisayarın sayısal hesapları yaparken temel alacağı algoritmaların tespitine dayanır. Daha sonra bu nümerik prosedür bir bilgisayar programı şeklinde yazılır. Bilgisayar programı da çalıştırıldığı zaman ekranda, incelenen fiziksel sistemin zaman içerisindeki davranışını gösterir ki bu da aslında bilgisayar ortamında yapılan bir deneydir.

Teorik fizik esas itibarıyla genel olarak lineer diferansiyel denklem sistemlerin çözümlerinden elde edilen sonuçların analizine dayanır ki bu çözüm fonksiyonlarının analizi bize fiziksel sistemin davranışı hakkında bilgi verir. Mekanikte Newton'un denklemi, elektromanyetizmada Maxwell Denklemleri, kuantum mekaniğinde Schrödinger denklemi gibi. Ne varki doğadaki fenomenlerin çok büyük kısmı (tezin konusu olan sıvılarda transport mekanizması gibi) non-lineer diferansiyel denklemler içerirler. Malesef bu non-lineer diferansiyel denklemlerin analitik yöntemlerle çözümü oldukça uzun zaman alır ve çoğu zaman da olanaksızdır. Bu nedenden ötürü de gerek sıvı faz gerekse cam durumuna geçiş hakkında bilinmeyen pek çok şey mevcuttur.

3.3.2. Bilgisayar Simulasyonunda Gerekli Olan İstatistik Mekanik Kavramları

Fiziksel modeli incelemenin kolay olması bakımından sıvının; Hamiltonyeni klasik mekanikteki tarzda yazılabilen özdeş moleküllerden oluştuğunu varsayalım.

$$H(\vec{p}, \vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + E_p(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.74)$$

N: sistemin parçacık sayısı ve

$$E_p = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varphi(r_{ij}) \quad (3.75)$$

sistemin potansiyel enerjisidir.

Burada $\varphi(r_{ij})$, i. ve j. parçacığın arasındaki etkileşim kuvvetinin varlığından ileri gelen potansiyeldir ve r_{ij} i. ve j. parçacıkların arasındaki uzaklıktır. Fiziksel sistemi incelerken kullanılacak olan ansamblenin ne olduğu farketmeyeceğinden, kanonik ansamble'yi kullanacağız. Bu durumda, incelenen sistemin parçacık sayısı, hacmi ve sıcaklığı sabit tutulmaktadır.

Parçacık koordinatlarını $d\vec{r} = d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 \cdot d\vec{r}_3 \cdot \dots \cdot d\vec{r}_N$ hacim elemanında ve bunlara karşı gelen momentumlarını $d\vec{p}_1 \cdot d\vec{p}_2 \cdot d\vec{p}_3 \cdot \dots \cdot d\vec{p}_N$ hacim elemanında bulma olasılığı $\rho(\vec{p}, \vec{r}) d\vec{r} \cdot d\vec{p}$ 'ye eşittir ki burada



$$\rho(\vec{p}, \vec{r}) = \frac{1}{N! h^{3N} Z(N, V, T)} \exp[-\beta H(\vec{r}, \vec{p})] \quad (3.76)$$

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \iint \exp[-\beta H(\vec{p}, \vec{r})] d\vec{p} \cdot d\vec{r} \quad (3.77)$$

şeklindedir.

h : planck sabiti, $\beta = \frac{1}{k_B T}$, $Z(N, V, T)$ bölüşüm fonksiyonu.

(3.74) Denklemini hesaba katıp momentum üzerinden integral alınca

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} (2\pi m k_B T)^{N/2} Z_C(N, V, T)$$

$$Z = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Z_C(N, V, T) \quad (3.78)$$

$$Z_C(N, V, T) = \int \exp(-\beta E_p(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.79)$$

Z_C 'ye konfigürasyon bölüşüm fonksiyonu ya da sadece "integral" denir.

λ 'nın değeri ise aşağıdaki şekildedir:

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi \cdot m k_B T} \right)^{1/2} \quad (3.80)$$

λ , ' de Broglie' dalgaboyudur.

Bu bölüşüm fonksiyonu Z 'ye karşılık gelen serbest enerji ise basit şekilde



$$F = F_{id} + F_{ex} \quad (3.81)$$

şeklinde ifade edilir. Burada F_{id} , ideal gazın serbest enerjisi,

$$F_{id} = k_B NT \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) - 1 + 3 \ln \lambda \right] \quad (3.82)$$

ve atomlararası etkileşmeden ileri gelen fazla kısım ise

$$F_{ex} = -k_B T \ln \left[\frac{Z_c(N, V, T)}{V^N} \right] \quad (3.83)$$

şeklindedir.

Eğer X atomik koordinatların fonksiyonu olan bir fiziksel değişken ise, X 'in kanonik ortalaması

$$\langle X \rangle = \frac{\int X(\vec{r}) \exp[-\beta E(\vec{r})]}{Z_c} \quad (3.84)$$

ifadesi ile verilir. Bu ifade, parçacık sayısı, hacmi ve sıcaklığı (N, V, T) sabit olan bir sistemin Monte-Carlo metoduyla incelenmesi sırasında temel oluşturmaktadır.

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (3.85)$$

ifadesinde serbest enerjinin tanımı olan $F = -k_B T \ln Z_c$ yazılırsa

$$P = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_c \quad (3.86)$$

elde edilir.

Viriyel ifade [6] Born ve Green yöntemiyle tesis edilir. Bu ifadeyi türetmek için boyutsuz bir konum vektörü olan $\vec{R}$ 'yi ortaya koyalım.

$$\vec{r} = V^{1/3} \vec{R} \quad (3.87)$$

($\vec{R}$ 'nin bileşenleri 0 ile 1 arasında değerler olmak üzere)

$$Z_C(N, V, T) = \int \exp(-\beta E_p(\vec{r})) d\vec{r} = \int_0^1 \exp[-\beta E_p(\vec{r})] \cdot V^N d\vec{R}$$

$$Z_C(N, V, T) = V^N \int_0^1 \exp[-\beta E_p(\vec{R}) d\vec{R}] \quad (3.88)$$

ve

$$PV = Nk_B T - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \nabla_i E_p(\vec{r}_i) \right\rangle \quad (3.89)$$

elde edilir. Bu ifade “viriyel teoremi” olarak bilinir. Sonraki bölümlerde tanıtılacak olan bilgisayar simülasyonu yöntemlerinin sınırlayıcı yanı, serbest enerji ve entropi gibi kavramların yazılım sırasında doğrudan tanımlanamıyor olmasıdır. Fakat serbest enerjinin gerek basınç ve hacim gibi termodinamik parametrelere göre gerekse potansiyel enerji fonksiyonundaki parametrelere göre olan türevlerinin değerleri elde edilmektedir.

Eğer potansiyel enerji atomik konfigürasyon $\vec{r}$ 'ye ve λ parametresine bağlı ise $E_p = E_p(\vec{r}, \lambda)$



$$\begin{aligned}
\frac{\partial F}{\partial \lambda} &= -k_B T \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Z_c \\
&= -k_B T \frac{1}{Z_c} \frac{\partial Z_c}{\partial \lambda} \\
&= -k_B T \frac{1}{Z_c} \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \exp[-\beta E_p(\vec{r}, \lambda)] d\vec{r} \\
&= -k_B T \frac{1}{Z_c} (-\beta) \int \exp[-\beta E_p(\vec{r}, \lambda)] E_p d\vec{r} \\
&= \frac{1}{Z_c} \int \frac{\partial E_p}{\partial \lambda} e^{\beta E_p} d\vec{r} \Rightarrow \text{ortalama potansiyel enerjinin tanımı}
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial E_p(\vec{r}, \lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle \quad (3.90)$$

elde edilir.

λ 'nın belli bir aralıkta aldığı değerler için gerçekleştirilen bilgisayar simülasyonlarında $\frac{\partial F}{\partial \lambda}$ değeri elde edilebilir. Buradan serbest enerjideki değişim miktarı nümerik integrasyonla

$$F(\lambda) - F(\lambda_0) = \int_{\lambda_0}^{\lambda} \left\langle \frac{\partial E_p(\vec{r}, \lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda \quad (3.91)$$

şeklinde elde edilir. Bu ifadede λ parametresini hacim seçersek ($\lambda = V$) ve (2.87) denklemindeki atomik koordinatları gözönüne alırsak

$$F(V_1) - F(V_0) = - \int_{V_0}^{V_1} P dV \quad (3.92)$$

olur ve benzer şekilde $\lambda = T$ seçilirse

$$\frac{F(T)}{T} - \frac{F(T_0)}{T_0} = \int_{T_0}^T \left\langle E_p \right\rangle \frac{dT}{T^2} \quad (3.93)$$

ifadelerine ulaşılır.

Bu (3.92) ve (3.93) ifadeleri, bize sistemin serbest enerjisini P-V düzlemindeki herhangi tersinir yol boyunca integrasyonla hesaplama olanağı sağlar. Eğer P-V düzleminde herhangi noktadaki serbest enerji değeri $F(V_0, T_0)$ biliniyorsa, mutlak serbest enerji de elde edilebilir. Dengedeki sistemleri istatistik fizik ile incelerken termodinamik parametreleri hesaplamanın iki özdeş yolu vardır. Bunlar, ansambleler ve zaman ortalamalarını almaktır.

Moleküler dinamik metodu termodinamik parametrelerin zaman ortalamalarını almak esasına dayalı iken Monte-Carlo metodu ansambl ortalamalarını alma esasına dayalıdır. Eğer incelenen sistem ergodik ise, ansambl uzayı üzerinden ortalama almakla zaman ortalaması almak birbirine özdeştir.

Ergodik sistem ise şudur:

Eğer bir zaman aralığı boyunca bir sistemin faz uzayındaki yörüngesinin aynı bir termodinamik duruma karşı gelen yüzey üzerinde bulunan noktalardan geçme olasılığı eşitse, böyle sistemlere ergodik sistemler denir

3.3.3. Monte-Carlo Yöntemi

Monte-Carlo yöntemi incelenen sisteme ait olan parametrelerin ortalamalarını bulmak ya da integrallerinin değerlerini tespit için rastgele örnekleme tekniklerinin kullanılmasını gerektirir. Monte-Carlo yöntemi “Metropolis” tarafından ortaya atılmıştır. Monte-Carlo yöntemi, çok parçacıklı sistemlerin konfigürasyon zincirlerinin söz konusu olduğu istatistik mekaniğinin incelenmesi için tasarlanmıştır ve enerjisi E_p olan bir özel konfigürasyonun mevcudiyetinin ihtimali $\exp\left(\frac{-E_p}{k_B T}\right)$ ile doğru orantılıdır. Bu durumda herhangi fonksiyonun herhangi konfigürasyon zinciri

üzerinden alınmış bulunan ağırlıksız ortalaması, o fonksiyonun (2.84) denkleminde tanımlanan “kanonik ortalama” sını verecektir.

$$\langle X \rangle = \int X(\vec{r}) \exp[-\beta E_p(\vec{r})] d\vec{r}$$

Denklem (2.84)’ü kullanarak büyük sayıda rastgele seçilmiş özel konfigürasyonları ele alıp bunları ilgili Boltzmann faktörü $\exp(-\beta E_p(\vec{r}))$ ile çarpıp X fonksiyonun ortalamasını bu yolla almak çok güçlü bir metod değildir. Zira sağlıklı bir ortalama elde etmek için gereken konfigürasyonların sayısı astronomiktir. Bu nedenle aşağıdaki paragrafta, basit atomlardan oluşmuş bir sistem için Metropolis algoritmasını tanıtacağız. Sabit yoğunluklu bir simulasyonda N tane parçacıktan oluşan bir sistem, V hacmi içerisinde rastgele bir ilk konfigürasyon ile yerleştirilir. Belli bir T sıcaklığında yoğunluğu üniform olan, parçacık sayısı, hacmi ve sıcaklığı sabit tutulan bir kristaldeki atomların konfigürasyonunun yapılması bu olaya bir örnektir.

Monte-Carlo Yönteminde Konfigürasyon Yaparken Uygulanan Kurallar

1. Rastgele bir noktada bir parçacık seçilir.
2. Parçacığın kütle merkezinin herbiri $\left(-\frac{\Delta}{2}, +\frac{\Delta}{2}\right)$ aralığında düzgün dağılmış rastgele konum değişimleri $(\Delta x, \Delta y, \Delta z)$ seçilir.
3. Potansiyel enerjideki değişim hesaplanır.

$$\Delta E_p = E_p(\vec{r} + \Delta\vec{r}) - E_p(\vec{r})$$
4. Eğer ΔE_p negatifse yeni konfigürasyon kabul edilir.
5. Aksi durumda $(0,1)$ aralığında düzgün dağılmış rastgele bir η sayısı seçilir.
6. Eğer $\exp\left(\frac{-\Delta E_p}{k_B T}\right) < \eta$ ise eski konfigürasyonu kabul ederiz.

7. Aksi halde yeni konfigürasyon ve yeni potansiyel enerji sistemin o andaki özellikleri olurlar.

Bu prosedür istenilen sayıda konfigürasyon elde edilinceye kadar tekrarlanır. Bu tekrarlamalar neticesinde sistemin dizilimi, durumu ortalama sayılabilecek bir konfigürasyona yakınsayacağından, sistemi incelemeye başladığımız andaki yani sistem dengeye ulaşmadan önceki konfigürasyonları ihmal edebiliriz. Monte-Carlo yöntemindeki yer değiştirme parametresi Δ 'nın değeri, atomlararası etkileşme mesafesi mertebesinde olan bir sayı seçilir. b , atomlararası uzaklığı göstermek üzere $0,001b \leq \Delta \leq 0,05b$ Δ 'yı uygun bir şekilde seçmek sureti ile sistemin dengeye gelme süresi optimize edilir. Zira ilk konfigürasyonda Δ , gereğinden küçük seçilirse, sistemin dengeye gelme süresi deneyde gözlenmesi zor olacak şekilde uzar. Δ parametresi, moleküllerin yaklaşık olarak yarısının hareketinin yoğunluğu $\left(\frac{N}{V}\right)$ ve sıcaklığa (T) bağlı olacak şekilde seçilir. Böyle bir çalışmada parçacıklararası potansiyel fonksiyonu tarafımızdan belirlenir. (1) ve (7) kurallarına istinaden oluşturulan uzun atom ya da molekül zincirlerinde konfigürasyonlar, olasılıkları $\exp(-\beta E_p(\vec{r}))$ 'ye orantılı olacak şekilde ortaya çıkarlar.

Bu durumu kısaca şu şekilde açıklayabiliriz: Metropolis'in ortaya koyduğu kuralları kullanarak, sistemin bir durumdan bir başka duruma, (konfigürasyona) geçme olasılığını elde edebiliriz.

Sistemin iki ardışık durumunu ele alalım. (M+1). durumu "i" M. durumu da "j" ile ifade edelim. Sistemin (M+1) durumunda bulunma olasılığının yalnızca M durumuna bağlı olduğu bu prosese "Markov Prosesi" adı verilir. Diğer taraftan (1) ve (7) adımlarından, P_{ij} ve P_{ji} olasılıklarının arasındaki ilişkinin

$$P_{ij} = P_{ji} \exp[-\beta(E_j - E_i)] \quad (3.94)$$

$$P_{ij} \exp(-\beta E_i) = P_{ji} \exp(-\beta E_j)$$

şeklinde olduğu anlaşılır.

Markov Prosesinin teorisinden, çok uzun atom ya da molekül zincirlerinde rastgele bir i olayının olma olasılığı w_i gibi bir limite yakındır. Bu limit değeri

$$\sum_j w_j p_{ji} = w_i \quad (3.95)$$

şeklinde tanımlıdır.

(3.94) ve (3.95) denklemleri, sistemdeki uzun süreli değişimlerin belli bir duruma geçme olasılığının, o durumda bulunma olasılığına eşit olacağı bir duruma (denge durumu) yakınsayacağını ve bu i durumuna geçme olasılığının da $\sum_j w_j p_{ji}$ olduğunu göstermektedir.

(3.95) denklemi ise C bir sabit olmak üzere

$$w_i = C \exp[-\beta E_p^i] \quad (3.96)$$

tarafından tam olarak sağlanmaktadır.

3.3.4. Moleküler Dinamik

Monte-Carlo yöntemi bir atomik sistemin gerçek dinamik geçmişini ortaya koymaz. Aksine Metropolis algoritmasına dayanarak Markov işleminde söz konusu olan konfigürasyonların birbirine geçişini inceler.

Moleküler dinamik simulasyon yöntemi, Monte-Carlo metodunun aksine, söz konusu olan sistemdeki belli sayıda atom ya da molekülün birbirleriyle belli bir potansiyele istinaden var olan etkileşmeleriyle gerçekleşen hareketlerini inceler. Moleküler dinamik alanındaki ilk hesaplamalar, molekül ya da atomları katı küreler şeklinde farz ederek ve karekuyu potansiyellerini esas alarak Alder ve Wainwright tarafından yapıldı [7],[8].

Abraham (1964) sürekli potansiyelleri kullanarak sıvılara ilişkin ilk moleküler dinamik simülasyonlarını yapmıştır. Dinamik denklemler şu şekildedir:

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} = \frac{\vec{p}_i}{m} \quad (3.97)$$

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} = -\frac{\partial E_p(r_i)}{\partial \vec{r}_i} \quad (3.98)$$

$i = 1, 2, 3, \dots, N$

$$H(\vec{p}, \vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + E_p(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$$

Geleneksel moleküler dinamik deneylerinde, sabit sayıda (N) atomdan oluşan ve hacmi (V) sabit olan sistemin dinamik durumunun zamanla değişmesine karşın toplam enerji “E” korunur ve sistemin herhangi fiziksel özelliğinin zamana göre ortalaması, mikrokronik ansambl ortalamasına eşittir.

Bazı durumlarda moleküler dinamik simülasyonlarını sabit basınçta ya da sabit sıcaklıkta gerçekleştirmek istenir. Ama ne varki bunu pratiğe dökmek için bazı doğal olmayan prosesler öne sürmek zorunda kalınır. Bu tür prosesler non-Newtonian moleküler dinamik adı altında sınıflandırılır ve gerçek simülasyonlarda olduğu gibi hareketin Hamiltoniyanını temel almazlar. Aksine, tasarımsal kuvvetleri baz alırlar. Buna rağmen non-Newtonian moleküler dinamik metodlarının denge durumundaki ansamblelerin ortalamalarını tam olarak verdiği görülebilir.

Pratik bakımdan önem arzeden bir gözlem de şudur: denge durumundaki sistemlerle ilgili olarak non-Newtonian moleküler dinamikte yapılan deneyler ve farklı nümerik deneyler karşılaştırıldığında, incelenen termodinamik değişkenlerin ortalama değerleri hep aynı ve istatistiksel doğrulukla çıkmaktadır.

Sabit sıcaklıkta yapılan en eski ve basit simülasyonlardan birinde ani sıcaklık

$$T_m = \frac{2}{3k_B N} \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m} \quad (3.99)$$

şeklinde alınıyor idi. Fakat atomik hızlar her bir τ_m süresinde tekrar normalize edilir ki sistemin ortalama kinetik enerjisinin ani değeri seçilen sabit sıcaklık değerine karşı gelsin.

Bu metot, doğruluğu teorik olarak ispatlanmamış olmasına karşın basit oluşu ve sistemler hakkında doğru sonuçlar vermesi nedeni ile çok kullanışlıdır.

3.5. Moleküler Dinamik Simulasyonlarındaki Nümerik Algoritmalar

Önceki bölümde moleküler dinamiği genel çerçevede ele almış idik. Şimdi ise belli bir fiziksel sistemin simulasyonunu gerçekleştirmenin yollarından söz edeceğiz. Bu konuda geniş bir araştırma literatürü, makaleler ve kitaplar mevcuttur. [9],[10],[11]. Boyutları L_1, L_2, L_3 olan dikdörtgensel bir hacimde bulunan N tane klasik parçacığı inceleyelim.

Bu parçacıkların hepsi birbirleri ile etkileşim halindedirler. Ancak sistemi incelerken kolaylık sağlaması bakımından etkileşim kuvvetlerinin büyüklüklerinin yalnızca iki parçacık arasındaki mesafeye bağlı olduğu ve Newton'un III. yasasına uyan kuvvetler olduğu yaklaşımında bulunacağız. Bu durumda sistemdeki bir i. parçacığa etki eden kuvvet

$$\vec{F}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \vec{F}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (3.100)$$

biçiminde yazılabilir. Burada $\vec{r}_i$ ve $\vec{r}_j$ sırasıyla i. ve j. parçacığın yer vektörünü göstermektedir. Deneysel yolla incelenen sistemlerde iç kuvvetlere ek olarak, sınır

koşullarına karşı- gelen denklemler ve gravitasyonel kuvvet gibi bazı dış etkiler de mevcuttur ama bu etkiler genelde ihmal edilirler ve sistemdeki i. parçacığın hareket denklemini

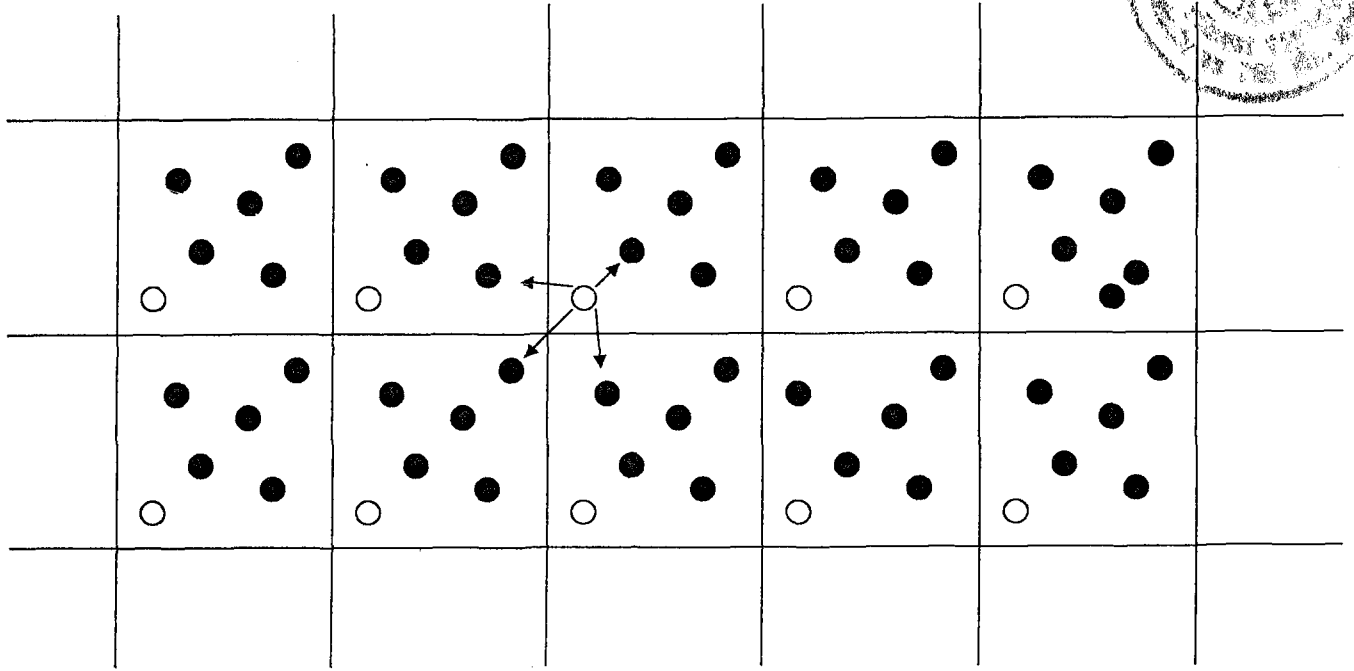
$$\frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = \frac{\vec{F}(R)}{m_i} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3.101)$$

şeklinde yazılır.

Burada R, yervektörlerini göstermektedir. $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$, m_i ise i. parçacığın kütlesidir.

(3.101) Denkleminin nümerik çözümü, incelenen sistemin zaman içindeki davranışını ortaya koyar. Ne varki bu moleküler dinamik yaklaşımı N parçacıklı bir sistemin gerçek davranışını açıklamak konusunda aşağıda belirteceğimiz nedenlerden dolayı yaklaşık bir çözüm vermektedir.

- 1) Öncelikle biz sistemi incelerken gerçek durumu yani kuantum mekaniğini esas almak yerine, sistemi analitik olarak ifade ederken klasik mekaniği esas aldık.
 - 2) Parçacıkların arasındaki kuvvetlerin mahiyeti tam olarak bilinmemektedir. Gerçekte bu kuvvetler sadece iki parçacık arasında değil, çok sayıda parçacığın aralarında etkindir.
 - 3) Moleküler dinamik simülasyonlarında incelen sistemlerin boyutları, laboratuvar ortamında incelen sistemlerin boyutlarından çok daha küçüktür. Ama yine de incelenen sistemin boyutları parçacıklararası potansiyelin etkin olduğu mesafeye kıyasla çok büyük olduğu sürece sistemin boyutlarının küçük olması bir sorun teşkil etmez. Fakat potansiyelin etkin olduğu mesafe sistemin boyutlarını aşıyorsa, sınırlı ölçeklendirme yöntemlerini kullanmak zorunda kalırız.
- Gerçekte boyutları sınırlı olan sistemi, periyodik sınır koşullarını kullanarak aşağıdaki şekilde olduğu gibi sınırsızmış gibi inceleriz.



Sekil 3.4 İki boyutlu kristalin sistemin şematik gösterimi.

- 4) Açıkta ki sistemin termodinamik parametrelerinin zamana göre ortalaması, sonlu bir zaman aralığı boyunca hesaplanmalıdır. Moleküler dinamikte en sık incelenen sistemlerden biri sıvı argondur, çünkü onun atomlarının arasında analitik şekli çok basit olan Leonhard-Jones potansiyeli mevcuttur. Bu simülasyonlarda parçacıkların hareket denklemlerini nümerik olarak hesaplarken yapılan iterasyonlardaki zaman adımı çok küçük olup 10^{-14} s mertebesinde. Bu adıma göre sistemde 10^5 iterasyon adımı atılsa sistemi aslında 10^{-9} saniye boyunca takip etmiş oluruz.

Eğer sistemdeki relaxasyon zamanı 10^{-9} saniyeden daha kısa ise bizim incelediğimiz sistem termodinamik denge durumuna gelmiş demektir. Dolayısı ile iterasyon adımlarının sayısı, sistemin termodinamik dengeye gelmesi için yeterli olmalıdır.

- 5) Sayısal iterasyon algoritmaları kesin doğru değildir. Bu da bizi işlem hızıyla doğruluk arasında optimum bir seçim yapmaya zorlar. Daha uzun



iterasyon adımları, simülasyonu daha çabuk yapmaya fakat aynı zamanda hesapların doğruluğunun da azalmasına neden oluyor. Sistemin tarafımızdan hesaplanan faz uzayındaki yolu, gerçekte takip ettiği yoldan farklıdır. Tabii ki termodinamik değişkenlerin hesap yolu ile bulunan değerleri de gerçek değerlerinden farklı olabilmektedir.

Sonuç olarak söyleyebiliriz ki, moleküler dinamik esas alınarak N parçacıktan oluşan bir sistemin simülasyonunu yapmak mümkündür fakat hesaplamaları yaparken çok dikkatli olmak gereklidir. Simülasyonu yapmadan önce, bilgisayar programının doğru çalışıp çalışmadığının test edilmesi gereklidir.

(3.101) Denklemini çözmek için kullanılan nümerik yöntemler arasında çok fazla fark olmadığı için bu tez çalışmasında yalnızca mikrokantonik ansamblıyı kullanacağız. Denge durumundaki bir sistemi incelerken yapılan standart bir moleküler dinamik simülasyonun algoritması şu şekildedir:

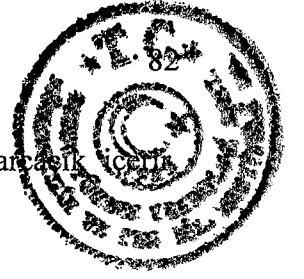
- İlk koşulların verilmesi
- Simülasyonun başlatılması ve incelenen sistemin denge durumuna ulaşmasının sağlanması
- Simülasyona devam edip, gözlenen sonuçların toplanması.

a. İlk Koşulların Verilmesi

Parçacık sayısı ve bunların birbiri ile olan etkileşimlerinin şekli belirlenir. Sıcaklık çoğu zaman sistemin enerjisinden daha fazla merak edilen bir parametre olduğu için giriş parametresi olarak alınır. Yani sistem hangi sıcaklıkta takip edilmek isteniyorsa, bilgisayara o değer girilir. Aşağıda, incelenen sistemin istenilen bir sıcaklığa nasıl getirileceği anlatılmaktadır. :

Parçacıkların lineer momentumları ve pozisyonları bilgisayara girilir.

Eğer Leonhard-Jones potansiyeli kullanılıyorsa parçacıkların dizilimi yüzey merkezli kübik örgü biçiminde yapılır. Zira bu bir Leonhard-Jones sisteminin temel durum konfigürasyonudur. Yüzey merkezli kübik örgü biçimi birim hücre başına dört atom



içermektedir ve bu nedenle kübik bir hacimde sistem $4M^3$ tane parçacık
($M = 1, 2, \dots$)

Leonhard-Jones potansiyelinin baz alındığı moleküler dinamik simülasyonlarındaki parçacık sayılarının 108, 256, 500, 864 gibi değerler oluşu da bundan dolayıdır. Hızların seçimi ise spesifik bir sıcaklıkta alınan bir Maxwell dağılımına istinaden yapılır.

Bu; hızın x, y ve z bileşenlerinin ayrı ayrı seçilmesi sureti ile yapılır. Örneğin hızın x bileşeni için dağılım fonksiyonu $\exp \frac{-mV_x^2}{2k_B T}$ şeklindedir. (Bu bir Gauss fonksiyonudur.)

Tezin son bölümündeki referanslar kısmında Gauss dağılımının bilgisayarla nasıl yapıldığı açıklanacaktır. Parçacıkların lineer momentumlarının seçilmesi sırasında, parçacık başına momentumun ortalama değeri hesaplanır ki bunun amacı sistemin bütününe lineer momentumunu sıfırlamaktır. Bu sıfırlama işlemi şu şekilde yapılır: parçacıkların lineer momentumlarının ilk değerlerinden lineer momentumun ilk değeri çıkartılır ve bulunan değer parçacığın lineer momentumunun yeni değeri olarak seçilir.

$$p'_i = p_i - \langle \vec{p} \rangle$$

b. Simülasyonun Başlatılması ve İncelenen Sistemin Denge Durumuna Ulaşmasının Sağlanması

Simülasyonun başlatıldığı anda parçacıklar genelde bir denge durumu olmayan ilk pozisyonlarından serbest bırakılırlar ve sisteme davranışını izlemek için süre tanınır. Bu zaman zarfında sistem bir termodinamik denge durumuna gelir ki bu çoğunlukla görülmesi istenen bir denge durumu değildir. Bu nedenle simülasyon prosesi boyunca relaksasyon sürecine sistemin kendi görmek istediğimiz son duruma gelmesi yönünde (P, V, T) dışarıdan müdahale yolu ile bazı düzeltmeler yapmamız gerekir.

Bu bölümde basit ve güvenilir olan, kullanımı yaygın bir algoritmayı yani “Verlet Algoritması”nı ele alacağız. Bu algoritmaya ilişkin detaylı bilgi, tezin son bölümünde verilecektir. Sadece parçacığın pozisyonuna bağlı olan $\vec{F}$ kuvvetinin etkisi altında hareket etmekte olan bir parçacığın hareket denkleminin integrali için Verlet algoritmasının standart şekli aşağıda gösterilmiştir:

$$\vec{r}(t+h) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t-h) + \frac{h^2}{m} \vec{F}[\vec{r}(t)] \quad (3.102)$$

Burada $\vec{r}(t)$, parçacığın $t = nh$ anındaki konumunu göstermektedir. (h , zaman adımı, n adım sayısını gösteren bir tam sayı). İşlemlerde kolaylık sağlaması bakımından (2.102) denkleminde kütle $m = 1$ seçilir. Algoritmayı başlatmak için parçacıkların iki alt zaman adımıdaki pozisyonlarını bilmemiz gerekir. Parçacıkların yalnızca $t = 0$ anındaki pozisyon ve hızlarını bilmekteyiz ancak

$$\vec{r}(h) = \vec{r}(0) + h\vec{V}(0) + \frac{h^2}{2} \vec{F}[\vec{r}(0)] \quad (3.103)$$

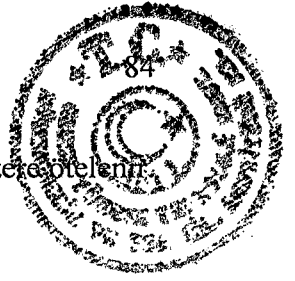
ifadesini de yani $t = 0 + h$ anındaki pozisyonunu da h^3 mertebesinde bir hata yaklaşıklığı ile hesaplayabiliriz. Denklem (2.102) kullanılarak işlemlere devam ederek pozisyon vektörünün herhangi $t = nh$ anındaki değerleri elde edilebilir.

İterasyon süresince hızlar

$$\vec{V}(t) = \frac{\vec{r}(t+h) - \vec{r}(t-h)}{2h} + O(h^2) \quad (3.104)$$

şeklinde hesaplanır.

Simulasyonda periyodik sınır koşullarının kullanılması durumunda herhangi parçacığın son integrasyon adımıda simulasyon bölgesini terkedip etmediğinin kontrol edilmesi gerekir. Eğer durum böyle ise incelenen simulasyon hücresini



terkeden parçacık bir $\vec{L}$ latis vektörü boyunca sistemin içinde kalmak üzere ötelenir. Böyle bir ötelenme öncesi hız kesin olarak belirlenmelidir.

Verlet algoritmasının aritmetik bakımdan orjinaline özdeş olan iki alternatif formülasyonu daha mevcuttur ve bu formülasyonlar hesaplamalar sırasında bilgisayarın gücünden kaynaklanabilecek hataları tolere etmek açısından daha kullanışlıdır. Yani sonucun sağlıklı çıkması bakımından daha güvenilirdirler.

Bunlardan ilki “leap-frog form” diye tabir edilir. Leap-frog yönteminde hızlar ve pozisyon vektörleri zaman adımına bağlı olarak aşağıdaki şekilde verilmiştir:

$$\vec{V}(t + \frac{h}{2}) = \vec{V}(t - \frac{h}{2}) + h\vec{F}[\vec{r}(t)] \quad (3.105)$$

$$\vec{r}(t + h) = \vec{r}(t) + h\vec{V}(t + \frac{h}{2}) \quad (3.106)$$

Orjinal Verlet algoritmasından daha farklı olan bir diğer formülasyon ise

$$\vec{V}(t) = \frac{\vec{r}(t + h) - \vec{r}(t - h)}{2h} \quad (3.107)$$

şeklinde tanımlanan ve hız ile pozisyon vektörlerinin değerlerini aynı anda bulan “Velocity-Verlet” algoritmasıdır.

$$\vec{r}(t + h) = \vec{r}(t) + h\vec{V}(t) + h^2 \frac{\vec{F}(t)}{2} \quad (3.108)$$

$$\vec{V}(t + h) = \vec{V}(t) + \frac{h[\vec{F}(t + h) + \vec{F}(t)]}{2} \quad (3.109)$$

Algoritmanın bu versiyonu gerek yapılan sonlu aritmetik hesaplarda az hata vermesi bakımından gerekse hız hesaplarken ek bir işlem yapmayı gerektirmemesi bakımından en kullanışlı metottur. Burada önemle belirtmek gerekir ki bütün bu formülasyonların bilgisayarda uygulanması için bilgisayarın sahip olması gereken bellek aşağı yukarı aynıdır.

Sistemdeki bir i . parçacığa etki eden kuvvet genelde diğer parçacıkların varlığından kaynaklanır ve sıklıkla ikili etkileşmeler kullanılır. Bundan dolayı kuvvetlerin hesaplanması oldukça uzun bir süre gerektirir zira bu hesaplar N^2 mertebesinde adım gerektirir.

Kuvvetin hesaplanması hususundaki sorunlardan biri de periyodik sınır koşullarından kaynaklanır. Sistemdeki bir parçacık yalnızca incelenen kısımdaki (sistem hücresindeki) j . partneriyle değil aynı zamanda sistemin kopyalarındaki j . parçacıklarla da etkileşmektedir. Bu da prensipte sonsuz sayıda etkileşmenin hesaba katılması anlamına gelir.

Birçok durumda kuvvet, mesafenin artmasıyla birlikte hızlı bir şekilde azalmaktadır. Bu durumda incelenen parçacığın uzağında bulunan parçacıkların kuvvete büyük bir etkisi bulunmamaktadır. Eğer birbirinden yaklaşık olarak sistem boyutlarının yarısı kadar mesafede bulunan parçacıkların arasındaki etkileşim ihmal edilirse, parçacıkların arasındaki kuvvetlerin değerleri hesaplanırken yalnızca en yakın parçacıklar hesaba katılır.(bkz şekil 3.4)

Parçacıklar arasındaki etkileşmeleri yukarda bahsettiğimiz şekilde ihmal etmek çoğunlukla hesaplarda hataya yolaçmaz. Bu durumda bütün parçacıkların arasındaki kuvvetler hesaplanmak zorunda değildir ama sözkonusu parçacıkların arasındaki mesafenin $r_{\text{cut-off}}$ 'tan daha büyük olup olmadığının idrak edilmesi koşuluyla.

Verlet [12] makalesinde ortaya koyduğu modelde moleküler dinamikteki integrasyon algoritmasında seçilen herhangi moleküle bir r_{max} değerinden daha yakın

bulunan moleküllerin listesini çıkarmayı ve bu listenin belli sayıda iterasyon adımında bir değişip değişmediğinin kontrol edilmesi gerektiğini ortaya koymuştur.

Bu integrasyon adım sayısı tipik olarak 10 ile 20 arasındadır. $r_{\max}$ değeri $r_{\text{cut-off}}$ 'tan daha büyük alınır. Bunun nedeni, molekülün yakın çevresine girme olasılığı yüksek olan diğer moleküllerin etki ettirecekleri kuvvetleri gözardı etmek istemeyişimizdir. Eğer her iki mesafe de dikkatli şekilde seçilirse elde edilen sonuçların doğruluk derecesi 10 kata kadar daha fazla olur.

Parçacıklararası kuvvetin $r_{\text{cut-off}}$ mesafesinde kesiliyor olması enerji korunumu yasası ile çelişmektedir. Bu durumu önlemek üzere ikili etkileşme potansiyelinin $r_{\text{cut-off}}$ değerinde süreksiz oluşunu ortadan kaldırmak için $r > r_{\text{cut-off}}$ değerleri için potansiyeli kaydırabiliriz.

$$\varphi_{\text{shift}}(r) = \varphi(r) - \varphi(r_{\text{cut-off}}) \quad (3.110)$$

Kuvvet, bu kaydırmadan etkilenmeksizin $r_{\text{cut-off}}$ değerinde süreksiz olmaya devam eder ve bu da integrasyon sırasında hesapların doğruluğunu etkiler. Potansiyeldeki ek olarak kuvvette de kaydırma yapılırsa [13],[14].

$$\varphi_{\text{shift}} = \varphi(r) - \varphi(r_{\text{cut-off}}) - \frac{d}{dr} \varphi(r_{\text{cut-off}})(r - r_{\text{cut-off}}) \quad (3.111)$$

artık kuvvet de potansiyel de sürekli duruma gelir.

Sistemin dengeye ulaşması için gereken süre, sistemin ilk konfigürasyonuna ve relaksasyon zamanına bağlıdır. Sistemin dengeye gelip gelmediğini kontrol etmenin en iyi yolu kinetik enerji, basınç vb fiziksel büyüklüklerin değerlerini görüntülemek ve bunların sabit değerlere ulaşıp ulaşmadığını gözlemlemektir.

Bu gözlem ve yorumlar, simülasyonun tamamlanmasından sonra sözkonusu fiziksel büyüklüklerin zamana bağlı değişimlerini gösteren grafiklerin incelenmesi

suretiyle yapılır. Bu nedenle simülasyon boyunca fiziksel büyüklüklerin değerlerini bilgisayarın hafızasında tutmak ve sonrasında da onları analiz etmek önemlidir.

Simülasyon yaparken karşılaşılan problem şudur: Sistemin toplam mekanik enerjisinin değeri tarafımızdan veriliyor olmasına rağmen, bu enerji değeri için sistem termal dengeye ulaştığında sıcaklığının hangi değeri alacağı önceden bilinmemektedir. Çünkü toplam enerji, sistemin termodinamik durumunu göstermek için yeterli değildir.

Sistem sıcaklığının istenen değere ulaşması için, dengeye ulaşma prosesi süresince parçacıkların hızları bir λ çarpanını kullanmak suretiyle

$$\vec{V}_i(t) \rightarrow \lambda \vec{V}_i(t) \quad (3.112)$$

yeniden ölçeklendirilir. $(i = 1, 2, 3, \dots, N)$

T_D , sistemin ulaşmasını istediğimiz sıcaklık değeri olmak üzere λ ölçeklendirme çarpanı (faktörü)

$$\lambda = \sqrt{\frac{(N-1)3k_B T_D}{\sum_i m V_i^2}} \quad (3.113)$$

şeklinde tanımlıdır.

Parçacıkların hızlarını sürekli yeniden ölçeklendirdikten sonra sistemin sıcaklığı değişebilir ama bu değişim miktarı sürekli azalır. Sonunda da bir denge değeri civarında küçük değişimler göstererek salınmaya başlar.

c. Simülasyona Devam Edip Gözlenen Sonuçların Toplanması

Sistemi oluşturan parçacıkların hareket denklemlerinin integrasyonu önceki bölümde anlatıldığı şekilde devam eder. Simulasyonun şimdiki kısmında ise statik ve dinamik büyüklüklerin belirlenmesinden sözedeceğiz. Statik bir fiziksel büyüklüğün beklenen değeri olarak onun zamana göre ortalamasını esas alacağız.

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n - n_0} \sum_{v > v_0}^n A_v \quad (3.114)$$

v indisi, iterasyonun başlatıldığı adımın numarasını göstermektedir. Yani sistemi denge durumuna gelmesine yakın bir andan itibaren incelemeye başlıyoruz. Mikrokanonik bir simulasyonun incelendiği durumda genelde sistemin sıcaklığı ve basıncı ile ilgilenilir. Bu niceliklerin belirlenmesi, sistemin sıcaklığının, basıncının, parçacık sayısı, hacim ve enerjisinin birbirleriyle olan ilişkisinin yani sistemin durum denkleminin belirlenmesine olanak sağlar.

Durum denklemini tespit etmek, yaklaşık analitik tekniklerin varlığına rağmen güçtür. Cluster expansions ve Percus-Yevik yaklaşımı bu tekniklerin arasında sayılabilir.[15]

Parçacık çiftleri arasındaki korolasyon fonksiyonu yalnızca sistemin atomik yapısının detaylarını incelemek bakımından değil aynı zamanda potansiyel enerji, basınç ve bunun gibi makroskopik niceliklerin değerlerini doğru şekilde tespit etmek açısından da önemlidir.

Moleküler dinamik veya Monte-Carlo yöntemleri kullanıldığında sözkonusu olan radyal dağılım fonksiyonu aşağıda gösterildiği gibidir:

$$g(r) = \frac{2V}{N(N-1)} \left[\frac{n < r >}{4\pi \cdot r^2 \Delta r} \right] \quad (3.115)$$

Burada $\langle n(r) \rangle$, r yarıçaplı küresel kabuktaki ortalama molekül yoğunluğunu göstermektedir.

Eğer simülasyon sırasında kuvvet belli bir mesafede etkinliğini yitiriyorsa ortalama potansiyel enerji aşağıdaki şekilde yazılır :

$$\langle E_p \rangle = \langle E_p \rangle_{cut-off} + 4\pi \frac{N}{V} \int_{r_{cut-off}}^{\infty} r^2 dr \varphi(r) g(r) \quad (3.116)$$

Burada $\langle E_p \rangle_{cut-off}$ aralarındaki mesafe potansiyelin etkin olduğu menzilden daha küçük veya eşit olan parçacık çiftlerinin sahip olduğu potansiyel enerjidir. Benzer şekilde kaydırılmış yeni potansiyel işin içine katılarak yazılan viriyel ifade de aşağıda gösterildiği gibidir:

$$\frac{P}{k_B T} = 1 - \frac{1}{3Nk_B T} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} r_{ij} \frac{\partial \varphi}{\partial r_{ij}} \right\rangle_{cut-off} - \frac{N}{3Nk_B T} \int_{cut-off}^{\infty} r \frac{\partial \varphi}{\partial r} g(r) dr \quad (3.117)$$

4 - SIVILARDAKİ MOLEKÜLER MOBİLİTE'NİN BİLGİSAYAR SİMULASYONU

4.1. Giriş

Tezin I. Bölümünde de anlatıldığı gibi, maddenin sıvı hali gerek deneysel gerekse teorik bakımdan incelenmesi en güç olan durumudur. II. Bölümde ise termal fizikte sıvı halin incelenmesi için kullanılan bilgisayar simülasyonu metotlarından, onların teorik temellerinden ve sistemlerin davranışlarını açıklamak bakımından kullanışlı olmalarından söz ettik. Bilgisayar simülasyonu metotlarının çok güçlü yöntemler olmalarına karşın incelenmesi zor olan ve tam olarak yanıtlanmamış ilginç problemler mevcuttur.

Bu problemlerden birisi de, atomik mobilitenin sıfıra yaklaştığı ve bu nedenle uzun hesaplama süresi, işlem zamanı gerektirdiği için moleküler dinamik proseslerinin yavaş kaldığı, cam geçiş sıcaklığına yakın bir değere soğutulmuş olan supercooled durumdaki sıvıların moleküler dinamikle incelenmesidir. Aynı zamanda cam durumuna geçiş olayının tabiatı kondens durum fiziğindeki problemlerden biri olması nedeni ile bu problemin çözümü için yeni yaklaşımlar aramak önemlidir.

Bu tez çalışmasında analitik metotlarla bilgisayar simülasyon metotlarını birleştirerek kullanmayı esas alan bir yöntemi ele alacağız.

Tezin bu bölümünün II. kısmında kısaca şu sıralarda Dimitrov tarafından ortaya konulan, sıvıları ve cam geçişini açıklayan teorisinden bahsedeceğiz ve III. kısımda da bir sıvının bilgisayar modelini sunacağız. Bu yeni yaklaşımda teknik zorlukların önüne geçmek için birbirleriyle etkileşimleri Leonard-Jones potansiyeline dayalı olan ve N tane atomdan oluşan tek boyutlu bir zinciri inceleyeceğiz.

4.2. Sıvıların Asimetrik Çatal Potansiyel Kuyusu Modeli

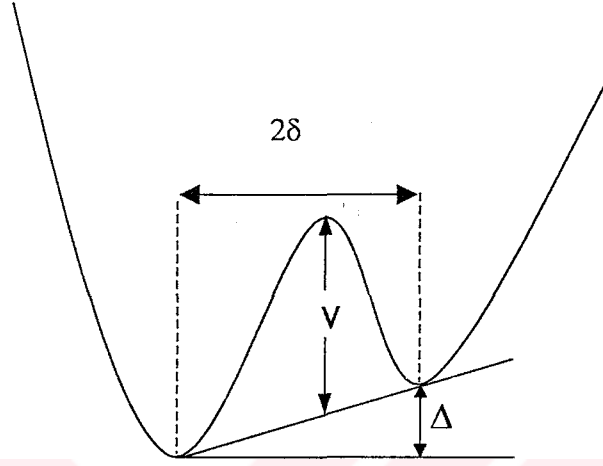
Sıvılar ve camlar, kristal durumu haiz olmayan amorf maddeler sınıfını teşkil ederler. Son yüzyılda sarfedilen büyük çabalara karşılık yine de günümüzde sıvıhalin ve sıvıhaldeki bir maddenin katı hale geçişinin tam olarak anlaşılmasından oldukça uzağız[16-31]. Litaratür araştırması sonucunda bulunan teoriler sıvıların ancak termodinamik değişkenlerin sınırlı değişim aralıklarında bulundukları durumlara karşı gelen özel durumlardaki davranışlarını açıklayabilmektedirler.

Son zamanalarda Dr. Dimitrov [28-29] sıvıhalin incelenmesi konusunda oldukça gelişmiş bir yaklaşım ortaya koymaktadır. Bu tezin amaçlarından birisi de kare ortalama yer değiştirmesini esas alan Dimitrov'un modelinin bazı temel yola çıkış noktalarının doğruluğunu doğrudan doğruya bilgisayar simülasyonları aracılığıyla görmektir. Bu nedenle Dimitrov'un sıvıları ve cam durumuna geçişi açıklayan teorisini kısaca ele alacağız.

Dimitrov Teorisi, asimetrik çatal potansiyel kuyusu modelini esas alır. Yıllar önce Frenkel [1], katıhal sistemlerdeki moleküllerin arasında bulunan potansiyel kuyusunun moleküllerarası mesafenin moleküllerin dengede olduğu durumdaki ortalama mesafeye kıyasla arttığı zaman çatallandığını göstermiş idi. Moleküllerarası mesafedeki artış, katı durumdaki maddenin içindeki bölgesel yoğunluk farklılıklarından kaynaklanan uzunlamasına (boyuna) termal dalgaların bir sonucu olarak kolayca ortaya çıkabilir.

Kristallerde bu dalgaların çoğu harmoniktir ve potansiyel kuyusu genelde simetrik biçimde çatallanır. Aynı zamanda çatallanma olayı sıvılardakine nispetle daha azdır. Fakat bu durum maddenin erime sıcaklığına yakın olan sıcaklıklarda değişmeye başlar ve potansiyel kuyuları asimetrik hale gelirler. Bir kuyunun iki alt kuyusu arasındaki mesafe artar ve bu da sıvı durumuna geçişin başladığı durumdaki termal harekettir. Sıvılarda, potansiyel kuyuları asimetriktir ve altkuyular arasındaki mesafeler büyüktür. Asimetrik kuyular, belli bir sıcaklıkta sıvıdaki en etkin olan uzunlamasına ses dalgasının frekansı ile karşılaştırılabilir sıklıkta ortaya çıkıp kaybolurlar.

Şematik olarak bir çatallı kuyu Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Burada 2δ , altkuyular arasındaki mesafeyi, Δ kuyunun asimetri parametresini, V alt kuyular arasındaki potansiyel bariyerini göstermektedir.



Şekil 4.1 Çatal potansiyel kuyusunun şematik gösterimi

Bir sıvıda, herhangi anda moleküllerin önemli bir kısmı çatallanmış potansiyel kuyusunda bulunmaktadır. Kuyuların asimetrik olması nedeni ile, bir molekülü altkuyulardan birinde gözlemlene olasılığı, diğerinde gözlemlene olasılığına eşit değildir. Molekül, kuyu çatallandığı zaman eski denge noktası kritik denge noktası haline geleceğinden, kendine yeni bir yer edinir. Yeni dalga'nın neden olduğu şey, molekülün kuyudaki çatallanmanın sonucu yerini değiştirmesidir. Bu da bir molekülle kendi yakın çevresinde bulunan moleküllerin arasında bir strese yol açar ve bir relaksasyon prosesi başlar. Ortamın (moleküllerin) mobilitesine bağlı olarak bu relaksasyonun gerçekleşme süresi farklılık gösterecektir. Yani moleküllerin yeni denge konumlarına gelme süreleri ortamın mobilitesine bağlı olarak değişir.

Örneğin sistem bir katı hal ise (cam ya da kristal) ki bu durumda mobilite sıfırdır, relaksasyon ihmal edilebilir ve potansiyel kuyusu, deformasyondan önceki eski durumuna gelir. Aksi durumda, yani eğer sistem mobilitesi yüksek bir sıvı ise, moleküllerin arasındaki bu çatallı potansiyel kuyusunun neden olduğu stres nedeniyle moleküller farklı bir şekilde dizileceklerdir.

Sonuç olarak, çatal potansiyel kuyusunun yerinde bir kayma olacak ve seçilen (incelenen) molekülün ortalama yeri değişecektir. Düşük sıcaklıklarda difüzyon oldukça düşüktür ve gerek moleküler mobilitenin gerekse difüzyonun tamamen kaybolduğu bir kritik sıcaklık değeri mevcuttur.

Moleküler mobilitenin detaylı analizi

$$V = \mu F \quad (4.1)$$

tanımına dayanır. Burada V , moleküle teğet doğrultuda olan F kuvvetinin etkisi altındaki molekülün sürüklenme hızını göstermektedir. μ ise moleküler mobilitedir.

Mobilitenin sıcaklığa bağlılığı

$$\mu = \begin{cases} \mu_k \frac{T}{T_k} m(\theta), & T \geq T_k \\ 0, & T < T_k \end{cases} \quad (4.2)$$

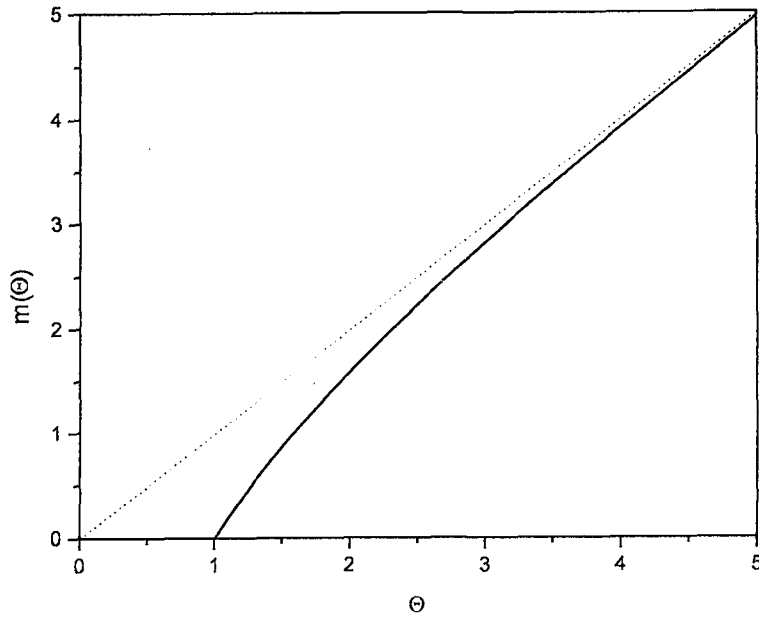
ve

$$\theta = \frac{\langle \delta^2 \rangle}{\langle \delta_k^2 \rangle} \frac{T_k}{T} \quad (4.3)$$

Ve $m(\theta)$, $\theta = \theta(m)$ 'in ters fonksiyonudur.

$$\theta(m) = \frac{m}{1 - e^{-m}} \quad (4.4)$$

şeklinde bir fonksiyondur. Grafiği aşağıdaki şekildedir:



Şekil 4.2 Evrensel mobilite fonksiyonunun grafiği.

T_k Kauzmann sıcaklığı olup, mobilitenin Kauzmann sıcaklığındaki değeri sıfırdır.

μ_k Kauzman mobilitesi (sabit bir değer)

$\langle \delta^2 \rangle$ kare ortalama yer değiştirmesi

$\langle \delta_k^2 \rangle$ kare ortalama yer değiştirmesinin 'Kauzmann Sıcaklığı' ndaki değeri
($T = T_k$)'da.

Doğrudan yapılan bir analiz $\theta > 4$ için

$$m = \theta \quad (4.5)$$

olduğunu gösteriyor. (% 2'den daha iyi bir yaklaşıklıkla). Düşük sıcaklıklarda ise

$$1 \leq \theta \leq 1.39 \text{ ve } m < 0,7 \text{ için}$$

$$m = 2(\theta - 1) \quad (4.6)$$

şeklindedir (T_k 'dan daha düşük sıcaklıklarda).



Dimitrov, $T \leq T_k$ için kare ortalama yer değıştirmesinin sıcaklığa lineer bağılı olarak değıştiğini ortaya koydu.

$$\frac{\delta^2}{\delta_k^2} = \frac{T}{T_k} \quad T \leq T_k \quad (4.7)$$

için $\theta = 1$ alıp θ 'nın tanımını, (3) denklemini kullanırsak kare ortalama yer değıştirmesini daha genel şekilde

$$\frac{\delta^2}{\delta_k^2} = \frac{T}{T_k} \theta \quad (4.8)$$

şeklinde yazabiliriz. Burada θ , $T > T_k$ için sıcaklığın analitik şekli bilinen bir fonksiyonudur. Denklem (2)'den anlaşılacağı üzere mobilite $T = T_k$ değerinde sıfır olmaktadır. Sonuç olarak katıhal durumunda bulunan madde, kare ortalama yerdeğıştirmesinin sıcaklığa bağılılığının lineer oluşunun bittiği sıcaklık değerinde sıvı durumuna geçmektedir.

Bu tez çalışmasında söz konusu noktayı katıhalden sıvıhale geçişte referans olarak alacağız. Camlar için bu değer Kauzmann sıcaklığı, kristaller için ise erime sıcaklığıdır. Yüksek sıcaklıklarda ($\theta > 4$) mobilite son derece basit bir şekil almaktadır.

$$\mu = \mu_k \frac{\delta^2}{\delta_k^2} \quad (4.9)$$

Aynı zamanda Dimitrov'un gösterdiği üzere difüzyon katsayısı mobiliteye

$$D = k_B T \mu (1 - e^{-m}) \quad (4.10)$$

denkleminle bağılıdır. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda (4.10) denklemin

$$D = k_B T \mu. \quad (4.11)$$

şekline dönüşür.

Bu, Einstein bağıntısı olarak bilinir. (4.9) denklemini de hesaba katarak

$$D = D_K \frac{\delta^2}{\delta_K^2} = \frac{T}{T_K} \quad (4.12)$$

elde edilir. Burada $D_K = k_B \cdot T_K \cdot \mu_K$ değeri bilinen bir sabittir.

Davranışları (4.9) ve (4.12) denklemlerine uyan sıvılar normal sıvılar ya da “Einstein Sıvıları” diye tabir edilirler. μ_K ve δ_K^2 sabitlerinin tanımları şu şekildedir:

$$\delta_K^2 = \frac{12k_B T_K}{\alpha} \quad (4.13)$$

$$\mu_K = \frac{2}{\alpha T_K} \quad (4.14)$$

Burada $T_K \delta_K =$ sabittir. α doğrudan doğruya sistemin sıkıştırılabilirliği ile ilgili olan kuvvet sabitidir. δ_K^2 ve T_K değerleri, molekülerarası etkileşmeyi belirleyen potansiyelin bilinmesi durumunda prensip olarak hesaplanabilirler.

4.3. Asimetrik Çatal Kuyu Modeli Çerçevesinde Sıvıların Vizkozitesi :

Mobilite, sıvıların temel fiziksel özelliklerinden biri olmakla beraber, pratikte deneysel yollarla ölçülmesi daha kolay olan vizkozite cinsinden ifade edilir. Mobilite ile vizkozite arasındaki ilişki tam olarak Stokes bağıntısı ile ortaya konur.



$$\eta = \frac{1}{6\pi R\mu} \quad (4.15)$$

Burada R , moleküler yarıçapı ifade etmektedir. (4.15) denklemi daha genel bir formda

$$\eta = \frac{1}{c\mu} \quad (4.16)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada c , uzunluk boyutunda olan ve sıvının moleküler yapısına bağlı olan bir sabittir. Diğer taraftan vizkoziteyi

$$\eta = \eta_K n(t, \theta) \quad (4.17)$$

şeklinde de ifade edebiliriz. Burada n ,

$$n = \frac{1}{t \cdot m(\theta)} \quad (4.18)$$

evrensel vizkozite fonksiyonunu göstermektedir. n , incelenen malzemenin özelliklerine θ aracılığı ile bağlıdır.

Evrensel mobilite fonksiyonunu kullanarak mobilitayı, difüzyon katsayısını ve vizkoziteyi ölçeklendirilmiş sıcaklık olan $t = \frac{T}{T_K}$ 'nin fonksiyonu şeklinde yazmak mümkündür.

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{\mu_K} &= tm(\theta) \\ \frac{\eta}{\eta_K} &= \frac{1}{tm(\theta)} \quad \frac{D}{D_K} = t \frac{m^2(\theta)}{\theta} \end{aligned} \quad (4.19)$$

(4.19) denklemini, $\lim_{t \rightarrow 1} = 1$ oluşunu hesaba katarak, θ fonksiyonunu

$$\theta = t^\gamma \quad (4.20)$$

şeklinde ifade edebiliriz. Burada γ , $t \rightarrow 1$ için sıfıra yaklaşan bir fonksiyon olup, γ 'nın Taylor serisindeki ilk terimler

$$\gamma_\Gamma = \Gamma(t-1) \quad (4.21)$$

şeklinde dir. Burada Γ bilinen bir sabit olup sonuç olarak

$$\theta = t^{\Gamma(t-1)} \quad (4.22)$$

oldukça iyi bir yaklaşıktır.

$m(\theta)$ fonksiyonunun asimptotik davranışını da yani büyük sıcaklık değerleri için $m(\theta) \approx \theta$ ve küçük sıcaklıklarda $m(\theta) \approx f(\theta-1)$ oluşumu da gözönüne alırsak (4.19) denklemini

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\mu}{\mu_K} = 2\Gamma t(t-1)^2 \\ \frac{\eta}{\eta_K} = \frac{1}{2\Gamma t(t-1)^2} \\ \frac{D}{D_k} = 4\Gamma^2 t^2(t-1)^4 \end{array} \right\} \quad (4.23)$$

şeklinde yazabiliriz. $t \rightarrow 1$ ve $t \gg 1$ durumlarında

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\mu}{\mu_k} = t^{1+\Gamma(t-1)} \\ \frac{\eta}{\eta_k} = \frac{1}{t^{1+\Gamma(t-1)}} \\ \frac{D}{D_k} = t^{2+\Gamma(t-1)} \end{array} \right\} \quad (4.24)$$

denklemleri geçerlidir.

Sıvılar, vizkozitelerinin sıcaklığa bağlılık şekline göre iki temel gruba ayrılırlar: Kırılgan ve güçlü sıvılar [23] (fragile and strong). Nicelik bakımından sıvıların kırılmalılığı genelde steepness indeksi kullanılarak ifade edilir [23]:

$$S_i = \left[\frac{d \ln \eta(T)}{d(T_g/T)} \right]_{T=T_g} \quad (4.25)$$

Burada T_g , vizkozitenin tipik katıların vizkozitesine eşit olduğu sıcaklık değeridir.

$$(\eta \cong 10^{13} \text{ pois})$$

Büyük S_i değerleri (genelde $S_i > 100$) güçlü sıvılara karşılık gelir. Aksi durumda sıvı kırılmalılığı diye tabir edilir. T_g değeri T_k 'ya yakın olduğu için (4.23) denklemini kullanabiliriz. (4.23) denklemini kullanarak

$$n(t, \Gamma) = \frac{1}{2\Gamma t(t-1)^2} \quad (4.26)$$

ve

$$S_i = 1 + \frac{2}{1 - \frac{T_k}{T_g}} \quad (4.27)$$

elde edilir. Böylece yukarıda görüldüğü üzere steepness indeksi gerek $\frac{T_k}{T_g}$ gerekse Γ parametresi cinsinden yazılabilir.

$T_g \rightarrow T_k$ durumundaki büyük Γ değerlerine karşılık gelen sıvılar, ideal kırılmalılığı sıvılar diye tabir edilirken (mobiliteleri yüksek) küçük Γ değerlerine karşılık gelen ($T_g \gg T_k$ durumu) sıvılar da ideal “cam yapan” yani kuvvetli sıvılar diye tabir edilirler. (mobiliteleri düşük)

4.4. Genelleştirilmiş Lindemann Kanunu

1901 yılında Lindemann erime sıcaklığında bütün kristallerde moleküller arasındaki kare ortalama mesafesinin katıhal durumuna göre yaklaşık %10 oranında arttığını öne süren bir yasa ortaya koydu.

Bu tez çalışmasında söz konusu yasayı bütün katı-sıvı geçişlerine genelleştireceğiz. Bunu yaparken Dimitrov tarafından bulunan kare ortalama yerdeğiştirmesinin herhangi katıda sıcaklığa lineer şekilde bağlı oluşunu esas alacağız.

$$\delta^2 = \text{sabit} \cdot T \quad (4.28)$$

Diğer taraftan önemle belirtmek gerekir ki sistemin sıvı durumuna geçmesi halinde $\delta^2 \geq \delta_K^2$ 'dir. Burada δ_K^2 , kare ortalama yerdeğiştirmesinin Kauzmann sıcaklığında aldığı değerdir. Tabii ki sonuçta sistemin katı durumda bulunması için geçerli koşul $\delta^2 = \text{sabit} \cdot T \leq \delta_K^2$ 'dir. Sıcaklık değeri katı-sıvı geçiş sıcaklığına yükselirken ($T \rightarrow T_{sl}$), δ^2 değeri de δ_K^2 'ye doğru gider. Herhangi katı için erime sıcaklığında $\delta^2 = \delta_K^2$ olur. Bu genelleştirilmiş Lindemann yasasıdır. Bu yasanın ilginç bir sonucu daha mevcuttur.

Cam-sıvı geçişi için $\delta_K = \text{sabit} \cdot T_K$ eşitliği söz konusudur. Burada sabit $\frac{\delta_K}{T_K}$ 'dir. Böylece bir cam geçişi için kare ortalama yerdeğiştirmesi

$$\frac{\delta^2}{\delta_K^2} = \frac{T}{T_K} \quad (4.29)$$

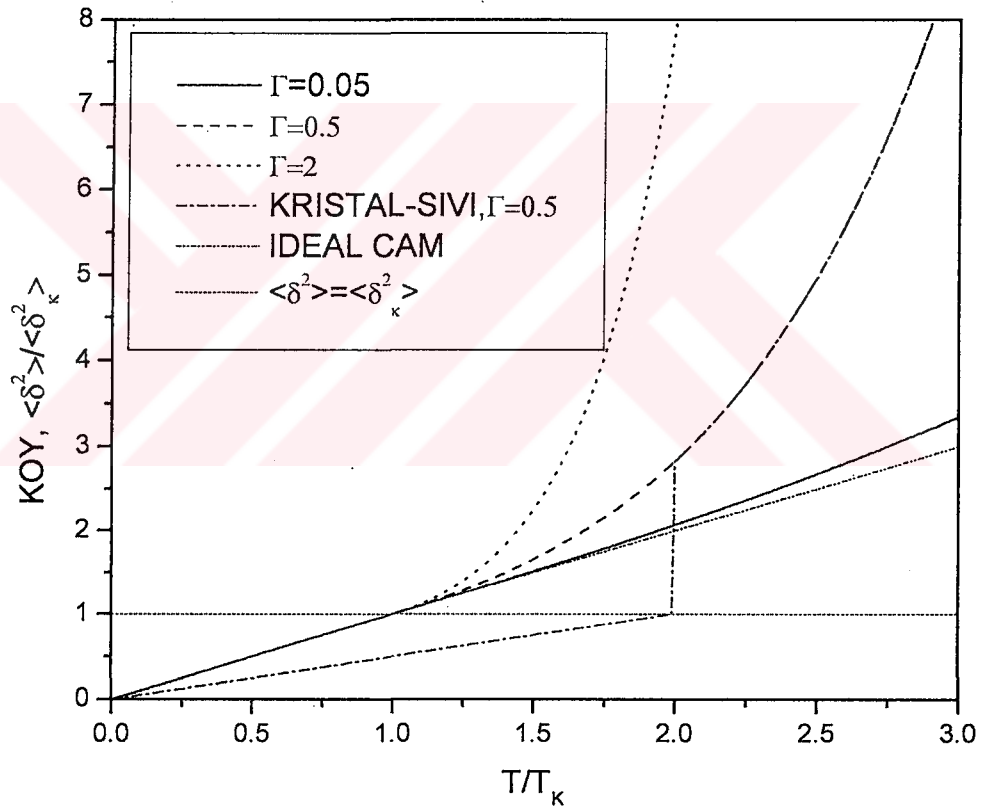
şeklini alır. Diğer katı-sıvı geçişlerinde de benzer şekilde $\delta_K^2 = \text{sabit} \cdot T_{sl}$ veya

$\text{sabit} = \frac{\delta_K^2}{T_{sl}}$ 'dan yola çıkarak kare ortalama yerdeğiştirmesinin lineer şekli

$$\delta^2 = \delta_K^2 \frac{T}{T_{sl}} \quad (4.30)$$

biçiminde yazılabilir.

T_K sıcaklık değerinin katı-sıvı geçişi için olası en düşük sıcaklık oluşundan dolayı (T_K = cam geçiş sıcaklığı) cam durumuna geçen sıvılarda kare ortalama yerdeğiştirme-sıcaklık ($\delta^2 - T$) doğrusunun eğimi diğer katılarınkinin yanında en yüksektir. Aşağıdaki grafikte gösterildiği gibi:



Şekil 4.3 Kare ortalama yer değiştirmesinin sıcaklığa bağlılığının gösterimi

Bu tezin ana maksadı, asimetrik çatal kuyu potansiyeli teorisini incelemek ve daha da önemlisi kare ortalama mesafesinin sıcaklığa lineer bağlı olduğunu göstermektir.

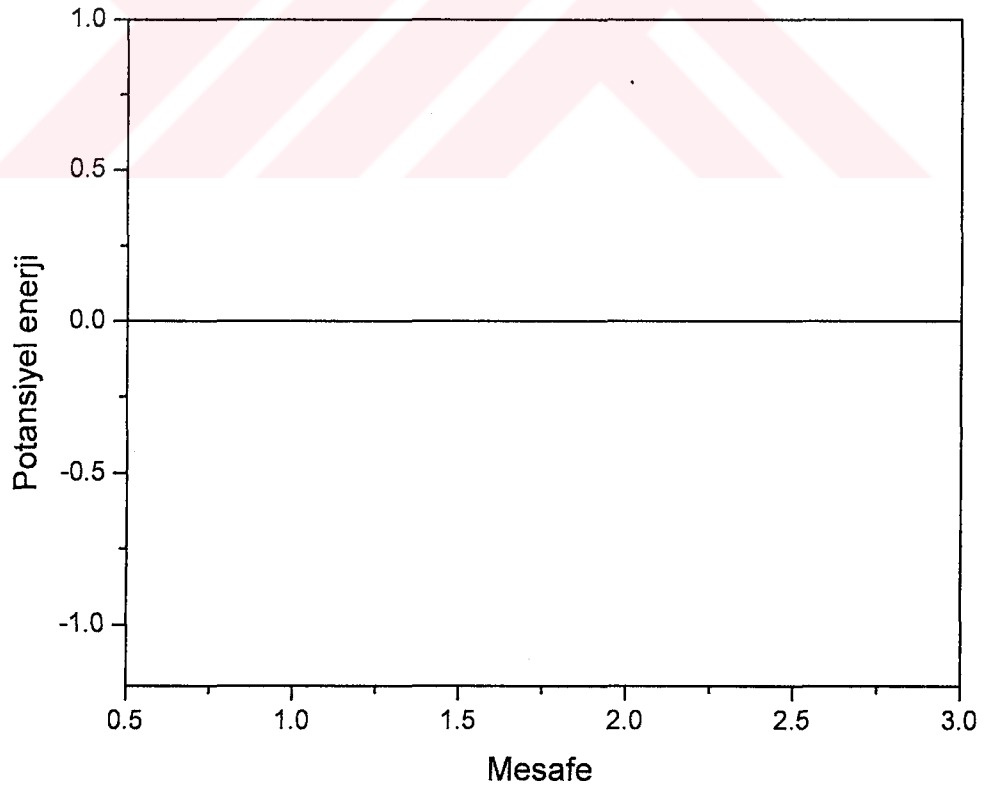
Hesaplamalarda kolaylık olması bakımından lineer şekilde dizilmiş atomlardan oluşan zincir şeklindeki bir modeli inceleyeceğiz. Model, teorik temeli önceki bölümlerde anlatılan bilgisayar simülasyonlarıyla incelenecektir. Sonraki bölümde lineer zincir modelini anlatacağız.

4.5. Tek Boyutlu Maddenin Bilgisayar Modellemesi

İncelediğimiz model, birbirleri arasında Leonhard-Jones potansiyeli ile etkileşen N tane atomdan oluşur.

$$\varphi(x) = \varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{x} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{x} \right)^6 \right) \quad (4.31)$$

Leonhard-Jones potansiyelinin grafiği Şekil (4.4)'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4 Leonard-Jones potansiyelinde potansiyel enerjinin mesafeye bağlılığını gösteren grafik.

Potansiyelin minimum olduğu nokta $x = \sigma$ noktasıdır. Bu noktada potansiyelin kendisi $-\varepsilon$ değerini alır ki burada ε iki parçacık tarafından oluşturulan potansiyel kuyusunun derinliğini göstermektedir. Yapılan çalışmalarda hız ve zaman

genelde σ 'nın ε 'nin ve m 'in cinsinden ifade edilir. Hız $V = \left(\frac{\varepsilon}{m}\right)^{1/2}$ zaman da

$\tau = \left(\frac{m\sigma^2}{\varepsilon}\right)^{1/2}$ şeklinde yazılabilir. Örneğin argon zinciri için bu parametrelerin değerleri şu şekildedir:

$$\frac{\varepsilon}{k_B} = 119,8^0 K, \quad \sigma = 3,405 A^0 \quad m_{Ar} = 6.69 \cdot 10^{-27} kg$$

$$\tau = 1,82 \cdot 10^{-12} S$$

Bizim bu çalışmada bir sistem için yapacağımız moleküler dinamik simülasyonları 1000 molekülden oluşuyor ve sistem $k_B T = 0.01 - 3.00$ sıcaklık aralığında bulunmakta. Simülasyonu yapılan sistemin yoğunluğu $\rho = a_0(1 + \alpha T)$ (NVT ensemble) şeklindedir. Bunun yanı sıra sistemin sıcaklığı da sabit tutulmaktadır (izotermal). Sistemin hazırlanmasında periyodik sınır koşulları kullanılmasının yanı sıra ilk dizilim (konfigürasyon) statik relaxasyon metodu ile yapılmıştır.

Başlangıç Konfigürasyonunun Statik Relaxasyon Metodu İle Oluşturulması:

Bu tez çalışmasında maddenin katı durumunun iki farklı tipi üzerinde duracağız. Kristal durumuna geçen ve non-kristal duruma geçen yani cam durumuna geçen katılar. Tek boyutlu ve tek komponentli basit bir sistem için yegane temel durum hücre başına tek atomun bulunduğu primitif tiptir. Bu hücrenin parametresi ise şekildeki eşitlikle gösterilen moleküller arası mesafeye eşittir.

$$E_p(a) = \sum_{i=1}^{\infty} \varphi(ia) = \min$$

Potansiyel enerjiyi bu şekilde göstermek yaygındır

$$E_p = \varepsilon \left[\sum_{i=1}^{\infty} (ia)^{-12} - 2 \sum_{i=1}^{\infty} (ia)^{-6} \right] \quad (4.32)$$

$$E_p = \varepsilon [a^{-12} S_{12} - 2a^{-6} S_6]$$

Burada $S_{12} = \sum_{i=1}^{\infty} i^{-12}$ ve $S_6 = \sum_{i=1}^{\infty} i^{-6}$ sabit değerler olup, kristal toplamlarıdır.

$$S_{12} = 1.00025 \quad ; \quad S_6 = 1.0173$$

Böylece

$$E_p = \varepsilon [S_{12} a^{-12} - 2S_6 a^{-6}] \quad (4.33)$$

yazılabilir. Minimum potansiyel enerji değeri

$$\frac{\partial E_p}{\partial a} = 0 \text{ denklemi ile tespit edilir.}$$

$$S_{12} a^{-13} - S_6 a^{-7} = 0$$

ya da

$$a_0 = \left(\frac{S_{12}}{S_6} \right)^{1/6} = 0.99718 \quad (4.34)$$

a değeri, $T = 0^\circ K$ sıcaklığındaki latis parametresidir. Sıcaklığın artmasıyla latis parametresi de anharmonik etkilerin yol açtığı lineer genişlemeyle beraber lineer olarak artmaktadır. Sistem sabit olduğu için lineer genişleme katsayısı kolayca hesaplanabilir. Bunun için potansiyel enerjiyi şu şekilde yazalım.

$$E_p(a) = E_p(a_0) + \frac{1}{2} E_p''(a_0) (a - a_0)^2 + \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} E_p'''(0) (a - a_0)^3$$

$$E_p(a) = E(a_0) + \frac{1}{2} f \xi^2 + \frac{1}{3} g \xi^3 \quad (4.35)$$

(Burada $\xi = a - a_0$ 'dır)

Lineer genişleme katsayısı şu şekildedir:

$$f = E_p''(a_0) = 12 \cdot 13 \cdot S_{12} \left(\frac{S_6}{S_{12}} \right)^{\frac{14}{6}} - 12 \cdot 7 \cdot S_6 \left(\frac{S_6}{S_{12}} \right)^{\frac{8}{6}} = 12 \cdot 6 \cdot S_{12} \cdot a_0^{-14}$$

$$g = \frac{1}{2} \left[12 \cdot 13 \cdot 14 \cdot S_{12} \left(\frac{S_6}{S_{12}} \right)^{\frac{15}{6}} - 12 \cdot 7 \cdot 8 \cdot S_6 \left(\frac{S_6}{S_{12}} \right)^{\frac{9}{6}} \right] = 7 \cdot 12 \cdot 18 \cdot S_{12} \cdot a_0^{-15}$$

$$\alpha = \frac{g k_B}{f^2 a_0} \quad (4.36)$$

Latis parametresini sıcaklığın fonksiyonu olarak aşağıdaki şekilde yazabiliriz.

$$a = a_0 (1 + \alpha T)$$

$$a = a_0 \left(1 + \frac{g k_B T}{f^2 a_0} \right) \quad (4.37)$$

Bizim kullanmakta olduğumuz birim sisteminde $k_B = 1$ alındığından

$$a = a_0 \left(1 + \frac{g}{f^2 a_0} T \right)$$

Burada $a_0 = \left(\frac{2S_{12}}{S_6} \right)^{\frac{1}{6}}$ olmak üzere.

$$a_0 = 0.99718 \quad \alpha = 0.1409$$

Elde edilmek istenen latis parametresi değerine, kristalin sıcaklığının Bölüm II'de anlatılan moleküler dinamik metoduyla istenilen değere yükseltilmesiyle

ulaşılır. Kristal oluşturmaya katının yoğunluğunun değeri de kristalinki gibi aynı değerde alınır ve başlangıç konfigürasyonu şu şekilde yapılır. Rastgele sayılar veren jeneratör kullanılarak lineer kristaldeki moleküllerin yeri $\xi \in (-\Delta, \Delta)$ aralığındaki değerlerle kaydırılır. Burada Δ sayısı, moleküllerarası mesafe 'a' 'nın küçük bir kesridir. Δ , $T = 0$ 'da sıfır olup, erime sıcaklığında ($T = T_M$), 0.1a değerine kadar değişir. Statik relaksasyon metotunu kullandıktan sonra modelimizi (sistemi) moleküllerin kendilerine etki eden kuvvetlerin tesiri ile Δ mesafesi boyunca hareket etmekte oldukları bir denge durumuna getiririz. Daha sonra bunu, Bölüm II'de anlatıldığı gibi, sistemi istenilen sıcaklığa getirme prosedürü izler.

4.6. Kristal ve Cam İçin Moleküler Dinamik Modeli

İncelenen sistemin (maddenin) belli bir sıcaklık ve yoğunlukta termodinamik denge durumu elde edildikten sonra I, ve II. Bölümlerde anlatılan metotları kullanmak sureti ile sistemin herhangi makroskopik parametresini hesaplamak mümkündür. Ne var ki bu tez çalışmasındaki ana maksat kare ortalama yerdeğiştirmesinin sıcaklık değişimini, herhangi katının kare ortalama yerdeğiştirmesinin erime sıcaklığında aldığı değeri (Lindemann Yasasını), cam için ise cam geçiş sıcaklığında aldığı değeri tetkik etmektir.

Kare ortalama yer değıştirmesi şu şekilde hesaplanır. Sistem bir denge durumunda iken, herhangi an başlangıç anı $t = 0$ olarak seçilir ve moleküllerin $t=0$ başlangıç anındaki pozisyonları kaydedilir. $x_i(0)$, $i = 1, 2, \dots, N$. Daha sonra sistem, moleküllerin kendi denge noktaları etrafında yapacakları bir periyotluk hareket mertebesindeki zaman zarfında gözlenip bu gözlemin sonunda moleküllerin son pozisyonları tekrar kaydedilir.

Bunların farklı alınarak herhangi molekül için yerdeğıştirme

$$\delta_i = x_i(\tau) - x_i(0) \quad (4.38)$$



şeklinde bulunur. Tabii ki $\sum_{i=1}^N \delta_i$ değeri sıfıra çok yakındır. Buradan yola çıkarak kare ortalama yer değiştirmesi

$$\langle \delta^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta_i^2 \quad (4.39)$$

şeklinde hesaplanır.

Bu hesaplanan değer doğru olup olmadığını anlamak için sistem çeşitli uzunluktaki zaman aralıklarında gözlenmek sureti ile $\langle \delta^2 \rangle$ değerinin zamana bağlı olup olmadığı kontrol edilir. Eğer incelenen sistem bir katıhal ise, difüzyon vukuu bulmadığı genel durumda $\langle \delta^2 \rangle$ 'nin değişmesi nedeni ile bu kontrolü yapmaya gerek yoktur.

Sistem hakkındaki istatistiğin sağlıklı olması bakımından sistemin bir z inceleme süresi sonundaki durumu yeni ilk durum alınarak $\langle \delta^2 \rangle$ değeri birkaç kez hesaplanır ve bu işlemin farklı sıcaklık değerlerinde tekrarlanması sureti ile MSD sıcaklığın fonksiyonu olarak çıkarılır.

Radyal dağılım fonksiyonunun hesaplanmış standart formu şu şekildedir:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}$$

Burada $\rho_0 = \frac{N}{L}$ genel ortalama yoğunluktur.

$$\rho(r) = \frac{\langle \Delta n(r) \rangle}{\Delta r}$$

bir atomu merkez kabul eden bölgede sözkonusu merkezden r kadar uzakta bulunan bölgedeki ortalama lokal yoğunluktur. $\Delta n(r)$, birbirleri arasındaki mesafe r kadar olup $[r, r + \Delta]$ arasında değişen atomların sayısını göstermektedir. Herhangi anda

rastgele bir j . atomun denge konumu aşağıdaki denklemin x_j ' ye göre nümerik çözümüyle elde edilir.

$$F_j = - \sum_{i \neq j} \frac{\partial \phi(|x_j - x_i|)}{\partial x_j} = 0$$

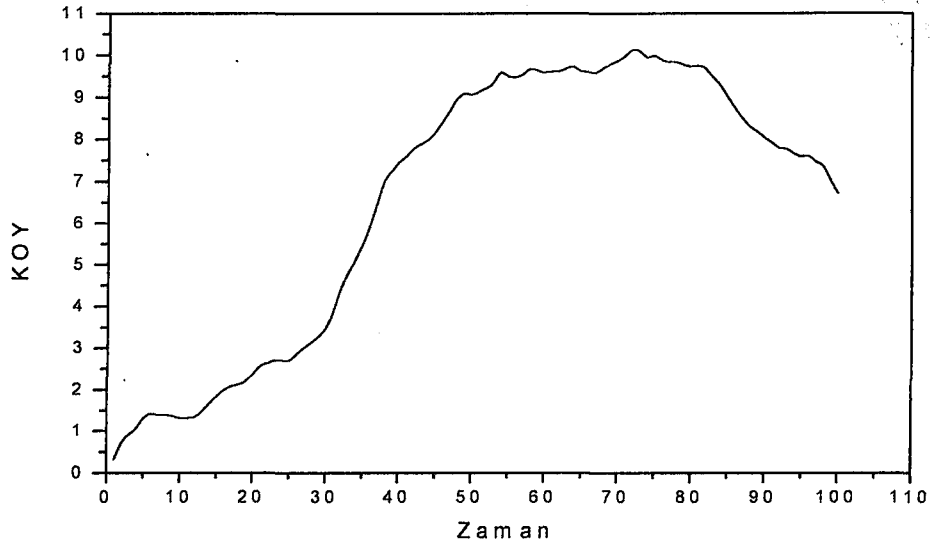
Atomların denge pozisyonlarını hesapladıktan sonra herhangi atomun potansiyel kuyusunun grafiğini çizmek ve o kuyunun deformasyonunu, çatallanmasını takip etmek, relaksasyonunu ve konumunu ötelemesini tetkik etmek kolaydır.

4.7. Kare Ortalama Yer Değiştirmesinin Sıcaklığa Bağlılığı ve Potansiyel Kuyularının Analizi

Bizim öncelikli amacımız difüzyon başlamadan önceki kare ortalama yer değiştirmesini tespittir. Uzun tek boyutlu bir zincirde uzun menzilli bir difüzyon söz konusu olamayacağından, kare ortalama yerdeğiştirmesinin zamana bağlı olarak değişimini takip etmek daha uygun olacaktır. Fakat kare ortalama yerdeğiştirmesinin farklı zamanlarda yapılan incelemelerde elde edilen değerleri farklı olacaktır.

Kare ortalama yerdeğiştirmelerinden bazılarının değerleri uzunlamasına (boyuna) dalgalar tarafından belirlenirken bazılarının değeri de moleküllerin çatallanmış potansiyel kuyusundaki rastgele hareketi tarafından belirlenir. Bu rastgele hareket, moleküllerin bir doğru boyunca sıralanmış olmaları nedeniyle sınırlandırılmış durumdadır. Bu sınırlama uzun menzilli bir difüzyona da izin vermemekte ve bu nedenle zamanın monoton fonksiyonu olan bir kare ortalama yer değiştirmesi de söz konusu olamamaktadır.

Söz konusu durum yeterince uzun bir zaman aralığında gözlenmiş olan kare ortalama yer değiştirmesinin zamana bağlılığı, aşağıdaki şekilde gösterilmiştir:



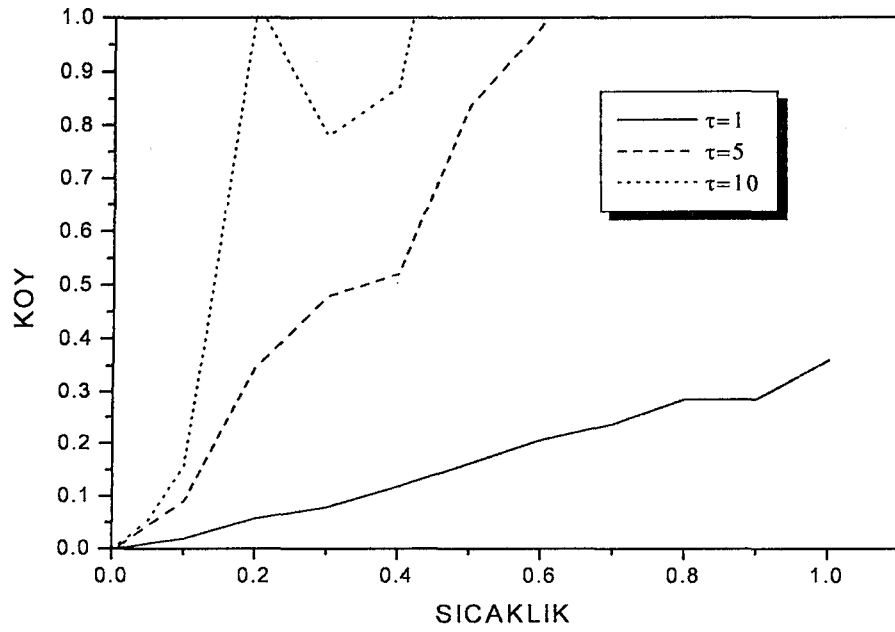
Şekil 4.5 Kare ortalama yer değiştirmesinin zamana bağlı değişimini gösteren grafik

Bu nedenle rastgele hareketten kaynaklanan kare ortalama yerdeğiştirmesi ile dalga hareketinden kaynaklanan kare ortalama yerdeğiştirmesini birbirinden ayırt edebilmek için yalnızca kısa zaman aralıkları boyunca yapılan gözlemler ele alınmalıdır.

Difüzyon başlamadan önceki durumda sistemi gözlemleme süresi, deforme olmuş, çatallanmış potansiyel kuyularının relaksasyon süresi mertebesinde olmalıdır. Bu süre yaklaşık olarak çatallanmış potansiyel kuyusundaki birkaç titreşimin tamamlanması için geçen karakteristik süre kadardır. Yani 1 ile 10 arasında.

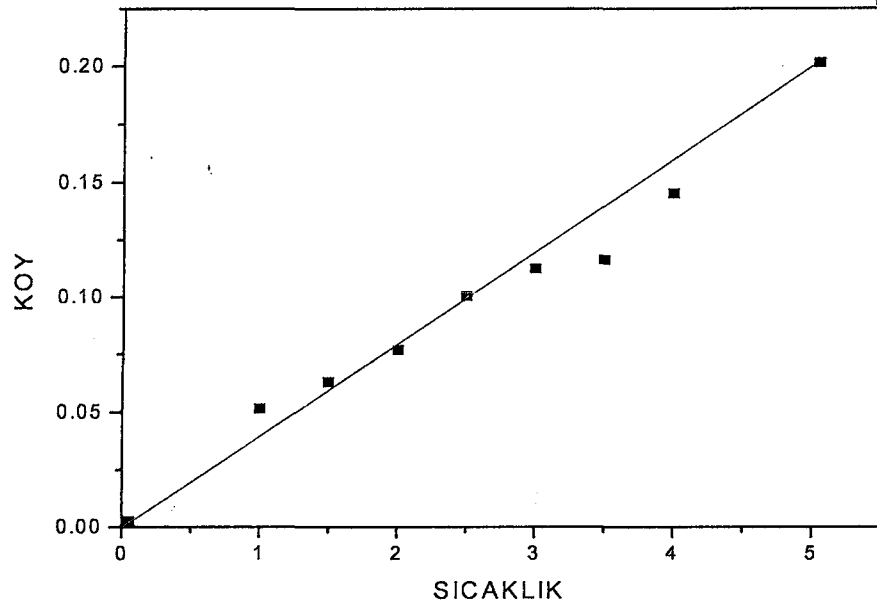
Bir kesinlik için kare ortalama yerdeğiştirmesini farklı sıcaklıklarda $\tau = 1$ periyot zamanı boyunca ölçeriz.

Üç farklı gözlemleme süresi boyunca incelenmiş olan kare ortalama yerdeğiştirmesinin sıcaklığın fonksiyonu şeklinde gösterimi aşağıdaki şekildedir :

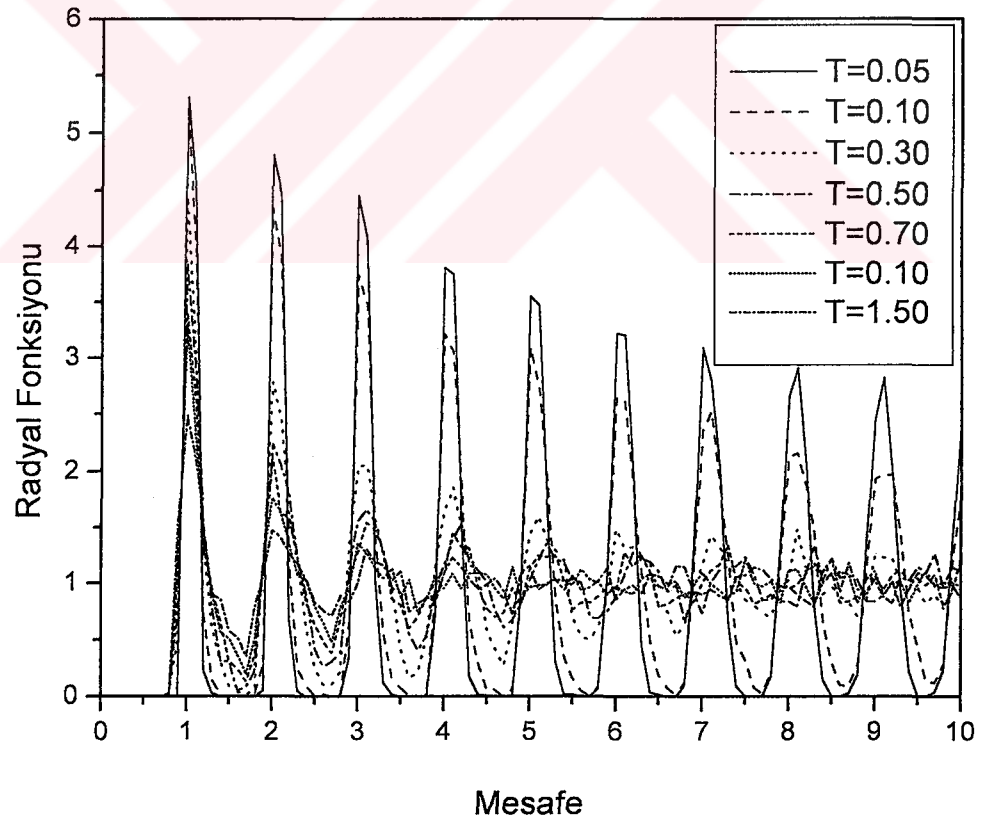


Şekil 4.6 Kare ortalama yer değiştirmesini sıcaklığın göre grafiği

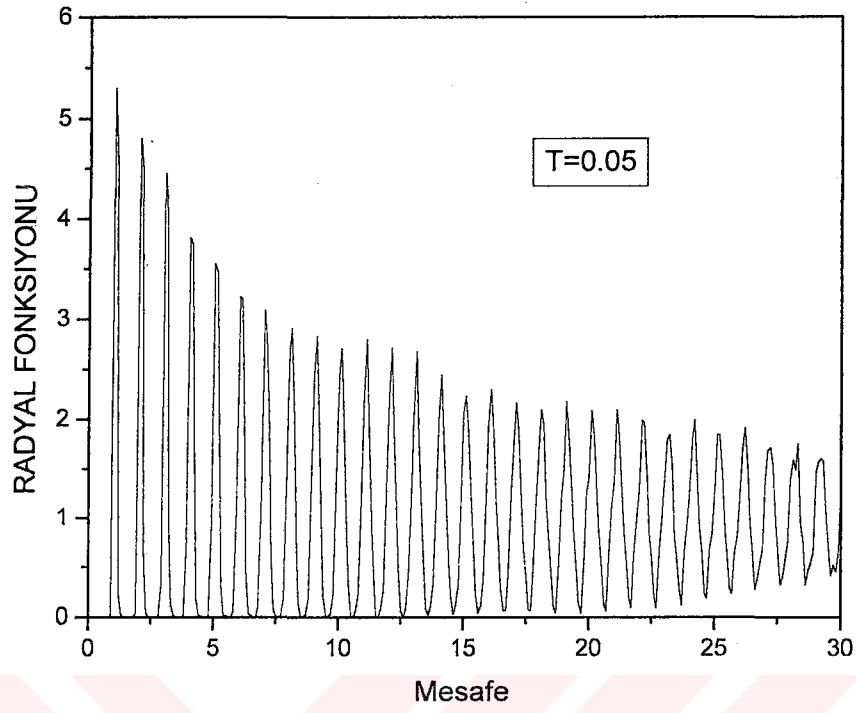
Şekil 4.6; kare ortalama yerdeğiştirmesini sıcaklığın lineer bir fonksiyonu olarak göstermektedir ve eğim sabittir. Kesikli olmayan kısım ($\tau=1$ durumu) aşağıdaki grafikte daha detaylı şekilde tekrar gösterilmiştir. Sonuç olarak incelenen zincir, sıcaklığının değişiyor olmasına karşın katıhal durumunu muhafaza etmektedir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen ve şekilde gösterilen radyal dağılım fonksiyonları bu zincirin bir kristal olmayan katı olduğunu göstermektedir.



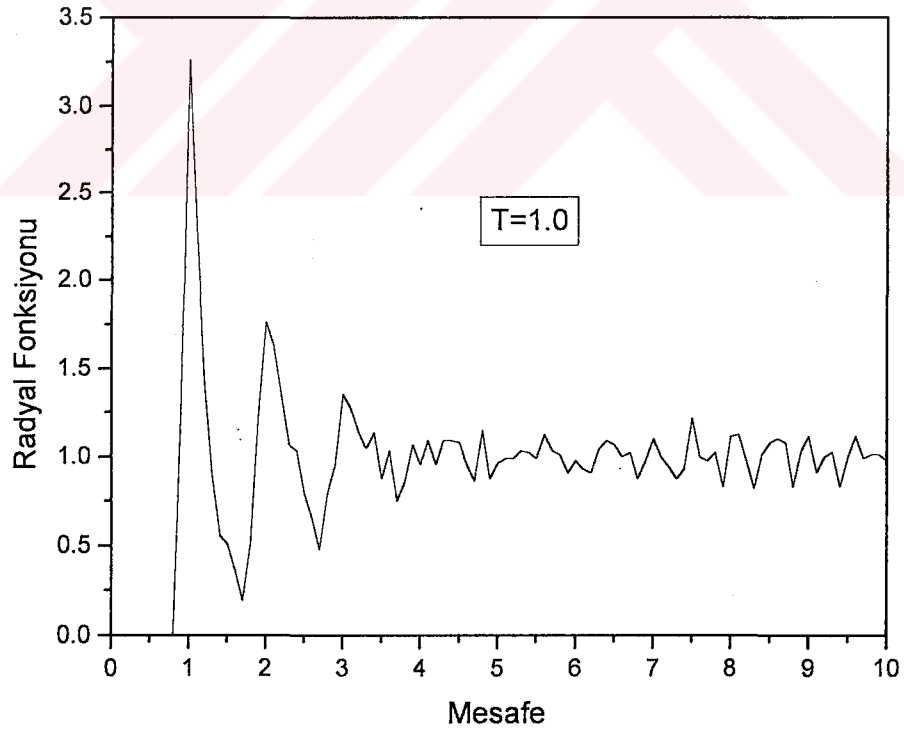
Şekil 4.7 Kare ortalama yer değıştirmesinin sıcaklığa bağılılığı



Şekil 4.8-a Atom zincirinin, farklı sıcaklık değıştirmesine karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonu.



Şekil 4.8-b $T = 0.05$ sıcaklık değerinde atom zincirinin radyal dağılım fonksiyonu.

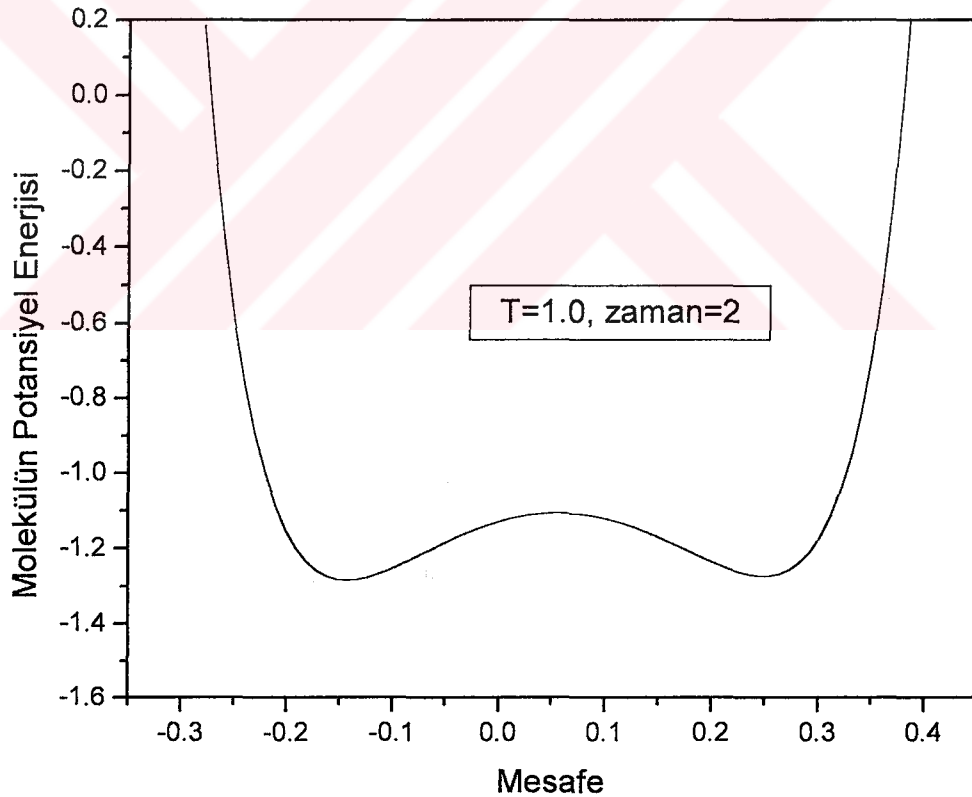


Şekil 4.8-c $T = 1.0$ sıcaklık değerinde sistemin radyal dağılım fonksiyonu

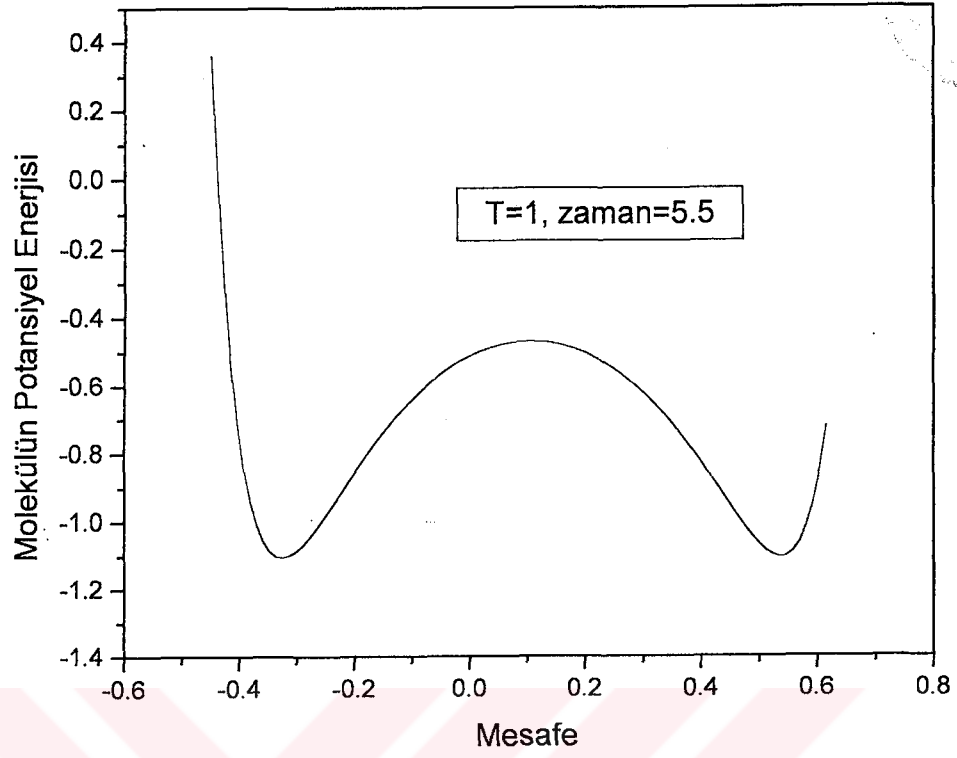
Sonuçta bu nümerik deneyin neticesi istatistik mekanik açısından lineer bir sistemin (tek boyutlu zincir) faz geçişi yapamadığını ve yegane fazının da kristal olmayan bir durum olduğunu göstermektedir. Aynı yoruma; kare ortalama yer değiştirmesinin yalnızca katılarda sıcaklığa lineer bağlı olabildiği atomik mobilitenin asimetrik çatal kuyu potansiyeli teorisi incelenerek de ulaşılabilir.

Net moleküler mobilité yalnızca iki temel faktöre bağlıdır: Potansiyel kuyularının çatallanmasına ve relaksasyonuna. Bundan dolayı ikinci amacımız potansiyel kuyularının çatallanmalarının ve relaksasyonlarının dinamiğini incelemektir.

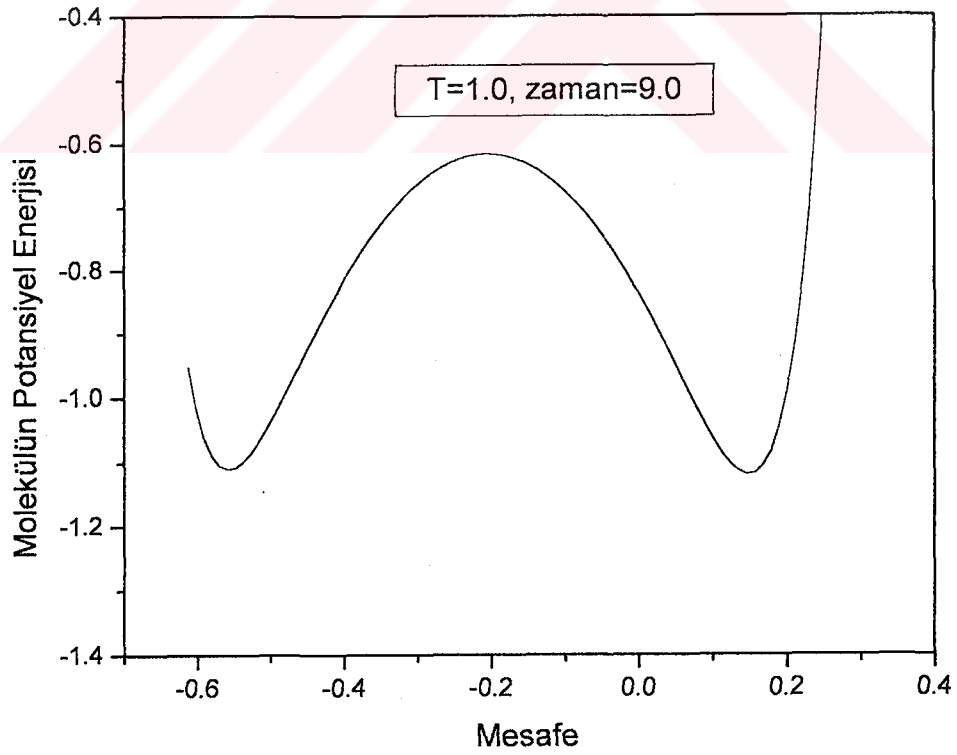
Atomlar özdeş oldukları için potansiyel kuyularından sadece birinin zaman içindeki davranışını incelemek yeterlidir. Aşağıdaki şekilde bir atomun potansiyel kuyusunun zamana bağlı değişimi gösterilmiştir:



Şekil 4.9 Potansiyel kuyusunun bir $t = 2$ anındaki durumu



Şekil 4.10 Potansiyel kuyusunun $t = 5.5$ anındaki durumu.

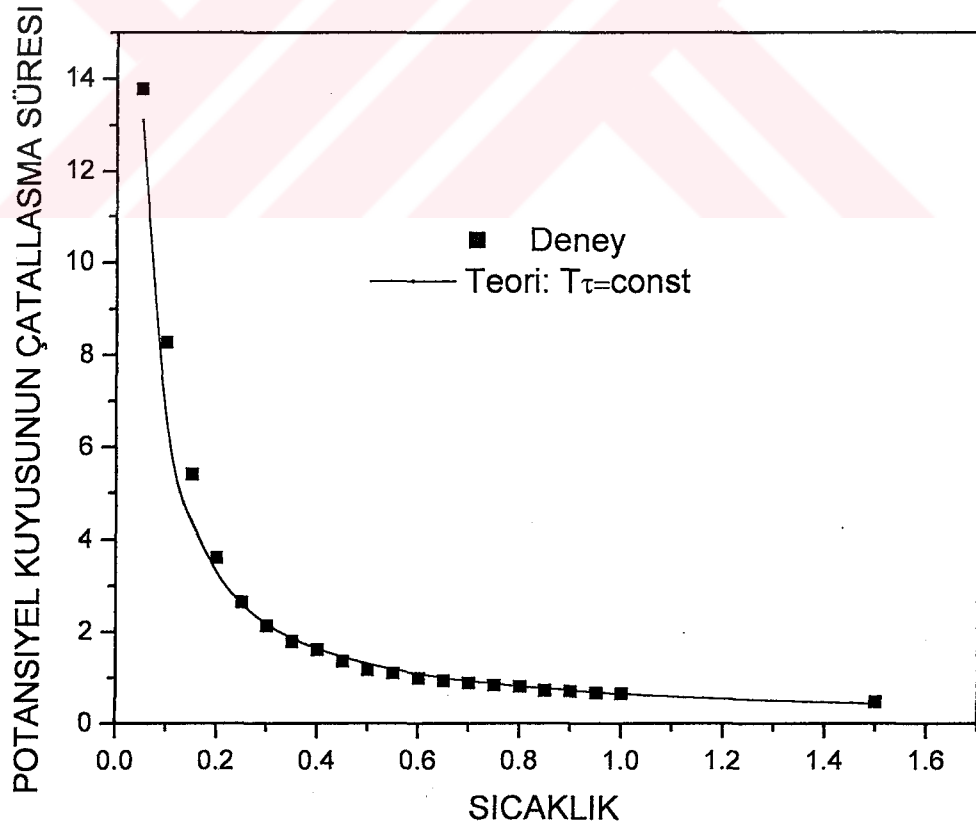


Şekil 4.11 Potansiyel kuyusunun $t = 9.0$ anındaki durumu.

Potansiyel kuyularının çatallanması şu şekilde analiz edilir: Öncelikle belli bir sıcaklıkta termodinamik dengede bulunan bir sistem model olarak alınır. Daha sonra sistemin zaman içindeki davranışı yeterince uzun olan bir süre boyunca gözlemlenir ki bu çalışmada söz konusu süre $t = 15$ 'tir.

Herhangi anda her bir molekülün potansiyel kuyusunun çatallanmış durumda olup olmadığı kontrol edilir ve kuyuların durumları zamanla takip edilir. Her bir molekülün potansiyel kuyusunun ard arda iki kez çatallanması arasındaki ortalama süre tespit edilir ve bu sürenin ortalama değeri bütün moleküller üzerinden ortalama alınmak suretiyle bulunur.

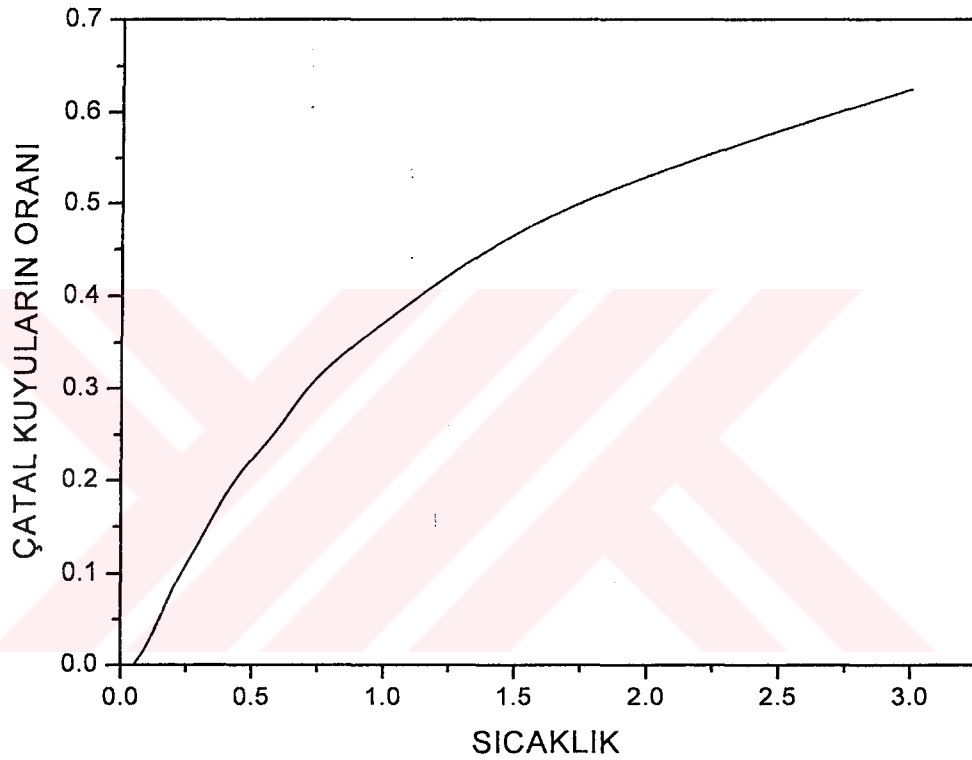
Dimitrov, çatallanma periyodunun sıcaklıkla çarpımının sabit olduğunu ($T \cdot \tau = \text{sabit}$) [29] öngörmüş ve teorik hesaplama yöntemiyle ortaya koymuştu. Yapılan nümerik deney aşağıdaki grafikte görüldüğü üzere ortaya konmuş olan bu teorik öngörüğü mükemmel şekilde doğrulamaktadır.



Şekil 4.12 Sıcaklık ile çatallanma periyodu arasındaki ilişki.

Herhangi anda potansiyel kuyusu çatallanmış olan moleküllerin sayısının tüm moleküllerin sayısına oranı hesaplanabilir zira çatallı kuyularda potansiyel enerjinin atomun pozisyonuna göre alınmış türevi işaret değiştirmektedir. Hesaplamalar, potansiyel kuyusu çatallanmış olan atomların sayısının sıcaklığa bağlı olduğunu göstermektedir.

Bu sayının sıcaklığa bağlı olarak değişimi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir:



Şekil 4.13 Çatal durumdaki kuyuların toplam potansiyel kuyuların sayısına oranı.

Şekilde görüldüğü üzere kuyuların yalnızca az bir kısmı çatallanmıştır. Örneğin $T=1$ 'den daha düşük sıcaklıklarda çatallanmış kuyuda bulunan atomların sayısının oranı 0.4 'ten daha azdır. Burada önemle belirtmek gerekir ki eğer sistem tek boyutlu olmamış olsaydı bu $T=1$ değeri erime sıcaklığının çok üzerinde bir değer idi.

Potansiyel kuyularının çatallanması dinamik bir olay olup, her bir kuyu genellikle çatallı durumdan normal duruma ve normal durumdan çatallı duruma geçmektedir. Bu durum değişmesinin frekansı da (sıklığı) maddenin içinde en etkin olan ve bölgesel yoğunluk farklılıklarına sebebiyet veren en etkin boyuna ses dalgasının frekansına bağlıdır.



5 - SONUÇ ve YORUMLAR

- 1) Bu tez çalışmasında öncelikli olarak tek boyutlu basit bir lineer atomik sistemi incelemenin avantajından yararlanarak termal moleküler hareketin mekanizması incelenmiştir.
- 2) Bu hareketin incelendiği zaman aralıklarının uzunluğuna bakıldığında farklılık görülmekle beraber elde edilen sonuç ve veriler Brownian hareketine ile benzerdir. Genel anlamda atomlar geçici denge noktaları civarında titreşim hareketi yapmaktadırlar.
- 3) Sıvılardaki moleküllerin termal hareketini katılardakinden ve gazlardakinden farklı yapan özellik, moleküllerin denge konumlarının yer değiştiriyor oluşudur. Tez çalışmasında bu hareketi “Kare Ortalama Yerdeğiştirmesi”ni esas alarak inceledik. Sistemi inceleme süresi kısa olup, karakteristik atomik titreşimlerin periyodu mertebesinde. Aksi durumda maddenin içindeki ses dalgalarının yolaştığı makroskopik yerdeğiştirmeleri de hesaba katmak durumunda kalacaktık.
- 4) Kare ortalama yerdeğiştirmesi, tek boyutlu atomik bir sistemin yalnızca katıhal durumunda bulunabileceğini doğrulayacak şekilde sıcaklığın lineer bir fonksiyonu olarak gözlemlenmektedir.
Bu da tek boyutlu sistemlere ilişkin temel istatistik mekanik konseptleri ile gelişmemektedir.
- 5) Aynı zamanda kare ortalama yerdeğiştirmesinin potansiyel kuyularının çatallanmasına ve yerdeğiştirmesine dayalı olan değişim mekanizması da incelendi.
- 6) Potansiyel kuyularının çatallanması rastgele bir proses olup hem zamana hem de kuyunun yerdeğiştirmesi faktörlerine bağlıdır.
Her iki faktör de sıcaklığın fonksiyonudurlar.

Ortalama frekans, üç boyutlu sistemler için Dimitrov tarafından ortaya atılan “yerdeğiştirme kanunu” ‘na uygun şekildedir. (Dimitrov [29])

($T \cdot \tau = \text{sabit}$) Bu yasa tek boyutlu sistemler için de geçerlidir.

Üç boyutlu sistemlerde kuyuların yerdeğiştirme mekanizmaları zamanın daha komplike bir fonksiyonudur.

Fakat gözlemlene süresi titreşim periyodundan çok daha uzun tutulduğu zaman kuyuların ortalama yerdeğiştirmesinin sıfır olduğu görülür. Bu da bir atom zincirinde uzun menzilli bir difüzyonun vukuu bulmadığını göstermektedir.



KAYNAKLAR



1. Ya.I.Frenkel, The kinetic theory of liquids (Oxford University Press, Oxford 1946)
2. W.Kauzmann, Chem.Rev.,**43** (1948) p.219.
3. K.L.Ngai,J.NonCryst.Solids,**275** (2000) p.7.
4. D.J.Plazek,J.H.Magill,J.Chem.Phys.**45**(1996) p.3038
5. D.J.Plazek,J.H.Magill,J.Chem.Phys.**71**(1967) p.1746
6. F.F.Abraham , *Advances in physics*, **35** (1986) p.1.
7. Alder, B.J.,and Wainwright ,T.E.,*Chem.Phys.*,**27** (1957) p.1208
8. Alder, B.J.,and Wainwright ,T.E.,*Chem.Phys.*,**31** (1959) p. 459
9. J.M.Thijssen,Computational Physics (Cambridge University Press,1999) p.546
10. D.W.Heermann, *Computer Simulations in Statistical Physics*. Springer,Heidelberg,1986
11. G.Ciccotti and W.G.Hoover,eds.,*Molecular Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems* , vol.97 of *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Varenna 1985*. North-Holland, Amsterdam, 1986.
12. L.Verlet, 'Computer experiments' on classical fluids. I. Thermodynamical properties properties of Leonhard-Jones molecules, *Phys.Rev.*,vol.159,pp98-103,1967.
13. S.D.Stoddard and J.Ford,'Numerical experiments on the stochastic behavior of a Leonhard-Jones gas system,' *Phys.Rev.A*,vol.8,pp. 1504-1512,1973.
14. J.G.Powles,W.A.B.Evans, and N.Quirke,'Non-destructive molecular dynamics simulation of the chemical potential of a fluid,'*Mol.Phys.*,vol.38,pp.1347-1370,1982.
15. J.P.Hansen and I.R.McDonald, *Theory of Simple Liquids*.Academic Press, New York, second ed.,1986.
16. U. Bentzelius, W. Gotze, A. Sjolander. *J.Phys.C* **17** (1984), p.5915.
17. C.A. Angel, K.L. Ngai, G.B. McKenna, P.F. McMillan, and S.W. Martin, *J. Appl. Phys.*, **88** (2000), p.3113.
18. P.W. Andersen. *Science*, **267** (1995), p.1615.
19. M. Golstein, *J. Chem. Phys.*, **51** (1968), p.3728.
20. G.P. Johari, M. Golstein, *J. Chem. Phys.*, **53** (1970), p.2372.



21. G.P.Johari, M. Golstein, *J. Chem. Phys.*, **55** (1971), p.4245.
22. F.H. Stillinger, *Science*, **267** (1995), p.1935.
23. C.A. Angell, *J. Phys .C: Solid State Phys.*, **49** (1988), p.863.
24. M. Mézard, G. Parisi, *J. Phys. A: Math. Gen.*, **29** (1996), p.6515.
25. M. Mézard, G. Parisi, *J. Chem. Phys.*, **111** (1999), p.1076.
26. C.A. Angell, in: K.Ngai, G.B. Wright (eds.), **Relaxation in Complex Systems** (US Government Publishing House, 1984), p.3.
27. C.A. Angell, *J.Non-Cryst.Solids*, **131-133** (1991), p.13.
28. V.I.Dimitrov, in: B. Idzikowski, P. Svec, and M. Miglierini (Eds). Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors, *NATO Science Series. II Mathematics, Physics and Chemistry*, **184** (Kluwer Academic Publishers, 2005), p.345-352.
29. V.I.Dimitrov. *Double-well Potential Theory of Liquids, Glass Transition, and Melting* (to be published).
30. T.Kanaya, K.Kaji, *Adv.Polym. Sci*, **154** (2001), p.87
31. M.Toda, R.Kubo, and N.Saitô, *Statistical Physics I* (Springer Series in Solid-State Physics, vol.30, Springer-Verlag, 1983), 249 p.



ÖZGEÇMİŞ

29 Eylül 1976 İstanbul doğumluyum. İlk ve ortaöğretimimi Bahariye İlkokulu ve Üsküdar Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra, İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2002 yılında iyi derece (2,62 / 4) ile mezun oldum. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri, Fizik Bölümü yüksekisans öğrencisi olup halen Işık Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak 2002 yılından bu yana görev yapmaktayım.

İyi derecede İngilizce ve Almanca bilmekteyim.

