

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI METALLERİN SIVI-BUHAR ARAYÜZEYLERİNİN
ATOMİK YAPISININ MOLEKÜLER SİMÜLASYON
METODU İLE İNCELENMESİ

Didem MAVİGÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ

EDİRNE – 2009

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SIVI METALLERİN SIVI-BUHAR ARAYÜZEYLERİNİN ATOMİK YAPISININ
MOLEKÜLER SİMÜLASYON METODU İLE İNCELENMESİ**

Didem MAVİGÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ

Edirne- 2009

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SIVI METALLERİN SIVI-BUHAR ARAYÜZEYLERİNİN ATOMİK YAPISININ
MOLEKÜLER SİMÜLASYON METODU İLE İNCELENMESİ**

Didem MAVİGÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANA BİLİM DALI

Bu tez 13/08/2009 tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından Kabul Edilmiştir.

.....

Prof.Dr.Serap Şentürk Dalgıç	Doç.Dr.Seyfettin Dalgıç	Yrd.Doç.Dr.Murat Türkyılmaz
Danışman	Üye	Üye

ÖZET

Bu çalışmada, bazı sıvı metallerin yüzey ve sıvı-buhar arayüzelerinin atomik yapısı incelenmiştir. Sıvı Bi, Sn, In, Ga, Hg ve K metalleri ile bunların ikili alaşımlarından sıvı Bi-In ve sıvı Ga-Bi metal alaşımlarının yüzey yapı ve sıvı-buhar arayüzleri ile ilgili deneysel ve teorik çalışmalar gözden geçirilmiştir. Lennard-Jones (LJ) ve Mors atomlararası etkileşme potansiyelleri kullanılarak klasik moleküler dinamik (MD) simulasyon yöntemi ile tezde incelenen saf sıvı metallerin ergime noktaları civarındaki radyal dağılım fonksiyonları, atomik dinamik yapı özelliklerinden self difüzyon katsayıları elde edilmiş; yoğunluk profilleri çıkartılmıştır.

Sıvı Bi, Sn, In, Ga, Hg ve K metallerinin sıvı-buhar arayüzey enerjileri farklı yöntemlerle hesaplanmış ve var olan deneysel ve teorik sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sıvı Metaller, Sıvı-Buhar Arayüzeyi, Arayüzey Enerjisi

SUMMARY

In this work, the surface structure and atomic structure of liquid –vapour interface of some liquid metal and metal alloys have been investigated. The theoretical and experimental studies on the surface structure and liquid-vapour interfaces of liquid Bi, Sn, In, Ga, Hg and K metals and their liquid binary alloys such as Bi-In and Ga-Bi have been overwiewed.

The classical molecular dynamic (MD) simulation calculations have been performed with Lennard-Jones (LJ) and Morse interatomic potentials inorder to calculate the radial distribution functions at near melting points and one of the atomic dynamics properties as self diffusion coefficents have obtained and density profiles have determined.

Also liquid-vapor interfaces energy for pure metals of Bi, Sn, In, Ga, Hg and K has determined from different methods and results are compared with those obtained by theoretical end experimental studies.

Key Words: Liquid Metals, Liquid-Vapor Interface, Interface Energy

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam boyunca bana çalışma ortamını sağlayan, danıőmanlıđımı üstlenen ve çalıőmamın her adımında bilgilerinden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ 'a teőekkürü bir borç bilirim.

Çalışmanın yapıldığı T.Ü. Fen–Edebiyat Fakóltesi Fizik Bölümü Baőkanı Prof.Dr. Hasan AKBAŐ'a yardımlarından ve desteğinden dolayı Doç.Dr. Seyfettin DALGIÇ'a, çalıőmalarımda yardımlarını esirgemeyen Arő.Gör. Sedat ŐENGÜL, Arő.Gör. Ünal DÖMEKELİ ve Arő.Gör. Murat ÇELTEK'e teőekkürlerimi sunarım.

Son olarak tez çalıőmam boyunca yanımda olan, maddi, manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve çalıőmalarım süresince bana sabır gösteren aileme ve arkadaşlarıma da sonsuz teőekkürler.

SEMBOLLERİN LİSTESİ

- A : Genlik
 A_i : Atomik ağırlık
 A_{xy} : Aydınlatılmış alan
 A_q : Düzlem içi CW dalga vektörünün iki boyutlu alanı
 Λ : Dalganın şiddeti
 A_L : Sıvının iki boyutlu birim hücre alanı
 A_S : Katının iki boyutlu birim hücre alanı
 a : Mors parametre formu
 c' : Stephan sabiti
 $c(r)$: Direkt korelasyon fonksiyonu
 d : Sinüs dalgasının periyodu
 D : Boyut
 e : Sıcaklık katsayısı
 $\varepsilon(z)$: Yüzeye normal görelî elektriksel geçirgenlik profili
 ε_w : Suyun görelî elektriksel geçirgenliği
 E_b : Bulk bağlanma enerjisi
 E_{cut} Kesme enerjisi
 E_0 : Bağ ayrışma enerjisi
 $E[\rho]$: Elektronik yoğunluk
 $E_{xc}[\rho]$: Değişim korelasyon enerjisi
 $E_H[\rho]$: Klasik elektrostatik enerji
 $E_{ext}[\rho]$: Elektron-iyon etkileşim enerjisi
 F : İndirgenmiş saçılma faktörü
 f' ve f'' : Düzensiz saçılım katsayısı
 $g_2(r_{12})$: İki cisim dağılım fonksiyonu
 g : Yerçekimi ivmesi
 h : Yükseklik

$\langle h(x, y) \rangle$: Yükseklik korelesyon fonksiyonu

$\langle |h(\vec{r}_{xy})|^2 \rangle$: Yükseklik dalgalanmalarının istatistiksel ortalaması

H_v : Buharlaşma ısısı

H_N : N atom için Hamiltoniyen formu

k_B : Boltzman sabiti

$k_1: Z_s / Z_B$

k_{\max} : Dalga vektörünün maksimum değeri

k_{\min} : Dalga vektörünün minimum değeri

\vec{k}_{in} : Geliş dalga vektörü

\vec{k}_{out} : Çıkış dalga vektörü

k_F^0 : Fermi dalga vektörü

KE: Kinetik enerji

L : Hacim modülü

n: Molekülün atom numarası

n(z): z'ye bağlı koordinasyon sayısı

N_a : Avogadro sayısı

N_e : Valans elektronları

r^* : Potansiyelin denge mesafesi,

r_{ij} : Atomlar arası mesafe

r_p : p kutuplanması için Fresnel yansımaya katsayısı

r_s : s kutuplanması için Fresnel yansımaya katsayısı

r_e : Klasik elektron yarıçapı

P_i : i'inci atomun momentumu

R_F : Fresnel yansımaları

$R_F(q_z)$: İki ortam arasındaki yüzeyler arası hacmin Fresnel yansımaları

$R_F(\alpha)$: Polarizasyona bağlı Fresnel yansımaları

R_s : Yüzey geriliminin yarıçapı

R_e : Eşmolar yarıçapı

R_l : İyonik konum

$S(T)$: Yüzey entropisi

S_b : Bulk katı-buhar geçiş entropisi

S_m : Erime entropisi

T_m : Erime sıcaklığı

T_c : Kritik sıcaklık

T_t : Üçlü nokta sıcaklığı

T_b : Bulk katı-buhar geçiş sıcaklığı

T_{mono} : Monotektik sıcaklık

$T_s[\rho]$: $\rho(r)$ yoğunluğundaki etkileşimin olmadığı sistemin elektronik kinetik enerjisi

$T(\theta)$: Frensel iletim katsayısı

t : Zaman

τ : Tolman uzunluğu

V_m : Birim hücrenin hacmi

V_s : Kristalin G-atom hacmi

V : Hacim

ν : Akışkan vizkozitesi

$V_{ext}(r)$: Dış potansiyel

$v(r)$: Elektron-iyon potansiyeli

ω : Dalga frekansı

$w_\alpha(x)$: Ağırlık fonksiyonu

Z_i : Atom numarası

Z_k : Birim hücredeki k 'inci atomun elektron numarası

Z_s : En yakın yüzey atomu

Z_B : En yakın iç atom

z_{OM} : En dış maksimumun konum

z_{SM} : İkinci maksimumun konum

z_d : İyonik yoğunluk profilinin dış maksimum noktası arasındaki mesafe

α : Geliş açısı

β : Yansıma açısı

δ : İyonik zaman adımı

δ : Yansıma içeriğinin gerçek bölümü

ζ : Yansıma içeriğinin sanal bölümü

η : Yüzeyler arası vizkozite katsayısı

η' : Paketleme yoğunluğu

ξ : Korelasyon uzunluğu

Γ : Sönüm sabiti

λ : X-ışını dalga boyu

$\lambda' = (8^{1/2} / 3)(6\eta' / \pi)^{2/3}$

μ : Kütle soğurma katsayısı

α_c : Kritik açı

q_c : Kritik dalga vektörü

q_z : Dalga vektör transferi

q_0 : Bulk sıvı yapı faktöründeki pik için konum

q_{peak} : Tabakalaşma piki

q_i : Yüzeye dik geçiş dalga vektörü

\vec{q} : Saçılma vektörü

$q_{||}$: Düzlemdeki momentum transferi

θ_1 : Saçılma açısı

θ_c : Kritik açı

$\theta(z)$: Basamak fonksiyonu

ρ : Ortalama elektron yoğunluğu

ρ_i : i'inci elementin yoğunluğu

$\bar{\rho}$: Eliptiklik katsayısı

ρ_0 : Hacim yoğunluğu

ρ_L : Sıvı yoğunluğu

ρ_v : Buhar yoğunluğu

ρ_m : Akışkan kütle yoğunluğu

$\rho(z)$: Yüzey normali z 'ye dik yoğunluk profili

$\rho_{e,int}^T(z)$: Yüzeye normal toplam elektronik yoğunluk profili

$\tilde{\rho}(z)$: Yerel yoğunluk profili

$\langle \rho(z) \rangle_T$: Ortalama yoğunluk profili

ρ_∞ : Bulk elektron yoğunluğu

ρ_{e0}^T : Bulk toplam elektron yoğunluğu

$\rho_g(r)$: Temel durumdaki elektronik yoğunluk

$\rho_1(r_1)$: Tek parçacık yoğunluk fonksiyonu

$\rho_2(r_1, r_2)$: İki parçacık yoğunluk fonksiyonu

$\Delta\rho$: İki ortak fazın yoğunluk farkı

$\Phi(q_z)$: Yüzey yapı faktörü

$\psi(r)$: Dalga fonksiyonu

σ : Yüzeyler arası genişlik

σ_{cw} : Kılcal dalga formu

σ_0 : Sıcaklığa bağlı terim

σ_T : Termal uyarılmış kılcal dalga

$\bar{\sigma}$: Bir tabaka bozulmasının uzunluğu

γ : Yüzey gerilimi

γ_{lv} : Sıvı-buhar arayüzey enerjisi

$\gamma_{lv0}(T)$: Sıcaklığa bağlı sıvı-buhar arayüzey enerjisi

$\gamma'_{lv0}(T)$: Sıvı-buhar arayüzey enerjisinin türevi

γ_{sl0} : Katı-sıvı arayüzey enerjisi

$d\Omega$: Katı açısı

TABLULARIN LİSTESİ

Tablo 2.1 Uyarılmış Tabakalı Yüzeylerin Karşılaştırması.....	16
Tablo 3.1 Farklı z Değerlerindeki Koordinasyon Sayısı n(z)	61
Tablo 3.2 Üç Farklı Termodinamik Durum için σ_c ve σ_0 Değerleri.....	66
Tablo 5.1 Farklı Çiftler Potansiyelleri için MD ile Hesaplanan Yoğunluk Değerleri.....	84
Tablo 5.2 MD Simülasyonlarında Kullanılan Lennard-Jones Parametreleri.....	91
Tablo 5.3 MD Simülasyonlarında Kullanılan Mors Parametreleri.....	92
Tablo 5.4 Arayüzey Enerji Hesaplamalarında Kullanılan Değerler.....	100
Tablo 5.5 Hg, Ga, In, Bi, Sn ve K Metalleri için Hesaplanan $\gamma_{lv0}(T_m)$ değerleri.....	100
Tablo 5.6 Hg, Bi, Ga, K, In ve Sn'nin Sıvı-Buhar Arayüzey Enerji Değerleri.....	101

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1 Katı Bir Yüzeyden X-Işının Yansıması	7
Şekil 2.2 X-Işını Yansımasındaki Saçılım Geometrisi.....	8
Şekil 2.3 Çok Katlı Yüzeye Sahip Bir Düzlemdeki Dağınık Yansıma.....	12
Şekil 2.4 Sıvı Hg, Ga ve In Yüzeylerinden Yansıyan X-ışınları için Fresnel Eğrileri	15
Şekil 2.5 Sıvı Hg, Ga, ve In Yüzeylerinden Yansıyan Normalize Edilmiş Fresnel Eğrileri ...	15
Şekil 2.6. Sıvı Ga Yüzeyi için Farklı Sıcaklıklarda Ölçülen Normalize Edilmiş X-ışını Fresnel Yansıması.....	17
Şekil 2.7 Farklı Sıcaklıklardaki Sıvı Cıva ve Galyum Yüzeyleri için Yüzeyin Pürüzlülüğüne Bağlı Normalize Edilmiş Fresnel X-ışını Yansıması	19
Şekil 2.8 Sıvı Ga için Normalize Edilmiş Fresnel Yansıması	20
Şekil 2.9 Sıvı Yüzey Eğrilerinin Şematik Diyagramı	20
Şekil 2.10 Sıvı Ga Yüzeyindeki X-ışını Yansımaları.....	21
Şekil 2.11 Sıvı In Yüzeyi için Dağınık Saçılma	23
Şekil 2.12 Sıvı In'un X-Işını Yansıması.....	26
Şekil 2.13 Sıvı Yüzeyden X-Işını Saçılmasının Geometrik Taslağı.....	30
Şekil 2.14 Sıvı In ve Ga Yüzeyi için Yoğunluk Profillerinin Karşılaştırılması	38
Şekil 2.15 Sıvı In ve Ga Yüzeyleri için Yüzey Yapı Faktörleri	39
Şekil 2.16 Sıvı Ga, Sıvı In ve Sıvı K için Deconvolving Çözümüyle X-Işını Yansıması	42
Şekil 2.17 Farklı Sıcaklıklardaki Sıvı Hg, Ga ve In Yüzeylerindeki X-Işını Yansıma Geometrisi	46
Şekil 2.18 Sıvı Bi ₂₂ In ₇₈ Alaşımının Yüzeyi için Normalize Edilmiş X-Işını Yansıması.....	47
Şekil 2.19 Sıvı Ga-Bi Alaşımının Yüzeyi için Normalize Edilmiş X-Işını Yansıması.....	48
Şekil 3.1 Sıvı-Buhar Arayüzeyinin Şematik Gösterimi, Gibbs Yüzey Bölmesi	51
Şekil 3.2 Kare Kuyu Akışkanı için WDA Teorisinden Sıvı-Buhar Yoğunluk Profili	53
Şekil 3.3 Farklı Sıcaklıktaki Sıvı Ga'daki Sıvı-Buhar Arayüzeylerine Normal Elektronik ve İyonik Yoğunluk Profilleri	60
Şekil 3.4 T=373K de Sıvı Ga daki Dış Tabakalar için Enine Çiftler Korelasyon Fonksiyonu	61
Şekil 3.5 Valans (---) ve Çekirdek Elektronları için Farklı Sıcaklıklarda Toplam Elektron Yoğunluk Profilleri	62

Şekil 3.6 Sıvı Ga'nın Yansıma Şiddetinin Fresnel Yansıma Şiddetine Oranının Farklı σ_0^{OF} Değerleri için q_z 'e Göre Değişimi.....	65
Şekil 3.7 Sıvı Ga için Yansıma Şiddetinin Fresnel Yansıma Şiddetine Oranının q_z 'e Göre Değişimi.....	66
Şekil 4.1 Sıvı Metaller için $H_v / V_s^{2/3}$, nin Fonksiyonu Olarak $\gamma_{lv0}(T_m)$ ' nin Değişimi	78
Şekil 4.2 (a) IA ve IB, (b) IIA ve IIB Metalleri için $\gamma_{lv0}(T_m) / T_m$ 'nin Bir Fonksiyonu Olarak $-\gamma'_{lv0}(T_m)$ ' nin Değişimi.....	79
Şekil 4.3 Bazı Metaller için $\gamma_{lv0}(T) / \gamma_{lv0}(T_m)$ 'nin T/T _m Göre Değişiminin Deneysel Değerlerle Karşılaştırılması.....	80
Şekil 5.1 Hg, In, Bi, Ga, Sn ve K için L-J Potansiyeli.....	91
Şekil 5.2 Hg, Bi, K, Sn, In ve Ga için LJ Potansiyeli ile Bulunan Radyal Dağılım Fonksiyonu.....	93
Şekil 5.3 Bi ve K için Mors Potansiyeli ile Bulunan Radyal Dağılım Fonksiyonu.....	96
Şekil 5.4 Bi ve K için Radyal Dağılım Fonksiyonunun Mors ve L-J Potansiyeli ile Karşılaştırılması.....	97
Şekil 5.5 Bi, K, Ga, Sn, Hg ve In için Yoğunluğun Konuma Göre Değişimi	99
Şekil 5.6 K ve Bi için Yoğunluğun Konuma Göre Değişiminin Farklı Potansiyeller için Karşılaştırılması	99
Şekil 5.7 Sıvı Hg, Bi, Ga, In, K ve Sn'nin Arayüzey Enerjilerinin Sıcaklığa Bağlılığı.....	102

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
SUMMARY.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SEMBOLLERİN LİSTESİ.....	iv
TABLoların LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
İÇİNDEKİLER.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. SIVILARIN YÜZEY YAPISI.....	3
2.1. Saf Sıvıların Yüzey Yapısı.....	3
2.1.1. Deneysel Teknikler ile Ölçüm.....	3
2.2. Sıvı Metallerin Yüzey Yapısının X-Işınları ile Ölçümü.....	14
2.3. İkili Sıvı Metal Alaşımlarının Yüzey Yapısı.....	46
2.3.1. Bi-In.....	47
2.3.2. Ga-Bi.....	47
3. SIVI-BUHAR ARA YÜZEYLERİNİN ATOMİK YAPISI.....	49
3.1. Teorik Modellemeler.....	50
3.2. Atomik Simulasyon Metodları.....	55
3.2.1. Serbest Orbital (OF-ab Inito) Simulasyonu ile Modelleme.....	55
4. SIVI-BUHAR ARAYÜZEY ENERJİSİ.....	68
4.1. Sıvı Metallerin Boyuta Bağlı Sıvı-Buhar Arayüzey Enerjileri.....	68
4.1.1. Bulk Sıvı-Buhar Arayüzey Enerjisi γ_{lv0}	72
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	83
5.1. Sıvı Metallerin Atomlararası Potansiyelleri.....	83
5.2. Moleküler Dinamik Simulasyon Hesaplamalarında Kullanılan Örgü Geometrileri.....	84
5.3. Moleküler Dinamik Simulasyonu ile Sıvı Metallerin Statik Yapısı.....	91
5.4. Sıvı Metallerin Moleküler Dinamik Simülasyonu ile Yoğunluk Profilleri.....	98
5.5. Sıvı Metallerin Arayüzey Enerji Hesaplamaları.....	99
5.6. Ergime Noktasındaki Sıvı-Buhar Arayüzey Enerjileri.....	100
KAYNAKLAR.....	103
ÖZGEÇMİŞ.....	107

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Sıvı metaller endüstriyel uygulamalar ve temel bilimler arasında ilişki kurabilen sistemlere en çarpıcı örnek olarak ön plana çıkmaktadır. Endüstriyel kaplama malzemesi üretiminden tıbbi malzemelere kadar yaygın teknolojik uygulama alanları bulunmaktadır. Diğer taraftan, sıvı metaller gerçek akışkanlarda ortaya çıkabilen karmaşık özellikler göstermeksizin aynı fiziksel özelliklerin çoğunu taşıyabilmeleri nedeniyle de basit sıvılar için prototip olarak da kullanılmaktadır.

Simülasyon metodu, deneylerin bilgisayar ortamına taşınabilmesi için nümerik bir metottur. Simülasyonlar bir yandan modeller ve teorik tahminler arasında, diğer yandan da modeller ve deneysel sonuçlar arasında bir köprü görevi görür. Bilgisayar simülasyonu bir sistemin mikroskobik özelliklerinden (atomların kütleleri ve bunlar arasındaki etkileşimler, moleküler geometri gibi) makroskobik özelliklerine (durum denklemi, taşıma katsayıları, yapısal düzen parametreleri) dolaysız bir geçiş sağlar. Sistemin simülasyon metoduyla detaylı olarak gözlenmesi, hem sistemin daha iyi anlaşılmasına hem de geliştirilmesi için yeni önermelerin yapılmasına yardımcı olur. Bu metot, hakkında çok az bilgi edinilebilmiş yeni durumların incelenmesi için kullanılabilir durumdadır.

X-ışınları (Bragg) saçılımı deneyleri, tabakalı yapı hakkında değerli veriler sağlamıştır. Tartışılan özel sistemler veya olgular, visko-elastik yüzey dalgalarında, basit sıvılardaki termal dalgalanmada (mikro dalgalar), sıvı yüzeydeki ön erime ve yüzey erimesinde, sıvı metal yüzeylerdeki atomik ölçekli tabakalanmada moleküler düzen ve yönelimdir. Bunlar sıvı-buhar arayüzeylerinde dikkate alınmıştır. Temel deneysel tekniklerin bazı detayları, x-ışını yansıması, dağınık x-ışını saçılımı, yüzeyi sıyıran x ışını dağılımı, elipsometri ve ışık saçılımındaki kullanımında verilmiştir. Sıvı metal türleri, iyon-çekirdek ve lokalize olmayan elektronlardır. Lokalize olmayan elektron yoğunluk dağılımı, bağlayıcı enerji ve etkili iyon-çekirdek-iyon-çekirdek etkileşiminin ilk belirleyici faktörüdür. Tabii, dengedeki sıvı ve buhar arasında doğal geçiş bölgesinin, arayüzeye normal boyunca homojen olmayan iyon-çekirdek ve elektron yoğunluk

dağılımı vardır. Homojen olmayan geçiş bölgesinin alanı, birkaç atomik çap ölçeğindedir. Sıvı metalle dengedeki buharın, nötr atomlardan (veya diatomik moleküllerden) sınırlandırılmış elektronlarla oluşturulan, sıvı ve buhar arasındaki geçiş bölgesinin karşısında lokalize olmayan elektron yoğunluğunda şiddetli bir azalma olmalıdır. Sonuç olarak, etkili iyon-çekirdek-iyon-çekirdek etkileşimi ve atom başına bağlayıcı enerji, geçiş bölgesindeki konumun güçlü fonksiyonlarıdır. Metallerin ve dielektriklerin sıvı-buhar arayüzeylerindeki atomik etkileşimlerinin yoğunluğa bağlılıkları arasındaki farklar, bu arayüzeylerdeki farklı yapıların oluşturulması için uygundur. Metal sıvı bulk modülü ve bir metalin sıvı-buhar geçiş bölgesindeki atomik yapılar arasındaki farkların, yüzey elektriğinde ve arayüzeyin optik özelliklerinde bir işaret oluşturması beklenir. Bu beklentilere göre elde edilenler Rice tarafından incelenmiştir (Rice, 2003).

Bir dielektrik sıvısında, donma noktası yakınındaki sıcaklıklar için, yoğunluk dağılımı, normal boyunca (boyuna yoğunluk dağılımı), iki atomik çap mesafedeki düzen üzerinde sıvı bulk'ın değer karakteristiğinden buharın karakteristiğine monoton bir şekilde düşer. Bu tahmin, deneyle doğrulanmıştır. Toplam atomik yoğunluk, benzer sonuçlarla ikili alaşımın sıvı-buhar arayüzeyi yapısını teorik çalışmalara götürür. X ışını yansımaları ve yüzeyi sıyıran x ışını dağılımı çalışmalarından Rice'nin elde ettiği sonuçlar, birkaç saf metalin, ikili ve üçlü alaşımların sıvı buhar arayüzeylerinin boyuna yoğunluk dağılımı tahmin edilen tabakalaşmayı doğrulamıştır (Rice, 2003).

Bir metalin sıvı buhar arayüzeyinin elektronik özelliklerinin çalışmaları, kırk yıl önce sıvı metallerin optik özelliklerinin analizlerinden geliştirilmiştir. Sıvı metalin optik sabitlerinin değerleri arasındaki çelişki, yansıma ve elipsometrik verilerden türetilen, Fresnel modelinin kullanımındaki veriyi analiz etmek için ortaya çıktığı 1969'da Rice tarafından ileri sürülmüştür (Rice, 2003). Bu model, metalde olduğu gibi sıkı bağlı sıvı metalin elektrik iletkenliğinin, sıvı-buhar geçiş bölgesi dahil izotropik olduğunu farz eder.

Metallerin ve alaşımların sıvı buhar arayüzeylerinin yapısı ve atomik etkileşimler arasındaki karşılıklı etkileşimi anlatmak için kullanılan uygun verilerle birkaç genel sonuç elde edilmiştir (Rice, 2003). Fakat, her yeni alaşım sisteminin çalıştığı olay, sıvı buhar arayüzey yapısının yeni özelliklerini ve yeni karmaşık atomik etkileşimleri gösterdiğinden bu arayüzeyler hakkında çok az bilgi mevcuttur.

BÖLÜM 2

SIVILARIN YÜZEY YAPISI

Son yıllarda bu alandaki ilginin artmasıyla çalışmalarda canlanma görülmüştür. Özellikle '*Karmaşık akışkan maddeler*' de yüzeyler ve arayüzeylerin teknolojik ilgisi artan önem yüzündendir. Sıvı yüzeyinin çalışması Jamin'in, Rayleigh'in (Rayleigh, 1892) ve diğerlerinin öncülük eden çalışmalarında olduğu gibi deneysel doğruluğu her zaman sorgulanmıştır. Yine de, yenilenen çalışmaların büyük kısmı deneysel tekniklerdeki gelişmelerden (özellikle yüzey x-ışını saçılım metotları üretimi için üçüncü kuşak senkrotron radyasyon kaynakları ve ileri optik teknikler temel alınmıştır) ve teori den (simülasyonlar için uygun pratik teorinin ve daha büyük hesaplama gücünün olduğu özel yoğunluk fonksiyon teorisi) elde edilmiştir (Penfold, 2001).

2.1. Saf Sıvıların Yüzey Yapısı

2.1.1. Deneysel Teknikler ile Ölçüm

Deneysel teknikler baskın olarak, optik ve x ışını saçılımı tekniklerinin temel alındığı sıvı yüzeyleriyle ilgili yapısal bilgiyi elde eder. Optik yansıma ve dağılımın kullanımı, Jamin (Jamin, 1851), Rayleigh (Rayleigh, 1892) ve diğerlerinin öncülük eden çalışmalarına kadar gitmiştir. Optik metotların yüzey hassasiyeti, ikinci harmonik jenerasyonun (Bain, 1995 ve Shen, 1989), toplam frekansın ve yüzey yarı elastik saçılımının olduğu elipsometrideki ilerlemelerle geliştirilmiştir.

Optik teknikler

Optik ölçümler, yansıma, elipsometri ve yarı elastik saçılımı içeren sıvı yüzeylerin yapısı hakkında bilgi vermiştir. Yansıtıcılık ve elipsometri ölçümleri, kırılma oranı ve yüzeyler arası kalınlığın terimlerdeki açıklamaları içermiştir. Yüzeyler arasındaki polarizasyon ışığının yansıması, yansıma düzlemindeki (p-kutbu) ışık polarizinden (kutuplanmasından) farklı şekilde yansır, yansıma düzlemindeki (s-kutbu) dikey ışık

polarizi ve polarizasyon durumuna bağlıdır. Brewster açısına yakın görüşle ilgili yansıtıcılık ve elipsometri ölçümleri, arttırılan hassasiyeti ve daha ince tabakaların özelliklerine ulaşabilmemizi sağlamıştır. Elipsometri, yansıtılan ışığın fazını ölçer ve Brewster açısındaki sapmayla Fresnel arayüzündeki sapmadan yansıtılan ışığı ayırabilir (Penfold, 2001). Bu yüzden, arayüz ve yüzeyler arası pürüzlülükte ince bir tabakanın yansıtıcılığına katkı birkaç angstrom olarak, ölçülebilmştir. Bununla ilgili bir teknikte, Brewster açısındaki mikroskopik yoğunluk değişmelerinin şekilleri veya yüzeydeki moleküler düzenin saptanması için Brewster açısından yansıyan şiddetin hassasiyeti kullanılmıştır (Honing ve Mobius, 1991). Brewster açısındaki, saydam yalıtkan, $Re = \{r_p, r_s\} = 0$ için (r_p ve r_s , keskin arayüzeyde p ve s kutuplanması için Fresnel yansıma katsayılarıdır.) eliptiklik katsayısı $\bar{\rho}$ Penfold tarafından aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$\bar{\rho} = \frac{\pi (1 + \epsilon_w)^{\frac{1}{2}}}{\lambda (1 - \epsilon_w)} \eta \quad (2.1)$$

Burada ϵ_w , suyun görel elektriksel geçirgenliği (dielektrik sabit) ve η yüzeyler arası pürüzlülüğten gelen iki katkıya sahip, η_r ve η_s tabakanın yapısı aşağıdaki gibi verilmiştir

$$\eta_r = -\frac{3 (1 - \epsilon_w)^2}{2 (1 + \epsilon_w)} \sqrt{\frac{\pi k T}{6 \gamma}} \quad (2.2)$$

$$\eta_s = \int \frac{(\epsilon(z) - 1)(\epsilon(z) - \epsilon_w)}{\epsilon(z)} dz \quad (2.3)$$

Burada $\epsilon(z)$, yüzeye normal görel elektriksel geçirgenliğin profilidir. η_r , dalgali genliğin karesiyle orantılı olan, elipsometri, dalgali Fourier bileşenlerinin küçük ölçeğinde ($q\lambda \gg 1$) çok hassas olduğu gözlenmiştir. Statik yapısal ölçümlere tamamlayıcı bilgiyi sağlamak için teknik ilerlemelerin foton korelasyon spektroskopisi (Jakeman, 1974) için uygulaması, sıvı yüzeylerin (Langevin vd, 1983) ve dinamiğinin

düzenli incelemesinde olduğu gibi termal olarak uyarılmış CW den yarı elastik saçılan ışık kullanılarak geliştirilmiştir. Termal olarak uyarılmış, ξ , serbest sıvı yüzey, Fourier yüzey formunun bir grubu ile Penfold tarafından aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$\xi(r,t) = \xi_0 \exp(i(kr + wt)) \quad (2.4)$$

Burada kompleks dalga frekansı w , sabit dalga vektöründe ışık saçılımla gözlenmiş, k ise w ve k 'nın, dağılım denklemi ile ilişkilidir.

$$(w + 2vk^2)^2 + gk + \frac{\gamma k^3}{\rho} = 4v^2 k^4 \left(k^2 + \frac{w}{v}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

Yukarıdaki formülde akışkan vizkozitesi v , frekans (w) ve bu modellerin sönümlü sabitleri (Γ) olan denklem (2.5)'den yaklaşık bir çözüm elde edilmiştir (Penfold, 2001).

$$w^2 = \frac{\gamma k^3}{\rho} + gk \quad (2.6)$$

$$\Gamma = 2vk^2 \quad (2.7)$$

X-ışını saçılımı (düzgün yansıma ve dağınık saçılma)

Elektromanyetik spektrumun x-ışını bölümü genellikle 10^{-12} ile 10^{-8} metrelik (0.01-100 Å) dalgaboyunu kapsar. 20.yy başlarında Laue ve Knipping atomik ve moleküler ölçekte tek kristalden ilk x-ışını saçılım modelini 1'den 10 Å'a kadar sırasıyla göstermiştir. Daha sonra x-ışınları atomik ve moleküler yapı çalışmaları için doğal bir temel araç haline gelmiştir.

X-ışını Yüzey Teknikleri

Üç büyük yüzey x-ışını teknikleri Shpyrko tarafından ölçümler boyunca sıkça kullanılmıştır; Bunlar sırasıyla x-ışını yansımaları, x-ışını dağınık saçılımı ve x-ışınının yatay geliş kırınımıdır. Bu tekniklerin ikili sistemlerin her bir durumundaki birinin veya

diğer elementlerin soğurma boyunca x-ışını enerjisi ayarlanarak geliştirilmiştir. Bu yöntemde tek elementin ilgili saçılım genliği faktörler tarafından değiştirilebilir. Ek olarak karakteristik x-ışını floresanlığı uyarılma enerjisinin bir fonksiyonu olarak farklı elementlerin varlığında test için ayrı bir yöntem olarak kullanılabilir (Shpyrko G. O, 2003).

Yansıma

X ışınlarının (ve nötronlar) optik özellikleri, yüzeyde ve yüzeyler arasında birkaç angstromluk dalga boyları ve daha büyük dalga boylarıyla elektromanyetik dalgaların optik olarak yansıma ve kırılması aynı basit kurallar ile tanımlanmıştır (Born ve Wolf, 1993). X-ışınları için kırılma oranı Shpyrko tarafından $\delta \approx 10^{-6}$ iken $n=1-\delta$ olarak verilmiştir. Kuantum mekanik davranışları da benzer niteliktedir. Penfold'un çalışmalarından elde edilen, x ışınları için, ortamın kırıcılığı aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$n=1-\delta+i\zeta \quad (2.8)$$

$$\delta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} N_a \sum_i \frac{\rho_i}{A_i} Z_i \quad (2.9)$$

Penfold tarafından verilen formülde ortamdaki soğrulmadan ortaya çıkan sanal bileşen $\zeta = \frac{\mu\lambda}{4\pi}$, N_a Avogadro sayısı, $r_e = 2,813 \cdot 10^{-5} A^0$ klasik elektron yarıçapı, λ x-ışını dalga boyu, ρ_i i'inci elementin yoğunluğu, A_i atomik ağırlık, Z_i atom numarası, μ kütle soğurma katsayısı olarak verilmiştir. δ ' nin tipik değerleri $\sim 10^{-6}$ olduğundan kırılma oranı 1.0 dan hafif farklıdır. Penfold bu, kritik kayan açılarının θ_c küçük $\sim 0,1A^0$ olduğunu ifade etmiştir. Birçok malzeme için (x ışını dalgaboyları $\sim 1 - 2A^0$ olduğunda) ζ , δ 'dan $10^2 - 10^3$ daha küçüktür; ve belirgin hatalar olmaksızın sıkça ihmal edilmiştir (Penfold, 2001). Bu, yüksek atom numaraları, daha büyük dalga boyları, x ışınları ve maddeler için gerçek değildir, böyle olaylarda kırıcılık göstergeleri sanal bileşeni kapsamak zorundadır.

δ ve ζ yansıma içeriğinin gerçek ve hayali bölümleridir. Bir diğer tanımı da madde soğurması için aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$\delta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \sum_k \frac{Z_k + f'_k}{V_m} \quad (2.10)$$

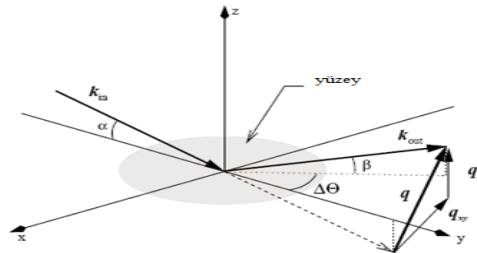
$$\zeta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \sum_k \frac{f''_k}{V_m} = \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (2.11)$$

Burada V_m birim hücrenin hacmi, Z_k birim hücredeki k 'nci atomun elektron numarası, f' ve f'' düzensiz saçılım katsayısıdır (Shpyrko G. O, 2003).

Yansıma Ölçümlerinin Kinematığı

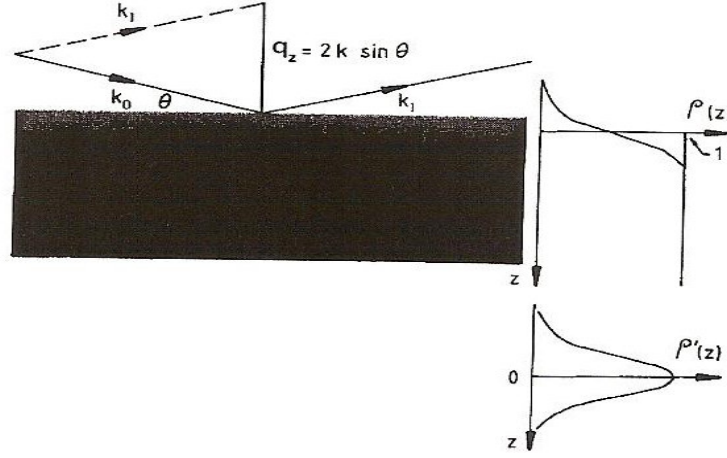
Aniden sonlandırılmış (madde-buhar arayüzündeki basamak fonksiyonuna sahip yoğunluk profili) düzlemsel yüzey, pürüzsüz ve ideal düz yüzeyden yansıtılan λ dalga boyu ile tek renkli x-ışını huzmesinin basit durumu bu x-ışını tekniklerini kapsamıştır. Şekil 2.1 Shpyrko'nun çalışmasından tanımlanan bütün x-ışını yüzey teknikleri için kinematiklerinin genel tanımını vermiştir (Shpyrko G. O, 2003). Herhangi bir α geliş açısı için sapma açısı $\beta = \alpha$ ve $\Delta\theta = 0$ olduğunda düzgün yansıma gözlenmiştir. Gelme ve yansıma ışınları yüzey düzlemine dik aynı düzlemde sınırlandırılmıştır. Katı yüzeylerden x-ışını yansımalarının geleneksel ölçümleri α geliş açısını β açısına eşit tutmak için dedektör 2θ ya da 2 defa döndürülürken θ açısı tarafından döndürülen numunedeki $\theta - 2\theta$ olarak bilinen araçları genel olarak kullanışlı hale getirmiştir (Shpyrko G. O, 2003).

Bu sıvı yüzeyler için mümkün değildir; ve Shpyrko'nun x-ışını yansıma deneylerinden $\Delta\theta = 0$ olarak tanımlanan yansıma düzleminde $\beta = \alpha$ olduğunda α geliş açısı ve β çıkış açısı simülasyon taramalarına ihtiyaç duymaktadır.



Şekil 2.1 Katı bir yüzeyden x-ışının yansıması.

X-Işının yansımadaki saçılım geometrisi Şekil 2.2 de verilmektedir.



Şekil 2.2 X-Işını yansımadaki saçılım geometrisi

İdeal Yüzey: Fresnel Yansımaları

İdeal düz yüzeyden yansıtılan yansıma şiddeti, elektromanyetik dalgalar için klasik sınır koşulları dikkate alınarak hesaplanabilmektedir. Sonuçlar α geliş açısının bir fonksiyonu gibi polarize olmuş s ve p dalgalarının düzgün yansımalarının genliğini veren fresnelle ilişkili olarak bilinir. Küçük açılar için Fresnel yansımaları polarizasyona bağlıdır (Shpyrko G. O, 2003). Bu bağlılık aşağıdaki formülle verilir.

$$R_F(\alpha) = \left| \frac{\sin \alpha - \sqrt{\sin^2 \alpha - \sin^2 \alpha_C - 2i\zeta}}{\sin \alpha + \sqrt{\sin^2 \alpha - \sin^2 \alpha_C - 2i\zeta}} \right|^2 \quad (2.12)$$

Denklem (2.12) dalga vektör transferinin dikey bileşeninin fonksiyonu olarak yeniden yazılırsa; q_z ($\beta = \alpha$, $\theta=0$ için, $\vec{q}=(0,0, q_z)$)

$R_F(q_z)$ iki ortam arasındaki yüzeyler arası hacmin Fresnel yansımaları

$$R_F(q_z) = \left| \frac{q_z - \sqrt{q_z^2 - q_C^2 - 32i\pi^2 \zeta / \lambda^2}}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_C^2 - 32i\pi^2 \zeta / \lambda^2}} \right|^2 \quad (2.13)$$

şeklinde verilir. Burada q_z , $q_z = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \alpha + \sin \beta)$ olarak tanımlanmıştır. $\beta = \alpha$ ise

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \alpha \quad (2.14)$$

dır. Eğer dağılım etkileri ihmal edilirse kritik dalga vektörü aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$q_c = \frac{4\pi \sin \alpha_c}{\lambda} \approx 4\sqrt{\pi r_e \rho} \quad (2.15)$$

Büyük q_z değerleri için

$$R(q_z) = \left(\frac{q_c}{2q_z} \right)^4 \quad (2.16)$$

alınır. Speküler yansıma için uygun bir ifade Born yaklaşımından aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} \approx \left| \frac{1}{\rho_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\langle \rho(z) \rangle}{dz} \exp(-iq_z z) \right|^2 = |\Phi(q_z)| \quad (2.17)$$

Burada ρ_0 hacim yoğunluğu, ρ_i yüzeye dik geçiş dalga vektörü ($k=k_0-k_1$) (Şekil 2.2)

ve dalga sayısı $\frac{2\pi}{\lambda}$ dır. $R_F(q_z)$ iki ortam arasındaki iyi bulk arayüzeyi için Fresnel yansıması aşağıdaki gibidir.

$$R_F(q_z) = \left| \frac{\sin \theta - \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta}}{\sin \theta + \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta}} \right|^2 \quad (2.18)$$

$\sin(\theta)$ için $\sim 0,0 \ll 1,0$, s ve p kutuplanması için yansıma özdeşdir (Penfold,2001).

$$R_F(q_z) \approx \left(\frac{q_c}{2q_z} \right)^2 \quad (2.19)$$

Yukarıdaki gibi ifade edilen denklem (2.19) $q_c \approx \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \theta_c$ olduğunda elde edilmiştir.

x ışınının birçok sonuçları Penfold tarafından tartışılmıştır, veriler $R(q_z)$ gibi

verilmektense $\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)}$ formunda sunulmuştur. Bu nedenle $1/q_z^4$ Frensel düşüşü

kaldırılmıştır. Yüzeyler arasında kırılma oranı dağılımı hakkındaki bilgiyi (veya onun eğimi) düzgün yansımadan, yoğunluk dağılımı Fourier transformunun karesi alınarak sağlanmıştır (Penfold, 2001). En basit modelde, sıvı-buhar arayüzeyi,

$$\frac{1}{\rho_0} \frac{d\rho(z)}{dz} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.20)$$

bir Gaussian formu gibi ifade edilir ve

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} = \exp(-q_z^2 \sigma^2) \quad (2.21)$$

$$\sigma^2 \equiv \sigma_0^2 + \left(\frac{k_B T}{4\pi\gamma} \right) \ln(k_{\max}^2 + k_g^2) - \left(\frac{k_B T}{4\pi\gamma} \right) \ln(k_{\min}^2 + k_g^2) \quad (2.22)$$

formlarında kullanılır. Burada k_{\min} genellikle $2\pi/L$ olarak alınır, hissedilir olarak tanımlan (bir ara yüzeyin alanı $A=L^2$) en küçük dalga vektörüdür. k_{\max} bir dereceye kadar keyfi olarak tanımlanmıştır ve çoğu kez $k_{\max} = 2\pi/d$ gibi verilmiştir (d moleküler çap). Bu, aynı zamanda birçok çalışmanın konusu olmuştur (Penfold, 2001).

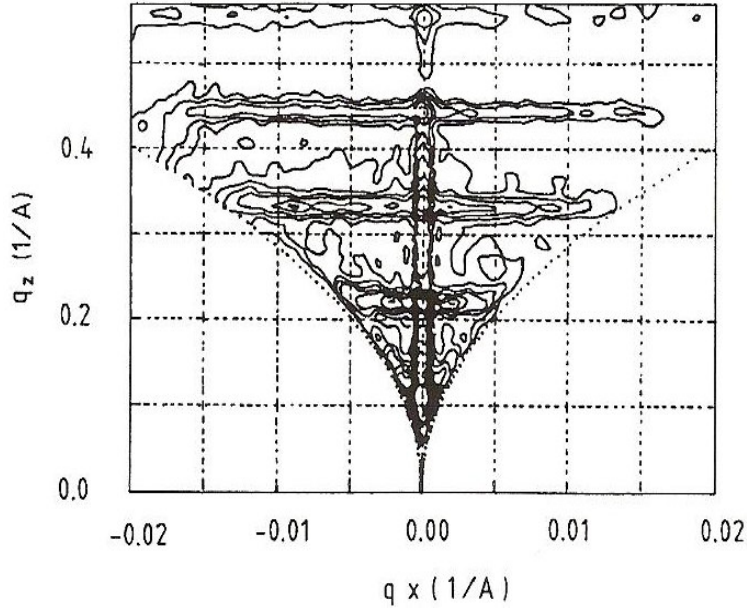
Eğer yüzey veya yüzeyler arası, CW'le sıvı bir yüzey de olduğu gibi tamamen düzgün değilse, orada, yansıma olmayacak veya dağınık yansıma olacaktır. Düzgün yansımadaki azalma, dağınık yansıma gibi gözükmemektedir. $h(x, y)$, yüzeydeki yükseklik dalgalanmalarının düzlemdeki korelasyonları hakkında bilgi sağlar. Şiddetli

yansıma davranışı gösteren bozulmuş dalga Born yaklaşımında dağınık saçılma için diferansiyel saçılma kesiti aşağıdaki gibi verilmiştir (Sinha vd, 1995-1988).

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 A_{xy} |T(\theta_0)|^2 |T(\theta_1)|^2 \left| \int \rho^2 \langle h(x, y) \rangle \exp i q_{xy} r dx dy \right| \quad (2.23)$$

Buradaki ρ , ortalama elektron yoğunluğu, A_{xy} , aydınlatılmış alan, $\langle h(x, y) \rangle$, yükseklik korelesyon fonksiyonu ve $T(\theta)$, Fresnel iletim katsayısı. $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ 'nın açık formları, yüzey dalgalanmasının farklı koşulları için türetilmiştir. Dağınık yansıma, θ_1 saçılma açısı ve θ_0 'in sabit tutulmasıyla veya q_y gözden geçirilerek ölçülmüştür. Geniş bir q_y alanı üzerindeki ölçümler, 10^{-2} den $10^{-5} A^{-1}$ getirilebilir. ($q_z - q_y$) düzleminden ulaşılabilen, tipik deneysel bir düzlem Şekil 2.3'de gösterilmiş ve başlıca özellikleri resmedilmiştir (Penfold, 2001) .

Yoneda'nın yaygın olduğu kol, toplam yansıma bölgesine yakın, dalgalı yüzeyin karakteristik özelliğidir ve θ_0 veya θ_1 'in, θ_c 'ye eşit olduğu zaman $|T(\theta_0)|^2 |T(\theta_1)|^2$ fonksiyonunda bir maksimumdan ortaya çıkmıştır. Bu incelemenin içeriğindeki dağınık yansıma, CW'den gelen katkıyı tanımak ve ölçmekte özel olarak önemlidir. Bu, sıvı yüzeylerde ısıca uyarılmış CW'nin güçlü tamamlayıcı bir ölçüsünü sağlar. $\theta_0 < \theta_1$ için olması beklenen dalga, tamamen yansıyandır ve olması beklenen şiddet, dalgalanmanın yokluğunda, $\Lambda \approx \left(\frac{2\pi}{\pi} (\theta_c^2 - \theta_0^2) \right)^{\frac{1}{2}}$ olduğu, $\exp\left(-\frac{z}{\Lambda}\right)$ gibi azalarak soğrulan bir dalga olarak yüzeye girip ince bir yüzey tabakasından (tipik olarak angstrom'un onlarcası) yüzey saçılımını sağlamıştır. Eğer yüzey iki boyutlu düzenli fazdaysa, gözden kaybolan dalga, q_{xy} , düzlemdeki ters lattice vektörüne (düzlemdeki kırınım) uyduğu zaman, düzlemsel yapıda kırılacaktır (Penfold, 2001). Düzenli fazın iki boyutlu yapısından dolayı, saçılımın Bragg kolları, (normal hacim modülü dağılımındaki Bragg noktaları yerine) meydana gelmiştir. Daillant ve arkadaşları aynı zamanda, hacim ve yüzey dağılımı (veya amorf) arasındaki farkı görmek için bu yaklaşımı kullanmışlardır.



Şekil 2.3. Çok katlı yüzeye sahip bir düzlemdeki dağınık yansıma.

Ana Formül

Shpyrko'nun ilk Born yaklaşımı içinde, $\rho(z)$, x-ışını yansıma sinyali yüzey normali z 'ye dik örneklerin ortalama elektron yoğunluğunun direk ölçümüdür. Fresnel yansımasının x-ışını yansımasına oranı yüzey yapı faktörü $\Phi(q_z)$ 'in genliğinin karesinin mutlak değerinden türetilmiştir (Shpyrko, 2003). Bu, yüzeye normal boyunca ortalama elektron yoğunluğundan türetilen Fourier transformu gibi tanımlanmıştır.

$$\Phi(q_z) = \frac{1}{\rho_\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dz \left(\frac{d\rho(z)}{dz} \right) \exp(iq_z z) \quad (2.24)$$

Burada ρ_∞ , bulk elektron yoğunluğu olarak alınmıştır. Yansıma; yüzey yapısından aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$R(q_z) = R_F(q_z) |\Phi(q_z)|^2 \quad (2.25)$$

Bu iki denklem ana formül olarak bilinir.

Bulk elektron yoğunluğundan boşluğa geçiş yüzeyin normal boyunca $\rho(z)$ yoğunluk profili keskin bir basamak fonksiyonu ile gösterilmiştir (Shpyrko, 2003).

$$\frac{\langle \rho(z) \rangle}{\rho(\infty)} = \begin{cases} x \geq 0 \text{ ise } 1 \\ x < 0 \text{ ise } 0 \end{cases} \quad (2.26)$$

Yoğunluğun türevinin δ -fonksiyonuyla ilişkisi aşağıdaki gibidir.

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{\langle \rho(z) \rangle}{\rho(\infty)} \right) = \delta(z) \quad (2.27)$$

Denklem (2.24)'e göre yapı faktörünün sonucu,

$$|\Phi(q_z)| = 1 \quad (2.28)$$

şeklindedir. Fresnel kuralını takiben ideal düz yüzeylerden tahmin edilen yansıma beklenildiği gibi olmalıdır (Shpyrko, 2003).

Boşluktan hacim modülüne tek atomlu kademeli geçiş altında σ genişliğine sahip bir arayüzey için yoğunluk profili Shpyrko tarafından aşağıdaki gibi bir hata fonksiyonuyla karakterize edilmiştir.

$$\frac{\langle \rho(z) \rangle}{\rho(\infty)} = \text{erf} \left(\frac{z}{\sigma\sqrt{2}} \right) \quad (2.29)$$

Bu tür bir hata fonksiyonunun türevi σ genişliğinin gaussianıdır.

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{\langle \rho(z) \rangle}{\rho(\infty)} \right) = \left(\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \right) e^{-\frac{z^2}{2\sigma^2}} \quad (2.30)$$

Denklem(2.24)'e göre

$$\Phi(q_z) = e^{-q_z^2 \sigma^2 / 2} \quad (2.31)$$

dir. Bu denklem yansımada yerine yazılırsa,

$$R(q_z) = R_F(q_z) |\Phi(q_z)|^2 = R_F(q_z) = e^{-q_z^2 \sigma^2} \quad (2.32)$$

ifadesi elde edilir (Shpyrko, 2003).

2.2. Sıvı Metallerin Yüzey Yapısının X-Işınları ile Ölçümü

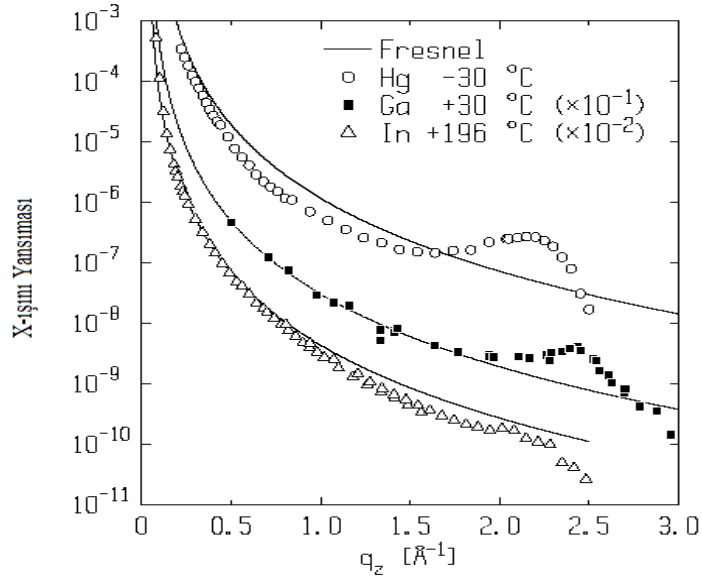
X ışını yansıması uygulanmaya başlayıncaya kadar, sıvı metal yüzeylerin çalışması, görelî olarak ilkeldir. 'öz-enerji' katkısı, iyonik, birçok metalin hacim özelliklerinin iyi tanımlamasını sağlamıştır, ama arayüzeyi tanımlamak için yetersiz olduğu görülmektedir. Jellium modeli (Evans, 1980), iyi çalışılan bir alandır, bilgisayar simülasyonlarıyla ve teorik olarak ilerlemeler kaydedilmiştir. Akışkan maddenin iki bileşenli doğası, yüzeyler arasında güçlü Coulomb etkileşimleri ve belirgin yoğunluk değişimi, teori ve bilgisayar simülasyonu ile tahmin edilen, yüzeydeki atomik tabakalanmaya geçişi vermiştir. Yine de, son yıllarda Pershan ve arkadaşları, sıvı metallerdeki atomik uyarılmış yüzeyin varlığını kesin olarak ispatlayarak, sıvı galyum ve cıva deneylerine öncülük eden bir dizi gerçekleştirmiştir.

Yüzeye bağlı atomik katmanlar girişimi yükseltirler ve bunun maksimum hale gelmesi yüksek q_z deki x ışınlarının düzgün yansımasıyla olmuştur. Eğer sıralama hacimsel sıvı metal yüzey faktörünün ilk pikine yükselmeyi veren ölçülerle olursa, $q_z > 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ değerinde ölçülebilir, Penfold' göre bu zordur fakat diğer teknik zorluklarında üstesinden gelinmesi gerekir.

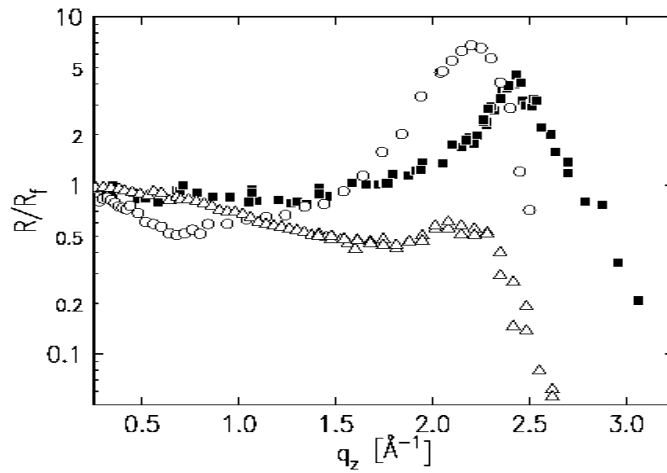
Sıvı Cıva, Galyum ve İndiyumun X-Işını Ölçümleri

Hg (Regan vd, 1995), Ga (Magnussen vd, 1995) ve In (Tostmann vd, 1999) dan elde edilen doğal yansıma verileri, teorik olarak hesaplanan frensel eğrileri ile birlikte

Şekil 2.4’de gösterilmiştir. Gösterimin açık olması için, indiyum ve civa için veri setleri sırasıyla 10 ve 0.1 ile çarpılarak verilmiştir (Shpyrko 2003). Çizgiler Fresnel yansıma eğrilerini kılcal pürüzleri yada yüzey yapısını yada kılcal katkıları hesaba katmadan göstermektedir. Şekil 2.5 kendi Fresnel yansımalarına normalize edilmiş bu üç metal için yansıma verilerini göstermektedir.



Şekil 2.4 Sıvı Hg, Ga ve In’ yüzeylerinden yansıyan x-ışınları için fresnel eğrileri.



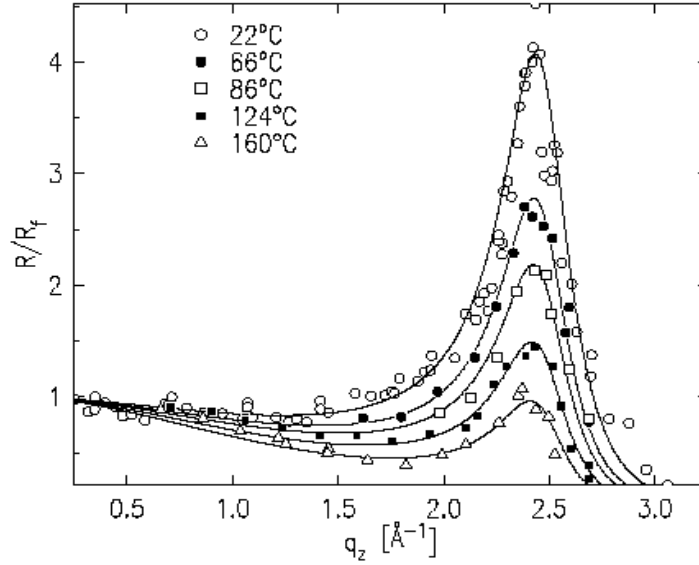
Şekil 2.5. Sıvı Hg, Ga, ve In yüzeylerinden yansıyan normalize edilmiş fresnel eğrileri.

Tabakalaşma pikleri konumunda yerel maksimumun göze çarpan kısmı Hg'dan Ga ve In'a doğru giderek azalsada, içsel yada yerel tabakalaşmanın gerçek kuvvetini yansıtmamıştır (Shpyrko, 2003). Tablo 2.1'den görülebildiği gibi q_{peak} değerleri hesaba katıldığında, üç metalin bu düzeni artan erime sıcaklıklarının düzeni ile (Hg için -35 °C, Ga için 25 °C ve In için 170 °C) çakışmaktadır ve sonuçta erime sıcaklığında $\eta(q_{\text{peak}})$ değeri de Hg, Ga ve In sırası ile artmaktadır (Shpyrko 2003). Aslında termal etkiler kaldırıldığında iç tabakalaşma üç metalin tümü için karşılaştırılabilir.

Tablo 2.1 Uyarılmış tabakalı yüzeylerin karşılaştırılması.

Z	Adı	T_m °K	γ mN/m	P_{vap} Torr	q_{peak} A ⁻¹	σ_{exp} A	$\eta(q_{\text{peak}})$	$R(q_{\text{peak}})/ \Phi(q_{\text{peak}}) ^2$
31	Galyum	302.93	718	<1e-11	2.6	0.63	0.61	4.0e-10
49	İndiyum	429.32	556	<1e-11	2.2	0.92	0.80	3.8e-10
83	Bizmut	544.5	378	2.e-10	2.1	1.26	1.43	3.0e-11
80	Cıva	234.28	498	2.e-06	2.3	0.72	0.53	3.9e-09
19	Potasyum	336.8	110	1.e-06	1.5	1.83	1.59	4.9e-13
51	Kalay	903.9	367		2.3	1.64	2.79	1.2e-14
48	Kadmiyum	594.1	570	1.e-01	2.1	1.07	1.02	1.7e-10
81	Talyum	576.6	464	3.e-08	2.1	1.17	1.22	1.1e-10
82	Kurşun	600.65	458	3.e-09	2.1	1.20	1.23	1.0e-10
79	Altın	1337.6	1338	2.e-05	2.5	1.05	1.34	7.5e-11
30	Çinko	692.73	782	1.e-01	2.6	0.99	1.33	1.2e-11
29	Bakır	1356.6	1300	3.e-04	2.8	1.07	1.83	1.1e-12
47	Gümüş	1235.1	828	2.e-03	2.5	1.28	2.06	6.7e-13
12	Magnezyum	922	559	2.e+00	2.3	1.35	1.85	1.1e-13
20	Kalsiyum	1112	361		1.8	1.84	2.27	2.3e-14
34	Selenyum	490	106	2.e-03	2.6	2.25	6.76	6.8e-24
18	Argon	83.8	13		4.1	2.65	23.64	2.1e-62
10	Neon	24.56	5	4.e+00	7.1	2.28	52.05	6.6e-125

Yansımadaki termal kılcal dalgaların etkileri herhangi bir metalin yansımasının sıcaklığa bağlılık ölçümü ile çoğunlukla doğrudan görülebilmektedir. Shpyrko sıcaklık aralığı en geniş olduğundan en düşük erime sıcaklıklarına sahip iki metal için (Ga ve Hg) uygulamıştır. Ga için bu etki Hg sonuçlarına benzerdir. Şekil 2.6.'da Shpyrko tarafından 22 °C, 66 °C, 86 °C, 124 °C ve 160 °C'deki sıvı Ga için ölçülen Fresnel-normalize yansıma veri setleri gösterilmiştir. Tabakalaşma piki en düşük sıcaklık için en önemlidir ve sıcaklık arttıkça yavaş yavaş azalmıştır.

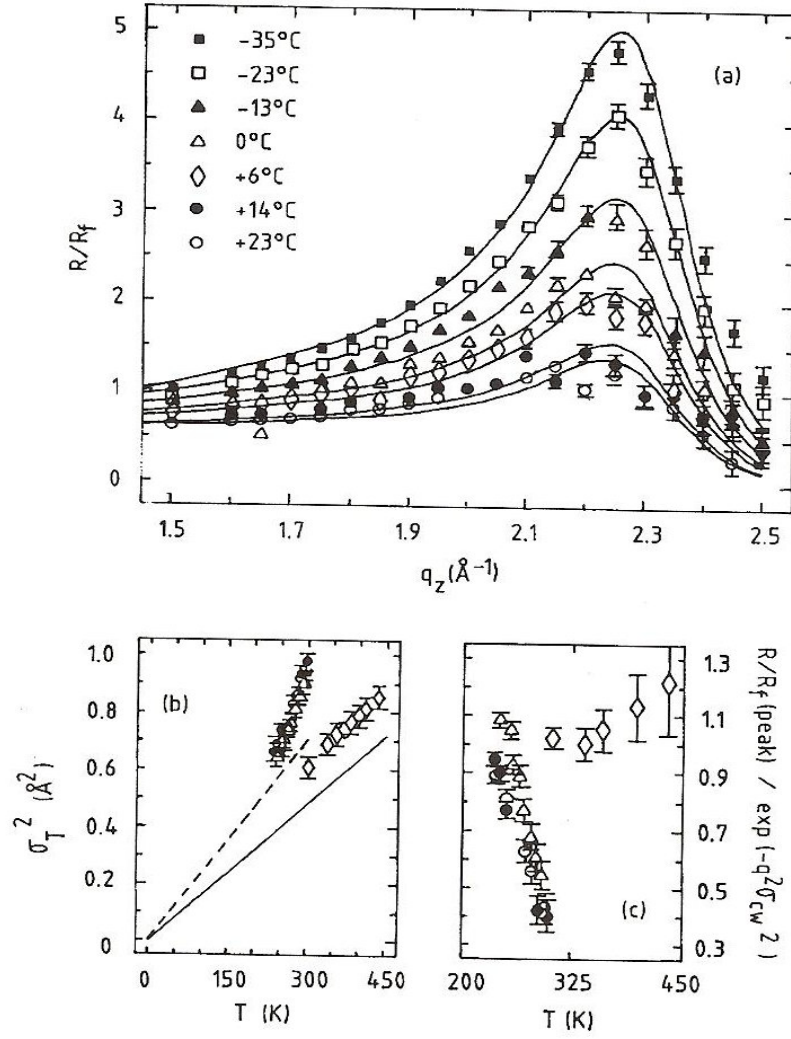


Şekil 2.6. Sıvı Ga yüzeyi için farklı sıcaklıklarda ölçülen normalize edilmiş x-ışını frensel yansımaları.

Sonradan, DiMasi, -36°C , $+25^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında tabakalanan yüzeyin sıcaklığa bağlılığını ölçmüştür. Yüzey yapısı, tabakalı bir yoğunluk profili ile (Şekil 2.7) termik pürüzlülüğe σ , dönüştürülerek tanımlanmıştır. Cıva ve sıvı galyum için yapılan gözlemlerin arasında bazı dikkate değer farklar görülmüştür. Şekil 2.7' de a) farklı sıcaklıklardaki sıvı cıva yüzeyi için normalize edilmiş frensel x-ışını yansımalarını b) σ^2_T 'nin sıcaklığa bağlılığı Δ : Vakumdaki ölçüm. o: H_2 Gazındaki ölçüm. •: H_2 gazındaki ikinci ölçüm. Galyum (\diamond), Cıva (Δ , \bullet) sıcaklıkla σ^2 nin değişimi. (c) Ga (\diamond) ve Hg (b)'deki erime noktasında normalize edilmiş, tabakalaşma ($q_z = 2.2 \text{ \AA}^{-1}$) pikindeki $(R/R_F) \exp(-k^2 \sigma_{cw}^2)$ 'nin sıcaklığa bağlılığı (Penfold, 2001). Penfold cıva için σ değerini sıcaklıkla daha hızlı bir artıştan bulmuştur, daha sonra CW teorisi ile tahmin edilen $T^{1/2}$, sıvı galyumla karşılaştırılan ve CW pürüzlendirmesine ek olarak sıcaklığa bağlı bir bileşenden ortaya çıkmalıdır. Penfold tarafından cıva ve galyum için verilerin direkt karşılaştırması, yüzey yapısındaki esaslı farklara atfedilebilen daha aşağı q_z 'lerde bazı nitel farkları göstermiştir. Özellikle, cıva için yüzeydeki ilk tabaka, daha genişletilmiştir. Bu model sıvı Ga ve yalıtkan sıvılara uygulamada başarılı olmuştur.

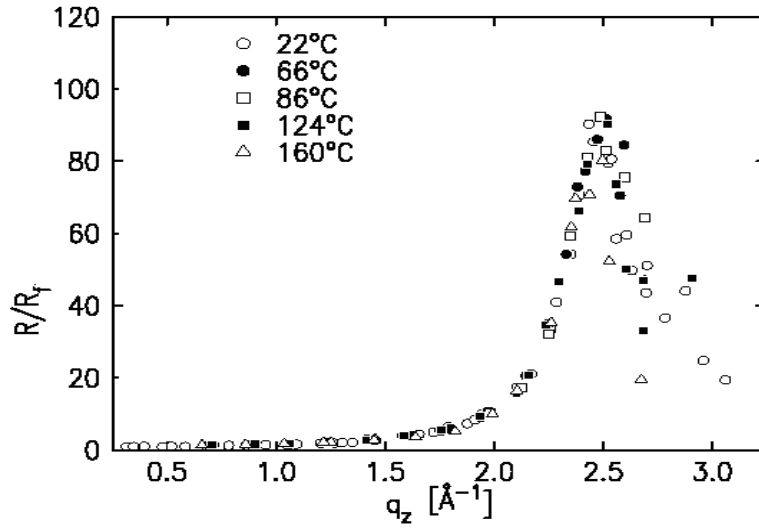
Şekil 2.7. (b) Hg ve Ga için sıcaklığın fonksiyonu olarak hesaplanan σ_{cw}^2 değerlerini, yüzey geriliminin uygun değerleri için, bulk atomlar arası boşluk için, ve Hg ve Ga'un yansıma ölçümlerinden çıkartılan σ_T yüzey pürüzlüğü için gösterilmiştir (Shpyrko, 2003). σ_T 'nin sıcaklığa bağlılığı temel olarak Hg ve Ga arasında farklılık göstermiştir. Ga için deneysel noktaların eğimi kılcal dalga modelinin eğimi ile eşleşmektedir, $\sigma_0 \approx 0.3$ Å sabit terimi ile sapma iç pürüzlüğe neden olmuştur. Bu Ga için σ_T 'nin $\sigma_T^2 = \sigma_0^2 + \sigma_{cw}^2$ olarak yazılmasına izin vermektedir. Sıvı Ga, bu yüzden, sıcaklıktan bağımsız kılcal dalgalar tarafından pürüzleştirilen yerel bir tabakalaşma profiline sahiptir (Shpyrko, 2003).

Shpyrko Hg için $\sigma_T^2(T)$, sıcaklığa bağlı ilave bir pürüzlük göstererek kılcal dalga teorisi ile tahmin edilenden çok daha adımlı bir eğime sahiptir. Bu sonuç Şekil 2.7. (c)'de gösterildiği gibi yerel tabakalaşma modelinden bağımsızdır. Şekil 2.7. (c)'de Hg ve Ga için erime noktasında normalize edilmiş T tabakalaşma piklerinde $(R/R_F)/\exp(-q^2\sigma_{cw}^2)$ değerleri gösterilmiştir (Shpyrko, 2003). Hg-buhar arayüzey pürüzlüğünün sıcaklığa bağlılığı da yeni kendinden tutarlı (self consistent) kuantum monte carlo simülasyonlarından elde edilmiştir (Shpyrko, 2003). $\sigma_T^2(T)$ 'nin benzer lineer davranışı gözlenirken, eğimin doğrudan karşılaştırması deneysel ve simülasyon numuneleri arasındaki kılcal dalga kesimlerindeki ve yüzey gerilmesindeki farklar kullanılarak yapılmıştır.



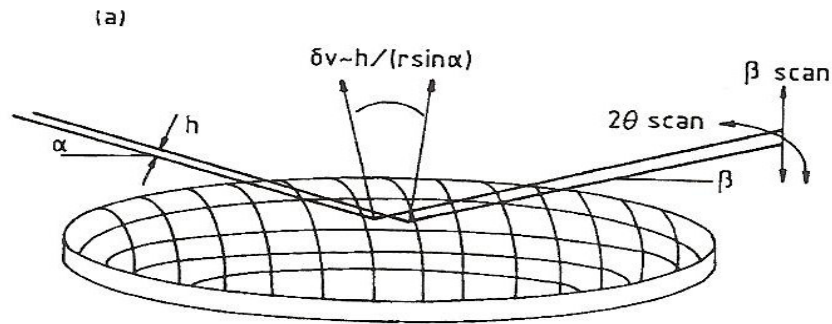
Şekil 2.7 Farklı sıcaklıklardaki sıvı civa ve galyum yüzeyleri için yüzeyin pürüzlülüğüne bağlı normalize edilmiş frensel x-ışını yansımaları.

Şekil 2.8'de Shpyrko tarafından yüzey gerilim değeri ile iç yüzey yapı faktörü gösterilmiştir. Tahmin edilen kılcal etkilerin kaldırılmasıyla içyapı faktörü sıcaklıktan bağımsız olmuştur.



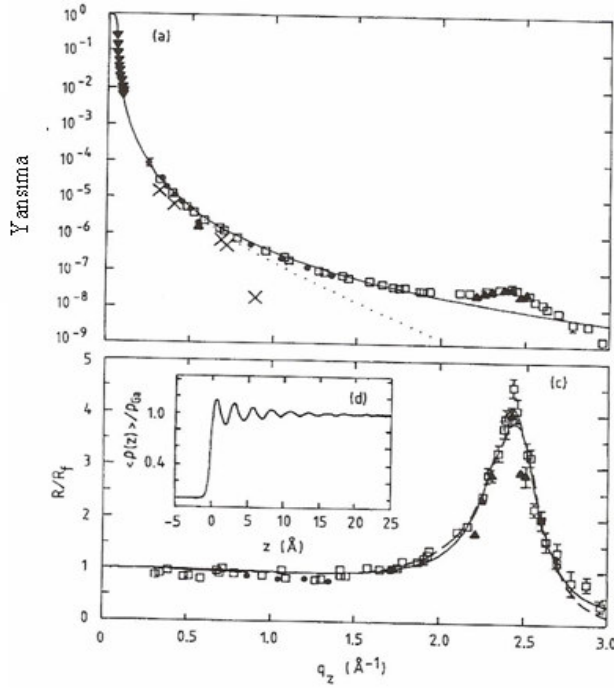
Şekil 2.8 Sıvı Ga için normalize edilmiş frensel yansımaları.

Kawamoto ilk çalışmasında, galyum sıvısının yüzeyindeki x ışını yansımalarını $q_z \sim 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ da ölçmüştür. Daha keskin bir ara yüzey için ideal olan, teorik Frensel yansımadaki küçük sapma, $< 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ nın elektron yoğunluk profili yüzeyler arası genişlik için tutarlıdır ve bu yüzden yüksek q_z yüzeyler arası katmanları gözlemlemek için yansıma ölçümü çok verimli değildir. Yüksek yüzey gerilimi ve küçük bir numune bölgesi kullanılmak zorunda oluşu eğimli numune yüzeylerini yükseltmiştir. Bunlar düzgün yansımaların uygun şekilde seçilmesine imkan veren açısız yükseklik taramalarının birleşimiyle elde edilmiştir. Sıvı yüzey eğrilerinin şematik diyagramı Şekil 2.9 da verilmektedir (Penfold, 2001).



Şekil 2.9 Sıvı yüzey eğrilerinin şematik diyagramı.

Aynı yaklaşımı kullanarak Regan (Regan, 1995), $q_z \sim 3.0 \text{ \AA}^{-1}$ deki sıvı galyum yüzeyinden düzgün yansımayı ölçmeyi başarmıştır Şekil 2.10 da (a) Sıvı galyum için ölçülen x ışını yansıması (b) Fresnel yansımasına normalize edilen yansıma, (c) Elektron yoğunluk dağılımı için hesaplanan eğridir.



Şekil 2.10. Sıvı Ga yüzeyindeki x-ışını yansımaları.

Regan tarafından sonuçlandırılan yüksek Q_z değerlerindeki bulk dağılım saçılımları, her q_z değerindeki (Regan vd, 1997), yansımayan taramaların gösterimiyle tasarlanmış, ölçülen yansımaya büyük katkıda bulunmuştur. Yüksek bir etki gözlenen $q_z > 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ kadar olan kısımdaki bilgiler Fresnel yasasından kayda değer bir farklılık göstermemiştir. Bu, Fresnel yansımasıyla ölçüldüğünde daha açık bir şekilde görülmektedir. Yüksek q_z deki veriler, kinetik yaklaşım kullanılarak (Denklem 2.17) sinüs dalgasının üssel bozulması ve yüzeyler arası profilin fonksiyon hatası gibi Penfold tarafından $\frac{\langle \rho(z) \rangle}{\rho_\infty}$ ile analiz edilmiştir.

$$\frac{\langle \rho(z) \rangle}{\rho_\infty} = \text{erf} \left[\frac{(z - z_0)}{\sigma} \right] + \theta(z) A \sin \left(\frac{2\pi z}{d} \right) e^{\frac{-z}{\xi}} \quad (2.33)$$

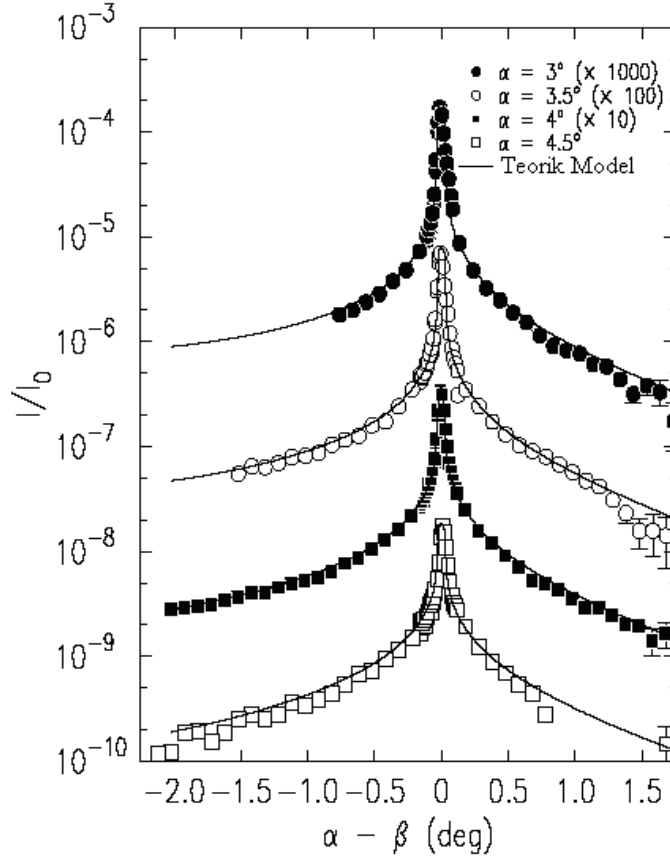
Burada, σ yüzeyler arası genişlik, $\theta(z)$ basamak fonksiyonu, A genlik, d sinüs dalgasının periyodu, ξ azalan korelasyon uzunluğu (şekil 2.10 daki küçük resim). $d \sim 2.56 \text{ \AA}$ tabakalar arası boşluk, datarlarla uyumlu verilmiştir; ve azalma uzunluğu (~ 2 atomik çapa karşılık olan) $\sim 5.8 \text{ \AA}$ dır (Penfold, 2001). Hemen hemen aynı sonuçları veren ve bozulmuş kristal modeline dayanan daha karmaşık bir model de sıvı cıva için kullanılmıştır. Sıvı hacim modülündeki yüzeyler arası boşluk komşu katmanların yığılmasından kaynaklanan ortalama komşu boşluklardan daha azdır. Bozulmuş kristal modeli termal uyarılmış CW yoluyla genişletilmiş bölgesel bir yapı olarak düşünülmüştür. Sonuç olarak Regan (Regan, 1996) yüzeye indirgenmiş atomik katmanlarda ısı bağımlılığını incelemek için galyum değerlerini yükselterek buna benzer bir deney yapmıştır.

Shpyrko dağınık saçılma taraması, α açısı sabit tutulurken $\Delta\theta=0'$ da β 'nın fonksiyonu olarak bir sinyal ölçümünü göstermiştir. Gözlenen saçılma bu yüzden $dq_z/dq_y = \tan\beta$ ve $q_y=0$ olan (q_z, q_z) düzlemindeki bir yörüngeyi izlemektedir. Speküler yansımada ölçülen sinyal ve dağınık saçılma geometrileri, dağınım ölçümünde $\beta=\alpha$ 'da ölçülen sinyal speküler sinyal olduğundan dolayı birbirleriyle ilişkilidir (Shpyrko, 2003).

Sıvı In için Shpyrko tarafından kılcal dalga tahmininin doğruluğunu gösteren dağınık saçılma taraması sonuçları Şekil 2.11'de gösterilmiştir. Şekil 2.11 de sırasıyla 0.049, 0.066, 0.087 ve 0.110 olan η değerlerine uyan, 3.0, 3.5, 4.0 ve 4.5 derecelerinde alınan, kılcal dalga teorisini izleyen teorik simülasyonlar ile beraber sıvı In için dağınık saçılma verileridir. Bu şekil kılcal dalga teorisi teorik tahminlerine göre seçilen çeşitli α değerlerinde yapılan dağınık saçılma taramalarının bir setini göstermektedir. Bütün deneysel ölçümler için, yüzeyde ortaya çıkan sinyal bulk dağınım zemininden, yansıma düzlemine 0.4° çapraz olarak hareket ettirilen detektör ile ölçülen yoğunlukların çıkarılmasıyla ayrılmıştır.

Deneysel veriler ve Şekil 2.11'de gösterilen teorik tahminler arasındaki mükemmel uyum sıvı yüzeylerin iç atomik yapısıyla ilgili olarak yüzey yapı faktörünü

başarılı olarak tersine evrişim (deconvolve) için kılcal dalga teorisinin elementlerine güvenebileceğinin güçlü bir delilidir (Shpyrko, 2003).



Şekil 2.11. Sıvı In yüzeyi için dağınık saçılma.

Pershan ve çalışma arkadaşları tarafından, düzgün x ışını yansıtıcılığı, uyarılmış yüzey tabakalanması kullanılarak açıkça gösterilmiştir. Tabakalanmanın sıcaklığa bağlılığı, bazı farklarda ve öne sürülen etkileşimin ayrıntılarında, kovalentin derecesi gibi, yüzey yapısını etkilediği gösterilmiştir. İndiyum, daha kovalent olan galyumla karşılaştırıldığında neredeyse serbest elektron metali olan bir metaldir. Tostmann, x ışını yansımalarını ve dağınık saçılımı, erime noktası yakınındaki sıvı indiyumun yüzey ölçümleri için kullanmıştır. Galyum ve cıva için gözlenen benzer, düzgün yansımadaki geniş pik $q_z \approx 2.2 \text{ \AA}^{-1}$ olarak ölçülmüştür (Penfold, 2003). 3.5 \AA uzunluğundaki azalış, galyum için bulunan 5.5 \AA 'dan daha kısadır. Dağınık saçılma, yüzey yapı faktörünün kıvrımı, ve termal uyarılmış CW, ayarlanabilir parametreler olmadan aynı modelle

tanımlanmıştır (Penfold, 2001). Herhangi bir ekstra dağınık yansımanın yokluğunda, termal uyarılmış CW için, sıvı-buhar arayüzeyinin, bir yönde homojen yüzeye paralel olduğu ölçümlerden uzun ölçekli araştırmalarla az miktarda tahmin edilmiştir. Erimedeki yönelimsel bağ ile daha büyük korelasyon uzunluğunun sıvı galyum için yüzey tabakalanmasıyla ilişkisi, daha büyük kovalentin bir göstergesidir.

Sıvı Hg'nin Yüzey Yapısı ve Sıvı Hg'nin Ga ve In ile Karşılaştırılması

Shpyrko -36 °C ve 25 °C arasında sıvı cıvanın x-ışını yansıma ölçümlerini sunmuştur. Yüzey yapısı termal bir pürüzlülük σ_T 'li tabakalı yoğunluk profili tarafından belirlenmiştir. Tabakalaşma 2.72Å'luk bir boşluğa ve 5.0 Å'luk bir ekponansiyel azalma uzunluğuna sahiptir. Şaşırtıcı biçimde σ_T 'nin sıcaklıkla, kılcal dalga teorisi ile tahmin edilen \sqrt{T} den çok daha fazla azaldığı bulunmuştur (Shpyrko, 2003).

Sıcaklığın bir sıvının yüzey yapısı üzerindeki etkisi katı yüzeyininkinden oldukça farklıdır. Sıvıda, termal yüzey dalgaları tüm dalga boylarında parçacık aralığından uzun dalga boylu yer çekimsel bir kesime uyarılmakta ve parçacık aralığı düzeninde bir yüzey pürüzü üretmektedir. Metalik olmayan sıvılar için, bu kılcal dalgalar birkaç Å genişliğinde monoton biçimde azalan yoğunluk profili olan sıvı-buhar arayüzeyini genişletmektedir (Shpyrko, 2003).

Metalik sıvılar, birkaç atomik çap hacmindeki tabakalarda sıvı-buhar arayüzeyine paralel atomların katmanlı olarak bulunduğu daha karmaşık bir yüzey yapısıdır. Bu tabakalaşma kuvvetli olarak yerel olmayan iyonlar arası etkileşme potansiyelinden kaynaklanmıştır ve metalik sıvılarda tektir. Bununla birlikte, sıcaklığın etkisinin temel olarak hala yüzey normal profilini pürüzlendiren ve tabakalaşma genliğini azaltan kılcal dalgalar şeklinde olması beklenmektedir. X-ışını yansıması ölçümleri sıvı Hg, Ga, In ve birkaç alaşımda yüzey tabakalaşmasının var olduğunu doğrulamaktadır (Shpyrko, 2003). Yüzey pürüzlenmesi için tek mekanizma olarak kılcal dalgaları esas alan modellerin sıvı In yüzeyinden ölçülmüş dağınık saçılmanın yanısıra sıvı Ga'un sıcaklığa bağlı tabakalaşmasını da tanımladığı bulunmuştur (Shpyrko, 2003).

Shpyrko'nun sıvı Hg ve Ga için yapılan daha önceki x-ışını yansıması karşılaştırmalarında, iki önemli fark tanımlanmıştır. Her iki metal için yansımalar yüzey

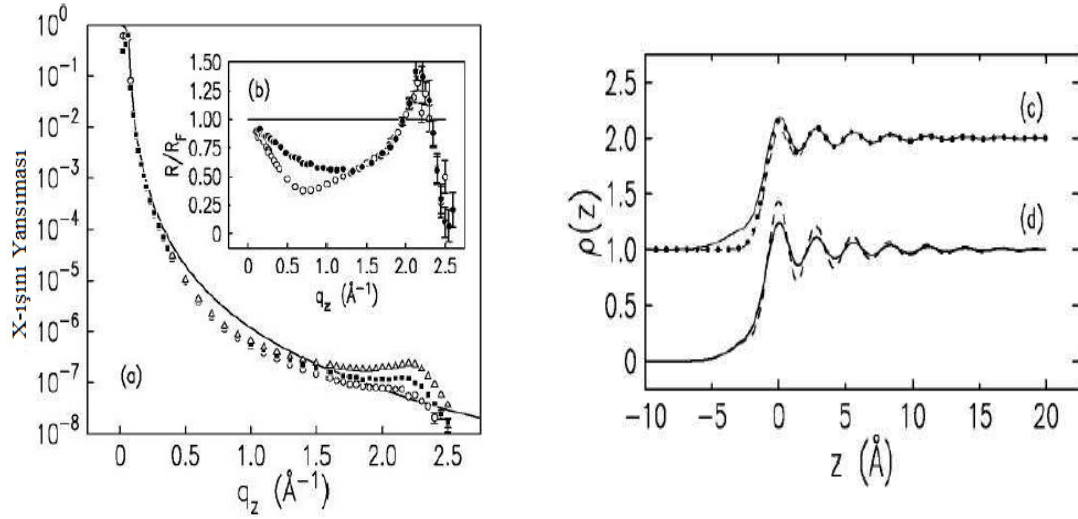
tabakalaşmasını belirten çoklu-Bragg piklerini gösterse de, Hg verileri en düşük minimum transferinde ($q_z \approx 0.6 \text{ \AA}^{-1}$) bir minimuma sahiptir. Başarılı bir model, arayüzeyin buhar kısmına birkaç \AA giren düşük bir yoğunluk bölgesini içermektedir. Bu özellik Hg'nin kendine özgüdür. Buna ilaveten oda sıcaklığı tabakalaşma piki Hg için Ga'dan daha geniştir. Bu Hg'da çok daha kısa bir uzunluk aralığında azalan yüzey tabakalaşmasına yol açmaktadır (Shpyrko, 2003).

Shpyrko tarafından yapılan sıcaklıktan bağımsız çalışma daha önceki oda sıcaklığında yapılan ölçümlere göre önemli bir avantaja sahiptir. Erime noktası yakınlarında, tabakalaşma piki geniş bir genliğe sahip ve düşük- q_z minimum bölgesinden kolayca ayırt edilebilmiştir. Bu yüzeye yakın bölgede modellerin detaylarından etkilenmeyen tabakalaşma bozulma uzunluğunun sağlam olarak belirlenmesine izin vermektedir. Buradan Ga ve Hg'nin benzer tabakalaşma bozulması uzunluklarına sahip olduğu sonucuna varılmaktadır (Shpyrko, 2003).

Shpyrko'nun x-ışını yansıma ölçümleri yüzeyin neden olduğu tabakalaşmanın kuvvetli olarak sıcaklığa bağlı olduğunu göstermektedir. Şekil 2.12 de Sıvı In'un x-ışını yansıması Δ : -35°C ; \blacksquare : 0°C ; \circ : $+23^\circ\text{C}$; (-): Fresnel yansıması R_F 'den hesaplanmış (b) İki Hg numunesi için R_F tarafından normalize edilmiş oda sıcaklığındaki yansıma. \circ : H_2 gazlı cam oda. \bullet : UHV odası. (c) (...): yüzey modifikasyonu yok. (-): ilave tabaka modeli. (- - -): yüzey tüketim modeli. (d) Vakum verileri için en iyi fit profilleri. (-): Oda sıcaklığı ($\sigma_T=1.0\text{\AA}$). (- - -): $T = -36^\circ\text{C}$ ($\sigma_T=0.8\text{\AA}$). Şekil 2.12 (a) -35°C ve oda sıcaklığı arasında üç sıcaklık için cam odada ölçülen q_z 'nin bir fonksiyonu olarak yansımayı göstermiştir. $q_z \approx 2.2 \text{ \AA}^{-1}$ 'da gözlenen çoklu-Bragg piki sıvı metalin yüzey yakınında katmanlaştığını göstermektedir. Pik konumu, genlik ve genişlik, bulk sıvıya birkaç \AA kadar uzanan yüzey tabakalaşması için uzunluk ölçeğini vermiştir. Verilerin diğer esas özelliği numuneler arasında farklılık gösteren derinlik olan $q_z \approx 0.6-1.2 \text{ \AA}^{-1}$ da yansımadaki minimumdur. Şekil 2.12(b)'de oda sıcaklık ölçümlerinin iki seti için gösterildiği gibi yüksek basınçlı H_2 ortamında (900 Torr) bu minimumdan 10^{-2} Torr Hg buhar basıncı altında olankinden çok daha fazla söz edilir. Bu düşük- q_z verileri yüzeyin 5 \AA içindeki elektron yoğunluğunun detaylarının numune ortamından etkilendiğini göstermektedir (Shpyrko, 2003)

Parametreleştirilmiş yüzey-normal yoğunluk profili için bir model oluşturarak ve hesaplanan yansımayı modelden deneysel verilere uydurarak yüzey tabakalaşmasının

miktarını belirlenmiştir (Shpyrko, 2003). Yüzeysel normal yoğunluk profili sıvı-buhar ara yüzüne paralel elektron yoğunluğunun dilimlerinden oluşturulmuştur. Dilimler d uzaklığı ile ayrılmış atomların düzlemlerini göstermiştir. Bu atomlar düzlemde düzensizdir ve derinlikle artan ortalama kare yüzeysel normal yer değiştirmelerine sahiptir.



Şekil 2.12 Sıvı In'un x-ışını yansımaları.

Shpyrko'nun aşağıda verilen elektron yoğunluk modeli Gausiyen terimlerin bir toplamından oluşmuştur.

$$\rho(z) = \rho_{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d/\sigma_n}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-(z-d)^2/2\sigma_n^2\right] \quad (2.34)$$

Burada ρ_{∞} Hg hacminin elektron yoğunluğudur ve n. tabakada ortalama kare yerdeğiştirmeleri $\sigma_n^2 = n\bar{\sigma}^2 + \sigma_T^2$ ile gösterilmiştir. σ_T yüzeysel en yakın tabakanın kalınlığını karakterize etmektedir. $n\bar{\sigma}^2$ büyüktür ve tabakalaşma görülmez, $\bar{\sigma}$ bir tabaka bozulmasının uzunluğunu belirlemektedir. $\rho(z)$ nin bu şekliyle, yansıma, birden bire homojen olarak yok edilen elektron yoğunluğunun Fresnel yansıması R_F ile orantılı analitik olarak hesaplanabilir ve

$$\frac{R(q_z)}{R_F} = \left| \frac{1}{\rho_\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (\partial \rho / \partial z) \exp(iq_z z) dz \right|^2$$

$$= F^2 (q_z d)^2 \exp(-\sigma_T^2 q_z^2) \times [1 - 2 \exp(-q_z^2 \bar{\sigma}^2) \cos(q_z d) + \exp(-q_z^2 \bar{\sigma}^2)]^{-1} \quad (2.35)$$

bağıntısı elde edilir. Burada indirgenmiş saçılma form faktörü $F = (f(q_z) + f') / (Z + f')$ daha önceden tanımlandığı gibi ilave edilmiştir (Shpyrko, 2003).

Shpyrko tarafından tanımlanan $\sigma_T \cdot \bar{\sigma}$ ve d parametreleri tabakalaşma pikinin yüksekliğini, genişliğini ve konumunu kontrol eder ve yerel bir tabakalaşma profilini karakterize eder (Şekil 2.12(c)). Bu model sıvı Ga ve In için yeterli olsa da, sıvı civanın düşük- q_z yansıması için iyi bir uyum vermez. Düşük- q_z yansımasını hesaplamak için birinci Hg tabakasını, ilk birkaç tabakayı yada arayüzeyin buhar kısmına doğru birkaç Å'luk bölge modifiye edilerek yapılan tabakalaşma modeline ilaveten yoğunluk terimlerini içeren profiller göz önüne alınmıştır (Shpyrko, 2003). Bu ilave özellikler sıcaklıktan bağımsızdır. Bütün veriler için en iyi uyuma sahip modifikasyon tek bir Gausyen katkı terimine $f_A \rho_\infty (d / \sigma_A \sqrt{2\pi}) \exp[-(z - z_A) / 2\sigma_A^2]$ sahiptir. Bu terim $\sigma_A \approx 1.5A^0$ genişlik ve numuneler arasında 0.1'den 0.3'e değişen hacme göre f_A yoğunluğu ile buhar bölgesinin birkaç Å içinde konumlanmıştır. (Şekil 2.12(c)). Düşük- q_z minimuma sahip veriler genişletilmiş, tüketilmiş birinci Hg tabakası ve ilk iki tabaka arasındaki genişleşmiş aralıklı modeller kullanılarak (Şekil 2.12(c)) fitlenmiştir.

Shpyrko'dan elde edilen x-ışını verileri yüzeye yakın bölgenin tek olarak belirlemenmesine izin vermese de, yüzey-normal yoğunluk profilinin sıcaklığa bağlılığı üzerinde güvenilir bilgiler elde edilmiştir. Tüm Hg verileri yerel tabakalaşma parametreleri ile tanımlansa da $d = 2.72 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ve $\bar{\sigma} = 0.46 \pm 0.05 A^0$ dir (Shpyrko, 2003). Bu değerler her iki H₂ ve vakum ölçümleri için elde edilmiştir ve model yüzey modifikasyonundan bağımsızdır. Yansımanın sıcaklığa bağlılığı H₂ ortamındaki ölçümler için σ_T 'nin değişiminden tek olarak ölçülmüştür (Shpyrko, 2003). Bu parametre tabakalaşma pikinin genliğini kontrol eder ve yüzeydeki yoğunluk titreşimlerinin genliği ile doğrudan ilgilidir.

Özellikle, Ga için Shpyrko tarafından gösterildiği gibi Hg için $5.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$ tabakalaşma bozulma uzunluğunun sıcaklıktan bağımsız olduğu anlamına gelmiştir. Tabakalaşmanın arayüzey genişliğini etkin biçimde genişleten termal pürüzleşme yüzeyinde aynı boyda ilerlemesi gerektiği belirgin değildir (Shpyrko, 2003). Yüzey normal profilinin yüzey yükseklik dalgalanmalarından bağımsız olduğu böyle bir model, pürüzlü yüzeylerdeki saçılma hesapları için uzun süredir kullanılan analizlere özgüdür. Sıvı metaller üzerindeki daha önceki gözlemler böyle bir açıklamanın doğrulanmış olduğunu göstermiştir.

Shpyrko'nun kılcal dalga modelinde, termal olarak uyarılmış yüzey dalgaları, yüzey gerilimi γ 'dan dolayı geri çağırıcı kuvvet için ortalama kare yerdeğiştirmeleri aşağıdaki gibi üretilmektedir.

$$\sigma_{CW}^2(T) = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln\left(\frac{k_{\max}}{k_{\min}}\right) \quad (2.36)$$

Burada $k_{\max} = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ ve $k_{\min} = 7.4 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ sırasıyla atomik boyut ve yardımcı çözümden elde edilen dalgavektör kesimleridir.

Sıvı In'ın Yüzey Yapısı ve Sıvı In'ın Ga ve Hg ile Karşılaştırılması

Shpyrko x-ışını yansımaları (XR) ve $156 \text{ }^\circ\text{C}$ ' lik kendi erime sıcaklığına yakın sıvı indiyum yüzeyinden küçük açılı speküler olmayan dağılık saçılma (DS) ölçümlerini anlatmıştır. XR ölçümlerinden yüzey yapı faktörünün sıvı yüzey yüksekliğindeki dalgalanmalarla kıvrım gösterdiği sonucunu çıkartılmıştır (Shpyrko, 2003). Yüzey yapı faktörünü, termal olarak uyarılmış kılcal dalgaları ve deneysel çözümü hesaba katan DS'yi açıklamak üzere bir model sunulmuştur. Shpyrko tarafından deneysel olarak elde edilen DS, termal olarak uyarılmış yükseklik dalgalanmalarından tersine evrişimleşmiş (deconvolution) yüzey yapı faktörüne izin vererek ayarlanabilir parametresiz olan bu modeli takip etmiştir. Elde edilen yerel elektron yoğunluk profili Ga ve Hg için daha önceden söylendiği gibi benzer tabakalaşmaya yol açan eksponansiyel bozulma yüzeyini göstermiştir (Shpyrko, 2003). Neredeyse serbest elektron metali olan sıvı In'un yerel elektron yoğunluk profillerinin detayları, çok daha kovalent olan ve erimede doğrudan bağlanma gösteren sıvı Ga için karşılaştırılmıştır (Shpyrko, 2003). Titreşim

yoğunluk profilleri her iki metalde benzer genliklere sahip olduğu verilmiştir, fakat yüzey tabakalaşma bozulması In için $3.5 \pm 0.6 \text{ \AA}$ aralığında Ga için $5.5 \pm 0.4 \text{ \AA}$ aralığında olmuştur. Kontrollü oksijene maruz kalmanın üstünde, sıvı In yüzeyinde oksit tek tabaka oluşmaz (Shpyrko, 2003)

Yalıtkan sıvılar için, atomlar arası yada moleküller arası potansiyel uzun menzillidir ve etkileşmelerin doğası sıvı-buhar arayüzeyi boyunca önemli derecede değişmez. Teorik modelleme ve moleküler dinamik çalışmaları bulk sıvı yoğunluğundan bulk buhar yoğunluğuna monoton olarak değişen bir arayüzey yoğunluk profili ile sonuçlanmıştır.

Shpyrko, sıvı metallerdeki yüzey tabakalaşmasının varlığını ilk önce sıvı Hg ve sonra sıvı Ga için deneyle son zamanlarda kesin olarak kanıtlamıştır. Bu tabakalaşmanın sıcaklığa bağlılık karşılaştırmaları iki metal arasında nitel farkları ortaya koymuştur. Bu gözlem metaldeki kovalentlik derecesi gibi etkileşmelerin detaylarının yüzey yapısını etkileyebildiğini göstermiştir.

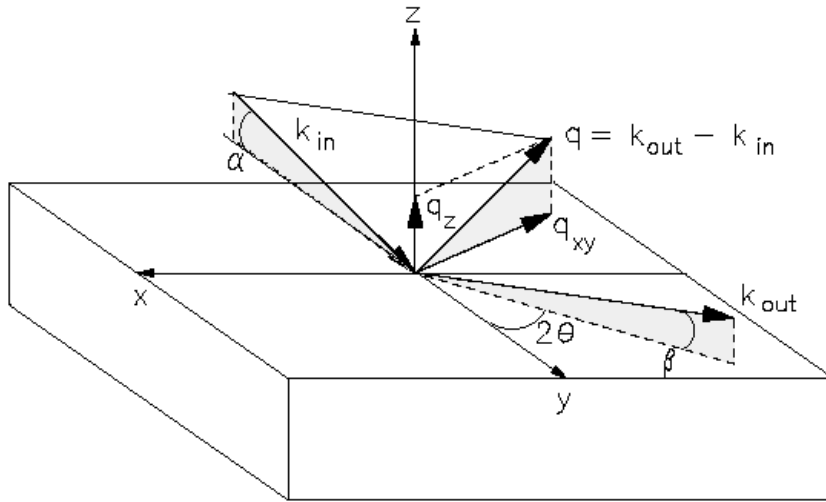
Shpyrko'ya göre sıvı Ga ve Hg'nin her ikisi de NFE davranışından büyük farklar göstermiştir. Sıvı Hg bulk sıvı yapı faktörünün ilk pikinde belirgin bir asimetri göstermiştir ve sıvı Hg'nin optik sabitleri serbest elektronlar için (Shpyrko, 2003) örneğin, alkali metallerin optik sabitlerini yeterli ölçüde açıklayan Drude teorisinin tahminlerinden büyük ölçüde ayrılmıştır.

NFE karakterinden sapmalarda yüzey tabakalaşmasının hangi yanlarının etkilendiğini anlamak için, kovalent bağlanmaya karşı daha az eğilimli sıvı metallerin araştırılması gerekmektedir. Alkali metallere bu bağlamda ideal adaylar olabilir. Sıvı alkali metallerin çok düşük yüzey gerilimi, yüzey tabakalaşmasının deneysel olarak gözlenmesini aşırı derecede zorlaştırarak, termal olarak oluşturulmuş geniş bir yüzey pürüzlüğüne yol açmıştır (Shpyrko, 2003). Yüksek yüzey gerilimine, makul düşük erime noktasına ve düşük buhar basıncına sahip sıvı İndiyum bu kusurlardan etkilenmez. Bununla birlikte aşağıdaki sebeplerden dolayı Shpyrko tarafından NFE gibi olduğu düşünülmüştür. İlki, sıvı İndiyumun bulk yapı faktöründeki birinci pik erimedeki belirgin biçimde yönlendirilmiş bağlanmanın yokluğunu göstererek yüksek derecede simetriktir. İkincisi, bulk sıvı yapı faktörünün niceliksel analizi, artan sıcaklıkla azalan atomlararası mesafeli oniki-katlı bir koordinasyon vermiştir. Bu tam olarak ideal bir katı küre modeli tarafından açıklanabilen bir sıvı için beklenen şeydir.

Üçüncüsü, sıvı In'un ölçülen optik özellikleri Drude serbet elektron teorisi ile geniş bir dalga vektörü aralığında uyuşmaktadır. Daha ilginç olanı, sıvı Hg ve In karışımlarının optik sabitleri zengin Hg bileşimleri için serbest elektron davranışından belirgin biçimde ayrılmıştır, fakat artan In içeriği ile serbest elektron davranışına gittikçe yaklaşmıştır (Shpyrko, 2003).

Sıvı metallerin yüzey yapısı ve elektronik özellikleri arasındaki ilişkiye karşı bu temel ilgi oldukça pratik öneme sahip yüzey tepkilerinin konusunu doğrudan taşımaktadır. Bu özellikle atomların hareketli olduğu sıvılar için doğrudur ve yüzeydeki tepkiler alaşımı, faz oluşumunu ve diğer bulk özellikleri doğrudan etkilemiştir (Shpyrko, 2003).

Şekil 2.13'de saçılma geometrisi verilmiştir. Burada azimut açısı 2θ ve yükselme açısı β olan bir detektör tarafından toplanan α açısındaki x-ışınları ile x-y düzleminde uzanan sıvı yüzey gösterilmiştir (Shpyrko, 2003). Şekil 2.13 de α geliş açısını, β çıkış açısını, \vec{k}_{in} ve \vec{k}_{out} sırasıyla geliş ve çıkış dalga vektörleri 2θ azimut açısı olmak üzere sıvı yüzeyden x-ışını saçılmasının geometrik taslağı. Momentum transferi \vec{q} , bir q_{xy} geliş düzlemi bileşenine ve bir yüzey-normal bileşeni q_z 'ye sahiptir.



Şekil 2.13 Sıvı yüzeyden x-ışını saçılmasının geometrik taslağı.

Momentum transferi \vec{q} aşağıdaki gibi yüzey normali q_z ve yüzeye paralel q_{xy} bileşenlerine ayrıştırılabilir.

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda}(\sin \alpha + \sin \beta)$$

ve

$$q_{xy} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta - 2 \cos \alpha \cos \beta \cos 2\theta} \quad (2.37)$$

Bunun devamında bir pürüzden ve yapılmış sıvı yüzeyden x-ışını saçılması için $d\sigma/d\Omega$ diferansiyel kesiti için bir formül geliştirilmiştir. Verilen bir \vec{r} lokasyonunda üç boyutlu bir elektron dağılımından $\rho(\vec{r})$ 'den x-ışını saçılması için diferansiyel kesit için genel ifade aşağıda verilen elektron yoğunluk korelasyon fonksiyonu cinsinden açıklanabilir;

$$\langle \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') \rangle = \langle \rho(\vec{r} - \vec{r}')\rho(0) \rangle$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = V \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \int d^3(\vec{r} - \vec{r}') \langle \rho(\vec{r} - \vec{r}')\rho(0) \rangle \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')] \quad (2.38)$$

Burada V aydınlatılan hacimdir. Eğer yoğunluk dağılımı x-y düzleminde homojen fakat yüzeye normal olarak homojen değilse, yoğunluk korelasyon fonksiyonu yüzeyden z ve z' mesafelerine ve yüzeydeki $\vec{r}_{xy} - \vec{r}'_{xy}$ farklı konumlarına bağlıdır. x-y düzlemine göre α açısındaki yüzeyde oluşan kesit alanı A_0 'ın x-ışını demeti için gösterilen bölge $A_0/\sin(\alpha)$ ' dir ve diferansiyel kesit Shpyrko tarafından aşağıdaki gibi yazılmıştır.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{A_0}{\sin(\alpha)} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \int dz dz' d^2\vec{r}_{xy} \langle \rho(\vec{r}_{xy}, z)\rho(0, z') \rangle \exp[iqz(z - z') + i\vec{q}_{xy} \cdot \vec{r}_{xy}] \quad (2.39)$$

Kritik bölgeden yeterince uzak homojen bir sıvı için, belirgin saçılmaları arttıran uzun dalga boylu uyarılmalar termal olarak uyarılmış yüzey kılcak dalgalarıdır (Shpyrko, 2003). Bu durumda, $|\vec{r}_{xy}| > \xi$ için yoğunluk korelasyon fonksiyonunun, sıvı yüzeyin yerel

konumu $h(\vec{r}_{xy})$ ve yüksekliğin ilgili değişimlerini oluşturan kılcal dalga $h(\vec{r}_{xy})-h(\vec{r}_{xy'})$ ile ilgili tanımlanan bir yoğunluk profili $\tilde{\rho}[z-h(\vec{r}_{xy})]$ cinsinden açıklanabildiği küçük bir ξ uzunluğu verilmiştir.

$$\langle \rho(\vec{r}_{xy}, z) \rho(0, z') \rangle \xrightarrow{|\vec{r}_{xy}| > \xi} \tilde{\rho}(z - [h(\vec{r}_{xy}) - h(0)]) \tilde{\rho}(z') \quad (2.40)$$

$\delta \rho(\vec{r}_{xy}, z) = \rho(\vec{r}_{xy}, z) - \tilde{\rho}(z - h(\vec{r}_{xy}))$ 'yi tanımlayarak, bir sıvı yüzeyden diferansiyel kesit şimdi aşağıdaki gibi yazılmıştır.

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{A_0}{\sin(\alpha)} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \int dz dz' d^2 \vec{r}_{xy} \exp[iqz(z - z') + i\vec{q}_{xy} \cdot \vec{r}_{xy}] \\ &\times \left\{ \tilde{\rho}(z - [h(\vec{r}_{xy}) - h(0)]) \tilde{\rho}(z') + \langle \delta \rho(\vec{r}_{xy}, z) \delta \rho(0, z') \rangle \right\} \end{aligned} \quad (2.41)$$

İntegraldeki ikinci terim sadece $|\vec{r}_{xy}| \leq \xi$ bölgeleri için sınırsızdır. Bu terim büyük q_{xy} bileşenlerine sahip momentum transferlerindeki bulk dağınık saçılmasına ve yüzey saçılmasına sebep olur (Shpyrko, 2003). Değişkenlerin bir değişimi

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \frac{1}{16\pi^2} \left(\frac{q_c}{2} \right)^4 \frac{A_0}{\sin(\alpha)} \frac{|\Phi(q_z)|^2}{q_z^2} \int_{|\vec{r}_{xy}| > \xi} d^2 \vec{r}_{xy} \langle \exp[iq_z h(\vec{r}_{xy})] \rangle \exp[i\vec{q}_{xy} \cdot \vec{r}_{xy}] \quad (2.42)$$

bağıntısını vermiştir. Burada q_c x-ışınlarının toplam dış yansıması için kritik açıdır ve yüzey yapı faktörü

$$\Phi(q_z) = \frac{1}{\rho_\infty} \int dz \left(\frac{d\tilde{\rho}(z)}{dz} \right) \exp(iq_z z) = \frac{-iq_z}{\rho_\infty} \int dz \tilde{\rho}(z) \exp(iq_z z) \quad (2.43)$$

\vec{r}_{xy} 'den bağımsız, yerel yada iç yoğunluk profili $\tilde{\rho}(z)$ 'nin Fourier dönüşümüdür. Bu denklemde ρ_∞ bulk elektron yoğunluğudur.

Sıvı bir yüzeyde termal olarak uyarılmış kılcal dalgala, yükseklik dalgalanmaları onların istatistiksel ortalaması $\langle |h(\vec{r}_{xy})|^2 \rangle$ ile Shpyrko tarafından karakterize edilmiştir. Sinha ve arkadaşları bu yükseklik dalgalanmaları üzerinden integralin, saçılmanın q_{xy} ve q_z üzerindeki bağıllığını verdiği aşağıdaki denklem ile göstermişleridir.

$$\int_{|\vec{r}_{xy}| > \zeta} d^2 \vec{r}_{xy} \langle \exp\{i q_z h(\vec{r}_{xy})\} \rangle \exp[i q_{xy} \cdot \vec{r}_{xy}] = \frac{C}{q_{xy}^{2-n}} \quad (2.44)$$

Buradaki C belirlenecektir ve $\eta = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} q_z^2$ dır.

C değeri, daha üst dalga vektörü kesimi $q_{\max} \equiv \pi / \zeta$ 'dan daha küçük dalga vektörlerine sahip olan tüm yüzey kılcal modelleri üzerinden aşağıdaki gibi integre edilmesiyle belirlenir.

$$C = \int_{|\vec{q}_{xy}| < \pi / \zeta} d^2 \vec{q}_{xy} \int_{|\vec{r}_{xy}| > \zeta} d^2 \vec{r}_{xy} \langle \exp\{i q_z h(\vec{r}_{xy})\} \rangle \exp[i \vec{q}_{xy} \cdot \vec{r}_{xy}] \\ \approx 4\pi^2 \lim_{\vec{r}_{xy} \rightarrow 0} \langle \exp\{i q_z h(\vec{r}_{xy})\} \rangle = 4\pi^2 \quad (2.45)$$

Buna göre, Shpyrko tarafından sıvı bir yüzeyden x-ışınlarının saçılması için düzgün biçimde normalize edilmiş diferansiyel kesiti aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{q_c}{2} \right)^4 \frac{A_0}{\sin(\alpha)} \frac{k_B T}{16\pi^2 \gamma} |\Phi(q_z)|^2 \frac{1}{q_{xy}^2} \left(\frac{q_{xy}}{q_{\max}} \right)^n \quad (2.46)$$

Belirli bir saçılma vektörü \vec{q} 'da ölçülen yoğunluk deneyin detektör kabulü ile belirlenen katı açı $d\Omega$ üzerinden denklem (2.46)'nın integre edilmesiyle elde edilmiştir. Speküle yansıma $q_{xy} = 0$ ($\alpha = \beta$ ve $2\theta = 0$) için, integral q_{xy} 'de merkezlenmiştir. x-y düzlemi üzerindeki detektör çözümünün projeksiyonu dikdörtgendir ve yukarıda sözü edilen integrasyon sayısal olarak yapılmalıdır. Bununla birlikte, speküle yansıma için

eğer detektör çözümünün q_{res} yarıçaplı bir daire olduğu varsayılırsa, q_z 'den bağımsız olarak

$$\frac{R(q_z)}{R_f(q_z)} = |\Phi(q_z)|^2 \left(\frac{q_{res}}{q_{max}} \right)^n = |\Phi(q_z)|^2 \exp[-\sigma_{cw}^2 q_z^2] \quad (2.47)$$

analitik formülü elde edilmiştir. Burada $q_z \geq 5q_c$ için

$$R_f(q_z) = \left| \frac{q_z - \sqrt{q_z^2 - q_c^2}}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2}} \right|^2 \approx \left(\frac{q_c}{2q_z} \right)^4 \quad (2.48)$$

dir. Düz (bütün $h(\vec{r}_{xy})$ için $h(\vec{r}_{xy}) = h(0)$) yapısız ($|\Phi(q_z)|^2 = 1$) bir yüzey için klasik optiklerden bulunan Fresnel yansımasıdır. (Shpyrko, 2003) σ_{cw} büyüklüğü kılcal dalga pürüzlüğünü göstermiştir.

$$\sigma_{cw}^2 = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln \left(\frac{q_{res}}{q_{max}} \right) \quad (2.49)$$

Shpyrko tarafından yapılan deneylerde, ölçülen speküler yansıma, detektör yarıkları tarafından belirlenen dikdörtgen çözümü üzerinden teorik modelin sayısal integrali ile analiz edilmiştir. Pratikte, speküler yansıma, kaba çözümle ölçülür ve denklem (2.47)ye dayalı sonuçlar Denklem (2.46) üzerinden integralden elde edilen kesin değerlerin %5'lik bir kısmı içinde düşer. (Shpyrko, 2003) Diğer taraftan uzak speküler dağılık saçılma daha iyi çözümle ve speküler pik $\vec{q}_{xy} = 0$ 'in yakınında ölçülür. Bu ölçüm çözümü belirleyen yarık üzerinden denklem (2.46)'nın sayısal integrali ile analiz edilmek zorundadır. Buna ilaveten, denklem (2.46)'nın sayısal integrasyonu speküler yansımanın uzak-speküler dağılık saçılmasına doğru oranını elde etmek için gereklidir.

Denklem (2.43)'de yerel yada iç yoğunluk faktörünün Fourier dönüşümü olan bir yerel yapı faktörü tanımlanmıştır. Diğer bir alternatif gösterim makroskobik olarak ortalama yoğunluk profilini $\langle \rho(z) \rangle_T$ tanımlamaktır.

$$\frac{1}{\rho_\infty} \int dz \frac{\langle \rho(z) \rangle_T}{dz} \exp(iq_z z) = \Phi(q_z) \exp(-1/2\sigma_{cw}^2 q_z^2) \quad (2.50)$$

Bu makroskobik ortalama yoğunluk profili, $\langle \rho(z) \rangle_T$, yükseklik dalgalanmalarının birleşik Gausyen dağılımı ile yerel yoğunluk profilinin kıvrımına $\tilde{\rho}(z)$ eşit olduğu gösterilebilir (Shpyrko, 2003). Burada yükseklik dalgalanmaları

$$\sigma_{cw}^2 = \left\langle |h(\vec{r}_{xy})|^2 \right\rangle = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln \left(\frac{1}{|\vec{r}_{xy}| q_{\max}} \right) \quad (2.51)$$

denklemleri ile karakterize edilmektedir. Fakat q_z 'li çözümün değişimin yukarıda söz edilen probleminden dolayı tek yansıma ölçümünden tam olarak belirlenen bir $\langle \rho(z) \rangle_T$ bulmak zordur.

Yansıma ölçümlerindeki ikinci bir zorluk, $|\Phi(q_z)|^2$ termal etkilerden ayrılabilirdiğinde bile $\tilde{\rho}(z)$ 'yi elde etmek için $|\Phi(q_z)|^2$ 'nin doğrudan tersini almak mümkün değildir. Çünkü denklem (2.43)'deki Fourier dönüşümünü gerçekleştirmek için gerekli faz bilgisi herhangi bir yoğunluk ölçümünde kaybolmaktadır. Bu problemi çözmek için genel pratik yoğunluk profili için bir model olarak, Fourier dönüşümü yapmak ve deneysel olarak elde edilen yapı faktörüne uydurmaktır. Bu çalışmada, sıvı metal yüzeye paralel farklı elektron yoğunlukları tabakalarla modellenmektedir. Tabakalar atomların d uzaklığı ile ayrılmış ve yüzeyin altında gittikçe artan genişliğe sahip düzlemlerini göstermektedir. Matematiksel olarak, elektron yoğunluğu, bulk yoğunluğu ρ_∞ 'a normalize edilmiş Gausyenlerin yarı sonsuz bir toplamı ile aşağıdaki gibi ifade edilmiştir.

$$\tilde{\rho}(z) = \rho_\infty \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d/\sigma_n}{\sqrt{2\pi}} \exp[-(z - nd)^2 / 2\sigma_n^2] \otimes F_{\ln}(z) \quad (2.52)$$

Burada \otimes evrişimi (convolution) gösterir, $F_{\ln}(z)$ In'un atomik x-ışını saçılması form faktörü ve $\sigma_n^2 = n\bar{\sigma}^2 + \sigma_0^2$ 'dir. Burada $\bar{\sigma}$ ve σ_0 sabitlerdir. σ_n için bu form, yüzeyin

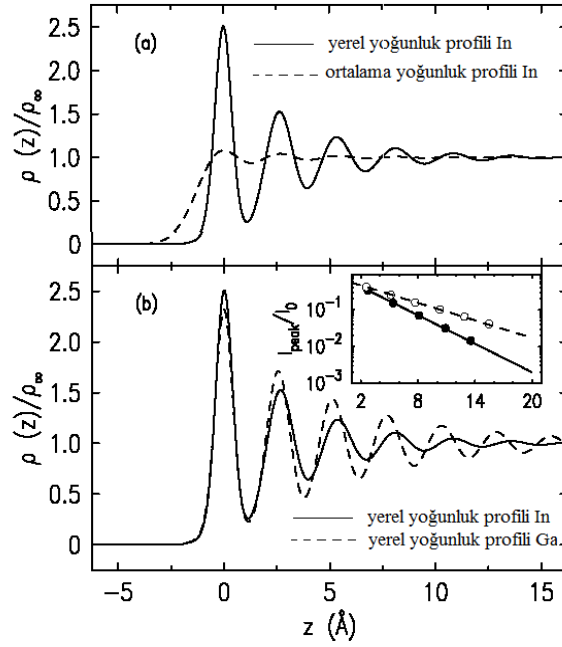
altında z mesafeli Gausyen genişliğinde kuadratik bir artış üretir. Shpyrko'ya göre $\bar{\sigma}$ parametresi yüzey tabakalaşması için bozulma uzunluğu ile ilişkili verilmiştir ve model yoğunluğu $\sigma_n \gg d$ için bulk yoğunluğu ρ_∞ 'a yaklaşmıştır. Gausyen fonksiyonlarını $\tilde{\rho}(z)$ modeline kullanmanın bir avantajı $\langle \rho(z) \rangle_T$ için bir ifadenin σ_n 'nin σ_n^T ile yer değiştirerek ve $(\sigma_n^T)^2 = \sigma_{cw}^2 + \sigma_n^2$ tanımlayarak elde edilmesidir. Tek tabakaların etkin genişliğinin $(\sigma_n^T)^2$ dir. $(\sigma_n^T)^2$ açıkça farklı ilavelerin kılcal modlarından ($q_{xy} < q_{max}$ için) ve modelle $\tilde{\rho}(z)$ için birleştirilmiş kısa dalga boyu modlarından ($q_{xy} > q_{max}$ için) yüzey pürüzlüğüne katkısını doğrulamaktadır.

Yansıma ölçümlerinden çıkarılan makroskobik yoğunluk profili, yoğunluk titreşimleri teori kısmında tarif edildiği gibi termal olarak aktive olmuş kılcal dalgalar tarafından dışarıya sürüldüğü için bağımsız bir çözümdür. Bu sürüm sıcaklığa ve yüzey gerilimine bağlıdır ve bu yüzden farklı sıvılar için değişim göstermiştir. Shpyrko tarafından deneyden doğrudan çıkarılan makroskobik yoğunluk profili daha önceki yayınlarda gösterildiği gibi ortalama yoğunluk profilidir $\langle \rho(z) \rangle_T$. Farklı sıvı metallerdeki iç tabakalaşma özelliklerini karşılaştırmak için, metalden metale ve deneyden deneye değişim gösteren termal etkilerin kaldırılması ve iç ya da yerel yoğunluk profili $\tilde{\rho}(z)$ 'nin elde edilmesi gerekir. Speküle konum etrafında sıvı Ga'un önceki sıcaklığa bağlı yansıma ölçümleri, pürüzlükten bağımsız çözümün kılcal dalga (CW) tahmini tarafından iyi bir şekilde açıklandığını göstermektedir (Shpyrko, 2003). Benzer sonuçlara sıvı parafinin T'ye bağlı ölçümlerinden ulaşılmıştır. Burada, CW tahminin sıvı In için tuttuğunu kanıtlamaktaki farklı bir yaklaşım, farklı geliş açılarında tek bir sıcaklıkta dağınık saçılma ölçümleri kullanılarak uygulanmıştır (Shpyrko, 2003). Dağınık saçılmanın büyüklüğü ve açısız bağlılığı hiç ayarlanabilir parametre kullanmaksızın kılcal dalga modelinin tahminleri ile tamamen uyumludur. Sıvı In ve Ga yüzeyi için yoğunluk profilleri Şekil 2.14 de verilmiştir. a) Sıvı In için yerel gerçek uzay yoğunluk profili ile aynı metal için termal olarak ortalaması alınmış yoğunluk profilinin karşılaştırılması; 170 °C'de ölçülmüştür. (b) Termal genişlemenin kaldırılmasından sonra Ga için ve sıvı In için yerel yoğunluk profili. $\bar{q}(z)$ yoğunlukları sıvı Ga ve In'un q_∞ bulk yoğunluklarına normalize edilmiştir. İç kısımdaki küçük grafik: Sıvı Ga ve sıvı In için yüzey- normal yoğunluk profilinin genliğidir. Yüzey

tabakalaşmasının bu bozulmasının sıvı Ga (-) ve In (- - -) için $\exp(-z/l)$ şekline fitini göstermiştir. Bu basitçe $\eta=0$ alarak yerel yoğunluk profili $\tilde{\rho}(z)$ 'nin doğrudan hesaplamasına izin verir. Yerel yoğunluk profili $\tilde{\rho}(z)$ ile sıcaklık ortalama yoğunluk profili $\langle \rho(z) \rangle_T$ arasındaki bir karşılaştırma Şekil 2.14(a)'da yapılmıştır.

Shpyrko tarafından sıvı In'un yerel yoğunluk profili Ga'un yerel yoğunluk profili ile Şekil 2.14(b)'de karşılaştırılmıştır. In için birinci yoğunluk pikinin genliği Ga'un piki ile karşılaştırılabilir. Yüzeğe en yakın bölgede yoğunluk titreşimleri temel olarak σ_0 tarafından belirlenmiştir. σ_0 iki metal için benzer değerlere sahiptir. Bulk'a doğru gidildikçe, In için tabakalaşma bozulmasının Ga için olandan daha hızlı olduğu görülmüştür. Elektron yoğunluk profilinin pik genliğinin, $\exp(-z/l)$ şekline çok iyi biçimde fitlenmesiyle bu gözlemin miktarı ölçülebilmektedir. Bozulma boyları In için $l=3.5\text{\AA}\pm 0.6$ ve Ga için $l=5.5\text{\AA}\pm 0.4$ deneysel hatanın dışındaki bir miktar kaynak tarafından ayrılır. Bu Şekil 2.14 (b)'de gösterilmiştir, yoğunluk titreşimlerinin maksimumun yarı logaritmik bir çizimi birinci yüzey tabakasından uzaklığın bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Çizgiler pik genliğinin eksponansiyel şekle fitlenmesini ve eğim bozulma boyunu göstermiştir (Shpyrko, 2003).

Ayrıca Shpyrko'ya göre yansıma deneylerindeki ölçülen yüzey yapı faktörü standart x-ışını yada nötron difraksiyonu sıvı In ve Ga yüzeyleri için ölçülen değerleri Şekil 2.15 de verilmektedir. Şekil 2.15 de (a) Sıvı In için bulk (Δ) ve yüzey (\bullet) yapı faktörleri. İç kısımdaki küçük grafik boylamsal yüzey yoğunluk titreşimlerini bulk çiftler korelasyon fonksiyonu ile karşılaştırır. x-ekseninin z koordinatı, yüzey tabakalaşmasının bozulması durumundaki yüzeyden olan uzaklığı ve bulk çiftler korelasyon fonksiyonunun bozulması durumundaki bulktaki bir referans atomundan olan radyal uzaklığı gösterir. (b) Sıvı Ga için bulk (Δ) ve yüzey (\bullet) yapı faktörleridir. İç kısımdaki küçük grafik boylamsal yüzey yoğunluk titreşimleri ile bulk çiftler korelasyon fonksiyonunu karşılaştırır.

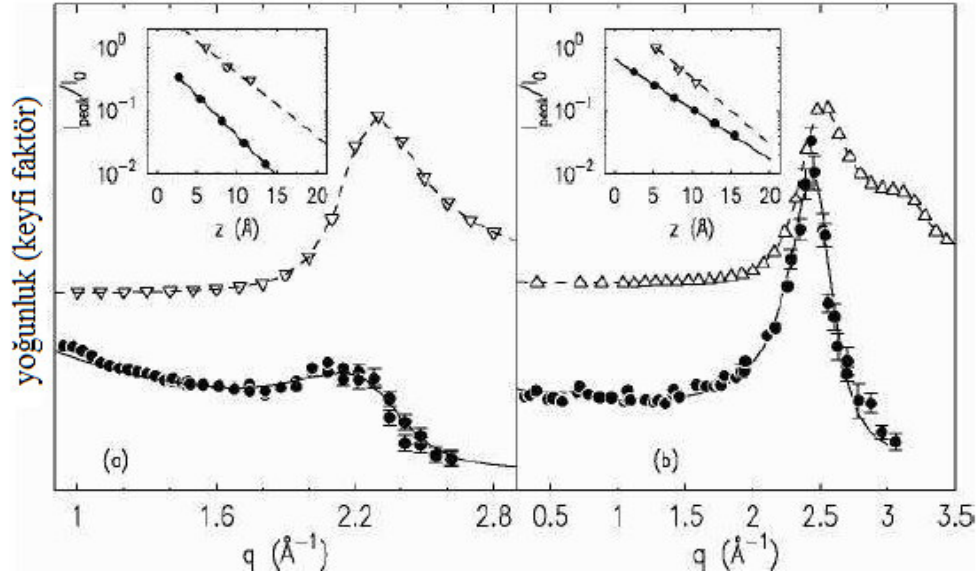


Şekil 2.14 Sıvı In ve Ga yüzeyi için yoğunluk profillerinin karşılaştırılması.

Piklerin genişlikleri Shpyrko tarafından uygun korelasyon fonksiyonlarının bozulma boylarıyla ters orantılı olarak gösterilmiştir. Bu korelasyon fonksiyonları bulk'ın çiftler korelasyon fonksiyonu $g(r)$ ve yüzeyin yoğunluk profili $\tilde{\rho}(z)$ dir. Yarı logaritmik ölçekte (Şekil 2.15'in içindeki ilave grafik) $g(r)$ ve $\tilde{\rho}(z)$ genliklerinin çizilmesi onların düzgün çizgilerde uzandığını göstermektedir. Bu korelasyonların eksponansiyel olarak bozulduğunu ve bozulma boylarının eğimlerin negatif tersleri olarak elde edildiğini gösterir. İlave grafikteki çizgiler açıkça yüzey ve bulk bozulma boyları In için neredeyse aynı iken, Ga'da yüzeyin neden olduğu tabakalaşma bozulması, bulk çiftler korelasyon fonksiyonundan çok daha yavaş olmaktadır (Shpyrko, 2003). Bu In'un NFE doğası ile tutarlıdır. Ga için, aksine, kovalentliğe eğilim katı küre paketlenmesinin ve bulk içindeki korelasyonlardan ayrımla mümkün yüzey korelasyonlarının bozulmasına yol açabilir.

Erimedeki yönsel bağlanmanın tabakalaşmaya yol açan yüzey üzerinde bir etkiye sahip olabileceğini ileri süren Shpyrko, kanıtın diğer bir parçası yüzey tabaka aralığı ve bulk en yakın komşu uzaklığı arasındaki orandan kaynaklandığını ifade etmiştir. Bu en yakın komşu uzaklığı, Şekil 2.15'de gösterilen yapı faktörünün Fourier dönüşümü olan çiftler korelasyon fonksiyonunun analizinden alınmıştır. Sıvı In için,

yüzey tabaka boşluğunun en yakın komşu uzaklığına oranı $2.69\text{\AA}/3.14\text{\AA}=0.86$, bu değer bir NFE sıvı metali için beklenen katı küre paketlenmesi için olan $\sqrt{2/3} \approx 0.82$ değerine yakın olduğu Shpyrko tarafından ifade edilmiştir. Bu durumda, yönsel bağların oluşumu sonuçta Ga_2 dimerlerine yol açarak paketlenmeyi önleyebilir.



Şekil 2.15 Sıvı In ve Ga yüzeyleri için yüzey yapı faktörleri

Tomagnini ve arkadaşları son zamanlarda LM'de tabakalaşmaya yol açan yüzey ile metal yüzeylerindeki kristal yüzeylerinin dengesi arasındaki mümkün bir ilişkiyi ele almışlardır. Kristalik arayüzeylerin ön erimesi metalik olmayan kristallerde oldukça yaygın olsa da, metallerin çoğu ön erime göstermeyen, erime sıcaklığına kadar katı olarak kalan en azından bir yakın paket yüzeyine sahiptirler. Tomagnini ve arkadaşları, $2\pi/q_0$ oldukları varsayılan (q_0 bulk sıvı yapı faktöründeki pik için konumdur) sıvı yüzeyde tabakalaşmaya yol açan yüzeyin periyodu, kristal yüzeyine normal boyunca örgü düzlemleri arasındaki uzaklık ile orantılı olduğunda, bu özel yüzeyin kararlı ve ön erimeye karşı dirençli olduğunu kanıtlamak için Moleküler Dinamik simülasyonlarını kullanmışlardır. In'un kristal yapısı tetragonaldir. Shpyrko dağınık saçılma ölçümlerini sıvı In yüzeyinin pürüzlüğünün termal olarak uyarılmış kılcal dalgalara tamamen katkı yapabileceğini göstermiştir. Eğer tek tabaka homojen ise, DS denklem

(2.46) ile ayarlanabilir parametresiz ve aşırı saçılma gözlenmeden sadece metalik sıvı In için olan durum, açıklanabilir (Shpyrko, 2003).

Sıvı metal yüzeylerinin kontrollü oksidasyonu Ga ve In arasında daha çarpıcı bir fark ortaya koymuştur. Sıvı Ga'un havaya yada büyük miktardaki oksijene maruz bırakılması makroskobik olarak kalın ve pürüzlü bir film oluşumuna yol açmıştır, sıvı Ga'un UHV şartları altında oksijenin kontrollü miktarlarına maruz bırakılması iyi tanımlanmış devamlı 5 Å kalınlığında bir oksit filmi üretmiştir. Daha düşük oksijen basınçlarındaki daha fazla dozajın oksit kalınlığı yada kapsama kesri üzerinde hiçbir etkisinin olmadığı ($< 2 \times 10^{-4}$ Torr) bulunduğu için bu film alt tabakada yatan bulk fazını daha fazla korozyondan korumaktadır. Sıvı In, Ga'dan farklı olarak pasifleştirici bir oksit filmini oluşturmadığı bulunmuştur (Shpyrko, 2003). Bu korozyon mekanizması katı metal yüzeyleri için oldukça yaygındır.

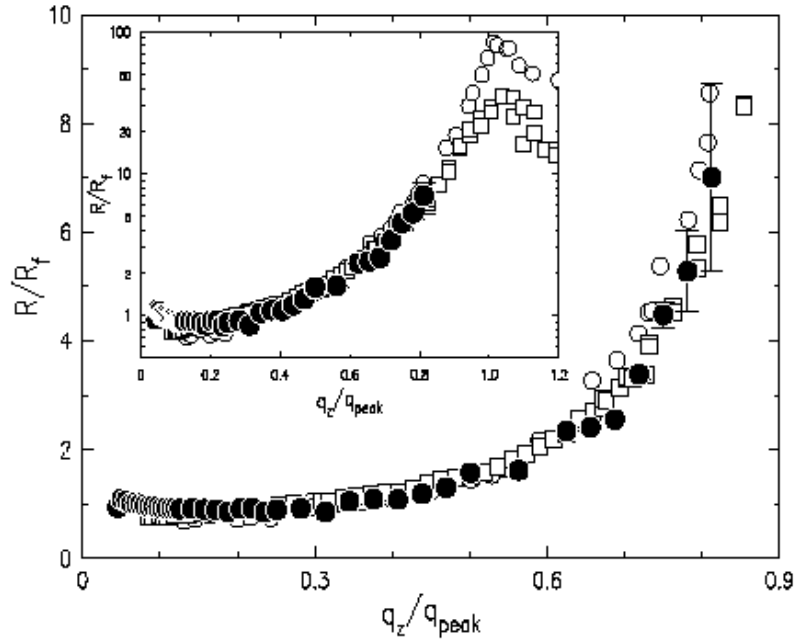
Sıvı K'nın Yüzey Yapısı ve Sıvı K'nın Hg, Ga ve In ile Karşılaştırılması

Shpyrko saf potasyumun sıvı yüzeyinden x-ışını yansımalarını ve dağılık saçılma ölçümlerini vermiştir. Bunlar düşük yüzey gerilimine sahip saf sıvı bir metalin serbest yüzeyindeki atomik tabakalaşmanın varlığını kuvvetli olarak ileri sürmüştür. Shpyrko tarafından tabakalaşma sadece Ga, In ve Hg gibi metaller için gözlenmiştir, bunların yüzey gerilimleri potasyumunkinden 5-7 kat daha büyüktür ve bu yüzden ideal bir "katı duvar" sınır şartını oluşturmaya daha yakındırlar. Deneysel sonuç termal olarak uyarılmış kılcal dalgalardan yüzey saçılmasına katkının nicel analizini gerektirmiştir. Buradaki ölçümler η ve daha önceki ölçümden daha büyük olan q_{xy} aralığında $\eta = k_B T q_z^2 / 2\pi\gamma$ olan $d\sigma/d\Omega \approx 1/q_{xy}^{2-\eta}$ dağılık saçılma için diferansiyel kesit için tahmin edilen formu doğrulamıştır. Elde edilen yüzey yapı faktörünün kısmi ölçümü bilgisayar simülasyonları ve teorik tahminlerle uyumaktadır (Shpyrko, 2003).

Sıvı-buhar arayüzeyinde monoton olarak değişen bir yoğunluk profili gösteren yalıtkan sıvıların ölçümlerinin aksine, sıvı metaller tabakalaşmayı oluşturan yüzey olarak bilinen bir olay gösterirler. Bu olayın sıvı metalin iki ögesi arasındaki Coulomb etkileşmelerinden, yani serbest elektron Fermi gazı ve pozitif yüklü iyonların klasik gazı, yerel yüzey dalgalanmalarını yok etmesi dolayısıyla olduğu, aksi takdirde katı duvarlardaki tabakalaşmış atomik düzeni gizleyeceği düşünülmektedir (Iwamatsu vd, 1992). Diğer yandan Chacon ve arkadaşları (Chacon, 2002) tarafından yapılan yeni

moleküler simülasyonlar yüzey tabakalaşmasının, erime sıcaklığı T_m ve kritik sıcaklık T_c arasındaki, T_m/T_c oranının yeterince küçük olduğu herhangi bir sıvıda meydana gelebileceği belirtilmiştir. Bu ölçüme kadar yüzeyin oluşturduğu atomik tabakalaşmanın sadece deneysel gözlemleri birkaç yüksek yüzey gerilimli metaller - ikili alaşımların yanısıra Hg, Ga, In gibi saf sıvı metalik sistemler- için başarılıdır. Aslında Ga, Hg ve K için $T_m/T_c \approx 0,13-0,15$ 'dir ve bu gözlemler Chacon ile uyumludur. Monovalent alkali metaller, bir ideal yaklaşık-serbest-elektron metali'nin en iyi elde edilebilen numuneleridir (Ashcroft vd, 1976) bu yüzden, bunlar özellikle ideal bir sıvı metalde tabakalaşmayı oluşturan yüzeyin araştırılması için iyi uyumludur. Diğer bir deneysel problem, düşük yüzey gerilimi, x-ışını yansımaları pik dalgasını zayıf ve onun saçılma kanatlarından ayrılmaz yaptığı için geniş kılcal-dalga'nın oluşturduğu pürüzleşmedir. Bu yüzden, yüksek-yüzey-gerilimli sıvı metal araştırmalarında bulunduğu gibi ölçülen yansıma eğrisinde açık bir tabakalaşma piki burada gözlenmemiştir (Shpyrko, 2003).

Şekil 2.16'da $\Phi(q_z)$ form faktörü gösterilmiştir. Bunu diğer sıvı metaller için önceden ölçülen yüzey yapı faktörleri ile karşılaştırmak için Shpyrko, q_z 'yi q_{peak} ile normalize etmiştir. Tabakalaşma pikinin gözlemlendiği yada gözlenmesi beklenen q_z değeridir. Saf K'nın yüzey yapı faktörü bütünlüğü açıkça arttırmak için bulunmuştur ve tabakalaşmayı oluşturan yüzeyin iyi belgelendiği metaller olan saf Ga ve In'un fonksiyonel davranışlarına benzer davranışlar göstermiştir (Shpyrko, 2003). İç kısımdaki küçük grafik aynı grafiği genişletilmiş bir q_z/q_{peak} aralığında saf Ga, saf In ve saf K'nın speküler yansıma ölçümlerinden çıkarılan yüzey yapı faktörlerini karşılaştırarak göstermektedir. Deneysel ve iç sınırlamalar (yukarıda ele alınan η etkisi gibi) tabakalaşma pikininin bütünü içinde çözmekten alıkoysa da, sıvı K'nın yüzey tabakalaşmasının diğer metallerde gözlenen tabakalaşma ile benzer gibi gözükmektedir (Shpyrko, 2003). Bu deneysel sonuçlar saf potasyumdaki yüzeyin oluşturduğu tabakalaşmayı tahmin eden bilgisayar simülasyonları tarafından desteklenmektedir (Chekmarev vd, 1998).



Şekil 2.16 Sıvı Ga, Sıvı In ve sıvı K için deconvolving çözümüyle x-ışını yansımaları

Şekil 2.16'da q_{peak} tabakalaşma pikinin gözlemlendiği (Ga için 2.4 \AA^{-1} ve In için 2.2 \AA^{-1}) yada gözlenmesi beklenen (K için 1.6 \AA^{-1}) q_z değeridir. İç kısımdaki küçük grafik daha geniş aralığa yayılmış aynı üç veri setini göstermektedir

Shpyrko'nun yapmış olduğu çalışmada sıvı yüzeyden x-ışını saçılması, hem speküler hem de dağınık, termal dalgalanma teriminin ve bir yüzey yapı teriminin sonucu cinsinden açıklanmıştır. Bu, yoğunluğun bir yapı faktörü ve bir fononun oluşturduğu Debye-Waller faktörünün bir sonucu olarak açıklandığı üç boyutlu kristallerden Bragg saçılmasının genel bir davranışına benzemektedir. Sıvı yüzey için termal dalgalanmaların, atomik yada moleküler boyuttaki $\zeta \approx \pi/q_{max}$ uzaklığından, reflektometre çözümünün karşılığında belirlenen makroskobik bir uzaklığa kadar yayılan tüm boy aralıkları üzerinden kılcal dalgalar tarafından açıklanabildiği varsayılmıştır. Yerçekimsel olarak belirlenen kılcal boy, çözümün belirlediği boydan çok daha büyük olduğu için ihmal edilmiştir (Shpyrko, 2003). Aslında kılcal dalga modeli katı biçimde sadece uzun dalga boyları için doğrudur ve ζ kadar küçük boylar için kullanılabildiği varsayımı sadece deneysel olarak doğrulanmıştır. Daha önceki araştırmalarda olduğu gibi $\eta=0.82$ değerlerine yüzey dalgalanmalarının kılcal dalga

formunun $1/q_{xy}^{2-\eta}$ davranışı kanıtlanmış ve yüzey yapı faktörünün bir ölçümünü elde edilmiştir (Shpyrko, 2003). η değerini $\eta=0.62$ değerine taşıyan Mitrinovic, Williams ve Schlossman (Mitrinovic vd, 2001) tarafından yapılan araştırma bir yana, sıvılar üzerindeki önceki çalışmalarda alınan en büyük η değerleri buradaki değerlerin yarısından daha azdır.

Shpyrko tarafından yapılan mevcut ölçüme en büyük sınırlama, termal olarak uyarılmış kılcal dalga Debye-Waller-benzeri etkiden dolayı, speküler pikin gözlenemediği en büyük q_z değerinin, $\Phi(q_z)$ 'nin bir pike sahip olmasının beklendiği 1.6\AA^{-1} 'den daha küçük olması gerçeği ile olmaktadır. Aslında, bu durum etkin yüzey pürüzleşmesi yüzey tabaka aralığının pürüzleşmesine yaklaştığı zaman meydana gelmektedir. Bununla birlikte Shpyrko, birçok farklı çözüm konfigürasyonları ile dağınık saçılmanın dikkatli ölçümlerinden, büyük bir q_z aralığında K için $\Phi(q_z)$ 'nin nicel değerlerini bulmanın mümkün olduğu göstermiştir (Shpyrko, 2003). Bu ölçümler, ölçülen q_z -normalize yüzey yapı faktörünün saf K için Ga ve In'da bulunan yüzey yapı faktörüne yaklaşık olarak eşit olmasını sağlamıştır. Bu kuvvetli olarak K'daki tabakalaşmanın Chacon tarafından gösterildiği gibi diğer sıvı metallerin tabakalaşmasına eşit olduğunu ileri sürmektedir. Sonuç olarak, mevcut metodun benzer yüzey gerilimlerine sahip metalik olmayan sıvılara da uygulanabileceğine dikkat çekilmiştir.

Sıvı Sn'nin Yüzey Yapısı ve Sıvı Sn'nin Ga, In ve Hg ile Karşılaştırılması

Sıvı Sn'nin serbest yüzeyi üzerindeki Shpyrko tarafından x-ışını ölçümleri burada sunulmuştur. Bunlar yüzey tabakalaşmasını belirten ayrıca diğer saf metaller (Hg, Ga ve In) için bulunan yüksek açılı pik gösterirler. Bununla birlikte, şimdiye kadar hiçbir saf sıvı metal için gözlenmeyen ve yüksek yoğunluklu yüzey tabakalaşmasının varlığını gösteren düşük açılı bir pik bulunmuştur (Shpyrko, 2003). Floresan ve resonant yansımaları ölçümleri bu tabakanın yabancı atomların yüzey ayrılmasına atamasını yönetmektedir. Yansıma sonraki tabakaların aralığına göre birinci ve ikinci atomik yüzey tabakaları arasındaki aralığın %10'luk bir daralması ile iyi modellenmiştir. Bunun muhtemel sebepleri tartışılmıştır (Shpyrko, 2003).

Rice ve arkadaşları sıvı bir metalin serbest yüzeyindeki atomların birkaç atomik çap derinliğinde tabakalaşması gerektiğini tahmin etmişleridir. Bu tabakalaşma olayı üç yüksek yüzey gerilimli metal: Hg, Ga ve In, ve düşük yüzey gerilimli K için x-ışını yansımaları ölçümleri tarafından yirmi yıl sonra deneysel olarak doğrulanmıştır. X-ışını yansımaları eğrisindeki tabakalaşmanın göstergesi dalga vektör transferi $q_z=2\pi/d$ 'de bir çoklu Bragg pikinin ortaya çıkışıdır. Burada Shpyrko tarafından tanımlanan d tabakalar arasındaki atomik aralıktır. Pik düzenli alt yüzey tabakaları tarafından kırınıma uğramış dalgaların yapıcı müdahalesinden kaynaklanmıştır. Ga ve In'un her ikisinin de eşit yoğunluklu periyodik aralıklı atomik tabakaları kapsadığı Regan tarafından bulunmuştur. Sıvı Hg daha karmaşık bir yüzey yapısı göstermektedir. Bununla birlikte, Ga ve In'dan farklı olarak, Hg'nin yüksek buhar basıncı onun UHV şartlarında araştırılmasına izin vermez ve daha karmaşık yapının yüzeydeki yabancı atomlarla kimyasal etkileşimlerden kaynaklanması olasılığı açıkça kurala bağlanamaz. Ga için, özellikle, tabakalaşmanın bulk içindeki bozulma boyu beklenenden çok daha küçük bulunmuştur. Bu kesin olmayarak, birinci en yakın komşu, bulk radyal dağılım fonksiyonunun piki, ve Ga-Ga çiftlenim eğilimini arttırmaktadır. Benzer bir güçlü çiftlenim eğilimi Sn için de bildirilmiştir (Shpyrko, 2003).

Shpyrko'nun çalışmasının amacı sıvı Sn'de atomik tabakalaşmanın var olup olmadığı, eğer varsa tabakalaşmanın Ga ve In'un klasik davranışını izleyip izlemediği ya da güçlü çiftlenimden dolayı yeni etkiler yapıp yapmadığını ortaya çıkarmaktır. Kısmen düşük erime sıcaklığı $T_m=232$ °C, ve T_m 'de gittikçe kaybolan düşük buhar basıncı böyle ölçümleri mümkün kılmaktadır. Sn yüzeyinden uzakta ölçülen x-ışını yansımaları aslında Ga ve In için mevcut olmayan anormal bir özellik gösterir. İlave deneyler bu anormal durumun kendine özgü bir özellik değil, yüzeydeki kimyasal impuritilerden kaynaklandığını göstermek için yapılmıştır (Shpyrko, 2003).

Sıvı Metaller ve Uyarılmış Yüzey Düzeni

Shpyrko tarafından çeşitli saf sıvı metallere (Hg, Ga ve In) ve iki alaşımlardan (Ga-Bi ve Bi-In) bulk fazındaki farklı heteroatomik kimyasal etkileşimlerle ölçülen yüzey x-ışını saçılımı gözden geçirilmiş ve uyarılmış yüzey tabakalanması her bir sıvı metal element için bulunmuştur (Shpyrko, 2003). Yüzey ayrımı ve nano düzeyde ıslanan film Ga-Bi için bulunmuştur. Bi-In, yüzeyde çiftli diziliş göstermiştir.

Sıvı metaller (LM) Coulomb etkileşimi elektron denizi ile ekranlanmış iyon çekirdek yükünden oluşmuştur. Sıvı-buhar arayüzündeki bu ekranlama Coulomb potansiyelini buharla etkili olan zayıf van der Waals şeklinde vermiştir. Potansiyel eğim, yüksek bir güç üretimidir; sıvı yüzeylerdeki iyonların bu davranışı katı bir duvara karşı paketlenmiş gibidir. Analitik hesaplamalar ve moleküler dinamik simülasyonlarının öngördüğü bu sıvı metal yüzeyindeki atomlar arayüze paralel tabakalarda (Rice, 1996) katmanlar halindedir.

Sıvı metallerin yüzey tabakalarının incelenmesi yüzeye normal yoğunluk profiline kadar deneysel teknikte hassasiyete gereksinim duymuştur; bu $2-3 A^0$ uzunluk ölçeğinde çözülebilir. Shpyrko, x-ışınlarından düzgün yansıma yüzey normal yapının en doğrudan araştırmasını sağlamıştır. α açısında sıvı yüzeylerdeki x-ışını olayı, yüzey normali ve gelen ışın tarafından yansıma düzleminde tanımlanan aynı açıdaki saçılmadır (Şekil 2.17.a). Yansıma açısı yüzey normal yoğunluk profili $\tilde{\rho}(z)$ ile aşağıdaki gibi doğrudan ilişkilidir (Shpyrko, 2003).

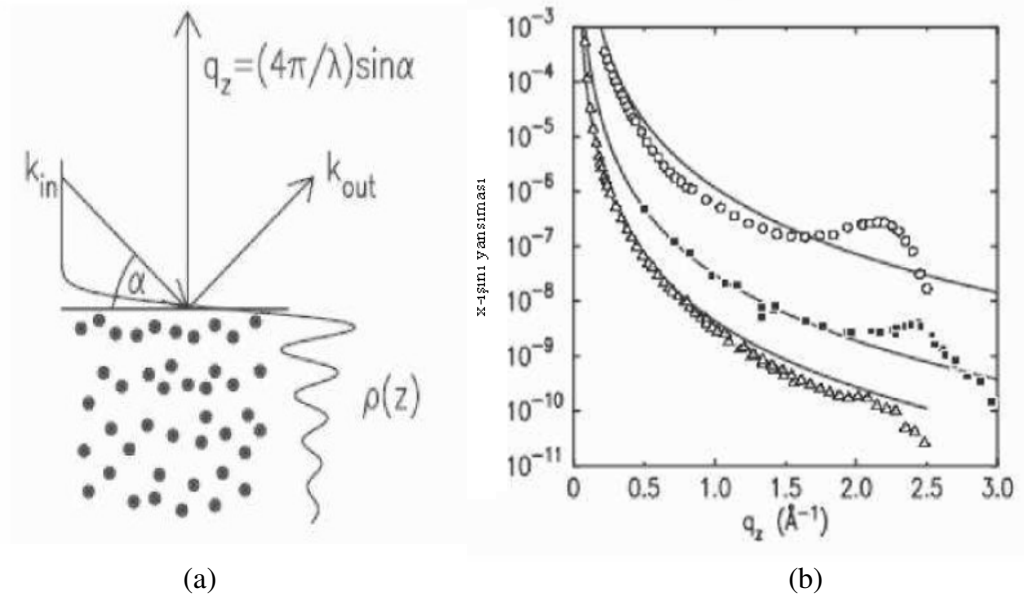
$$R(q_z) \propto \left| q_z^{-2} (\partial \tilde{\rho}(z) / \partial z) \exp(iq_z z) dz \right|^2 \quad (2.53)$$

Shpyrko tarafından tanımlanan $\partial \tilde{\rho}(z) / \partial z$ yalnızca yüzey yakınında sıfırdan farklıdır; x-ışını yansıması bulk sıvısının yapısında olmayan ve yüzey-normal yapısına duyarlıdır. Örneğin, d mesafesindeki yüzey tabakalanması yansımadaki yarı-Bragg pikleri üretmiştir. Yüzey-normal momentum transferinde $q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \alpha \approx 2\pi/d$ (Shpyrko, 2003) merkezdir.

Yatay geliş kırınımı (GID) yüzeyin düzlemdeki yapısına duyarlıdır. Shpyrko düzlemdeki momentum transferini $q_{||}$, sabit α açısında değişken 2θ açısı tarafından araştırmıştır. Bu geometri, α geliş açısı toplam dış yansıma için α_c kritik açısı altında tutulduğunda yüzeye bağlıdır; böylelikle x-ışınının nüfuz derinliği sınırlandırılmıştır (Eisenberger ve Marra, 1981).

Elemental sıvı metallerdeki yüzey tabakalanması sıvı Hg ve Ga'nın x-ışını yansıması ölçümleri Shpyrko tarafından ilk deneysel yöntemle doğrulanmıştır; (Şekil 2.17.b) düşük erime noktasındaki elemental üç sıvı metalin deneysel yansımalarını

gösterilmiştir. Mükemmel düz metal yüzeyler için hesaplanmış Fresnel yansımalarından sapma genel yarı-Bragg pik merkezinin yakınında $q_z = 2.2 \text{ \AA}^{-1}$ dir (Shpyrko, 2003). Şematik olarak Şekil 2.17.a. da gösterilen bu yansıma profili çeşitli tabakalar üzerinde azalan katmanlı yoğunluk profili tarafından iyi tanımlanmıştır.



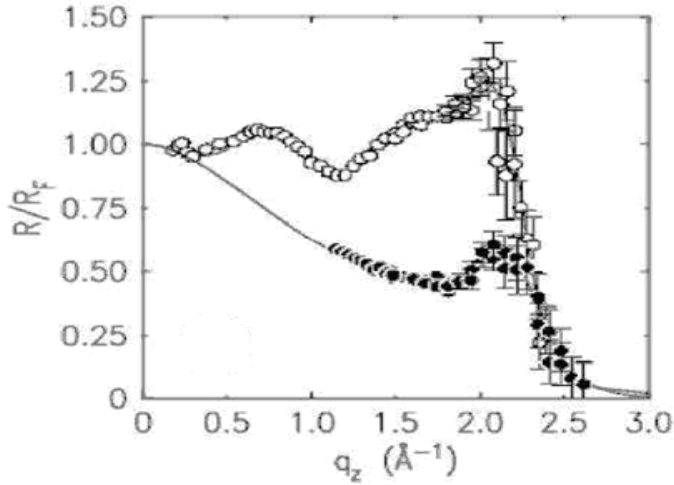
Şekil 2.17 Farklı sıcaklıklardaki Sıvı Hg , Ga ve In yüzeylerindeki x-ışını yansıma geometrisi. (a) şematik gösterim (b) Sıvı Hg (-35°C , \circ), Ga ($+25^{\circ}\text{C}$), ve In ($+170^{\circ}\text{C}$, Δ)

2.3. İkili Sıvı Metal Alaşımlarının Yüzey Yapısı

Atomik boyutta olduğu gibi ikili sıvı alaşımların özellikleri, yüzey gerilimi ve elektronik yapısı farklı olabilir ve yüzey yapısının ayrıntıları etki etmelidir. İlk yüzey tabakası (In, Sn veya Bi) düşük yüzey gerilim bileşenlerinin neredeyse tamamından oluşmuştur. İkinci veya üçüncü atomik tabakalanmadan bulk kompozisyonuna ulaşmıştır.

2.3.1. Bi-In

Farklı atomlar arası önemli çekici etkileşmelere sahip sistemler için yüzey yapısı çok karmaşıktır. Bu (katı bulk daki iyi düzenli intermetalik faz formu) özellikle Bi-In gibi alaşımlar içinde geçerlidir. Şekil 2.18' de $+170^{\circ}\text{C}$ 'deki sıvı In için normalize edilen yansıma boyunca 80°C de ölçülen (Δ) $\text{Bi}_{22}\text{In}_{78}$ ötektik bileşimi için normalize edilmiş yansıma gösterilmiştir (Shpyrko, 2003). Bu alaşım 2.0 \AA^{-1} 'da iyi tanımlanmış tabakalanma piklerinin merkezini sergilemiştir. Shpyrko yüzeyde düzenli kısa bir bölge üzerinden uzunluk ölçeğinin iki katı olan uzun menzilli tabakalanma belirtilerini yüzeydeki Bi-In çiftinin varlığını göstermiştir.



Şekil 2.18 Sıvı $\text{Bi}_{22}\text{In}_{78}$ alaışımının yüzeyi için normalize edilmiş x-ışını yansıması

2.3.2. Ga-Bi

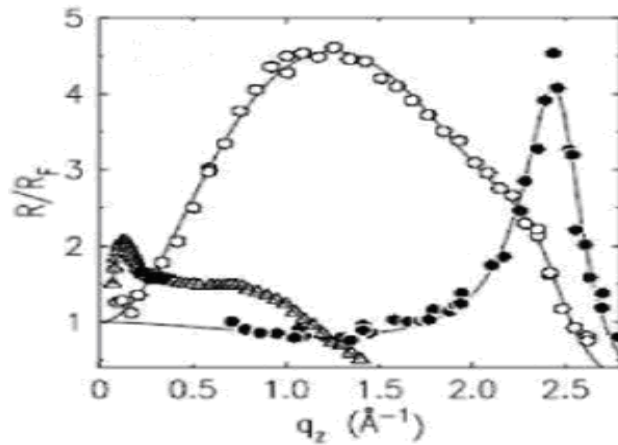
Ga-Bi sistemi iki karıştırılmaz elemanlar arasındaki bulk alanına yayılan itici çok atomlu etkileşmeli alaşımın bir örneğidir. Monotektik sıcaklık altında $T_{mono} = 220^{\circ}\text{C}$ katı Bi fazıyla (Nattland vd, 1996) bir arada var olan zengin Ga sıvısının düşük yüzey enerjisi nedeniyle tek tabakalı bir Bi'nin zengin sıvı Ga yüzeyinden ayrılması beklenilmiştir. T_{mono} sıcaklığı üzerinde Ga-Bi tüm ikili karışımlar için öngörüldüğü gibi kalın bir ıslatıcı film sergilemiştir. Bu geçiş kritik sıcaklık T_{crit} altında (Nattland vd, 1996) karakteristik ıslanma sıcaklığında T_w oluşur. Zengin Ga fazındaki Bi

konsantrasyonu katı Bi fazıyla zengin sıvı Ga'nın bir arada var olduğu sürece artan sıcaklıkla artmaktadır.

Shpyrko tarafından normalize edilmiş x-ışını yansıma spektrumu, R/R_f , oda sıcaklığındaki saf Ga profili boyunca q_z 'e karşı 228°C ve 35°C deki Ga-Bi için Şekil 2.19' da gösterilmiştir.

Denklem (2.53) kullanılarak basit yoğunluk profiline yansıma profili Shpyrko tarafından fit edilmiştir. Fitlenen yansıma profili Şekil 2.19'da düz çizgiyle gösterilmiştir. 35°C 'deki yerel yoğunluk profili bulk Ga'nın sıvı yoğunluğundan yaklaşık 1.5 kat daha yüksek bir üst-tabaka yoğunluğu sergiler. Veriler bu yüzey tabakasının tek tabakalı Bi'nin yüzey ayrımını doğrulayan zengin Ga tabanlı alt fazdakinden daha yüksek yoğunluklu olduğunu göstermiştir (Shpyrko, 2003).

Shpyrko, 228°C de aynı alaşımların davranışının belirgin şekilde farklı olduğunu belirtmiştir: $R(q_z)$ 'de 0.1 \AA^{-1} etrafında merkezlenmiş keskin pikler ortaya çıkmıştır. (Şekil 2.19). Küçük q_z deki pikler bu bulk alt fazından daha büyük yoğunlukla kalın yüzey tabakasının varlığını göstermiştir. Keskin piki takip eden salınımların yokluğunda düşünülen iki bölge arasındaki sınır ya dağınık yayılmış veya pürüzlü olmuştur.



Şekil 2.19 Sıvı Ga-Bi alaşımının yüzeyi için normalize edilmiş x-ışını yansıması.

BÖLÜM 3

SIVI-BUHAR ARA YÜZEYLERİNİN ATOMİK YAPISI

İki fazı birbirinden ayıran sınıra “arayüzey” denir. Sıvı faz ile buhar fazın birbiriye dengeye gelmesinden sıvı-buhar arayüzeyi oluşur. Arayüzey termodinamiğini anlamak için arayüzeyi oluşturan fazların arayüzeyle olan etkileşmelerini tanımlamada fayda vardır. Her ne kadar mevcut arayüzey komşu fazların arayüzeyini etkilese de arayüzeyden uzak noktalarda komşu fazların her biri kendi içinde homojendir. Dolayısıyla her faz için homojen fazların termodinamiği kullanılabilir. İki komşu fazın kendi içerisinde arayüzeye kadar homojen olduğu (yani herbir fazın yoğunluğu, entropisi, enerjisi vb. özelliklerinin arayüzeye kadar değişmediği) kabul edilir. Fakat Gibbs bu kabulün doğru olmadığını ortaya koymuştur. Eğer temas yüzeyine kadar fazların kütle yoğunlukları aynı ise, atomik etkileşmelerden dolayı enerji sürekli olamaz. Her bir faz denge şartı ve kısa mesafeli atomik etkileşmeden dolayı, kendi içinde homojendir, fakat arayüzeye yakın noktalarda homojen değildir. Bir fazdan diğer bir faza geçiş ince bir tabakada meydana gelir. Geçiş tabakalarının kalınlığı keyfi değildir ve geçiş tabakasının kalınlığı kimyasal denge şartından yani; denge durumunda her bir fazın kimyasal potansiyellerinin eşitliğinden elde edilir. İki fazın hacimlerinin tayin edilebilmesi için arayüzeyinin konumunun kesin olarak bilinmesi gerekir. Arayüzeyin şekli arayüzey özelliklerini belirlediği için arayüzeyin şeklinin bilinmesi gerekir. Arayüzey komşu fazların bir biri ile temas ettiği geçiş yüzeyinde oluşur. Eğer arayüzey düz ise (eğrilik sıfıra eşit ise), sadece alanla karakterize edildiği ve normal doğrultudaki değişimlerin yüzeyi değiştirmeyeceğinden dolayı arayüzeyin gerçek konumu önemsizdir. Çünkü arayüzeyin özellikleri sadece arayüzey alanına bağlıdır ve herhangi bir yer değiştirmede arayüzey alanında herhangi bir değişiklik olmaz. Fakat

eğerisel bir arayüzeyde arayüzeyin şekli önemlidir. Çünkü farklı eğriliğe sahip arayüzeyin alanları farklı olacağından arayüzey özellikleride farklı olur. Eğer arayüzeyin eğrilik yarıçapı dönüşüm tabakasının kalınlığı ile mukayese edilebilecek kadar büyük ise bölünmüş yüzeyin yerleştirilmesi önemlidir. Bununla birlikte eğrilik yarıçapı arayüzeyin kalınlığından çok büyük ise bölünmüş yüzeyin yerleştirilmesinden dolayı gelebilecek hata ihmal edilebilir. Bölünmüş yüzeyin yerleştirilmesinde uygun bir kabul seçilebilir. Gibbs, tek bileşenli bir sistemdeki atomların yüzey yoğunluğunun sıfır olduğu tek bir bölme olduğunu öne sürmüştür.

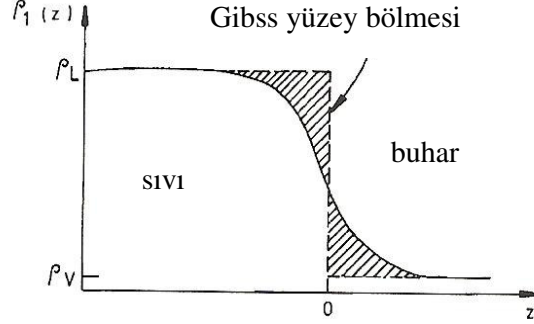
Düzenli akışkanların denge hacim özelliklerinin anlaşılmasında büyük aşama kaydedilmesine rağmen, arayüzey, daha az anlaşılmaktadır. Düzensiz veya homojen olmayan dağılım hem teorik hem de deneysel olarak arayüzeyle açıklanır; bunun da az anlaşılır olması en büyük zorluktur. Düzensiz akışkanların istatistiksel mekaniklerinin ayrıntılı bir teorisi: sıvı-buhar ara yüzeyinin yapısı, yüzey gerilimi, temas açısı, ıslanma ve diğer arayüzey ile ilgili olayların anlaşılması için gereklidir. Van der Waals ve Lord Rayleigh'in öncülük eden çalışmaları daha sonraki teorik gelişmelerin büyük kısmı için temel sağlamıştır (Penfold, 2001). 1970 lerin sonu ve 1980 lerin başında bu alandaki teorik ve deneysel çalışmalar sıkça görülmüştür.

Bu alandaki çalışmalar, teori ve deneyi etraflı bir şekilde 1981'de arayüzeyin yapısında Faraday tartışması yöntemiyle incelemiş ve benzer bir derleme de, Croxton tarafından 1986'da yapılmıştır (Penfold, 2001).

3.1. Teorik Modellemeler

Sıvı-buhar arayüzeyinin teorik davranışlarından amaçlanan, (yüzey gerilimi ve yüzey serbestlik enerjisi gibi) termodinamik özellikleri ve mikroskobik yapıyı moleküller arası potansiyelle ilişkilendirmektir. Ani yoğunluk değişimi aynı anda bulunan iki homojen sıvı ve buhar fazını ayırırken, daha çok istatistiksel mekanikçilerin uygulamasını güçleştiren bir homojen eksikliğini ortaya koymuştur (Penfold, 2001).

Bulk akışkanlarındaki iki cisim dağılım fonksiyonu $g_2(r_{12})$ önemlidir ve deneysel olarak bulunabilir. Yüzeyler arasında veya yüzeyde tek $\rho_1(r_1)$ ve iki $\rho_2(r_1, r_2)$ parçacıklı yoğunluk fonksiyonu birlikte iş görür. İstatistiksel mekanik yaklaşımın gelişmesine temel olan bir düşünce, Gibbs (Penfold, 2001) tarafından ortaya konan 'Yüzeyi bölmek'tir. (Şekil 3.1)



Şekil 3.1 Sıvı-buhar arayüzeyinin şematik gösterimi.

Bir niceliğin Gibbs fazlalığı, iki hacim fazını ayıran yüzey bölmesinin sabit kaldığı hacim özelliklerinin varsayılan bir referans sistemi üzerinde gerçek iki faz sisteminin fazlalığıdır. Gibbs yüzey bölmesi

$$\int_{-\infty}^0 [\rho_1(z) - \rho_L] dz = \int_0^{\infty} [\rho_1(z) - \rho_V] dz \quad (3.1)$$

olarak seçilmiştir (Penfold, 2001). ρ_L, ρ_V sırasıyla sıvı ve buhar sayı yoğunluğudur.

Yerel yoğunluktaki homojensizlik tek ve ikili parçacık dağılım fonksiyonunun anizotropik olduğunu aşağıdaki gibi gösterir.

$$\rho_2(z_1, r_{12}) = \rho_1(z_1) \rho_1(z_2) g(z_1, r_{12}) \quad (3.2)$$

Yoğunluk fonksiyon teorisi, düzenli olmayan denge yoğunluk profilini uygun dönüşüm fonksiyonuyla azaltmak için yaygın olarak uygulanmıştır. Yoğunluk fonksiyon teorisi, aslında ortalama bir alan davranışdır ve muhtemelen en basit gösterimi van der Waals'ın yaklaşımıdır; Ornstein- Zernicke direk korelasyon fonksiyonuyla yakından ilgilidir. Bu olayda en basit teori, yoğunluk eğimlerinin bir dizisini homojen olmayan akışkanların serbest enerjisi olarak genişletmektir. Widom ve Evans (Evans, 1979), van der Waals'ın teorisiyle, yoğunluk fonksiyon teorisindeki gelişmelerin birçok yeni gelişmelerle

ilişkinini tanımlamıştır. Evans'ı takiben, uzaysal değişken dış potansiyel $V_{ext}(r)$ nin varlığında basit homojen atomik akışkan maddede, N atomları için Hamiltoniyen formu

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m} + \phi(r_1, \dots, r_N) + \sum_{i=1}^N V_{ext}(r_i) = KE + \phi + V_{ext} \quad (3.3)$$

ile verilmiştir. Bu formdaki P_i i'inci atomun momentumu, KE kinetik enerji ($P^2/2m$) ve $\rho(r)$ mikroskobik parçacık yoğunluğunda dış potansiyel çiftler. Buradan grand kanonik topluluk belirlenebilir ve ikinci fonksiyonel türev (potansiyele göre), yoğunluk-yoğunluk korelasyon fonksiyonuna geçişi verir. Bu dönüşümde, bilinen iki cisim dağılım fonksiyonu $\rho_2(r_1, r_2)$ anlatılır. Korelasyon fonksiyonunun ikinci bir düzeni, direkt korelasyon fonksiyonu $c(r)$ ile ilişkilidir ve yoğunluk fonksiyonundan üretilmiştir (Penfold, 2001).

İyi bilinen sıvı yüzeyler, uzun-dalga boyu dalgalanmaları veya yüzeye paralel korelasyonlarla pertürbe edilmiştir; CW'nin (kapiler dalga) ve esas arayüzeyin bir pertürbasyonun parçası olup olmadığı düşüncesi geniş ölçüde tartışılmıştır (Evans, 1979). Yanal korelasyonların tutarlı ξ uzunluğu, g yerçekimi ivmesine ve iki ortak mevcut fazın yoğunluk farkı $\Delta\rho$ ve yüzey gerilimi γ 'ya aşağıdaki gibi bağlıdır.

$$\xi = \sqrt{(\gamma/g\Delta\rho)} \quad (3.4)$$

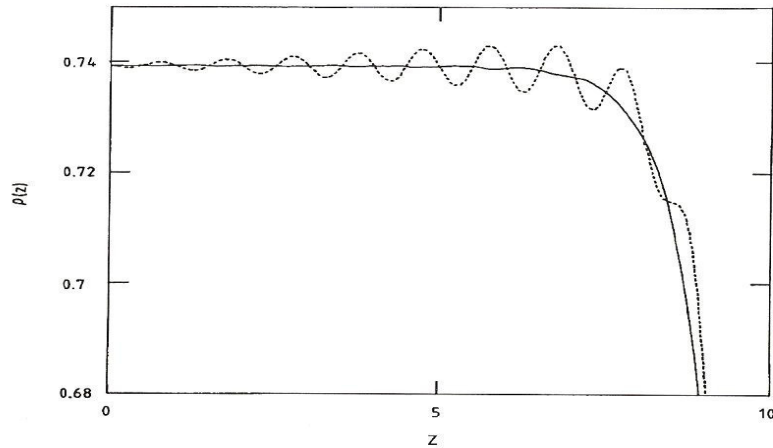
Ortalama alan teorileri, bu uzun menzilli dalgalanmalarda bastırılarak yerini esas arayüzeyli bir yapıya bırakır ve esas yapıda pertürbasyon olarak düşünülen CW teorisiyle bu arayüzeyli yapılar ilk denemelerde (Vidom ve Evans) bağdaştırılmıştır (Penfold, 2001). CW modelinde sıvıdan buhara geçiş, yerel olarak anidir, ama yüksek dalgalanmalarda $h(x, y)$ 'ye sahiptir; $\sigma_{CW}^2 \equiv \langle h^2(x, y) \rangle_A$ iken, A alanı üzerindeki ortalama yüzeyler arası genişliğe CW katkısıdır. Düzensiz dönüşümlerle ilişkilendirilen enerji, yerel enerji yoğunluğunun terimlerinde aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$E = \frac{1}{2} \rho_m g h(x, y)^2 + \frac{1}{2} \mathcal{G} \left\{ \left[\frac{\partial h(x, y)}{\partial x} \right]^2 + \left[\frac{\partial h(x, y)}{\partial y} \right]^2 \right\} \quad (3.5)$$

Burada ρ_m , akışkan kütle yoğunluğudur. Bütünün ortalaması (standart istatistiksel mekaniklerden), aşağıdaki gibi yazılır.

$$\langle h^2(x, y) \rangle = \frac{k_B T}{4\pi^2 \gamma_{Aq}} \int \frac{1}{k^2 + k_g^2} d^2 q \quad (3.6)$$

Burada $A_q = 1/A$ düzlem içi CW dalga vektörünün iki boyutlu karşılıklı mesafedeki bir alanıdır. $k_g^2 = \frac{\rho m g}{\gamma}$ ve k CW dalga vektörüdür. Bu, 2. bölümde bahsedildiği gibi (Denklemler 2.49) esas yüzeyler arası enin genişletilmesi için bir ifadeye götürür (Penfold, 2001). Daha kapsamlı teorik gelişmeler, Dietrich ve arkadaşları tarafından (Dietrich vd, 1993 ve Dietrich vd, 1999) açıklanmıştır. Homojen olmayan sıvılar için yoğunluk fonksiyon teorisi temel alınmıştır, akışkan maddede uzun menzilli dağılım kuvvetlerinin varlığı ve esas profilin düzgün değişimini hesaplayan gaz-sıvı arayüzeyi etkili bir Hamiltoniyen den türetilmiştir.



Şekil 3.2 Kare kuyu akışkanı için WDA teorisinden sıvı-buhar yoğunluk profili,[

(...) salınımların hacim sıvılarına doğru bozulmasını gösteren denge profili,

(-) (Evans, 1994) düzleştirilmiş eğrilerdir] $T/T_c = 0.64$ için.

$\rho_1(z)$, serbest sıvı yüzeydeki yoğunluk profilinin doğası, yapının, monoton veya salınımlı olup olmadığı, bilgisayar simülasyonu ve birkaç farklı teorik yaklaşımın

karşılaştırıldığı birçok varsayımın konusu olmuştur. Osborn ve Croxton bir Lennard Jones akışkan maddesi olan serbest sıvı yüzeyi yoğunluk profilindeki Born-Gren-Yvon (BGY) denklemini kapalı düzendeki bağıllığı kullanarak çözüp, monoton ve salınımlı profilleri elde etmişlerdir (Penfold, 2001). Evans (Evans, 1994), yoğunluk fonksiyon hesaplarını, kare-kuyu akışkanlarını göstermek için kullanmış ve üçlü nokta yakınında arayüzey profilinin salınımlı olduğunu açıklamıştır. (Şekil 3.2)

Yüksek sıcaklıklarda, kritik noktaya yaklaşan salınımlar sönümlüdür ve hızla artan bir düşüş elde edilir. Kapiler dalga iniş çıkışlarının salınımların genliğini düşürdüğü bulunmuştur. Dietrich (Dietrich, 1996), arayüzeylerle meydana getirilmiş akışkanların yapısını açıklamıştır.

Gokelmann ve diğerleri (Gokelmann vd, 1996) ağırlıklı yoğunluk fonksiyon teorisini ve Ornstein-Zernicke denklemini kullanarak, sert çeper yakınındaki katı-küre akışkanının yapısını elde etmiş ve sonuçları homojen olmayan Percus-Yevick teorisinden elde edilen bilgisayar simülasyonu ile karşılaştırmıştır.

Moleküler ve iyonik akışkan maddelerin sıvı-buhar arayüzey faktöründeki ekstra güçlükler, elektrostatik kuvvetlerin ve moleküler yönelimin hesaba katılmasındandır. Bu, bilgisayar simülasyonunun analitik teorilerle karşılaştırıldığı daha geniş bir kullanımda ortaya çıkmıştır. Örneğin, basit metallerin sıvı-buhar arayüzey yapısının, yalıtkan sıvılarınkinden önemli şekilde farklı olduğu Monte Carlo simülasyonlarından saptanmıştır. Potansiyel enerji fonksiyonunun farklı formlarından ortaya çıkan, basit metaller tabakalaşmayı gösterir, oysa yalıtkan sıvılar düzgün monoton düşüşler sergiler.

Dietrich ve diğerleri (Dietrich, 1992 ve Dietrich, 1994), özellikle Stockmayer akışkanları ve genel moleküler akışkanlar için yüzeyler arası yapıyı (ve diğer özellikleri) yoğunluk fonksiyon teorisi kullanarak daha genel bir yolla belirlemiştir. Bir Stockmayer akışkanı, kuvvetli bir dipol ve uzun menzilli van der Waals etkileşimleri olan bir-bileşenli akışkandır. Monte Carlo simülasyonlarıyla iyi uyumlu bu hesaplar, dipol gerilimi ve sıcaklık etkilerinin sistematik çalışmalarıyla, kuvvet yasasını ve derecelendirme davranışını ortaya çıkarmıştır.

İyonik akışkanlar ve özellikle sıvı metaller için zor teorik sorunlar vardır. Groh ve arkadaşları (Groh vd, 1998), sınırlı ilkel model (RPM) için iyonik akışkan maddenin sıvı buhar arayüzeyini, ortalama küresel yaklaşımda (MSA) homojen olmayan akışkan için korelasyon fonksiyonunun temel alındığı yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak

araştırmışlardır. RPM'de, iyonlar, eşit ve zıt yüklü katı küreler gibi modellenmiştir. İyonik yüzeyler arası yoğunluk profilleri, her iki tür için özdeşdir ve basit atomik akışkanlara benzerdir.

Sıvı metal yüzeyleri, metal ve metal olmayan geçişlerin varlığında yüksek ölçüde homojen olmayan düzensiz özellikteki sistemin iletim elektronları ve pozitif iyon çekirdeklerinin göz önüne alınmasıyla ortaya çıkarılan zorluklar yüzünden daha karmaşıktır. En basit yaklaşım, Jellium modelidir. Bu yaklaşım, kristal metal yüzeylerine, yoğunluk profillerine ve yüklü akışkan maddelerin yüzey gerilimine geniş bir şekilde uygulanmıştır (Evans ve Slukin, 1980). Birkaç farklı istatistiksel mekanik yaklaşımı, yoğunluk fonksiyon teorisi ve pertürbasyon teorisini kullanarak yüzey gerilimi ve yüzeyler arası yapının iyi tahminlerini vermiş ve CW teorisi de yüzeyler arası genişliğin sıcaklığa bağlılığının iyi bir hesabını yapmıştır. Teorik yaklaşımların çoğu, geniş ölçüde beklenildiği gibi salınlı veya tabakalı yüzeyler arası yapıyı tahmin etmektedir.

3.2. Atomik Simulasyon Metodları

3.2.1. Serbest Orbital (OF-ab Inito) Simulasyonu ile Modelleme

Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) temelli, ab initio moleküler dinamik metodu (AIMD) sıvı sistemlerin çalışmaları için uygun tekniklere sahiptir. Çoğu AIMD metodu, ağır hesaplamalar içerdiğinden simulasyon süresine ek olarak çalışmanın altında sistemlerin boyutunu sınırlamış ve DFT (KS-AIMD metodları) nin Kohn-Sham (KS) orbital gösterimini temel almıştır. Elektronik durumun tanımlanan değişkenlerinin sayısı daha geniş numunelerin (binlerce parçacık) çalışmasını sağlayarak; daha uzun simulasyon süresi (onlarca piko saniye) için, González tarafından fazlasıyla azaltılmıştır. Ancak, KS formülasyonunun elektronik orbitallerinin kullanılmasıyla simulasyon metodunu sağlayan OF-AIMD olarak adlandırılan serbest orbital ab initio moleküler dinamik metodu bazı kısıtlamaları dikkate almayabilir (González, 2008)

Ga için Yapı ve Dinamikler

Galyum, yapısal ve elektronik özelliklerle ilgi çekici bir malzemedir. Çok düşük erime noktasından başka (303 K), hem covalent hem de metalik bağları kapsayan morfolojik kristal yapıların geniş bir değişikliğini sergiler. Basınç ortamında, kararlı kristal yapı, güçlü Ga_2 kovalent bağlarla metalik bağları birleştiren en yakın yedi komşuyla orthorhombic α -Ga'dır (González, 2008). Hücre biriminde 104 atom içeren karmaşık yapıdaki Ga II, González tarafından basınç uygulanmasıyla metalik faza dönüşmüştür. Erimekte olan l-Ga'nın, karalı katı α -Ga'dan daha yüksek bir yoğunluğu vardır. En yakın komşu atom sayısı yaklaşık 10 dur ve statik yapı faktörü $S(q)$, kapalı olmayan paket yapısının karakterini üstlenen ortalama pikleri göstermiştir. l-Ga daki önemli teorik çalışmalar onun statik yapısal özelliklerine odaklanmıştır ve büyük çoğunluğu, sıvı sistemin, bazı teorik model yaklaşımlarının ortalamasıyla oluşturulan etkin atomlar arası potansiyelleriyle tanımlanan klasik MD simülasyonları ile yapılmıştır (González, 2008). González, ab initio çalışmalarıyla, valans elektron yük yoğunluklarının özelliklerindeki önemli açıklamalarda olduğu gibi bölgesel sıvı yapının kesin tanımını sağlamıştır. Gerçekten, l-Ga'da, α -Ga'nın bunlara benzer bağlarla bazı çok kısa ömürlü Ga_2 covalent molekülünün varlığı ile ortaya çıkan kovalent durumla kovalent ve metalik karakterler bir arada bulunmuştur (González, 2008). l-Ga'nın statik yapı faktörü, nötron saçılımı (NS) ve x-ışını kırınımıyla ölçülmüştür. Dinamik yapısı ise esnek olmayan nötron saçılımı (INS) ve esnek olmayan x-ışını saçılımıyla (IXS) araştırılmıştır. INS ölçümleri Berjemo tarafından yapılmıştır (González, 2008).

l-Ga'nın serbest sıvı yüzeyi, aynı zamanda ilgi çekicidir. González tarafından x ışını yansıması (XR) ölçümleri, 295K den 443K e sıcaklıkların bir alanının üzerinde l-Ga'da

yapılmıştır. Yansıma, $q_z = 3.0 \text{ \AA}^{-1}$ nın dalga geçişlerine kadar ölçülmüştür.

$q_z = 2.4 \text{ \AA}^{-1}$ civarında belirgin pik gösterilmiştir. Bu, sıvı bulk içine birkaç atomik çap boyunca uzanan sıvı yüzeye normal iyonik yoğunluk profili (DP) titreşimin (boyuna) göstergesidir (González, 2008). Lin tarafından ölçülen x-ışını dağınık yansıması, 308K deki l-Ga'da dalga boyuna bağlı yüzey gerilimini göstermiştir. Teorik yöndeki Zhao'nun çalışmalarında erime noktası yakınında l-Ga'nın serbest sıvı yüzeyindeki pseudopotansiyelden türetilmiş yoğunluğa bağlı çiftler potansiyelini temel alan kendisiyle tutarlı Monte Carlo (MC) simülasyonları tarafından gösterilmiştir.

Basit sıvı metaller, $v(r)$ elektron-iyon potansiyeli boyunca $N_e = NZ$ valans elektronlarıyla etkileşen V hacimdeki, Z valanslı, N yalın iyonlarının karışık düzenindeki gibi ele alınmıştır. Sistemin toplam potansiyel enerjisi Born-Oppenheimer yaklaşımında, direkt iyon-iyon kulombik etkileşim enerjisinin toplamı olarak yazılabilir ve iyonlarla yaratılan dış potansiyel altında $V_{ext}(r, \{R_l\}) = \sum_{i=1}^N v(|r - R_i|)$ elektronik sistemin temel durum enerjisi,

$$E(\{R_l\}) = \sum_{i < j} \frac{z_i^2 z_j^2}{|R_i - R_j|} + E_g[\rho_g(r), V_{ext}(r, \{R_l\})] \quad (3.7)$$

ile verilir. Denklemdaki $\rho_g(r)$ temel durumdaki elektronik yoğunluk, R_l iyonik konum, DFT ye göre $\rho_g(r)$ temel durumdaki elektronik yoğunluk, $E[\rho]$ enerji fonksiyonunun minimize edilmesiyle (González, 2008) elde edilmiş ve aşağıdaki gibi gösterilmiştir.

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{ext}[\rho] \quad (3.8)$$

Burada $T_s[\rho]$, $\rho(r)$ yoğunluğundaki etkileşimin olmadığı sistemin elektronik kinetik enerjisidir. Klasik elektrostatik enerji (Hartree terimi)

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint dr ds \frac{\rho(r)\rho(s)}{|r - s|} \quad (3.9)$$

şeklinde verilir ve $E_{xc}[\rho]$, genelleştirilmiş gradyant yaklaşımında kullanılan karşılıklı değişim korelasyon enerjisidir. Ve son olarak elektron-iyon etkileşim enerjisi,

$$E_{ext}[\rho] = \int dr \rho(r) V_{ext}(r) \quad (3.10)$$

şeklinde dir. KS-AIMD metodundaki $T_s[\rho]$, yoğun bilgisayar işlemleri gerektiren tek parçacık orbitallerinin kullanılmasıyla tam olarak ölçülmüştür. Bu, $T_s[\rho]$ için

yoğunluğun açık bir fonksiyonel yaklaşımı kullanılarak OF-AIMD yaklaşımında düzenlenmiştir. Kullanılan fonksiyonlar aşağıda verilen von Weizsacker terimlerinden oluşmuştur (González, 2008).

$$T_w[\rho(r)] = \frac{1}{8} \int dr |\nabla \rho(r)|^2 / \rho(r) \quad (3.11)$$

Burada, ortalama yoğunluk modeli kullanılmıştır. $T_s = T_w + T_\alpha$ olduğunda

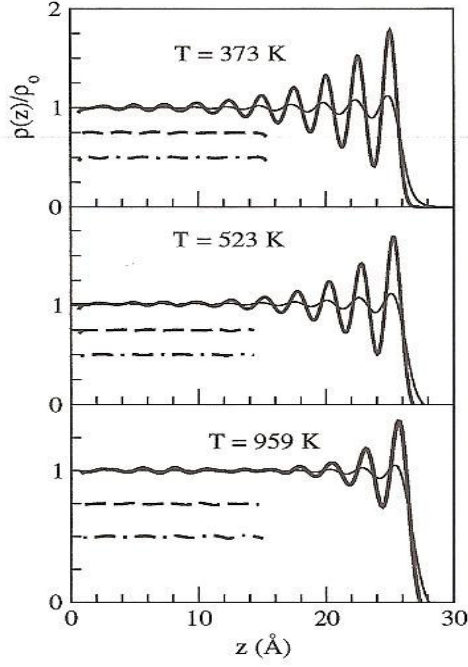
$$T_\alpha = \frac{3}{10} \int dr \rho(r)^{5/3-2\alpha} \tilde{k}(r)^2$$

$$\tilde{k}(r) = (2k_F^0)^3 \int ds k(s) w_\alpha(2k_F^0|r-s) \quad (3.12)$$

şekindedir. Burada, $k(r) = (3\pi^2)^{1/3} \rho(r)^\alpha$, k_F^0 ortalama elektron yoğunluğu $\rho_e = N_e/V$ için Fermi dalga vektörü, $w_\alpha(x)$ ağırlık fonksiyonu, çizgisel karşılık teorisi ve Thomas-Fermi limitleri doğru şekilde González tarafından yeniden düzenlenmiştir.

González, çalışmalarda periyodik sınır koşullarıyla kübik bir hücrede 2000 iyon düşünmüş ve boyutu deneysel bulk iyonik sayı yoğunluğu ilişkisi için ayırmıştır. Verilen t süresindeki iyonik konumlar, elektronik enerji fonksiyonu, $\rho(r) = \psi(r)^2$ ile tanımlı, $\psi(r)$ tekil etkin orbitalle gösterilen $\rho(r)$ 'ye göre en aza indirilmiş (González, 2008) Orbital, birkaç E_{cut} kesme enerjisinde düzlemdeki dalgalar genişletilmiştir. Burada, birkaç sıvı statik özellikler (çiftler dağılım fonksiyonu ve statik yapı faktörü) ve dinamik özellikler, hem tek-parçacık olanlar (hız otokorelasyon fonksiyonu ve ortalama kare yer değiştirme) hem de kolektif olanlar (aradaki saçılımlar, dinamik yapı faktörleri ve boylamsal ve enine akımlar) değerlendirilmiştir. Zaman korelasyon fonksiyonunun (CF) hesabı, başlangıç süresi olarak her beş zaman adımı alınarak yapılmıştır. Çeşitli CF'nin aynı zamanda, k dalga vektörüne bir bağlılığı vardır, burada kullanılan sistem sadece $k \equiv |k|$ olduğunda izotropiktir.

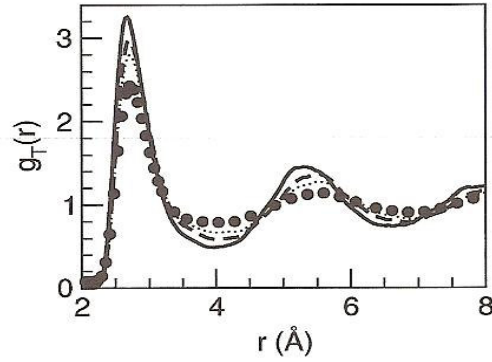
González'in ekstra OF-AIMD sonuçlarından, T=373, 523 ve 959K deki l-Ga'nın LV arayüzey çalışmalarından her sistem için, z eksenine normal iki serbest yüzeyle bir süper hücrede 3000 iyondan oluşan tabaka düşünülmüştür. Tabakaların boyutları $\alpha=1.75$ iken $L_0L_0L_z$ ($L_z = \alpha L_0$) ve L_0 , aynı sıcaklıktaki sistemin deneysel bulk iyonik sayı yoğunluğuyla tutarlı tabakanın ortalama iyonik sayı yoğunluğu için seçilmiştir (González, 2008). İyonik zaman adımı bir kez daha $\delta t = 0.005 ps$, bütün sistemler için $E_{cut} = 10.5$ Ry alınmıştır. Burada kullanılan, bulk hesaplamalarındaki E_{cut} 'dan daha küçüktür; çünkü büyütülen simülasyon kutusu ve iyon sayısı daha ağır bilgisayar hesapları istemektedir. Simülasyonlar boyunca, giriş değerine uygun tabakanın merkez bölgesindeki ortalama iyonik yoğunlukta bazı artışa yol açan dış basınç sıfır alınarak tabakalar hafifçe küçültülmüştür (González, 2008). González, boylamsal iyonik yoğunluk profilini, kütle merkezine tabakanın görelisi olarak parçacık konumlarının histogramından hesaplamıştır. Sonuçlar Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Çeşitli tabakalar (T= 959K için $\approx 3-4$, T=373K için $\approx 6-7$ mesafede) için yüksek genlikte gösterilen diğer salınımlarla sürekli tabakalanmalar belirtilmiştir. Her bir termodinamik durum için bütün salınımlar aynı dalga boyundadır. T=373,523 ve 959K için $\lambda = 2.5, 2.53$ ve 2.6 \AA . Çeşitli basit sıvı metaller için, λ değerlerinin çizgisel ilişkiye yaklaşık olarak uyduğu (González, 2008) bulunmuştur. Burada, ilgili Wigner-Seitz'in kürelerinin yarıçapları ve boylamsal iyonik yoğunluktaki salınımlar λ arasında bulunmuştur. Dış tabaka, bulk değerinin kısmen uzandığı azalan ucun dış minimum noktasını kapsayan daha küçük bir dalga boyuna sahiptir. T=373, 523 ve 959K için $\lambda = 2.1, 2.2$ ve 2.35 \AA dur.



Şekil 3.3 Farklı sıcaklıktaki sıvı Ga'daki sıvı-buhar arayüzeylerine normal elektronik ve iyonik yoğunluk profilleri. Yoğunluklar merkezi dilim değerlerine göreli olarak çizilmiştir.

Şekil 3.3, aynı zamanda hesaplanmış enine iyonik yoğunluk profilini (x ve y) içermiştir. Boylamsal iyonik yoğunluk profili'nin zengin yapısıyla çelişen keskinlikte oldukça şekilsizdir. Burada, aynı zamanda, arayüzeyin karşısında enine çiftler korelasyon fonksiyonu $g(r)$ 'deki değişimle açıklanan, sıvının düzlemdeki yapısında LV tabakalaşmasının etkileri analiz edilmiştir (González, 2008).

Şekil 3.4 de gösterilen bulk dış tabakalar boyunca yoğunluk değişimleri, konum sabitken yükseklikle ana pik artışları $g_T(r)$ ile ilişkiyi yansıtmıştır. (–) en dış tabaka, (– –) ilk iç tabaka, (...) ikinci tabaka, (●) bulk $g(r)$ dir. $g_T(r)$, her bir tabaka için CN hesaplamalarını kullanmıştır (González, 2008). İki boyutlu (2D) radyal dağılım fonksiyonu (2D tabakalar r $g_T(r)$ ile orantılıdır) komşu mesafelerin ortalama sayısını ilk minimumunun konumu gibi tanımlamıştır. Elde edilen değerler, dış tabakalar, birinci ve ikinci iç tabakalar için CN=5.1, 5.0 ve 4.9 dur. Dilimin merkezine yerleştirilen bir tabaka için (CN=4.7) benzer hesaplamalar elde edilmiştir.



Şekil 3.4 T=373K de sıvı Ga daki dış tabakalar için enine çiftler korelasyon fonksiyonu.

Üç boyutlu sınırlı yapı, RDF hacim modülünün ilk minimumunun konumundan alınan r_m mesafesi için ortalama komşu atom sayıları gibi tanımlanan z 'ye bağlı CN $n(z)$ tarafından sağlanmıştır (González, 2008). Tablo 3.1, dilimin içinde seçilen konumlar için $n(z)$ değerlerini vermiştir. Geniş bölge etrafındaki dilimin merkezi, ikinci dış maksimum, $n(z)$ azaltılmaya başlandığında $n(z)$ kalıntıları sabit ve sadece LV arayüzeyine çok yakındır.

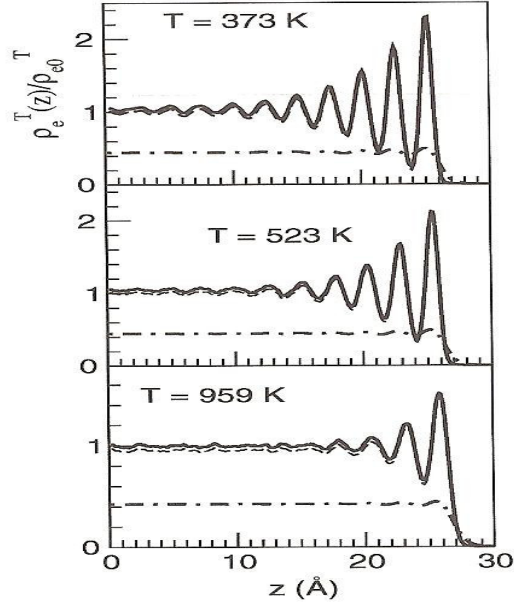
Tablo 3.1 Farklı z değerlerindeki koordinasyon sayısı $n(z)$.

T (K)	$n(z_B)$	z_{OM} (Å)	$n(z_{OM})$	z_{SM} (Å)	$n(z_{SM})$	z_d (Å)	$n(z_d)$
373	11.5	25.0	8.2	22.5	11.6	0.90	7.3
523	10.9	25.3	7.8	22.77	10.9	0.92	6.9
959	8.5	25.7	6.1	23.1	8.5	0.95	5.6

Bulk değerinin yarısı, azalan iyonik yoğunluk profili'nin bulunduğu en dış maksimum noktasının yaklaşık olarak arasındadır. González tarafından hesaplanan z_d ve $n(z_d)$ değerleri Tablo 3.1 de verilmiştir. $n(z_B)$ dilimin merkezi etrafındaki geniş bölgedeki ortalama değeridir. z_{OM} ve z_{SM} sırasıyla en dış maksimumun ve ikinci maksimumun konumlarıdır. z_d , bulk değerine kısmen uzanan bozulmuş iyonik

yoğunluk profilinin dış maksimum noktası arasındaki mesafedir. $n(z_d)$ daima dış maksimumdan daha küçüktür. İdeal sınırlandırılmış yüzeyler CN de bazı artışlara neden olan yüzey yapı düzenlemelerini belirlemiştir.

Şekil 3.3 aynı zamanda, öz-yoğunluk elektronik değerliğini göstermiştir. Elektronik salınımlar yaklaşık olarak fazdaki iyonik yoğunluk profili (DP) dendir. Bu özellik, iyonlar ve elektronlar arasındaki etkileşim terimleri (kulombik bölüm) ve salınımların azalmasıyla daha küçük değerler alan valans elektronik kinetik enerji katkısı arasında kıyaslanan terimlerdeki rasyonallıktır. Özellikle, pseudo-atomik valans yoğunluğu etkileşmeler arası genişliğe (σ) ve iyonik DP'deki (λ) tabakaların ayrışmasına bağlıdır. Kendisiyle tutarlı OF-AIMD, valans elektronik yoğunluk profilinin toplam çekirdek elektronik yoğunluk profiline eklenmesiyle yapılmıştır. Daha sonra González tarafından KS-DFT tip hesaplamalarla türetilmiş olan iyonik mevkilerdeki çekirdek elektronik yoğunluğu üst üste konmasıyla iyonik kısmi pseudopotensiyel hesaplanmıştır.



Şekil 3.5. Valans (---) ve çekirdek elektronları için farklı sıcaklıklarda toplam elektron yoğunluk profilleri.

LV arayüzeylerinin deneysel analizi, gerçekte toplam elektronik yoğunluk dağılımı araştırması genellikle 2. bölümde de bahsedildiği gibi XR veya yüzeyi sıyıran x ışını

dağılımı teknikleriyle gösterilmiştir. XR tekniğinde, ilgili λ dalga boyunun x ışını α açısında sıvı yüzeyleri, yüzeye normal ışınlarla aynı açılardaki yansıma düzleminde tanımlanmış yansımalarıdır. Yansıma şiddeti $R(q_z)$, yüzeye normal (boylamsal) toplam elektronik yoğunluk profili $\rho_{e,int}^T(z)$ içinde aşağıdaki gibi doğrudan ilişkilidir.

$$R(q_z)/R_F(q_z) = |\Phi_{int}(q_z)|^2 \exp(-\sigma_T^2 q_z^2) \quad (3.13)$$

Bölüm 2 den $q_z = (4\pi/\lambda) \sin \alpha$ arayüze dik momentum transferidir; $R_F(q_z)$ arayüz keskin basamak fonksiyonunun Frensel yansıma kat sayısıdır ve $\Phi_{int}(q_z)$ aşağıdaki gibi tanımlanan iç yüzey yapı faktörüdür.

$$\Phi_{int}(q_z) = \frac{1}{\rho_{e0}^T} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \rho_{e,int}^T(z)}{\partial z} \right) \exp(iq_z z) dz \quad (3.14)$$

Denklemden verilen ρ_{e0}^T bulk toplam elektron yoğunluğudur. Denklem (3.14) deki $\exp(-\sigma_T^2 q_z^2)$ terimi, etkin kılcal dalga pürüzlülüğü gibi yorumlanan σ_T ile termal uyarılmış kılcal dalgaların $R(q_z)$ deki etki için hesaplanan anlamıdır.

González'in OF-AIMD simülasyonlarıyla elde edilen toplam elektron yoğunluk profili, esas profil değildir; çünkü simülasyon kutusunun boyutlarına ve sıcaklığına uygun yüzeylerin bazı termal dalgalanmalarını kapsamaktadır. González tarafından 295K'den 443 K'e alandaki çeşitli sıcaklıklarda yansıtıcılık ölçülmüş ve bozulmuş kristal modelin terimlerdeki sonuçlar analiz edilmiş, pürüzlü yüzeyler için hesaplamalara azalan bir terime kadar ilave yapılmıştır. Bu, $\exp[-z^2/(2\sigma_T^2)]$ Gaussian fonksiyonuyla var sayılan esas profilin tabakalarına götürmüştür. Ölçülen verilerle uyumlu ilişkilerden, σ_T^2 sıcaklıkla çizgisel olarak değiştiği bulunmuştur, (González, 2008) ama $T=0$ K'deki limitte sıfır olmayan değerini almaktadır. Bu yüzden, sıcaklığa bağlı esas terime σ_T^2 , σ_0^2 ve σ_{cw}^2 terimlerinin katkısı bulunduğu aşağıdaki denklemde gösterilmiştir.

$$\sigma_T^2 = \sigma_0^2 + \sigma_{cw}^2 \quad (3.15)$$

Parçacıklardaki uyumlu verilerden elde edilen σ_T nin değeri 0.37 \AA dur (González, 2008). İlk (iç) terimin başlangıcı net değildir. İkinci terimin, termal uyarılmış kılcal dalgaların terimlerindeki geliştirme kolaydır. Denklem (2.36).

González'in OF-AIMD sonuçlarının analizine döndüğünde, yüzey pürüzlülüğünün olası ölçümleri, $\rho_e^T(z)$ toplam elektronik yoğunluk profilindeki son tabakanın genişliğiyle verilmiştir. Aslında bu, tam olarak bozulmuş kristal modeldeki σ_T^2 dir. Bu genişliğin ölçülmesi için birkaç yol, farklı prosedürlerin son değerini hafifçe değiştirmesine rağmen standart sapmayı seçmek için uygun olduğu belirtilmiştir. Daha sonra, T=373 ve 523K için $\rho_e^T(z)$ 'nin son tabakasının bu genişlikleri hesaplanmış ve deneysel değerinden biraz daha geniş değeri $\sigma_0^{OF} = 0.44 \text{ \AA}$ yüzey pürüzlülüğüne esas katkıyı elde etmek için düzenin sıfır sıcaklıktaki sonuçları tahmin edilmiştir (González, 2008). Simülasyon kutusunun enine alan tarafından meydana getirilen $k_{\min}^{OF} = \pi/L$, değerleri deneysel değerlerden daha çok uzaktır. Bu yüzden, yüzey pürüzlülüğü σ_{cw} 'ye kılcal dalga katkısının değeri simülasyonda deneyde olduğundan daha küçüktür ($\sigma_{cw}^{OF} < \sigma_{cw}^{\text{exp}}$) ve karşılaştırmalarda bu fark hesaba alınmalıdır.

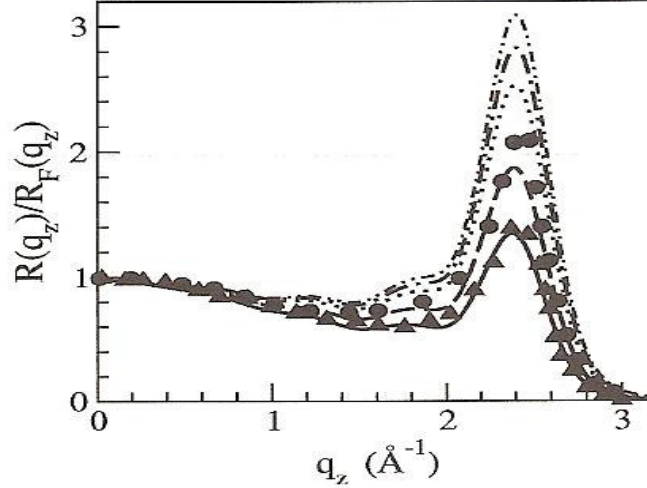
Pratikte, bunu izleyen prosedür: İlk olarak González tarafından toplam elektron yoğunluk profili $\rho_e^T(z)$, OF-AIMD simülasyonundan elde edilmiş; sonra yüzey yapı faktörü

$$\Phi(q_z) = \frac{1}{\rho_{e0}^T} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \rho_e^T(z)}{\partial z} \right) \exp(iq_z z) dz \quad (3.16)$$

hesaplanmıştır. Onun karesi, simülasyondaki kılcal dalgaları içermiş, buradan da son yansıma hesaplanmıştır

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} = |\Phi(q_z)|^2 \exp[-((\sigma_0^{OF})^2 + \Delta\sigma_{cw}^2) q_z^2] \quad (3.17)$$

$\Delta\sigma_{cw}^2 = (\sigma_{cw}^{exp})^2 - (\sigma_{cw}^{OF})^2$ toplam kılcallıktaki azalmadan elde edilmiştir.



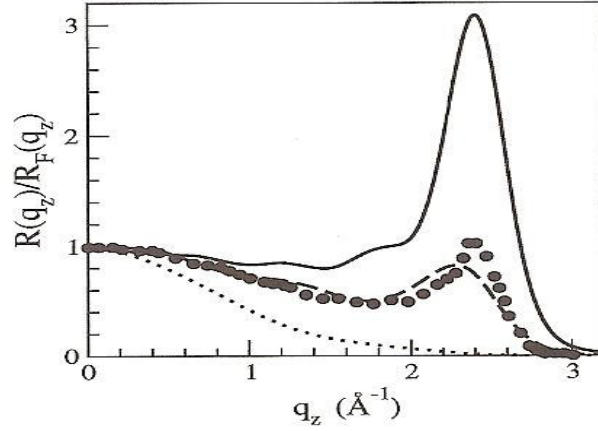
Şekil 3.6. Sıvı Ga'nın yansıma şiddetinin Fresnel yansıma şiddetine oranının farklı σ_0^{OF} değerleri için q_z 'e göre değişimi

Şekil 3.6, 360 ve 397K'deki deneysel verilerle $\gamma=0.710\text{N/m}$ kullanılarak elde edilen T=373K'deki $R(q_z)/R_F(q_z)$ için hesaplanmış OF-AIMD sonuçlarını göstermiştir. (●) ve (▲): T=360 ve 397K'deki deneysel sonuçlardır. Diğerleri $\sigma_0^{OF}=0.60, 0.55, 0.50, 0.48$ ve 0.44 \AA esas yüzey pürüzlülükleri kullanılarak T=373K'deki (González, 2008) OF-AIMD sonuçlarıdır. Deneyle nitel uyum vardır ve piklerin konumu, yüksekliğinin fazla büyütülmesine rağmen doğru şekilde verilmiştir. Buna rağmen, esas katkı için kullanılan değerlerle hesaplanan $R(q_z)/R_F(q_z)$ 'nin uç noktadaki hassasiyeti vurgulanmıştır; Özellikle, $\sigma_0^{OF}=0.48, 0.50, 0.55$ ve 0.60 \AA ile $R(q_z)/R_F(q_z)$ için OF-AIMD sonuçları tekrar hesaplanmıştır. (González, 2008) Şekil 3.6 da gösterilen sonuçlar, minimum ve uygun çoğaltılan piklerin konum ve büyüklüğüyle tüm q_z alanı boyunca deneyle daha iyi bir uyum elde etmiştir.

Esas katkının kaynağı, sınırlı atomik boyutta anlatılmasına rağmen henüz açık değildir; Yine de, deneysel $R(q_z)/R_F(q_z)$ eğrilerini uygun şekilde tanımlamak için

gereklidir. T=373K deki González'in OF-AIMD hesaplamalarındaki σ_T^2 'nin toplam değerine σ_0^2 teriminin katkısı $\approx\%24$ olarak verilmiştir. Deneysel verilerle uyumlu bozulmuş kristal modelde ise σ_0^2 teriminin katkısı biraz daha küçüktür. ($\approx\%18$).

T=523 ve 959K de González tarafından $R(q_z)/R_F(q_z)$ için hesaplanan OF-AIMD sonuçları Şekil 3.7 de gösterilmiştir. (●) T=443K deki deneysel sonuçlardır. (---) ve (...) sırasıyla, T=373,523 ve 959K için hesaplanmış OF-AIMD sonuçlarıdır. σ_{CW}^{exp} terimi, simülasyon kutusundan elde edilen k_{\min}^{OF} , deneysel düzendeki gibi aynı k_{\min}^{exp} ve k_{\max} kullanılarak hesaplanmıştır. Yüzey gerilimi için alınan deneysel değerler (González, 2008) T=523 ve 959K de $\gamma=0.700$ ve 0.675 N/m dir.



Şekil 3.7 Sıvı Ga için yansıma şiddetinin Fresnel yansıma şiddetine oranının q_z 'e göre değişimi

Tablo 3.2 Üç farklı termodinamik durum için σ_c , ve σ_0 değerleri

T (K)	σ_c	σ_0	$\sigma_{CW}^{\text{expt}}$	σ_{CW}^{OF}
373	0.896	0.44	0.78	0.52
523	1.03	0.44	0.93	0.63
959	1.35	0.44	1.28	0.88

Tablo 3.2, üç termodinamik durumda hesaplanan σ_0, σ_c değerleri verilmektedir (Gonzalez 2008). Şekil 3.6'ya göre, sıcaklık artırıldığı zaman, pik yüksekliği azaltılmıştır ve T= 959 K'de pik kaybolmuştur. Gerçekten, 293-433K aralığı için deneysel $R(q_z)/R_F(q_z)$ eğrilerinin, pik genişliğinin pratik olarak değişmemesine rağmen pik yüksekliğindeki hızlı azalışın arttığı, sıcaklıkta olduğu gibi gösterilmiştir (González, 2008). Piklerin yüksekliğindeki bu azalış, sıcaklığın arttırılmasıyla kuvvetlenen kılcak dalgaların sonucunda oluşmuştur.

Şekil 3.6'da, deneysel verilerin tahmininden türetilmiş $\approx 0.70 \pm 0.05$ değerine açıkça yakın, pik yüksekliği için T=523K'de ≈ 0.80 değerini alan OF-AIMD hesaplamaları açıklanmıştır. Sonunda, pik genişliğiyle ilgili olarak, T=373 ve 523 K'deki piklere benzetilen eğrilerin uyumsuzluğu hesaplanmış ve değerleri elde edilmiştir. Bu küçük değişim, deneysel gözlemlerle kısmi olarak uyumludur, (González, 2008) 293-433K sıcaklığında temel alınan pik genişliği sıcaklık arttırıldığında pratik olarak değişmemiştir.

BÖLÜM 4

SIVI-BUHAR ARAYÜZEY ENERJİSİ

Maddelerin yoğunluk, iletkenlik, erime sıcaklığı gibi temel fiziksel özelliklerinden biri olan sıvı-buhar arayüzey enerjisi γ_{lv} sıvı-buhar arayüzeyinde yüzeyin birim alanını oluşturmak için gerekli olan enerji olarak tanımlanabilir. Sıvı-buhar arayüzey enerjisi; sıvı-buhar faz dönüşümlerinde önemli bir faktördür. Saf maddelerin veya alaşımların sıvı-buhar arayüzey enerjisinin ölçümü oldukça zordur ve bu zorluğu yenmek için birçok yöntem geliştirilmiştir. Sıvı-buhar arayüzey enerjisi γ_{lv} ancak dengeye gelmiş bir arayüzeyin termal, mekaniksel ve kimyasal denge şartlarını bir arada sağlayarak elde edilebilir. Sıvı-buhar arayüzeyi sabit sıcaklıkta ise yani arayüzeyde bir hareket olmuyorsa arayüzey dengededir. Bu bölümde öncelikle sıvı-buhar arayüzeyinin oluşmasını belirleyen temel kavramlar, sıvı-buhar arayüzey eğriliğinin denge şartlarına etkileri kısaca açıklanmaya çalışılacaktır. Son olarak sıvı-buhar arayüzey enerjisini ölçmek için kullanılacak genel bir denklem elde edilecektir.

4.1. Sıvı Metallerin Sıvı-Buhar Arayüzey Enerjileri

Yüzey ve arayüzey atomlarındaki düşük boyutlu maddelerin boyutlarının küçültülmesi etkileyici artışlara sebep olmuştur. Böyle değişimlerin nano boyuttaki yapıların davranışlarına hakim olduğuna inanılsa da beklenen olay için küçük deneyimlerle yada sezgilerle, özellikle enerjilerin boyuta bağlılığının pratik olarak dahil edilmesi analitik olarak modellenmiştir. Bu katkıda güçlü geleneksel teorik bir araç olarak klasik termodinamikler, farklı arayüzey enerjileri boyuta bağlılıkları modellemek için kullanılır. Modelleme sırasında arayüzey enerjilerinin boyuta bağlılığına önem verilir. Bu arayüzey enerjileri, nanokristaller içindeki atomların tutarlı enerjilerinin boyuta bağlılığı tarafından azaltılır. Farklı yönler arasındaki katı-buhar arayüzey enerji oranı boyuttan bağımsız ve ilgili hacim oranına eşit iken ince filmlerin ve nano parçacıkların sıvı-buhar, katı-buhar, katı-sıvı ve katı-katı arayüzey enerjileri, yarıçapları

ve kalınlıkları birkaç nanometreye kadar azaldığında düşer. Boyut ve sıcaklık gibi bağımsız parametreler olmadan hesaplanan analitik modellerin tahminleri dört çeşit arayüzey enerjisinin bağıllığı ve ilgili yüzey gerilimi deneysel ve diğer teorik sonuçlarla (Jiang ve Lu, 2008) ilgilidir. Jiang ve Lu tarafından hesaplanan modeller farklı kimyasal bağ yapıları ve farklı boyutlara sahip düşük boyutlu malzemeler için uygundur.

Jiang ve Lu'ya göre tek boyuttaki arayüzey büyüklüğü en az olduğunda nanometredeki büyüklük derecesi, 'klasik' atomik veya katı çözelti teorilerinde bulunan ilgili materyal özelliklerini kolayca açıklayamaz ve ilgili alan bölgesinde var olan deneysel tekniklerin kapsamının ötesindedir. Jiang ve Lu'nun yapmış olduğu çalışma; moleküler, atomik ve atom altı düzeydeki teorik ve deneysel uygulamalara dayanan iki uçtaki maddelerin doğasını ele almıştır (Jiang ve Lu, 2008). Ve hacim malzemeleri alanında onların fiziksel, kimyasal ve elektrik özelliklerini içerir. İki uç arasında uzanan nanometre boyutundaki alan, orta ölçek (mesoscale) olarak adlandırılmıştır. Fazlar arası bölgenin ve fazların çalışmaları için en son gelişen teknikler de bile pek çok bilinmeyen özelliklerinin çözülmesi gerekmektedir. Fiziksel dünyanın bu bölgeleri, sadece fiziksel ve kimyasal fazlar arasında köprü olmakla kalmayıp çok önemli bir rol oynar; fakat fizik, kimya, malzeme bilimi, biyoloji, tıp, mühendislik ve diğer disiplinlerin alanlarındaki rolü çoğu kez tanınmamıştır (Myers, 1999).

Dar bir alanda bir fazdan başka bir oluşuma geçişteki yüzeyler arası olgular tek faz (katı veya sıvı) ve diğerleri (katı, sıvı, gaz veya boşluk) arasındaki etkileşimle ilişkili olarak tanımlanabilir. Olguların iki sınıfı çok yakın ilişkilidir ve genellikle ayıt edilemez (Myers, 1999).

Bu arayüzey bölgesinin doğasından anlaşılan değişimler veya geçişlerin tek kimyasal fazdan (veya fiziksel) teorik ve pratik kavramların uygulamalarının geliştirilmesi nedeniyle birçok diğer bilim alanında tarihsel olarak geri kalmıştır. Ondokuzuncu yüzyıl sonlarında ve yirminci yüzyıl başlarında termodinamikteki büyük başarı arayüzeylerdeki etkileşimin teorik anlayışı içinde elde edilmiştir (Myers, 1999). Modern hesaplamalar ve analitik teknikler son yirmi yılda bilgisayarın kabiliyet/değer oranı hesaplarının hızlı artışından dolayı arayüz etkileşimleri ve arayüzeylerin benzersiz doğasının daha mükemmel anlaşılması yönünde önemli gelişmeler kat etmiştir.

Malzeme bilimindeki hesaplamalar göz önünde tutularak üç farklı numarada boyut ölçeğinden arayüzey özellikleri (Plummer, 2002):

- (1) Birkaç on yüzlerce molekülün davranışıyla birlikte çok parçacık (many-body) etkileşiminin hesaba katılmasıyla atomik ölçekte, birinci prensibe dayalı ab initio hesaplamalarıyla
- (2) Moleküler Dinamik ve Monte Carlo metotlarıyla nanoboyut ölçeğinde birkaç milyon molekülle birkaç bin çoklu parçacık etkileşiminin davranışıyla
- (3) Ortalama temel kuralların arayüzeyi mikro yapılarla birleştirmek için kullanılan büyük ölçekli yapı problemlerinin mühendislik davranışları veya hacim özellikleri kullanıldığı sonlu element yöntemleriyle

Ancak arayüzeylerin birçok olgularının alışılmadık hatta bazen karmaşık karakterinden dolayı son zamanlarda teorik modellerin tam olarak ilerlemesi yavaşlamıştır. Arayüzeylere bağlı olarak pek çok alanın uyuşmazlığı ortaya çıkmıştır (Myers, 1999). Ayrıca bilgisayar simülasyon tekniğine dayalı olarak modern bilimdeki arayüzey olgularını açıklamak için klasik termodinamikler az-çok bir ihmale sahiptir.

Son yıllarda nanobilim, nanoteknoloji, madde bilimi ve mühendislik alanlarındaki araştırmalar hızlanmıştır. Madde boyutu nanometre ölçeğine düştüğünde arayüzey/hacim oranı yükselir ve buda arayüzey madde özelliklerine arayüzeyin etkisini ortaya çıkarır. Özel fiziksel uzunluk ölçeği ile parçacık alan ölçümleri kıyaslanabilir hale geldiğinde ferromıknatis ve ferroelektrikteki alan ölçüsü fononların tutarlı uzunluğu yada süperiletkenlikteki gibi en düşük düzeydeki toplu durumun bağlı ölçüsünün ardından ilgili fiziksel olgular güçlü bir şekilde etkilenecektir; hatta kuantum etkisi bile ortaya çıkacaktır.

Madde hareketini etkileyen arayüzey olgusu arayüzeydeki moleküllerin farklı etkin durumunun maddelerle kıyaslanması tarafından doğal olarak üretilir. Fazların içindekilerden farklı olarak arayüzeydeki moleküler hareketlilik aşırı miktarda özel Gibbs serbestlik enerjisi ya da arayüzeydeki birim alanın molekülleri için arayüzey enerjisi olarak ortaya çıkar. Buda fazın her bir birim alanındaki ve arayüzey moleküllerin Gibbs serbestlik enerjisi toplamı ile arasındaki farklılığa eşittir. Arayüzey enerjileri bazen farklı isimlere sahip olabilir aşağıdakiler bunların birkaç örneğidir. Arayüzeyler aynı katılarla birleştiğinde arayüzey: tanecik sınırı ve ilgili arayüzey enerjisi de tanecik sınır enerjisi olarak adlandırılır. Genelde katı-buhar arayüzey enerjisi

ve sıvı-buhar arayüzey enerjisinin katı-boşluk arayüzey enerjisiyle aynı ölçülerde olması beklenir; hatta sıvı-boşluk arayüzey enerjisi de bunlardandır. Buna rağmen aralarındaki farklarının arayüzeylerdeki buharın emilimine dayandığı bilinmesine rağmen dış basınç belirsiz olduğunda en az iki sınıf küçüktür (Jiang ve Lu, 2008).

Katı-buhar arayüzey enerjisi yüzey enerjisi olarak da adlandırılır ve sıvı-buhar arayüzey enerjisi yüzey gerilimi gibi elde edilir (Jiang ve Lu, 2004). Sıvı-buhar arayüzey enerjisi hem sıvı-buhar arayüzey enerjisini hem de aynı ölçüde ve aynı anlamdaki sıvı-buhar arayüzey gerilimi anlamına gelmesine rağmen bu özellik katılarda geçersizdir (Cammarata ve Sieradzki, 1994). İlk tanımlamalar her bir birim alanındaki tersinir çalışmayı ikincilerde her bir birimdeki elastik deformasyona dayanan tersinir çalışmaları (γ 'dan türetilmiş yüzeye teğet geçişi ile) açıklamıştır.

Arayüzey enerjileri üzerindeki bütün değerler madde boyutu ve bozuk simetri çeşitlerine göre değişiklik gösterebilir. Eğer örnek tek boyutlu uzunluk parametresinden küçükse cisim iki boyutludur (Jiang ve Lu, 2008). Ayrıca arayüzey düzensiz bir şekle sahip olduğu zaman boyut kesirlidir. Termodinamik kanunları gözlemlenebilir ve işlemsel olarak açıklanabilir miktarlarla ilgili olgusal kanunlar gibi statik mekaniklerin teorisinin temeli olduğu yerde formüle edilebilir. Bununla birlikte termodinamik yaklaşım büyük sayıda atom ve moleküller içeren büyük bir sisteme dayalıdır (Tolman, 1969).

Pek çok küçük cisim kümesi de makroskopik bir sistem olacaktır. Bu teorikte olabilir gerçek sisteme de dayandırılabilir. Bununla beraber çok küçük cisimlerde termodinamik metotların ortaya çıkması nanoparçacıklar gibi pek çok temel zorluklarla karşılaşmaktadır. Aslında pek çok olayda nanoparçacıklar üzerindeki deneysel data özellikleri deneysel uyumun ölçüm sonuçlarını etkileyebileceği şekilde hem yetersiz miktarda hem de çelişkilidir. Bunlar parçacık katı olmadığı zaman geçerlidir (Samsonov vd, 2003). Ayrıca nano ölçekteki termodinamik dağılım, nanobilim ve nanoteknolojideki gelişmelere dayalı olarak önemli bir görev haline gelir. Bu dağılımda yukarıda bildirilen arayüzey miktarları özellikle son çalışmalardaki arayüzey enerjilerine bağlı ölçüleri temel alarak termodinamik olarak modellenmiştir. Bu modeller nanotermodinamiklerin ilgili hacim miktarına direk bağlıdır. Aşağıda sıvı-buhar arayüzey enerjisinin γ_{iv} modellenmesi sunulmuştur.

4.1.1. Bulk Sıvı-Buhar Arayüzey Enerjisi

Jiang ve Lu'ya göre sıcaklığa bağlı $\gamma_{lv0}(T)$ fonksiyonu teoride ve malzeme işlemlerinin pratiğinde (kristal büyütme gibi) önemli ve temel niceliklerden biridir. Bu fonksiyonun sıcaklık bileşeni $\gamma'_{lv0}(T) = d\gamma_{lv0}(T)/dT$ erime yüzeyinde iyi bilinen Marangoni ısı yayılımını verir. Sıvı yüzeyinin bazı karakteristikleri vardır. Birincisi, sıvı yüzey genellikle sıvı moleküllerin yüksek hareketliliğinden dolayı minimum enerjili bir denge düzeni alır. İkincisi, elastik deformasyon direncine bağlı olarak sıvı bozulduğu için, yüzey absorpsiyonu hesaba katılmadığı zaman $\gamma_{lv0}(T)$ yüzey gerilimine eşit olur (Cammarata ve Sieradzki, 1994). $\gamma_{lv0}(T)$ 'nin yeni ölçüm metodları yeterince kesin olsa da, ölçüm sonuçlarını büyük ölçüde değiştiren yabancı atomların safsızlık etkisinden dolayı, $\gamma_{lv0}(T)$ 'nin tam değerleri ve özellikle $\gamma'_{lv0}(T)$ fonksiyonu hakkında hala belirsizlik vardır. Bu yüzden, son zamanlarda büyük çabalar metallerin $\gamma_{lv0}(T)$ ve $\gamma'_{lv0}(T)$ fonksiyonlarının deneysel olarak belirlenmesine yöneltilmiş olup havada durma işleminin ve titreşen damla tekniklerini gelişi ile ilerleme sağlanmıştır (Egry vd, 1993, Mills ve Brooks, 1994). Ancak, böyle bir deney, sonuçtaki frekans spektrumunu açıklamakta zorluk çekmektedir. Ayrıca deneysel sonuçlar ilgilenilen tüm mümkün sıcaklık aralıklarını kapsamamaktadır.

$\gamma_{lv0}(T_m)$ değerlerinin belirlenmesinin aksine, tüm doğal metalik sıvılar için $\gamma'_{lv0}(T_m)$ değerleri deneysel olarak iyi bilinmemektedir. Mevcut verilerin yeni bir analizi bu miktarın 28 metal için doğruluğu daha kötü iken sadece 19 metal için %50 den daha iyi doğrulukla bilindiğini göstermektedir. Kalan 18 metal için (başlıca kolay işlenemez metaller) deneysel sonuçlar bile yoktur (Eustathopoulos vd, 1998).

Monte Carlo yada moleküler dinamikli bilgisayar simülasyonları en güvenilir metodlardan biri olarak görülmektedir. Bunlarla yüzey gerilimi için mekanik ifade kullanarak yada γ_{sv0} bakış açısından γ_{lv0} hesaplanabilmektedir. Ne yazık ki, ikinci yaklaşım çalışmaya ilave karmaşıklık getirirken ilk yaklaşım yüksek dalgalanma ve istatistiki belirsizlikler içerir. Bu yüzden güvenilir tahmin metodlarına talep hiç azalmamıştır (Jiang ve Lu, 2008).

Yüzey ve hacim termodinamik özellikleri arasındaki ilişkiyi esas alan yarı deneysel tahminler daima aktiftir. Stephan ilk olarak γ_{lv0} 'ı T=0 K'de H'_v buharlaşma sıcaklığı ile aşağıdaki gibi ilişkilendirmiştir (Semenchenko, 1961),

$$\gamma_{lv0}(T_m) = c'H'_v / V_1^{2/3} \quad (4.1)$$

Burada c' bilinmeyen bir sabittir. Denklem (4.1) geçiş metallere uygulanabilir gibi görünmektedir. Denklem (4.1) yüzyıldan fazla süredir var olsada, c' değerini teorik olarak belirleme teşebbüsleri nadirdir.

Diğer taraftan, saf maddelerin $\gamma_{lv0}(T)$ fonksiyonu, kritik T_c sıcaklığı değerlerinden aşağıdaki Eötvös yada Guggenheim deneysel denklemleri kullanılarak (Rebelo vd, 2005) elde edilebilir.

$$\gamma_{lv0}(T)V_1^{2/3} = Q(1 - T/T_c) \quad (4.2.a)$$

$$\gamma_{lv0}(T)/\gamma_{lv0}(T_m) = (1 - T/T_c)^W \quad (4.2.b)$$

Burada Q katsayısı ve W üssü sisteme bağlıdır, mesala W=4/5 kuvvetli hidrojen bağlı maddeler için, W=11/9 H₂, N₂ ve CO içindir. Ancak, bildiğimiz kadarıyla W değeri sıvı metaller için belirlenmemiştir. Üstelik, organik sıvılardan farklı olarak sıvı metallerin T_c değerleri sadece alkali metaller ve denklem (4.2a) nın kullanımını kısıtlayan Hg için bulunabilir.

$\gamma_{lv0}(T_m)$ ve $\gamma'_{lv0}(T_m)$ değerleri bilindiği zaman, T , T_m ye yakın olduğunda $\gamma'_{lv0}(T)$ nin $\gamma'_{lv0}(T_m)$ ye eşit bir sabit olduğu varsayımı altında, $\gamma_{lv0}(T)$ fonksiyonu basit olarak bir diferansiyel formda aşağıdaki gibi (Jiang ve Lu, 2008) açıklanır.

$$\gamma_{lv0}(T) = \gamma_{lv0}(T_m) + \gamma'_{lv0}(T_m)(T - T_m) \quad (4.3)$$

Ancak denklem (4.3) tam olarak incelenmemiştir. Bu yüzden, $\gamma_{lv0}(T)$ ve $\gamma'_{lv0}(T)$ fonksiyonlarının her ikisi de daha fazla ele alınmalıdır.

Yaklaşık 60 yıl önce, Frenkel kristalizasyon noktasına yakın sıvı kütlelerde ısı hareketinin karakterinin katı kütlelerdeki gibi aynı kaldığı sonucuna varmıştır (Wallace, 1997). Erimedeki hacimde çok az bir değişimin, kristal katıda olduğu gibi sıvılardaki atomların birbirine sıkıca bağlanmasını da içerdiği düşünülmektedir. Bu yüzden, bir katı ve bir sıvı arasındaki yapısal ve enerjik farklar bir katı ve bir buhar yada bir sıvı ve bir buhar arasındaki farklara oranla çok küçüktür. Sonuç olarak bazı modifikasyonlarla γ_{sl0} , γ_{lv0} i belirlemek için düzenlenmiştir (Wallace, 1997):

(i) Sıvılar için $T \geq T_m \gg 0K$ olduğundan, E_b 0 K'de $H_v(T)$ ile yer değiştirilebilir ve L sıvıyı göstermek üzere A_s 'nin yerine $A_L(T)$ kullanılmalıdır.

(ii) Yüzey entropisi $S(T)$ nin etkisi yüksek sıcaklıktan dolayı γ_{lv0} ye katkıda bulunmalıdır.

Buna göre $\gamma_{lv0}(T)$ yi belirlemek için denklem aşağıdaki gibi yazılabilir (Jiang ve Lu, 2005).

$$\gamma_{lv0}(T) = [mH_v(T) - TS(T)] / [N_a A_L(T)] \quad (4.4)$$

Burada $m = (2 - k_1 - k_1^{1/2}) / 2$ dir.

Metalik sıvı sıkı biçimde sıkıştırıldığı için, rasgele sıkıştırma yoğunluğu ($\eta'_L = 0.637$) sıvı için uygulanabilir (Jiang ve Lu, 2004). Jiang ve Lu tarafından belirtildiği gibi, erimedeki hacim değişimi $\Delta V/V_s$, sadece iki faz arasındaki η' daki farktan bulunmaz, örgü büzülmesi için Goldschmit önermesi göz önüne alınmıştır. Aksi takdirde, $\eta'_L = 0.637$, $\eta'_{fcc} = 0.74$ ile kıyaslandığında, $\Delta V/V_s = \eta'_{fcc} / \eta'_L - 1 \approx \%16$ dir, ki bu deneysel olarak bulunan $\%2 - \%6$ değerinden daha büyüktür (Jiang ve Lu, 2004). $\eta_L = 0.637$ tek bileşenli sıvının alabileceği maksimum değerdir ve bu değer bcc yapılı bir katı ve buna karşı gelen sıvı arasındaki belirli hacim farkının (Jiang ve Lu, 2004)'deki denklem 2'de sadece $\%0.2$ olduğu gösterilmiştir. Kristalizasyondaki hacim değişimi küçük olduğu zaman, buna karşı gelen nükleon bariyeri de küçük olmalıdır. Jiang ve Lu'ya göre eğer bu kanun elementlere uygulanabilirse, metalik sıvılardaki yerel

düzen, sıvı Zr'de olduğu gibi bcc tipi kısa sıralı düzen (SRO) (Kresse ve Hafner, 1993)'e benzer. Buna karşılık bu varsayım sıvı metallerin yüzey yapısında uygulanabilir. Herhangi bir, saf, izotropik, yoğun madde için $h = (6\eta'V/\pi)^{1/3}$. V ifadesinde, atomik ağırlık A_i ve $\rho(T)$ den $V = A_i / [N_a \rho(T)]$ yi kullanarak hesaplanabilir. Bu yüzden $A_L(T)$ Jiang ve Lu tarafından aşağıdaki gibi belirlenmiştir;

$$A_L(T) = \lambda' \{A_i / [N_a \rho_L(T)]\}^{2/3} \quad (4.5)$$

Burada $\lambda' = (8^{1/2}/3)(6\eta'/\pi)^{2/3}$ dür. Sıvı metaller için $T_m - 2T_m$ sıcaklık aralığında $d\rho_L/dT \approx d\rho_L(T_m)/dT$ olduğundan, $d\rho_L/dT$ sıvı yoğunluğunun sıcaklık katsayısı olmak üzere $\rho_L(T)$ ifadesi $\rho_L(T_m) + (d\rho_L/dT)(T - T_m)$ 'ye eşit olur. Bu aralık Li ve K için $4T_m$, Rb ve Cs için $3T_m$ ye kadar çıkartılabilmektedir (Weast, 1988).

Birçok madde için $H_v(T_c) = 0$ olduğu ve metaller için T_t nin T_m 'ye çok yakın olduğu üçlü bir T_t noktasında maksimuma ulaştığı bilinmektedir. Son zamanlarda, $t = (T - T_m)/(T_c - T_m)$, $i = 0.44$ ve $j = -0.137$ olduğu üçlü bir noktaya sahip sıvılar için deneysel bir denklem $H_v(T)/H_v(T_m) = (1 - t)^{i+j}$ önerilmiştir. (Kuz vd, 2004) Alkali metaller için bilinen T_m , T_b ve T_c terimleri cinsinden (Hg bu çalışmaya dahil değildir), $H_v(T)$ fonksiyonunun T_m ve T_b arasında T 'nin ($< 2\%$) çok zayıf olduğu ve bu yüzden ihmal edilebileceği bulunmuştur. Buna göre, $H_v(T_m \leq T \leq T_b) \approx H_v(T_m) \approx H_v$ ilişkisi büyük bir sapmaya yol açmaz ve birinci dereceden bir yaklaşım olarak kabul edilebilir.

Skapski'nin modelinde (Skapski, 1948), S'ye ana katkı yüzeydeki atomların titreşim frekansındaki değişimden kaynaklanmıştır. Titreşim frekansının ortalama değeri T_m 'de tam bir değere ulaşır ki bu T_m 'de sabit bir S değerine sebep olur. H_v sıvı atomların bağ gücünü belirlemiştir. Bu bağ gücü titreşim frekansının boyutunu belirlemektedir. $H_v(T)$, T_m ve T_b arasında az değiştiğinden, S(T)'nin sıcaklığa bağlılığı ihmal edilmiş ve $S(T) \approx S(T_m) \approx S$ olduğu varsayılmıştır.

Bu varsayımlarla ve denklem (4.5)'in denklem (4.4)'e eklenmesiyle, T_m ve T_b arasındaki $\gamma_{lv0}(T)$ aşağıdaki gibi verilebilir (Jiang ve Lu, 2005),

$$\gamma_{lv0}(T) = \left[\frac{mH_v - TS}{\lambda N_a^{1/3}} \right] \left(\frac{\rho_L(T)}{A_i} \right)^{2/3} \quad (4.6.a)$$

$$\frac{\gamma_{lv0}(T)}{\gamma_{lv0}(T_m)} = \left(1 + p - p \frac{T}{T_m} \right) \left(1 - q + q \frac{T}{T_m} \right)^{2/3} \quad (4.6.b)$$

burada $p = 1/[mH_v/(T_m S) - 1]$ ve $q = (d\rho_L/dT)[T_m/\rho_L(T_m)]$ bazı metaller için sabitlerdir.

Denklem (4.6.a) nın T'ye göre türevi,

$$-\gamma'_{lv0}(T) = \frac{\gamma_{lv0}(T)}{T} \left[\frac{1}{mH_v/(TS) - 1} - \frac{2}{3} \frac{T}{\rho_L(T)} \frac{d\rho_L}{dT} \right] \quad (4.7)$$

denklemini vermiştir.

$\gamma_{lv0}(T_m)$ Değerlerinin Bulunması

Jiang ve Lu, denklem (4.6a) ile tahmin edilen $\gamma_{lv0}(T_m)$ değerleri ve deneysel $\gamma^e_{lv0}(T_m)$ sonuçları arasında karşılaştırma yapmıştır (Jiang ve Lu, 2008).

40 element için Cu'dan Ba'ya kadar, $\omega = |\gamma_{lv0}(T_m) - \gamma^e_{lv0}(T_m)| / \gamma^e_{lv0}(T_m) < \%10$ olduğu bulunmuştur. $\gamma^e_{lv0}(T_m) = 867 \text{ mJ/m}^2$ Al için önerilse de (Jiang ve Lu, 2008), bazı ölçümler Al'un $\gamma^e_{lv0}(T_m)$ (Eustathopoulos, 1998), değeri için birçok verilerin oksijenle doyurulmuş madde ile ilgili olduğunu ve saf Al için $\approx 1070 \text{ mJ/m}^2$ olarak alınabileceğini ileri sürmüştür. Mg, Zn ve Cd metalleri için tahminler Jiang ve Lu tarafından açıkça $\gamma^e_{lv0}(T_m)$ 'den daha küçük verilmiştir. Miedema ve Boom'a göre (Miedema ve Boom, 1978), bu üç metal kararlı serbest atomik düzene sahiptir. Bu düzen nadir gazlarınkine yakındır. Buna göre, denklem (4.6a)'daki daha küçük $\gamma_{lv0}(T_m)$ değerleri makul olabilir.

Geçiş metallere gelen hatalar diğer metaller için biraz daha fazla olsa da, yukarıda verilen veriler denklem (4.6a)'nın tüm metaller için uygun olduğunu göstermektedir. Geçiş metallere $\gamma_{lv0}(T_m)$ değerleri, daha ağır bir elementin daha

büyük bir $\gamma_{lv0}(T_m)$ değerine sahip olduğu bir izoelektronik dizi boyunca artmıştır. Bu durum daha ağır elementin d seviyesinin enerjide daha yüksek olmasından ve buna karşı gelen daha güçlü bağlara sahip d dalga fonksiyonlarının daha fazla uzamasından kaynaklanır. Pd için V_m ve T_m değerleri Ni'deki değerlerden çok daha büyüktür, (Jiang ve Lu, 2008) denklem (4.6a) ya göre Pd'nin $\gamma_{lv0}(T_m)$ değeri bu yüzden Ni değerinden daha küçüktür. Zr'nin T_m değeri belirgin biçimde Hf'nin T_m değerinden küçükken, Zr için H_v ve V_m değerleri, Hf'nin değerlerine yaklaşmıştır. Zr'nin $\gamma_{lv0}(T_m)$ değeri bu yüzden denklem (4.6a)'da Hf'nin değerinden daha büyüktür. Zr'nin daha büyük H_v değerinin sebebi açık değildir.

Jiang ve Lu, Be hariç sp metallerinin $\gamma_{lv0}(T_m)$ değerleri d metallerinin değerlerinden daha küçük olduğunu belirtmiştir. Bu durum lokalize olan d elektronlarından daha hareketli olan s ve p elektronlarının bağ doğasından kaynaklanmıştır. Bununla birlikte, geçiş metallerinin tersine, sp metallerinin $\gamma_{lv0}(T_m)$ değerleri bir izoelektronik dizi boyunca artmıştır. Bu durum iyonik çekirdekdeki dolu iç kabukların sayısının artırılmasıyla elektronlar çekirdekten perdelendiği için en dış n's elektronlarının (periyot numarası $n^1 = 2-6$) giderek daha gevşek bağlanmasından ortaya çıkmıştır.

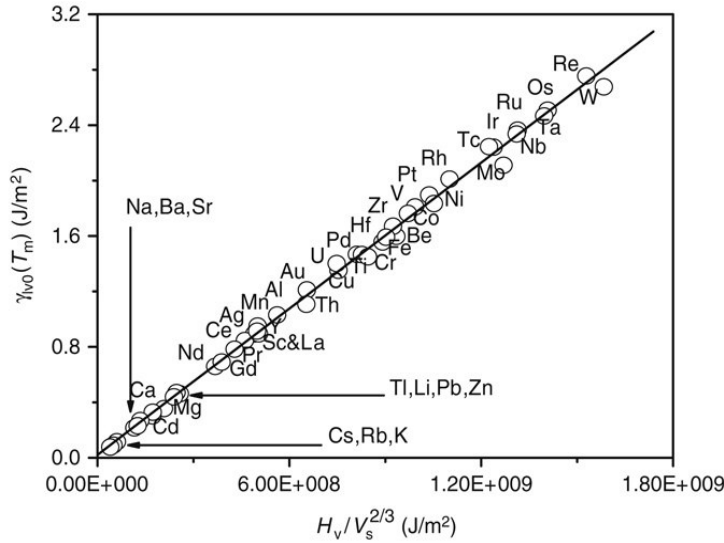
Denklem (4.6a) ve (4.1) arasındaki benzerliği bulmak için, denklem (4.1)'deki c^l denklem (4.6a)'yı $T=T_m$ de yeniden düzenleyerek aşağıdaki gibi belirlenebilir.

$$\gamma_{lv0}(T_m) = c H_v / V_s^{2/3} \quad (4.8)$$

$$c = (m - T_m S / H_v) / (\lambda N_a^{1/3}) \quad (4.9)$$

H_v ve H_v^t ya da $c = c^l H_v^t / H_v$ in farkından dolayı denklem (4.8) denklem (4.1) den biraz farklı olsa da, denklem (4.9) denklem (4.1)'deki c^l değerini belirlemiştir (Jiang ve Lu, 2008). Şekil 4.1 ele alınan sıvı metaller için $H_v / V_s^{2/3}$ ye karşı $\gamma_{lv0}(T_m)$ nin bir grafiğini vermiştir. Burada $c = 0.174 \times 10^{-8} \text{ mol}^{1/3}$ dür. Bütün metalik elementler aynı c değerini kullanarak hesaplanabilir. Bu c değeri denklem (4.8) in doğruluğunu kanıtlayan denklem (4.9)'da T_m / H_v ifadesinin neredeyse bir sabit olduğunu (S değeri Lindemann

kriterine göre sabit alındığı için, $m \approx 0.19$, ve $\lambda \approx 1.08$) göstermektedir. H_v a H_m (Eustathopoulos vd, 1998) ve $T_m / H_m = 1/S_m$ olduğu bilinmektedir. Metalik elementler için S_m neredeyse bir sabit olduğu için, c değeri bir sabit olarak kabul edilebilir. Geçiş metalleri için H'_v / H_v neredeyse bir sabit (≈ 1.09) olduğu bulunmuştur. Bu yüzden $c = c'H'_v / H_v = 0.174 \times 10^{-8} \text{ mol}^{1/3}$ ve $c' = 0.16 \times 10^{-8} \text{ mol}^{1/3}$ dür. Sadece geçiş metalleri için uygun olduğu düşünülen denklem (4.1)'in aksine, Jiang ve Lu tarafından Şekil 4.1'de tüm metaller dahil edilmiştir. Bu gelişme sadece $H_v(T_m)$ yerine H'_v konularak sağlanmıştır. $H_v(T_m)$ kararlı sıvının bağlanan atomunu ifade etmiş ve H'_v sadece deneysel sonuçlardan elde edilebilirken $H_v(T_m)$ tam olarak ölçülebilmektedir. Buna ilaveten 0K ile T_m arasındaki fark geçiş metalleri için geçişsiz metaller için bulunan farktan daha büyük olduğu için $H_v(T_m)$ ve H'_v arasındaki fark geçiş metalleri için geçişsiz metallere göre daha büyüktür.



Şekil 4.1. Sıvı metaller için $H_v / V_s^{2/3}$ nin fonksiyonu olarak $\gamma_{lv0}(T_m)$ 'nin değişimi.

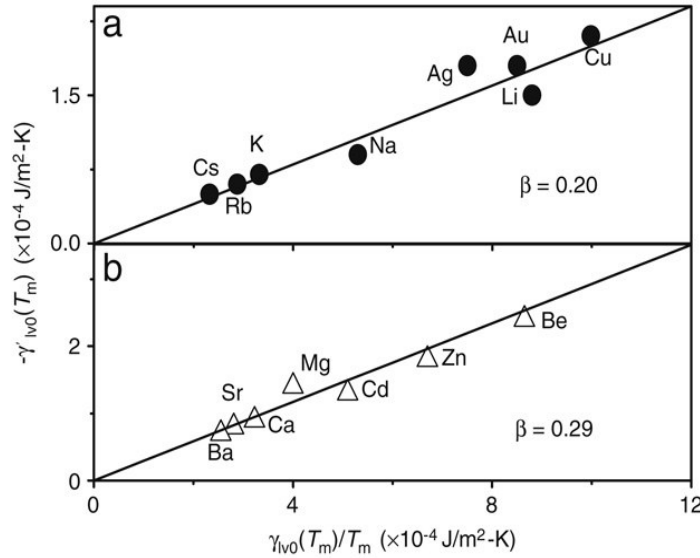
Denklem (4.6a)'da, S 'nin girişi ile $\gamma_{lv0}(T)$ değeri düşer. T_m 'de azalan boyutlar %8'den (La ve Ce için) %20'ye kadar (Mg ve Sr için) değişmiştir (Jiang ve Lu, 2008).

$\gamma'_{lv0}(T_m)$ Değerlerinin Bulunması

Jiang ve Lu denklem (4.7)'deki $\gamma'_{lv0}(T_m)$ değerleri ile $\gamma'^e_{lv0}(T_m)$ için hesaplanan yada deneysel olarak bulunan sonuçlar arasında karşılaştırma yapmıştır (Jiang ve Lu, 2008). Denklem (4.7)'nin $\gamma'_{lv0}(T_m)$ için tatmin edici bir tanımlama sağladığını gösteren iyi uyumlar da bulunmuştur. Denklem (4.7) $T=T_m$ için aşağıdaki gibi yeniden yazılmıştır,

$$-\gamma'_{lv0}(T_m) = (p - 2q/3)\gamma_{lv0}(T_m)/T_m \quad (4.10)$$

c ve p için ifadelerde, $p = m/(c\lambda_a^{1/3}) \approx 0.19$ dir. Eğer $q = (d\rho_L/dT)[T_m/\rho_L(T_m)] = -0.17$ bir ortalama değer olarak alınırsa, eğim $\beta' = p - 2q/3 \approx 0.30$ olarak verilmiştir (Jiang ve Lu, 2008). Şekil 4.2'de gösterildiği gibi $\gamma'_{lv0}(T_m)$ ile $\gamma_{lv0}(T_m)/T_m$ arasında hala bir lineer ilişki olduğunu göstermiştir.

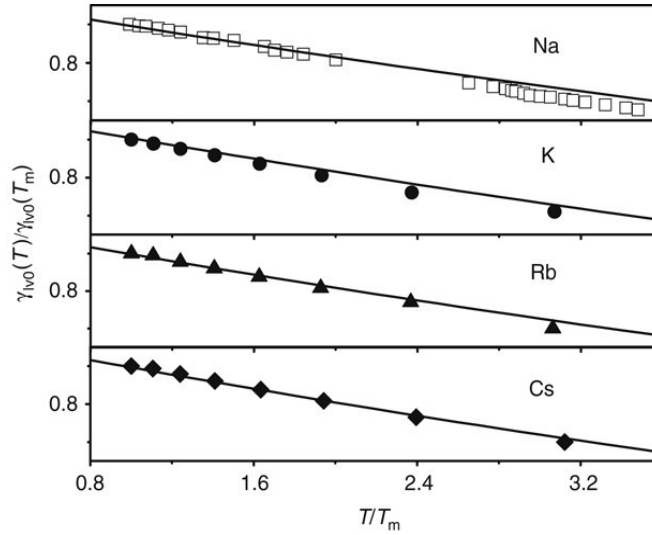


Şekil 4.2. (a) IA ve IB (●), (b) IIA ve IIB (Δ) metalleri için $\gamma_{lv0}(T_m)/T_m$ 'nin bir fonksiyonu olarak $-\gamma'_{lv0}(T_m)$ 'nin değişimi.

Jiang ve Lu ikinci en dış kabukta boş yada tam dolu elektronlara sahip elementleri ele aldığında, sadece en dış elektron tabakası (s elektron tabası) valans elektronları olan iki grup elementin mevcut olduğunu, yani s=1 (IA ve IB metalleri) ve s=2 (IIA ve IIB metalleri). s=2'li IIA ve IIB gruplarındaki metallerin β' değeri denklem (4.10) dakine benzerdir.

$\gamma_{lv0}(T)$ ve $\gamma'_{lv0}(T)$ Fonksiyonlarının Tahmini

Şekil 4.3 Jiang ve Lu tarafından denklem (4.6) ile bulunan tahminler ve geçişsiz metaller Na, K, Rb ve en geniş sıcaklık aralığı olan $T_m < T < 3.5T_m$ aralığında %5'den daha küçük bir farka sahip Cs (Chen, 2000) geçişsiz metali için bulunan deneysel sonuçlar arasındaki $\gamma_{lv0}(T) / \gamma_{lv0}(T_m)$ karşılaştırmalarını göstermektedir. $\gamma_{lv0}(T)$ ile T arasında yine yaklaşık lineer bir ilişki vardır. Bu ilişki denklem (4.3)'ün denklem (4.6b)'nin iyi bir yaklaşımı olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.3. Bazı metaller için $\gamma_{lv0}(T) / \gamma_{lv0}(T_m)$ 'nin T/T_m göre değişiminin deneysel değerlerle karşılaştırılması.

Jiang ve Lu $\rho_L(T) = \rho_L(T_m) + (d\rho_L/dT)(T - T_m)$ ifadesini denklem (4.6b)'de yerine

koyarak $\gamma_{lv0}(T) = \left[\frac{mH_v - TS}{\lambda N_a^{1/3}} \right] \left[\frac{1 + u(T - T_m)}{A_i / \rho_L(T_m)} \right]^{2/3}$ denklemini elde etmiştir. Burada

$u = (d\rho_L/dT)/\rho_L(T_m)$ dir. $T - T_m < 800$ K ve $u \approx -10^{-4}\text{K}^{-1}$ olduğunda, $u(T - T_m)$ 0.1'den daha küçüktür. x yeterince küçükken (mesela $x < 0.1$) $(1+x)^{2/3} \approx 1+2x/3$ matematiksel bağıntısını düşünülerek, denklem (4.6b) $\gamma_{lv}(T) \approx \frac{(mH_v - TS)[1 + 2u(T - T_m)/3]}{\lambda N_a^{1/3} V^{2/3}}$ olarak

yeniden yazılmıştır.

$$(mH_v - TS)[1 + 2u(T - T_m)/3] = v + (T - T_m)\{-S + (2uv/3)[1 - S(T - T_m)/v]\},$$

burada $v = mH_v - T_m S$ ve

$$\gamma_{lv}(T) \approx \frac{\{v + (T - T_m)\{-S + (2uv/3)[1 - S(T - T_m)/v]\}\}}{\lambda N_a^{1/3} V^{2/3}} \quad (4.11)$$

denklemini bulunmuştur (Jiang ve Lu, 2008). m , H_v , T_m ve S değerleri cinsinden, $T - T_m < 800$ K olduğunda pek çok metal için $S(T - T_m)/v < 0.1$ olarak verilmiş ve bu yüzden birinci dereceden bir yaklaşım olarak Jiang ve Lu tarafından ihmal edilmiştir. Buna göre denklem (4.11) $\gamma_{lv0}(T) \approx [v + (-S + 2uv/3)(T - T_m)]/(\lambda N_a^{1/3} V^{2/3})$ olarak basitleştirilmiştir. Çünkü $v/(\lambda N_a^{1/3} V^{2/3}) = \gamma_{lv0}(T_m)$ ve $(-S + 2uv/3)/(\lambda N_a^{1/3} V^{2/3}) = \gamma'_{lv0}(T_m)$ eşitliği vardır. $\gamma_{lv0}(T)$ atomların bağlanma kuvveti ile ilişkilidir ve onun T'ye göre türevi bağ kuvveti değişimi yada T değişirken elektron orbital değişimlerine uyum göstermiştir. Denklem (4.11)'in T'ye göre türevi (Jiang ve Lu, 2005)

$$\gamma'_{lv0}(T) \approx \gamma'_{lv0}(T_m) + e(T - T_m) \quad (4.12)$$

denklemini vermiştir. Burada $e = -4uS/(3\lambda u_a^{1/3} V_s^{1/3})$, $\gamma'_{lv0}(T)$ 'nin sıcaklık katsayısıdır.

Denklem (4.12), $e > 0$ ($u < 0$) olduğundan, pozitif olarak $\gamma'_{lv0}(T) \propto T$ orantılı olduğunu göstermiştir. T'ye karşı bu eğilim $\gamma_{lv0}(T)$ için olan durumun tersidir. Çünkü T arttıkça sıvı ve buhar arasındaki enerji fark azalmaktadır. Denklem (4.12) pozitif sıcaklık bağıllığını verse de sadece ikinci dereceden bir etkidir ve birinci dereceden bir yaklaşım olarak ihmal edilebilir.

Yukarıda Jiang ve Lu tarafından verilen teorik metod $\gamma_{lv0}(T)$ fonksiyonunu iyi bir doğrulukla bulmak için şundaki güçlü ve tek araçtır.

Sıvı-buhar Arayüzey Enerjisi $\gamma_{lv}(D)$ 'nin Boyuta Bağlılığı

Gibbs verilen bir hacim değerinin γ_{lv0} ile γ_{lv} nin P basıncına, T ve bir aradaki iki hacim fazına bağlı olduğunu belirtmiştir (Gibbs, 1928). Bununla birlikte, sıvı-buhar arayüzeyi kıvrıldığında, γ_{lv} , D'nin bir fonksiyonu olur. $\gamma_{lv}(D)$ Guggenheim, D 100 nm'nin altına düştüğü zaman $\gamma_{lv}(D)$ nin istatistik mekanik varsayımlara göre değişeceğini önermiştir (Guggenheim, 1940).

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde ilk olarak sıvı Hg, Ga, In, Bi, Sn ve K'nın sıvı-metal arayüzeylerini incelemek için Moleküler Dinamik hesaplamalarında kullanılan atomlararası potansiyeller, Moleküler dinamik simülasyon hesaplamalarında kullanılan geometriler, ele alınan sıvı metallerin MD hesaplamaları sonucunda elde edilen yapı faktörleri ve radyal dağılım fonksiyonları verilmiştir. Ayrıca MD hesaplamaları ile elde edilen yoğunluk profilleri ve self difüzyon katsayıları sunulmuş, sıvı-buhar arayüzey enerjileri ve sıcaklığa bağlı değişim grafikleri çizilmiştir.

Bu çalışmada moleküler dinamik simülasyon için DL-POLY 2.18 simülasyon paketi kullanılmıştır. Simülasyon aşağıda gösterilen prosedür kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

(i) ilk olarak numunenin hazırlanması işlemidir yani simülasyonda kaç tane atom kullanılacak ise o kadar atomun simülasyon kutusuna yerleştirilmesidir. Bu yerleştirme işlemi her bir metal için Bölüm 5' de ayrıntılı olarak gösterilmektedir.

(ii) N sabit atom sayısı, P sabit basınç ve T sabit sıcaklık (NPT) periyodik sınır şartları simülasyon da uygulanmıştır. Sıcaklığı sabit tutabilmek için Nosé termostatu kullanılmıştır.

(iii) Her bir sistem için Newton hareket denklemi 1 fs zaman aralığında Leapfrog Verlet algoritması kullanılarak integre edilmiştir.

(iv) Sistem düşük sıcaklıklarda 50 000 (50 ps) zaman adımı, ergime noktası civarında ise 100000 (100ps) zaman adımında dengeye getirilmiştir.

(v) Son olarak da analiz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada $g(r)$ çiftler dağılım fonksiyonu ve yoğunluk profilleri hesaplanmıştır.

5.1. Sıvı Metallerin Atomlararası Potansiyelleri

Sıvı Hg, Ga, In, Bi, Sn ve K'nın yapısal özelliklerini incelemek için kullanılan atomlar arası etkileşmenin ifade edildiği LJ potansiyeli,

$$\phi(r_{ij}) = 4\pi\epsilon \left[\left(\frac{r^*}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (5.1)$$

şeklindedir. Bu potansiyelde r^* potansiyelin denge mesafesini, ϵ bu denge mesafesine karşılık gelen minimum enerjii, r_{ij} ise atomlar arası mesafeyi göstermektedir.

Ayrıca potasyum ve bizmut için çalışılan mors potansiyeli,

$$\phi(r_{ij}) = E_0 \left[\left\{ 1 - \exp(-a(r_{ij} - r_0)) \right\}^2 - 1 \right] \quad (5.2)$$

olarak ifade edilmiştir. Buradaki r_0 dengedeki bağ uzunluğu, E_0 bağ ayrışma enerjisi, a mors parametre formudur.

Çalışılan termodinamik durumlar için moleküler dinamik simülasyon ile elde edilen yoğunluk değerleri Tablo 5.1' de verilmektedir.

Tablo 5.1 Farklı çiftler potansiyelleri için MD ile hesaplanan yoğunluk değerleri

Metal	T(K)	MD-LJ $\rho(\text{atom}/\text{Å}^3)$	MD-Mors $\rho(\text{atom}/\text{Å}^3)$
Bi	773	0.0288	0.0287
K	343	0.0102	0.0102
Hg	473	0.0326	
Ga	473	0.0257	
Sn	523	0.0331	
In	433	0.0356	

5.2. Moleküler Dinamik Simülasyon Hesaplamalarında Kullanılan Örgü Geometrileri

Aşağıda Hg, Bi, K, Sn, In ve Ga'nın birim hücrelerini oluşturmak için kullanılan sayısal veriler ve her bir metal için simülasyondan elde edilen 0 K deki ve radyal dağılım fonksiyonu $g(r)$ 'nin elde edildiği sıcaklıklardaki örgünün şekli verilmiştir. (Hg,

Bi, K, Sn, In ve Ga'nın birim hücrelerini oluşturmak için kullanılan sayısal veriler sageMD2 programından alınmıştır.)

Cıva Hg

Hg (Hexagonal)

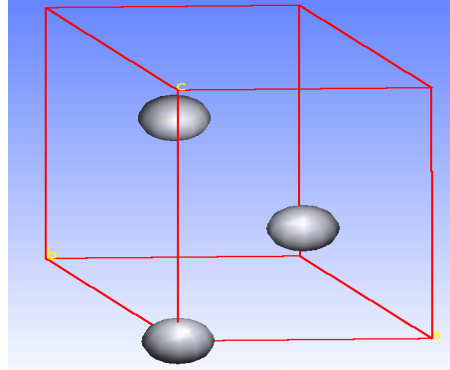
a (Å)	b (Å)	c (Å)
3,464	3,464	6,677

Birim hücredeki örgü vektörleri (Å)

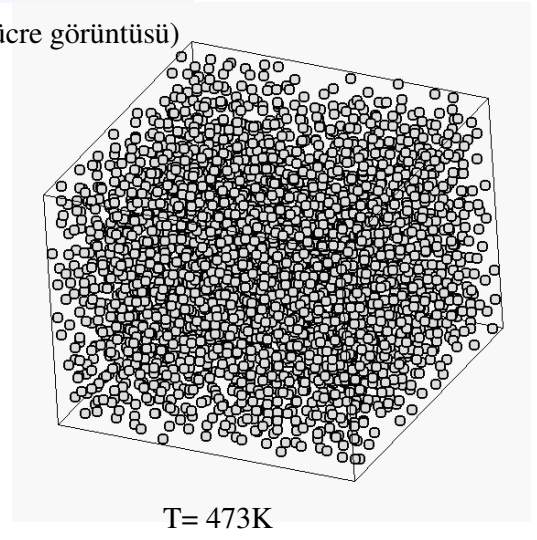
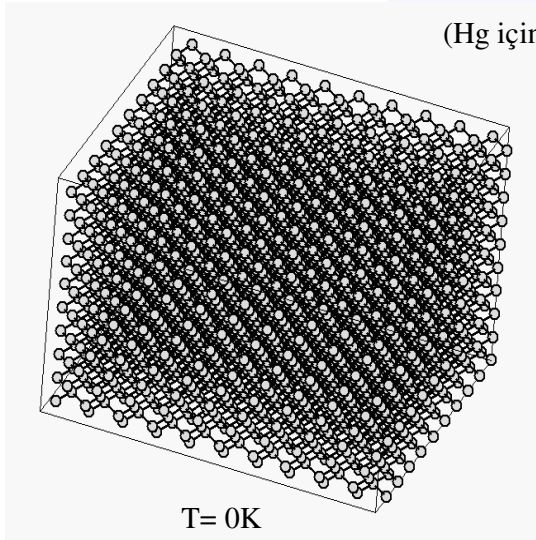
2,99991	-1,732	0
0	3,464	0
0	0	6,677

Birim hücredeki atomların x,y,z koordinatları

0	0	0
0,666667	0,333333	0,333333
0,333333	0,666667	0,666667



(Hg için birim hücre görüntüsü)



Bizmut Bi

Bi (Hexagonal)

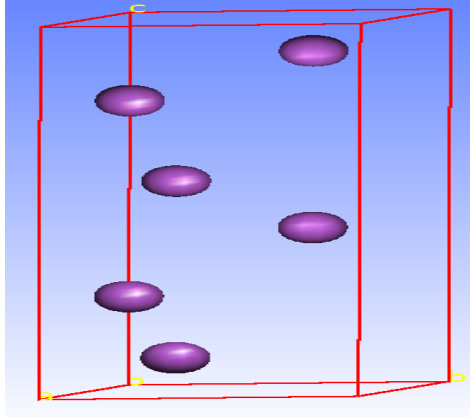
a (A^0)	b (A^0)	c (A^0)
4,5459	4,5459	11,8622

Birim hücredeki örgü vektörleri (A^0)

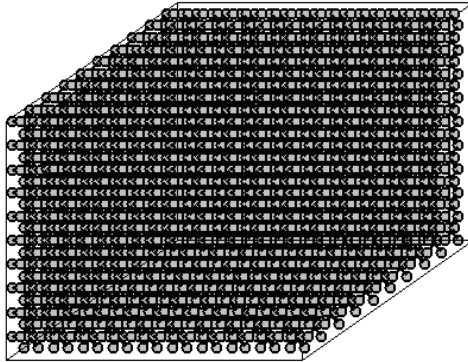
3,93686	-2,27295	0
0	4,5450	0
0	0	11,8622

Birim hücredeki atomların x,y,z koordinatları

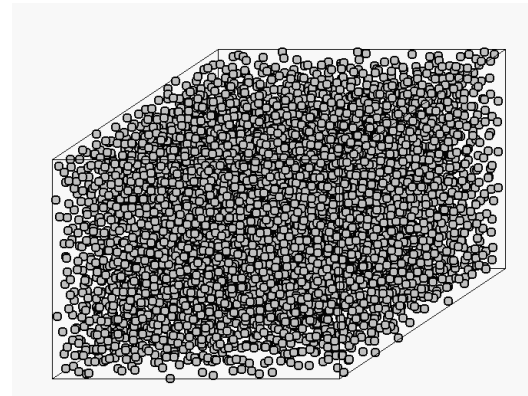
0	0	0,237
0	0	0,763
0,666667	0,333333	0,570333
0,666667	0,333333	0,096333
0,333333	0,666667	0,903667
0,333333	0,666667	0,429667



(Bi için birim hücre görüntüsü)



T= 0K



T= 773K

Potasyum K

K (Kübik)

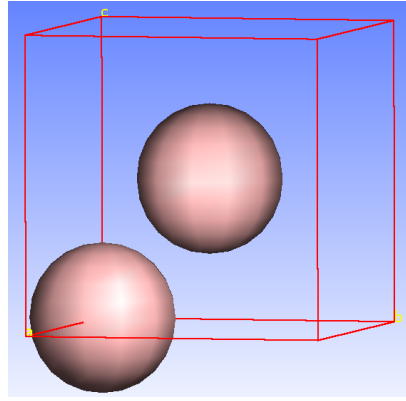
$a (A^{\circ})$	$b (A^{\circ})$	$c (A^{\circ})$
5,32	5,32	5,32

Birim hücredeki örgü vektörleri (A°)

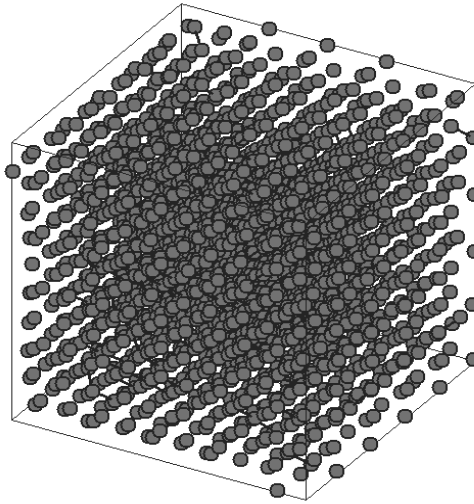
5,32	0	0
0	5,32	0
0	0	5,32

Birim hücredeki atomların x,y,z koordinatları

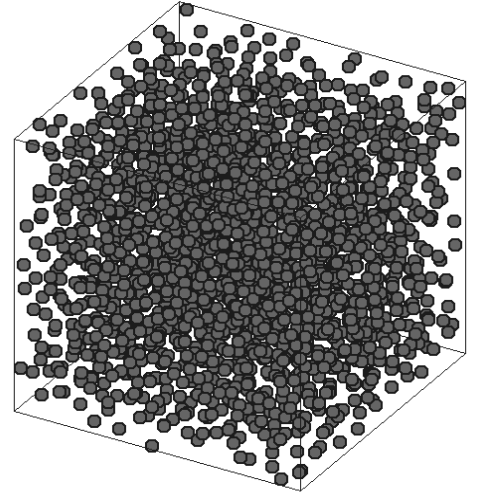
0	0	0
0,5	0,5	0,5



(K için birim hücre görüntüsü)



T= 0K



T= 343K

Kalay Sn

Sn (Kübik)

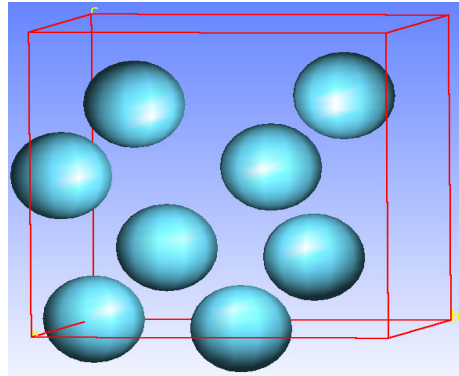
$a (A^0)$	$b (A^0)$	$c (A^0)$
6,4912	6,4912	6,4912

Birim hücredeki örgü vektörleri (A^0)

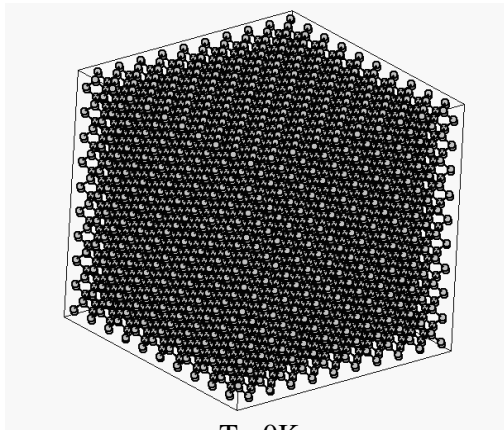
6,4912	0	0
0	6,4912	0
0	0	6,4912

Birim hücredeki atomların x,y,z koordinatları

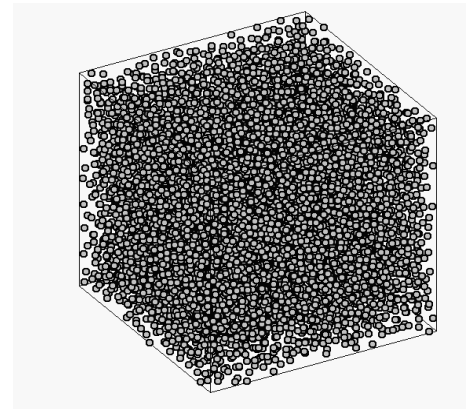
0	0	0
0,25	0,25	0,25
0	0,5	0,5
0,25	0,75	0,75
0,5	0	0,5
0,75	0,25	0,75
0,5	0,5	0
0,75	0,75	0,25



(Sn için birim hücre görüntüsü)



T= 0K



T= 523K

Indiyum In

In (Tetragonal)

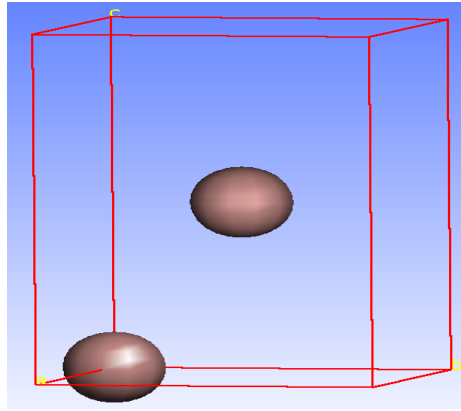
$a (A^{\circ})$	$b (A^{\circ})$	$c (A^{\circ})$
3,244	3,244	4,938

Birim hücredeki örgü vektörleri (A°)

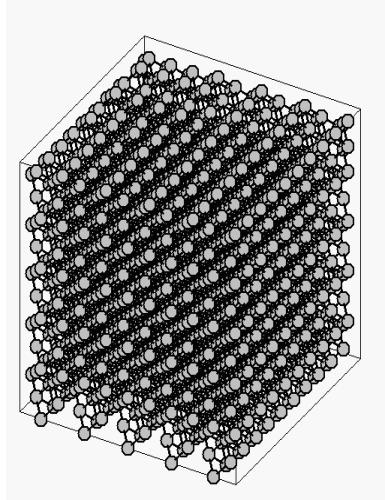
3,244	0	0
0	3,244	0
0	0	4,938

Birim hücredeki atomların x,y,z koordinatları

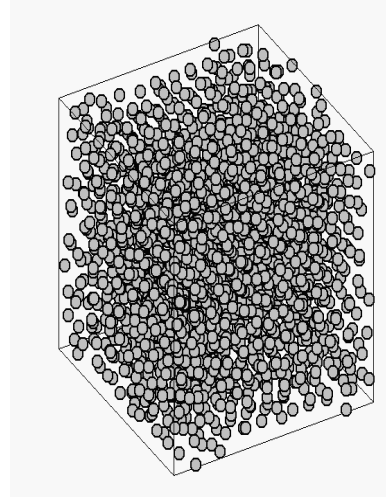
0	0	0
0,5	0,5	0,5



(Sn için birim hücre görüntüsü)



T= 0K



T= 433K

Galyum Ga

Ga (Orthorhombic)

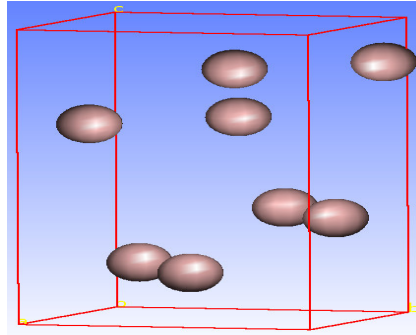
$a (A^{\circ})$	$b (A^{\circ})$	$c (A^{\circ})$
4,5107	4,5167	7,6448

Birim hücredeki örgü vektörleri (A°)

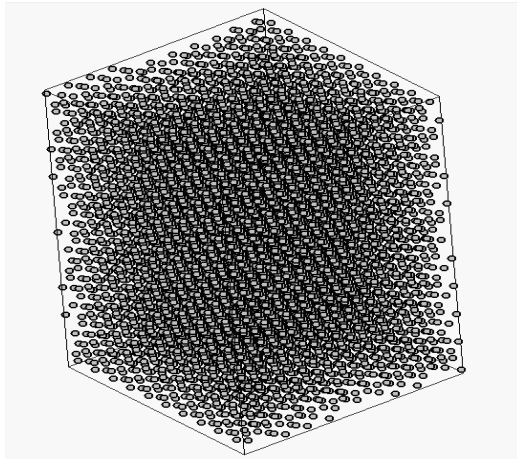
4,5107	0	0
0	4,5167	0
0	0	7,6448

Birim hücredeki atomların x,y,z koordinatları

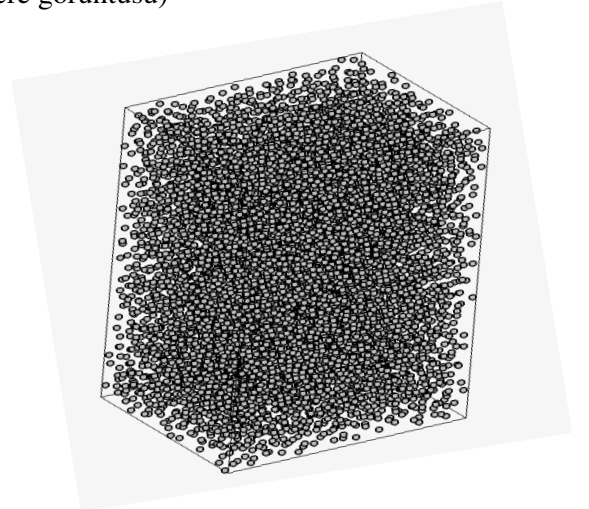
0	0,0785	0,1525
0	0,4215	0,6525
0	0,9215	0,8475
0	0,5785	0,3475
0,5	0,0785	0,6525
0,5	0,4215	0,1525
0,5	0,9215	0,3475
0,5	0,5785	0,8475



(Sn için birim hücre görüntüsü)



T= 0K



T= 473K

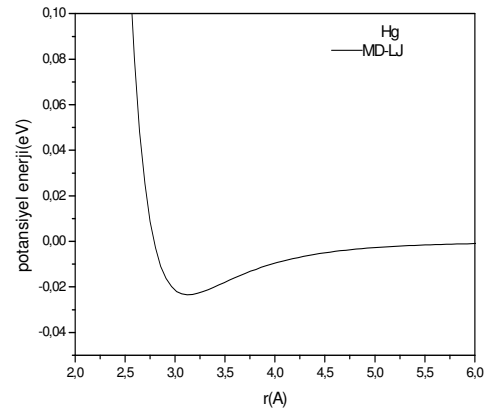
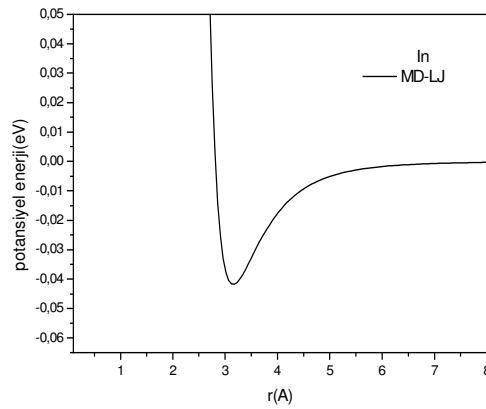
5.3. Moleküler Dinamik Simulasyonu ile Sıvı Metallerin Statik Yapısı

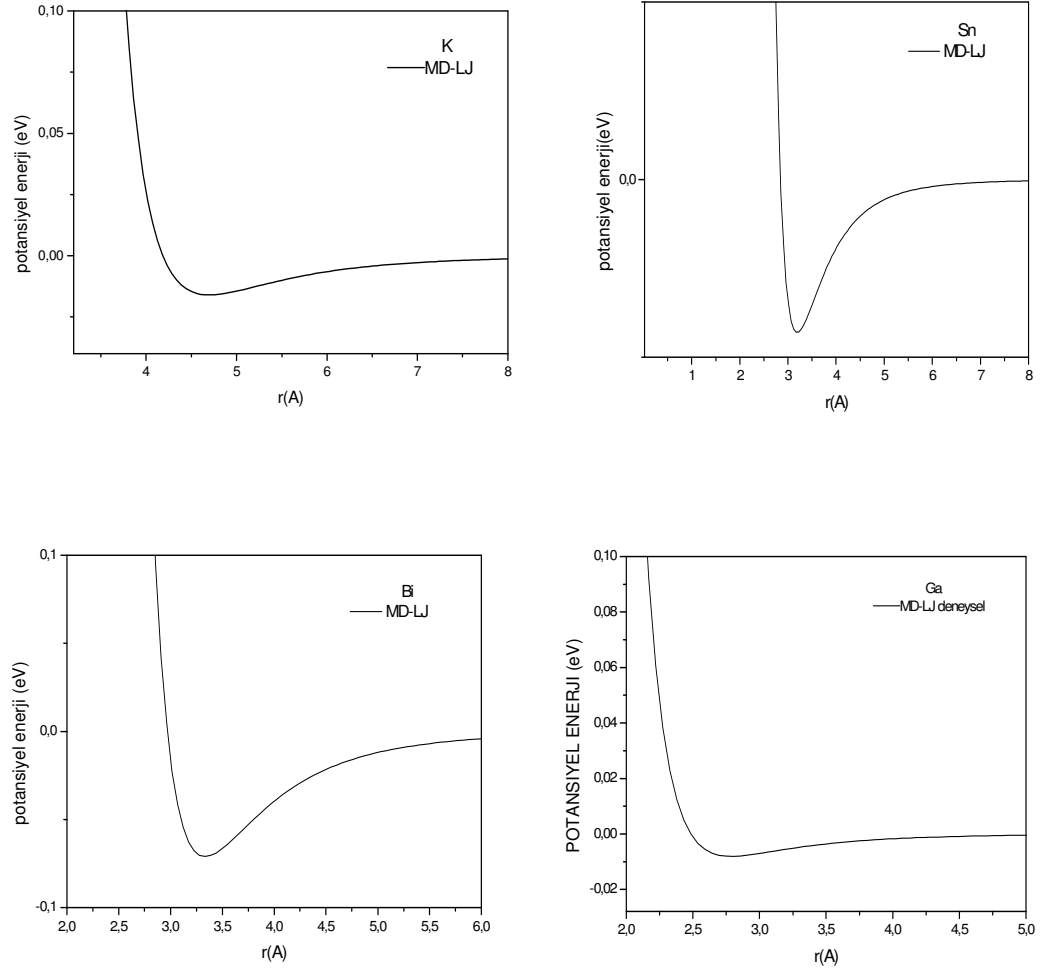
Bu tezde yapılan çalışmada, Hg, Ga, In, Bi, Sn ve K (Kes ve Ark. 2005, Dalgıç 2009, Dalgıç ve Dömekeli 2009) için DL-POLY moleküler simülasyon programı kullanılarak hesaplanan radyal dağılım fonksiyonu ($g(r)$) deneysel $g(r)$ 'yi (Waseda) en iyi verecek şekilde tanımlanan Mors ve Lennard-Jones (LJ) potansiyel parametreleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Metallerin Waseda'dan alınan $g(r)$ değerlerinin ana pik konumlarına fit edilerek bulunan LJ potansiyel parametreleri Tablo 5.2'de verilmiştir. K ve Bi için ki Mors potansiyel parametreleri de Tablo 5.3 de verilmiştir. Şekil 5.1' de Hg, Ga, In, Bi, Sn ve K için hesaplanan LJ potansiyeli gösterilmektedir.

Tablo 5.2 MD simülasyonlarında kullanılan lennard-jones parametreleri

Element	T(K)	Sistemdeki atom sayısı	ϵ (eV)	σ (Å^0)
Hg	473	3000	0.036	2.789
Bi	773	6000	0.071	2.970
K	343	2000	0.016	4.185
Ga	473	8000	0.040	2.525
Sn	523	8000	0.043	2.845
In	433	2000	0.042	2.810





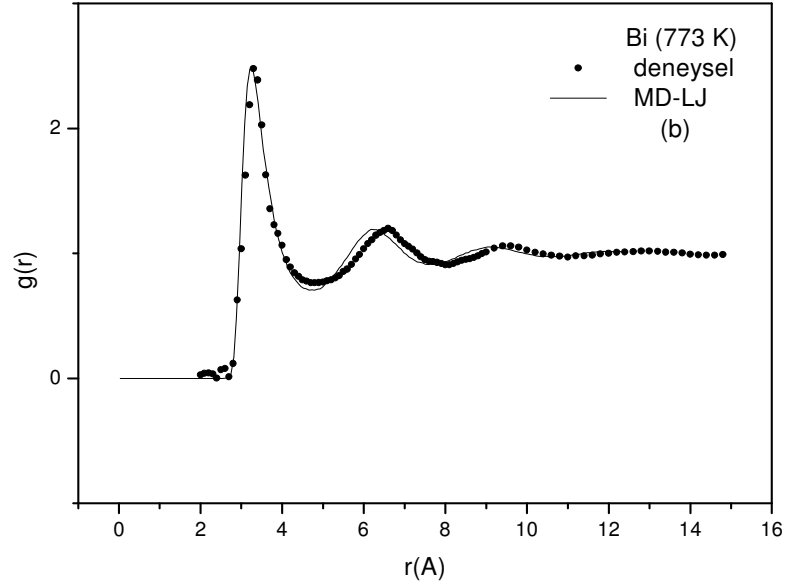
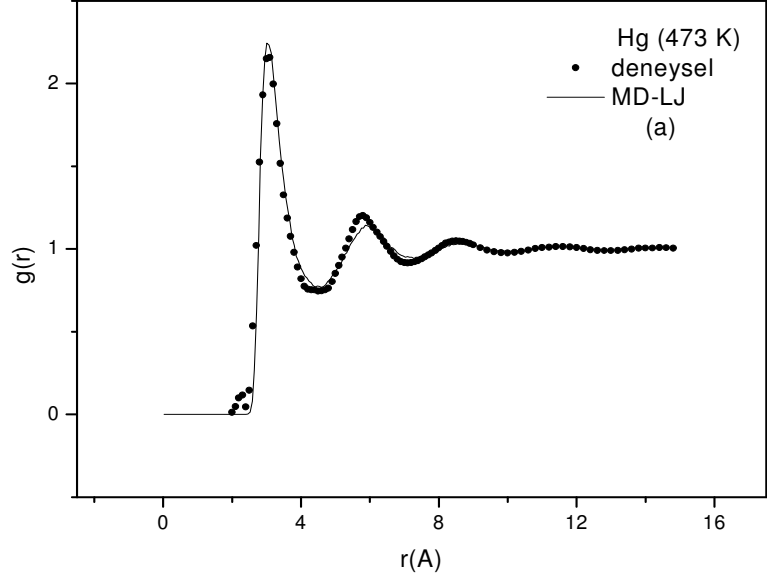
Şekil 5.1 Hg, In, Bi, Ga, Sn ve K için L-J potansiyeli

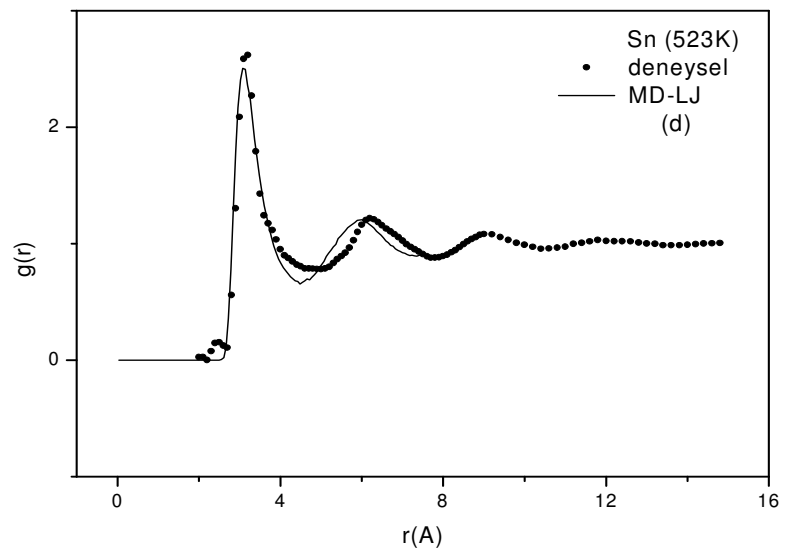
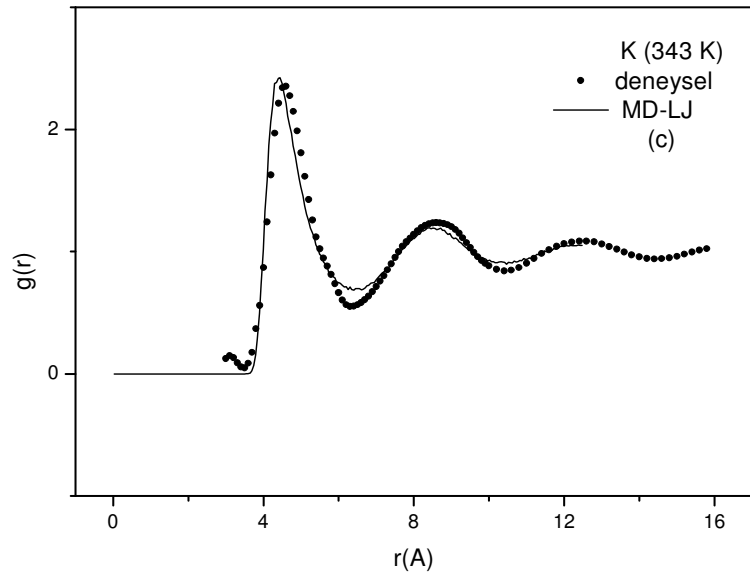
Tablo 5.3 MD simülasyonlarında kullanılan mors parametreleri

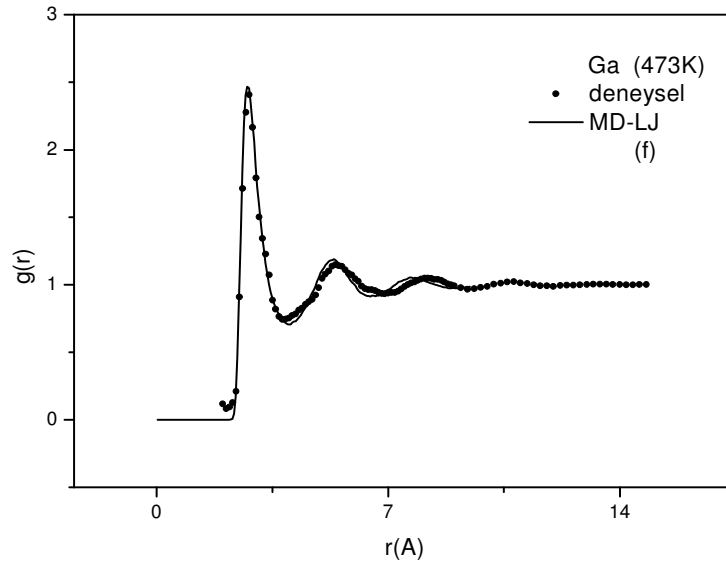
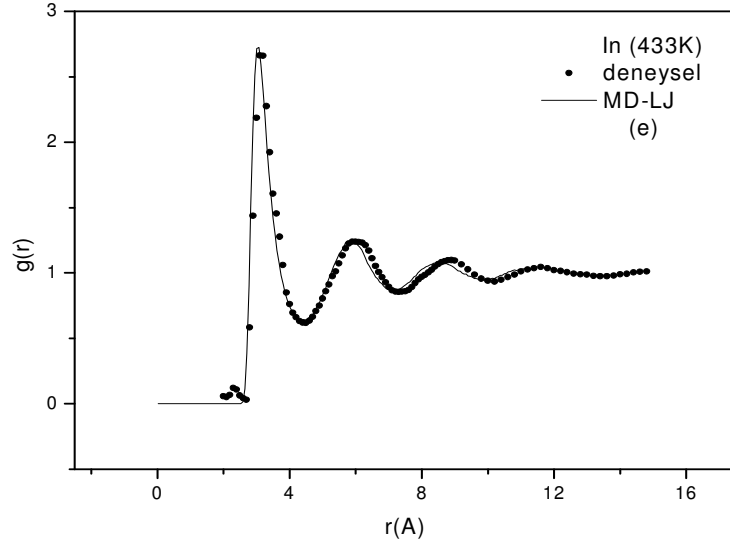
Element	T(K)	Sistemdeki atom sayısı	E_0 (eV)	r_0 (Å ⁰)	a (Å ⁰⁻¹)
Bi	773	4000	0.285	3.42	0.918
K	343	1024	0,04679	5.1658	0.7735

Sıvı Hg, Ga, In, Bi, Sn ve K'nın yapısal özelliklerini belirlemek için radyal dağılım fonksiyonu incelenmiştir. LJ potansiyeli kullanılarak Hg, Ga, In, Bi, Sn ve K

nın hesaplanan radyal dağılım fonksiyonu, aynı sıcaklıklardaki Waseda'nın deneysel sonuçları ile karşılaştırılması sırasıyla Şekil 5.2 de verilmiştir.

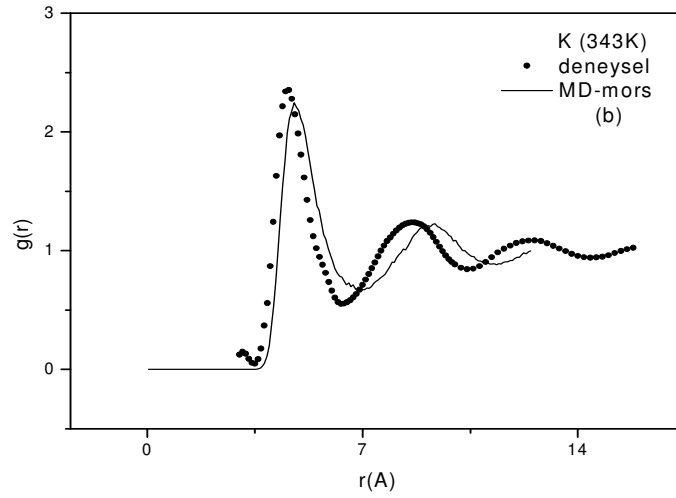
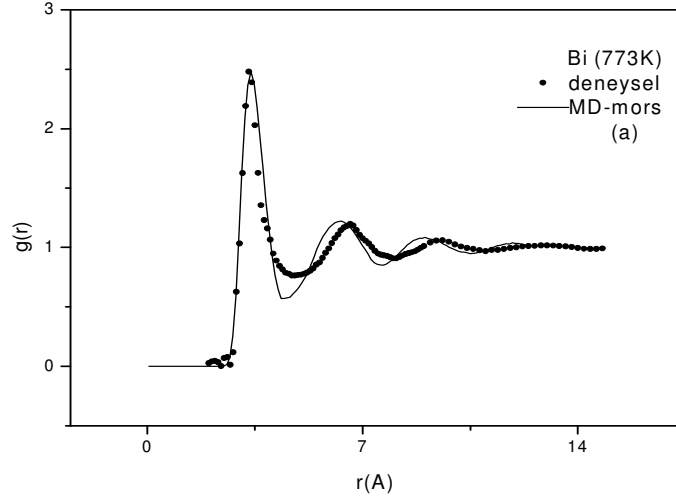




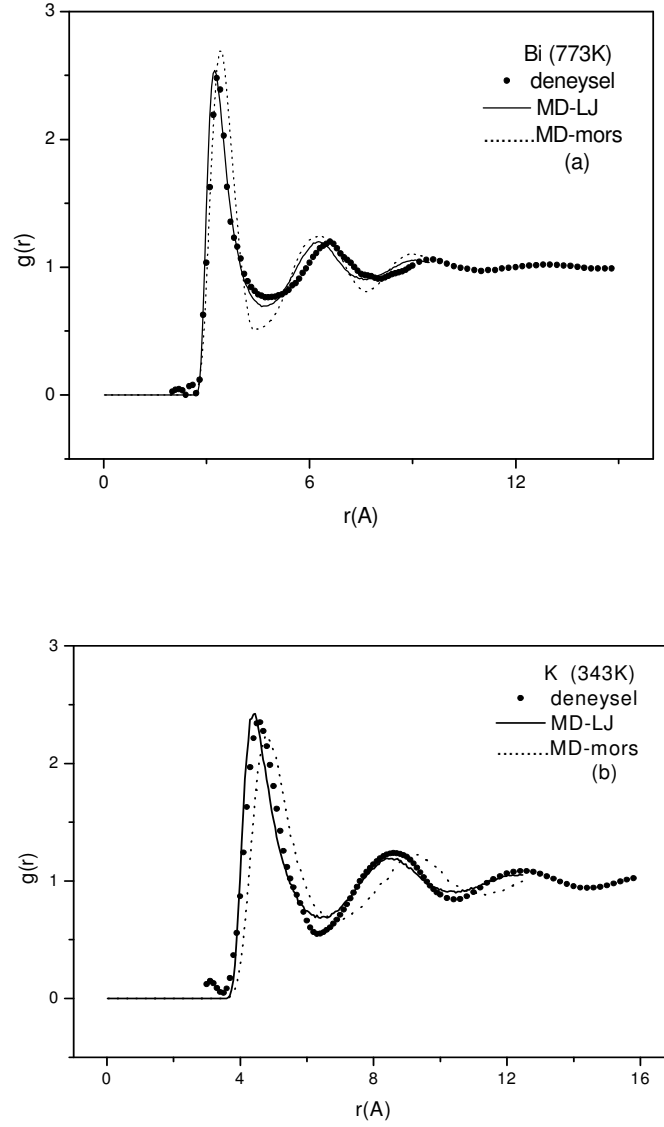


Şekil 5.2 (a)Hg, (b)Bi, (c)K, (d)Sn, (e)In ve (f)Ga için LJ potansiyeli ile bulunan radyal dağılım fonksiyonu

Bi ve K için mors potansiyeli kullanılarak hesaplanan radyal dağılım fonksiyonu aynı sıcaklıklardaki Waseda'nın deneysel sonuçları ile karşılaştırılması Şekil 5.3 de gösterilmiştir. Bi ve K'nın L-J ve mors potansiyeli ile bulunan değerleri Şekil 5.4'te karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.3 (a)Bi ve (b)K için mors potansiyeli ile bulunan radyal dağılım fonksiyonu



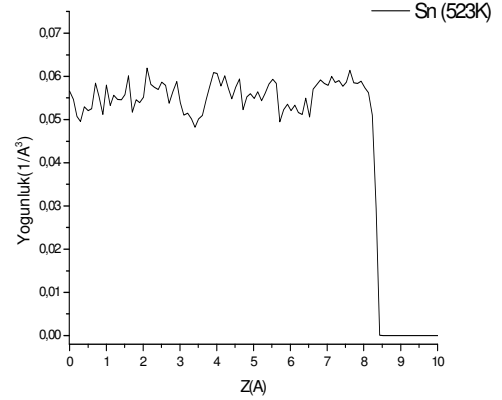
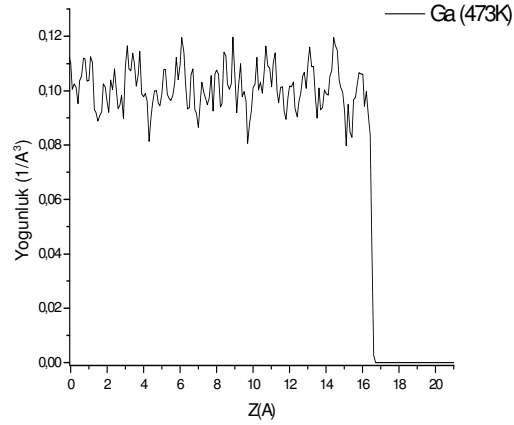
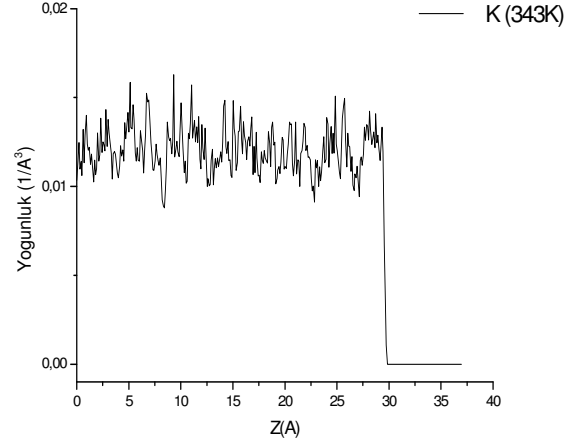
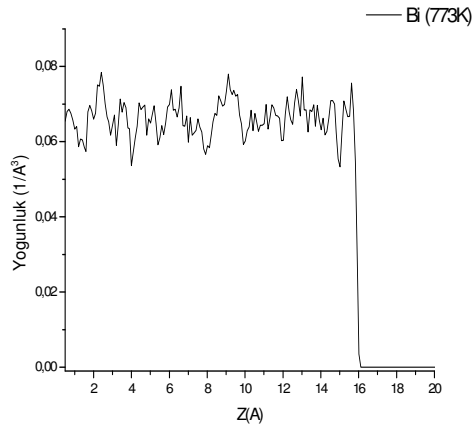
Şekil 5.4 (a)Bi ve (b)K için radyal dağılım fonksiyonunun mors ve L-J potansiyeli ile karşılaştırılması

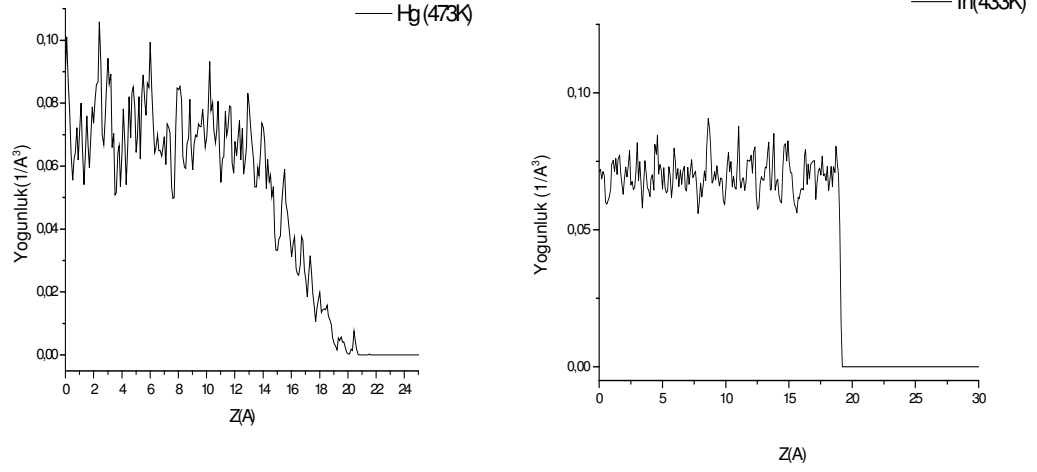
Sıvılarda sıcaklık arttıkça merkez atomdan daha uzakta olan atomlar arasındaki ilgi kaybolacağı için radyal dağılım fonksiyonu sıcaklık arttıkça bire yakınsar. Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlardan L-J potansiyel parametreleriyle hesaplanan radyal

dağılım fonksiyonunun Mors potansiyeline göre deneysel değere daha yakın sonuçlar verdiği gözlenmiştir.

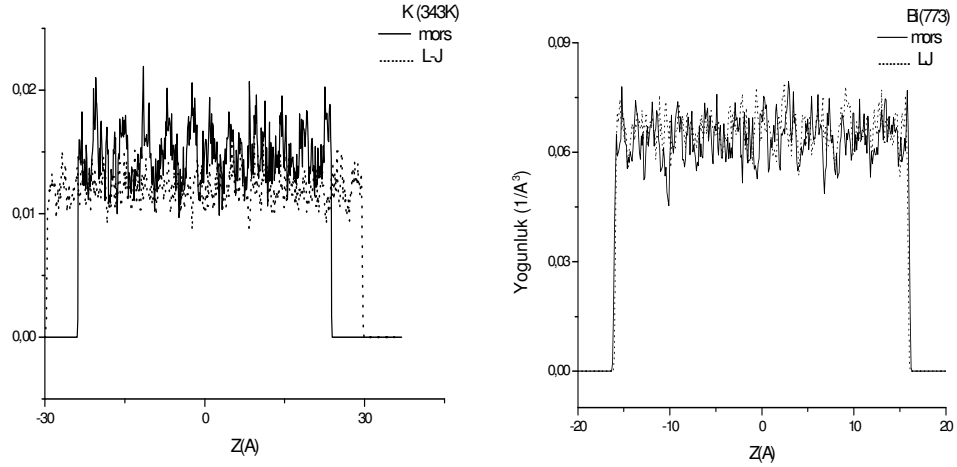
5.4 . Sıvı Metallerin Moleküler Dinamik Simülasyonu ile Yoğunluk Profilleri

Hg, Ga, In, Bi, Sn ve K'nın bu MD çalışmasından hesaplanan yoğunluk değerleri verilmiştir.





Şekil 5.5 Bi, K, Ga, Sn, Hg ve In için yoğunluğun konuma göre değişimi



Şekil 5.6 K ve Bi için yoğunluğun konuma göre değişiminin farklı potansiyeller için karşılaştırılması.

5.5 Sıvı Metallerin Arayüzey Enerji Hesaplamaları

Bu tezde sıvı-buhar arayüzey enerjisi γ_{lv} için element ya da moleküllerden oluşan kristaller için uygulanabilir bir model (Jiang ve Lu, 2008) ele alınmıştır.

Tablo 5.4 Arayüzey enerji hesaplamalarında kullanılan değerler

m	λ	Na (1/mol)	S (J/molK)	u
0,19	1,08	$6,02 \times 10^{23}$	5,30	-10^{-4}

Element	H_v (J/mol)	$T_m(K)^{deney}$	$T_m(K)^{MD}$	A_i (amu)	V^{MD} (cm^3/mol)	V^{deney} (cm^3/mol)	ρ_L (kg/m^3)
K	79	336,53	343	39	58	47,03	827
In	231,5	429,8	433	114,82	15,08	16,31	7020
Bi	104,8	544,6	552	209	17	20,83	1003
Ga	258,7	302,9	311	69,7	21	11,95	6080
Sn	295,8	505,1	523	118,7	18,7	17,05	7000
Hg	59,3	234,3	237	200,59	13,34	14,64	1355

Bu çalışmada kullanılan sıvı metaller için ergime noktasında bulk sistem için hesaplanan arayüzey enerjisi denklem (4.6a)'dan hesaplanan $\gamma_{lv0}(T_m)$ değerleri Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.5 Hg, Ga, In, Bi, Sn ve K metalleri için hesaplanan $\gamma_{lv0}(T_m)$ değerleri

Element	$\gamma_{lv0}^{deney}(T_m^{deney})$ (mj/m ²)	$\gamma_{lv0}^{MD}(T_m^{MD})$ (mj/m ²)
Hg	183	194
Bi	247	280
K	111	97
Ga	1025	740
Sn	888	835
In	710	742

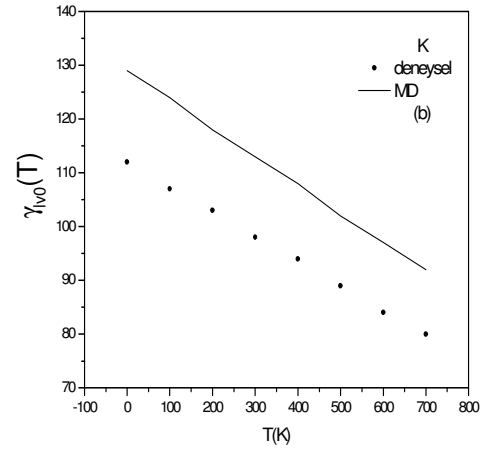
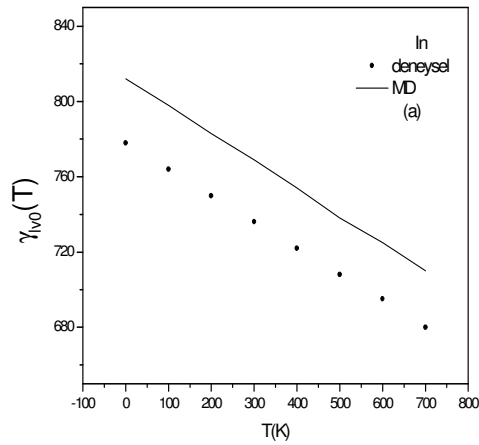
5.6. Ergime Noktasındaki Sıvı-Buhar Arayüzey Enerjileri

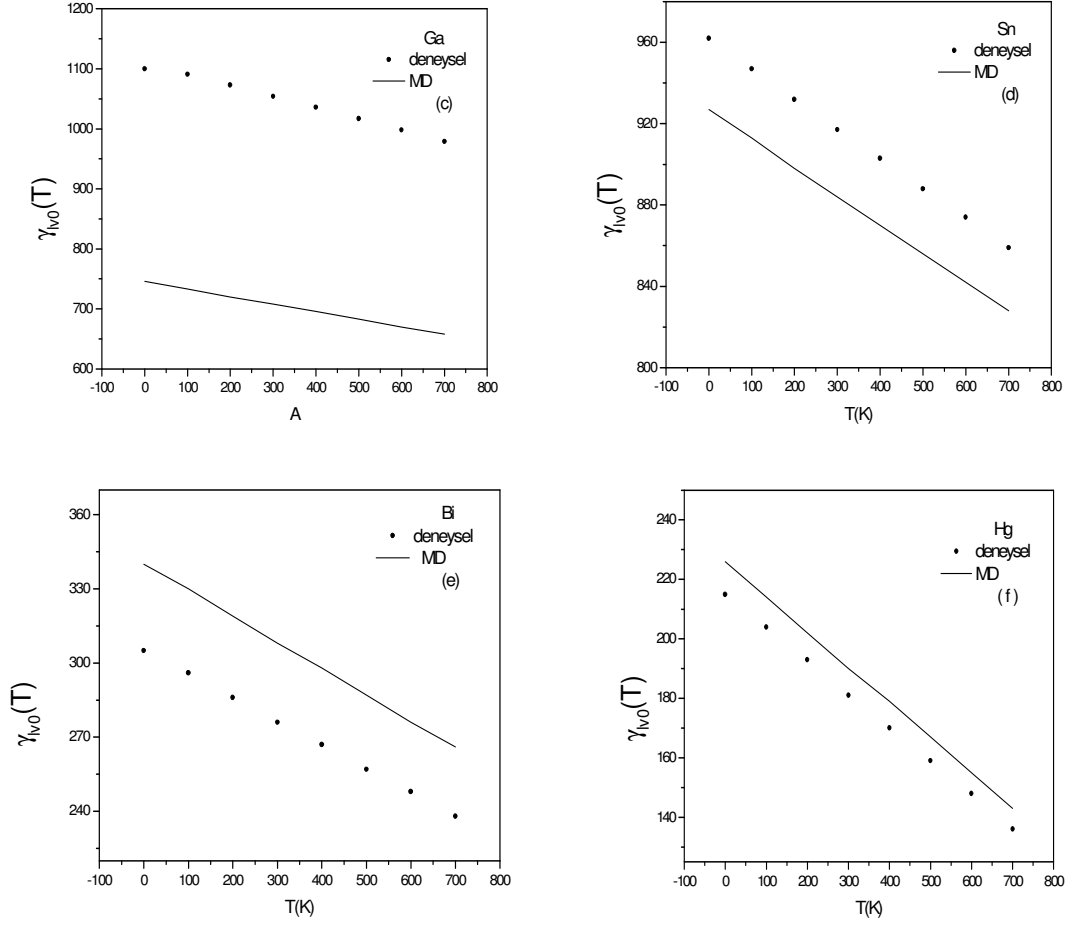
Dördüncü bölümdeki $v/(\lambda N_a^{1/3} V^{2/3}) = \gamma_{lv0}(T_m)$ denkleminden ergime sıcaklığında MD hesaplamalarındaki hacim değerleri kullanılarak sıvı Hg, Bi, Ga, K, In ve Sn için arayüzey enerji değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler Tablo 5.6 ile gösterilmiştir.

Tablo 5.6 Hg, Bi, Ga, K, In ve Sn'nin sıvı-buhar arayüzey enerji değerleri

Element	$\gamma_{lv0}^{doney} (T_m^{doney})$ (mj/m ²)	$\gamma_{lv0}^{MD} (T_m^{MD})$ (mj/m ²)
Hg	183,5	195
Bi	246,6	282,4
K	111	97
Ga	997,5	685
Sn	886	833
In	711	749

Ayrıca çalışmada kullanılan sıvı metallerin herhangi bir T sıcaklığındaki arayüzey enerjilerinin sıcaklığa bağılılığı denklem(4.11)'in basitleştirilmesiyle elde edilen $\gamma_{lv0}(T) \approx [v + (-S + 2uv/3)(T - T_m)] / (\lambda N_a^{1/3} V^{2/3})$ denkleminden hesaplanarak Şekil 5.7'de verilmiştir. Şekil 5.7 de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça arayüzey enerjisi azalmıştır.





Şekil 5.7 Sıvı (a)In, (b)K, (c)Ga, (d) Sn, (e)Bi ve (f) Hg'nin arayüzey enerjilerinin sıcaklığa bağlılığı

KAYNAKLAR

- Ashcroft N.W and Mermin N.D, *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Orlando, 1976.
- Bain C D, 1995 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91** 1281.
- Born M and Wolf E, 1993 *Principles of Optics* (Oxford: Pergamon).
- Cammarata R.C, K. Sieradzki, Surface and interface stresses, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24** (1994) 215.
- Chekmarev D, M. Zhao, and S. A. Rice. Structure of the liquid-vapor interface of a metal from a simple model potential: Corresponding states of the alkali metals. *Journal of Chemical Physics*, **109**(2):768–778, 1998.
- Dalgıç S. S., “Size dependent melting properties of Bi nanoparticles by molecular dynamics simulation”, International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides Fundamentals and Applications, Constanta,-Romanya, Haziran 2009.
- Dalgıç S. S. ve Dömekeli Ü., “Melting properties of Tin nanoparticles by molecular dynamics simulation”, International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides Fundamentals and Applications, Constanta,-Romanya, Haziran 2009.
- Dietrich S 1996 *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 9127.
- DiMasi E, Tostmann H, Ocko B M, Pershan P S and Deutsch M 1998 *Phys. Rev. B* **58** R13419.
- Earnshaw J C and McGiven R C 1987 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20** 82.
- Earnshaw J C 1986 *Fluid Interfacial Phenomena* ed C A Croxton (New York: Wiley) p 437.
- Egry I, G. Lohöfer, S. Sauerland, Measurements of thermophysical properties of liquid metals by noncontact techniques, *Int. J. Thermophys.* **14** (1993) 573.
- Eisenberger P, W. C. Marra, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1081 (1981).
- Eustathopoulos N, E. Ricci, B. Drevet, Tension superficielle, *Techniques de l'Ingénieur M67* (1998) 1.
- Eustathopoulos N, B. Drevet, E. Ricci, Temperature coefficient of liquid–vapor interface energy for pure liquid metals, *J. Cryst. Growth* **191** (1998) 268.
- Evans R 1979 *Adv. Phys.* **28** 143.
- Evans R 1994 *Bunsenges. Phys. Chem.* **98** 345.
- Evans R and Slukin T J 1980 *Solid State Phys.* **13** L75.
- Experimentally determined data for the bulk structure factor $S(Q)$ and the pair correlation function $g(r)$ calculated from $S(q)$ can be found in: Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials*, McGraw-Hill, New York, 1980; an electronic database can be found at <http://www.iamp.tohoku.ac.jp/database/scm/index.html>.
- Frodl P and Dietrich S 1992 *Phys. Rev. A* **45** 7330.
- Frodl P, Groh B and Dietrich S 1994 *Ber Bunseng. Phys. Chem.* **98** 503.
- Gibbs J.W, *The Collected Works*, vol. 1, Longmans Green and Company, New York, 1928.
- Gokelmann B, Hasse A and Dietrich S 1996 *Phys. Rev. E* **53** 3456.
- Groh B, Evans R and Dietrich S 1998 *Phys. Rev. E* **57** 6944.
- González Luis E, and González David J, Structure and dynamics of bulk liquid Ga and the liquid-vapor interface: An *ab initio* study, *Physical Review B* **77**, 064202 -2008.
- Goldman J.W, Liquid–vapor interface energy of sodium, *J. Nucl. Mater.* **126** (1984) 86.

- Guggenheim E.A, The thermodynamics of interfaces in systems of several components, *Trans. Faraday Soc.* **36** (1940) 397.
- Holy V, Kubena J, Van der Hoogenhof and Vavra I 1995 *Appl. Phys. A* **60** 93.
- Honing D and Mobius D 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 4590.
- Kes H., Dalgıç S. S., Dalgıç S., Structure of Less Simple Liquid Alloys: $\text{Ag}_x\text{In}_{1-x}$, ”, *J. of Optoelectron. and Adv. M.*, **7**, (2005) 2047.
- Iwamatsu M and S.K. Lai. Evidence of an oscillatory density profile in liquid metal surfaces: an asymptotic solution. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4(28):6039–46, 1992.
- Jakeman E 1974 *Photon Correlation Light Scattering Spectroscopy* ed H Z Cummins and E R Pike (New York:Plenum) p 7.
- Jamin J 1851 *Ann Phys. Chimie* 31 165.
- Jiang Q, Lu H.M, Size dependent interface energy and its applications, *Surface Science Reports* **63** (2008) 427–464.
- Jiang Q, J.C. Li, B.Q. Chi, Size-dependent cohesive energy of nanocrystals, *Chem. Phys. Lett.* **366** (2002) 551.
- Kawamoto E H, Lee S, Pershan P S, Deutsch M, Maskil N and Ocko B M 1993 *Phys. Rev. B* **47** 6847.
- Kresse G, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 13115.
- Kuz V.A, A.G. Meyra, G.J. Zarragoicoechea, An empirical equation for the enthalpy of vaporization of quantum liquids, *Thermochimica Acta* 423 (2004) 43.
- Langevin D and Meunier J 1983 *J. Phys. C: Solid State Phys.* 10 44.
- Liang L.H, D. Liu, Q. Jiang, Size-dependent continuous binary solution phase diagram, *Nanotechnol.* **14** (2003) 438.
- Lord Rayleigh 1892 *Phil. Mag.* **33** 209.
- Lu H.M, Q. Jiang, Size-dependent solid–vapor interface energies of nanocrystals, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 5617.
- Lu H.M, Q. Jiang, Size-dependent liquid–vapor interface energy and Tolman’s length of droplets, *Langmuir* **21** (2005) 779.
- Lu H.M, Q. Jiang, Comment on: “Higher solid–vapor interface energy of free nanoparticles”, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 179601.
- Lu H.M, Q. Jiang, Liquid–vapor interface energy and its temperature coefficient for liquid metals, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 15463.
- Lu H.M, Q. Jiang, Melting volume change of different crystalline lattices, *Phys. Stat. Solid B* **241** (2004) 2472.
- Magnussen O. M, B. M. Ocko, M. J. Regan, K. Penanen, P. S. Pershan, and M. Deutsch. X-ray reflectivity measurements of surface layering in liquid mercury. *Phys. Rev. Lett.*, **74**(22):4444–4447, 1995.
- Mazur E and Chung D S 1987 *Physica A* **147** 387.
- Mecke K R and Dietrich S 1999 *Phys. Rev. E* **59** 6766.
- Miedema A.R, R. Boom, Liquid–vapor interface energy and electron density of pure liquid metals, *Z. Metallkd.* 69 (1978) 183.
- Mitrinovic D.M, S.M. Williams, and M.L. Schlossman. X-ray study of oilmicroemulsion and oil-water interfaces in ternary amphiphilic systems. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, **63**(2):021601/1–11, 2001.
- Mills K.C, R.F. Brooks, Measurements of thermophysical properties in high temperature melts, *Mater. Sci. Eng. A* **178** (1994) 77.

- Myers D, Surfaces, Interfaces, and Colloids, Principles and Applications, John Wiley, New York, 1999.
- Napiorkowski M and Dietrich S 1993 *Phys. Rev. E* **47** 1836.
- Narten A. H. *et al* , *J. Chem. Phys.* **56** 1185, (1972).
- Nattland D, S.C.Müller, P.D.Poh and W.Freyland, *J.Non-Cryst. Solids* 205–207 (1996) 772.
- Orton B. R, S. P. Smith., *Phil. Mag.* 14 873, (1966).
- Penfold J, The structure of the surface of pure liquids ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory, CLRC, Chilton, Didcot, OXON, UK, *Rep. Prog. Phys.* **64** (2001) 777–814 PII: S0034-4885(01)18686-0.
- Plummer E.W, R. Matzdorf I, A.V. Melechko, J.P. Pierce, J.D. Zhang, Surface: A playground for physics with broken symmetry in reduced dimensionality, *Surf. Sci.* 500 (2002) 1.
- Pynn R, 1992 *Phys. Rev. B* 46 7953.
- Rebelo L.P.N, J.N.C. Lopes, J.M.S.S. Esperança, E. Filipe, On the critical temperature, normal boiling point, and vapor pressure of ionic liquids, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 6040.
- Regan M.J, Kawamoto E.H, S. Lee, P.S. Pershan, N. Maskil, M. Deutsch, O.M. Magnussen, B.M. Ocko, and L.E. Berman. Surface layering in liquid gallium: an x-ray reflectivity study. *Phys. Rev. Lett.*, **75**(13):2498–501, 1995.
- ReganMJ, Pershan P S,Magnussen OM, Ocko BM, DeutschMand Berman L E 1997 *Phys. Rev. B* **55** 15874.
- Regan M J, Pershan P S, Magnussen O M, Ocko B M, Deutsch M and Berman L E 1996 *Phys. Rev. B* **54** 9730.
- Rice Stuart A, What can we Learn from the Structures of the Liquid-Vapor Interfaces of Metals and Alloys?, Department of Chemistry and The James Franck Institute, The University of Chicago, Chicago, IL 60637, USA , 01 October 2003.
- Rice S.A, *J. Non-Cryst. Solids* 205-207 (1996) 755.
- Samsonov V.M, A.N. Bazulev, N.Y. Sdobnyakov, On applicability of Gibbs thermodynamics to nanoparticles, *Cent. Eur. J. Phys.* 3 (2003) 474.
- Samsonov V.M, L.M. Shcherbakov, A.R. Novoselov, A.V. Lebedev, Investigation of the microdrop liquid–vapor interface energy and the linear tension of the wetting perimeter on the basis of similarity concepts and the thermodynamic perturbation theory, *Colloid Surf. A* 160 (1999) 117.
- Semenchenko V.K, *Surface Phenomena in Metals and Alloy*, Pergamon Press, Oxford, 1961, pp. 60-115.
- Shen Y R 1989 *Nature* 337 519.
- Shirinyan A, M. Wautelet, Y. Belogorodsky, Solubility diagram of the Cu—Ni nanosystem, *J Phys. Condens. Matter* **18** (2006) 2537.
- Shpyrko G. O, Experimental X-Ray Studies of Liquid Surfaces, The Department of Physics in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in the subject of Physics, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, December 2003.
- Skapski A, The temperature coefficient of the liquid–vapor interface energy of liquid metals, *J. Chem. Phys.* **16** (1948) 386.
- Smith W, Forester T.R and Todorov I.T, The DL POLY 2 User Manual, STFC Daresbury Laboratory Daresbury, Warrington WA4 4AD, Cheshire, UK, Version 2.18, August 2007.

- Sinha S K, Sirota E B, Garoff S and Stanley H E 1988 *Phys. Rev. B* **38** 2297.
- Sinha S K 1995 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 376 175.
- Sun C.Q, Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency, *Prog. Solid State Chem.* **35** (2007) 1.
- Tolman R.C, The effect of droplet size on liquid–vapor interface energy, *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 333.
- Tolman R.C, *Relativity Thermodynamics and Cosmology*, Clarendon Press, Oxford, 1969.
- Tostmann H, E. DiMasi, P. S. Pershan, B. M. Ocko, O. G. Shpyrko, and M. Deutsch. Surface structure of liquid metals and the effect of capillary waves: X-ray studies on liquid indium. *Phys. Rev. B*, **59**(2):783–791, 1999.
- Tostmann H, DiMasi E, Pershan P S, Ocko B M, Shpyrko O G and Deutsch M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 783.
- Velasco E, P. Tarazona, M. Reinaldo-Falagan, and E. Chacon. Low melting temperature and liquid surface layering for pair potential models. *Journal of Chemical Physics*, 117(23):10777–88, 2002.
- Wallace D.C, *Statistical mechanics of monatomic liquids*, *Phys. Rev. E* 56 (1997) 4179.
- Wautelet M, J.P. Dauchot, M. Hecq, On the phase diagram of non-spherical nanoparticles, *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) 3651.
<http://www.webelements.com/>.
- Weast R.C, *Handbook of Chemistry and Physics*, 69th ed. CRC Press Inc, Cleveland, 1988.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Çorlu'da doğdu. İlköğrenimini Ali Paşa İlkokulunda, orta ve lise öğrenimini Çorlu Lisesinde tamamladı. 1999 yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde lisans eğitimime başladı. 2003 yılında Fizik Bölümünden mezun oldu. 2003-2004 eğitim yılında İstanbul Üniversitesi Hasan Ali Yücel Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümünde Tezsiz Yüksek Lisans eğitimi aldı. 2004-2006 yıllarında Final Dergisi Dershanesinde öğretmenlik yaptı.

2006 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı.