

34777

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATI-KÜRE AKIŞKANININ YAPISI
VE
TERMODİNAMİĞİ

Yeşim Lenger

F.B.E. Fizik Bölümü Anabilim Dalında
hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç.Dr.Handan GÜRBÜZ

İSTANBUL, 1994

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

İÇİNDEKİLER**TEŞEKKÜR****I****ÖZET****II****SUMMARY****III****BÖLÜM I****GİRİŞ****1****BÖLÜM II****(II-1) Katı Küre Denklemi ve Percus-Yevick Denklemi****3****BÖLÜM III****(III-1) Sıvı Metaller ve Katı Küre Modeli****8****(III-2) Düzgün Fon Potansiyeli Katı-Küre Modelindeki
İyileştirmeler****16****BÖLÜM IV****GİRİŞ****20****(IV-1) Katı Küreler****20****(IV-2) Katı Konveks Moleküller****25****(IV-3) Parçacık Şekillerinin Sıvıların Entropisine Etkisi****27****BÖLÜM V****Sonuçlar ve Tartışma****35****Kaynaklar****38****Ekler****40****Özgeçmiş****44**

TEŞEKKÜR

"Katı-Küre Akışkanının Yapısı ve Termodinamiği" isimli bu yüksek lisans tez çalışmasında, çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren, öneri ve bilgilerinden yararlandığım tez danışmanım Sayın Doç.Dr.Handan GÜRBÜZ'e çok teşekkür ederim.

Kompüter ve Literatür çalışmalarım için Norwich(İngiltere)'de University of East-Anglia'da bana çalışma olanağı sağlayan Dr.M.Silbert ve ayrıca bilgi ve komputer programlarındaki katkıları ile bana yardımcı olan Araş.Gör.Çetin TAŞSEVEN'e çok teşekkür ederim.

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanı sayın hocam Prof.Dr.Şevket ERK'e, Fizik Bölümü Başkanı sayın hocam Prof.Dr.İdris GÜMÜŞ'e ve diğer tüm hocalarım ile tez çalışmam sırasında yardımını esirgemeyen diğer tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca, eğitim ve öğretimim sırasında en büyük desteği bana veren aileme, özveri ve desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

ÖZET

Genel olarak bir sıvı bazı termodinamik koşullar altında var olabilir. Bu koşullar, basınç, sıcaklık ve hacim gibi termodinamik değişkenlerle belirlenir. Bu termodinamik incelemeler sıvı metallerin anlaşılması için temel oluştururlar.

Bunun sonucu olarak, bu çalışmada, aralarında etkin çift potansiyel bulunan klasik parçacıklardan oluştuğu kabul edilen sıvı metallerin termodinamik özellikleri tartışılmıştır. Etkin çift potansiyeller, en basit yaklaşımı olan katı-küre modeli yardımıyla tanımlanarak, elde edilen nümerik sonuçlar gözden geçirilmiştir.

Ayrıca parçacık şeklinin entropi üzerine etkisini inceleyen ve katı kürelerden oluşmuş bir sistem için modelleştirilen ölçekli parçacık teorisi tanımlanmıştır.

Bu teorinin bir uygulaması olarak, katı konveks moleküller için istiflenme kesri η 'nın fonksiyonu olarak durum denklemi değerlendirilmiştir.

SUMMARY

Generally, a liquid can exist under some thermodynamic conditions. These are specified by thermodynamic variables such as pressure, temperature and volume. Therefore, these thermodynamic studies lay the foundation for the understanding of liquid metals.

In this work, as a result of these studies, the thermodynamic properties of liquid metals were discussed which are regarded as composed of classical particles with the effective pair potentials. The numerical results calculated with the aid of the hard sphere model, which is the simplest approach to the effective pair potentials, were considered.

And also, the scaled particle theory (SPT) was described which is dealing with the size effect on entropy and idealized for a system composed of hard spheres.

As an application of this theory (SPT), the state equation was evaluated for hard convex molecules as a function of the packing function, η .

BÖLÜM I

GİRİŞ

Sıvıları incelerken moleküller arası ölçek kadar zaman ölçeği de temel öneme sahiptir. Sık sık sıvı halin, katı ile gaz halinin özellikleri arasında "ara özelliklere" sahip olduğu söylenir. Bu yaklaşım zaman gözönüne alındığında hemen hemen doğrudur.

Moleküler seviyede, katılar düzenli ve zamandan bağımsız olan bir kristal yapıya sahiptirler. Bunun yanında gazların zamanın kısıtlılığına ve mesafeye bakılmaksızın yapıları yoktur veya başka bir deyişle tam bir moleküler düzensizlikleri vardır. Katı ve gaz yapısı gözönünde tutularak sıvının kısa zaman aralıklarında ve kısa mesafelerde bir katı gibi, ama uzun zaman aralıklarında ve uzun mesafelerde bir gaz gibi davrandığı söylenir. İki molekül arasındaki kuvvet, moleküllerin merkezleri arasındaki uzaklığa bağlı olarak ya itici yada çekici olabilir. Uzun mesafelerde çekici olan bu kuvvet kısa mesafelerde güçlü bir itmeye döner. Basit bir sıvı molekülünü, çekici bir kuvvet alanı tarafından çevrilmiş bir katı küre olarak düşünebiliriz. Kürenin çevresine yayılan bu kuvvet alanının etkisi, teorik olarak sonsuz, fakat pratik olarak sadece küre çapının birkaç katına yayılmış durumdadır. Örnek olarak Al, Mg gibi basit sıvılar için kürelerin etkin çapı bu modelde yaklaşık 2.5 Å birimi menzilindedir. Sıvıdaki "Basit" terimi, kimyasal olarak eylemsiz olan küresel moleküllerden oluşmuş bir sıvıyı anlatır.

Alçak sıcaklıklarda moleküllerin termal enerjileri küçüktür ve termal hareket sadece küçük bir pertürbasyona sebep olur, uzun menzil düzeninin var olduğu yerlerde ise mükemmel bir kafes düzeninin oluşmasını sağlar. Yani alçak sıcaklıklarda molekül düzeni uzun mesafelere kadar sürer. Diğer yandan yüksek sıcaklıklarda, moleküllerin arttırılmış termal enerjileri düzenli kristal yapıyı tahrip eder ve molekül hareketlerinin belirlenmesi için ısı enerjisi çok önemlidir, bunun yanında moleküller arası karşılıklı etkileşimler daha az önem taşır. Yani alçak sıcaklıktaki sıvı için bir ideal kristal örgü modelini ve yüksek sıcaklık durumu için bir ideal gaz modelini ifade etmek mümkündür. Birçok madde erime sırasında hacminde küçük bir değişim gösterir. Bu katıdan sıvıya geçişte moleküler ayrılmaların ve dolayısıyla da etkileşmelerin önemli ölçüde değişmeyeceği anlamına gelir. Ayrıca katının ve erime noktasındaki sıvının spesifik ısıları büyük ölçüde farklılık göstermez, böylece doğal termal hareket her iki hal için çok farklı olmayacaktır.

Bir sıvıdaki düzen derecesinin gözönüne alınmasında, radyasyon difraksiyon deneylerinin sonuçlarını gözden geçirmek önemlidir. Kristal katının, x-ışını difraksiyon örneği, yüksek yoğunluklu simetrik olarak yerleştirilmiş noktalardan oluşur. Eğer bir sıvı kısa menzilde düzenli bir yapıya sahip olmasaydı, pik yapmayan sürekli yayılan bir x-ışını difraksiyonu vermeliydi. Fakat sıvıların x-ışını difraksiyon örneğinde birkaç maksimum ve minimum vardır. Bu durum sıvıların bir dereceye kadar kısa menzilde düzenli bir yapıya fakat uzun menzilde düzensiz bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Bunun yanında sıvılardaki ve katılardaki x-ışını difraksiyon örneklerindeki bazı benzerliklerin varlığı bir sıvının bir gazdan daha çok bir katı gibi olduğunu kanıtlamaktadır.

Katı hal "kristal örgü" modeli ile ve gaz hali "ideal gaz" modeli ile tanımlanmaktadır. Buna karşılık sıvı hal henüz tanımlanmamıştır ve ideal sıvı mevcut değildir. Buna rağmen son zamanlarda sıvı metallerin bazı temel özellikleri basit bir modelle başarı ile açıklanabilmektedir. Atomların katı ve hareketsiz küreler olarak ifade edildikleri bu model katı-küre modeli olarak isimlendirilir.

Bu tez çalışması aşağıdaki şekilde düzenlenmiştir:

2.bölümde, katı-küre (hard spheres;HS) modelinin ve Percus-Yevick (PY) denkleminin bazı temel kavramları verilmiştir. Ayrıca yine bu bölümde katı-küre modelinden hesaplanan nümerik sonuçlar tasvir edilmiştir. Katı-küre modeli etkin çift potansiyeller için en basit mümkün yaklaşımdır.

3.bölümde, katı-küre modelinin istatistik mekanik açısından etkin çift potansiyellere sahip klasik parçacıklardan oluşmuş gibi düşünülen sıvı metallerin termodinamik büyüklüklerine uygulanması incelenmiştir. Yine bu bölümde ayrıca, termodinamik özellikler, düzgün fon potansiyellerini gözönüne alarak işlenmiştir.

4.bölümde, daha önce verilen teorik bilgilerin ışığı altında, ölçekli parçacık teorisi (scaled particle theory;SPT) HS modeli ile tartışılarak, sıvıların entropisi üzerine parçacık şekillerinin etkisi araştırılmıştır.

BÖLÜM II

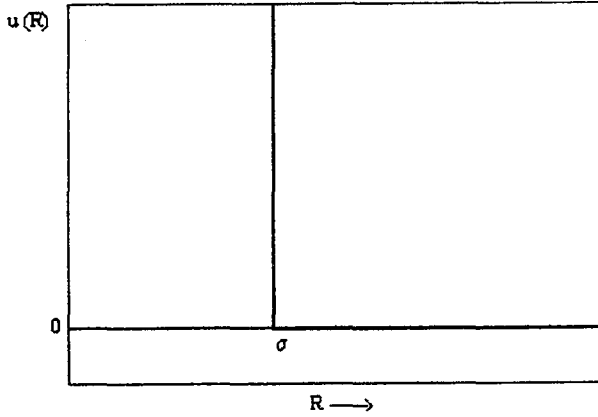
(II-1) KATI-KÜRE MODELİ VE PERCUS-YEVICK DENKLEMİ

Bütün gerçek akışkanların, potansiyel enerji fonksiyonları çekici kısım içerir gerçeğine rağmen, katı-küre potansiyeli gibi tamamen itici, karşılıklı etkileşimlere sahip model potansiyeller, sıvı yapı teorisinde önemli bir rol oynarlar. Bunun birbirleriyle ilişkili birkaç nedeni vardır: Birincisi, bütün gerçek akışkanlar kısa mesafelerde güçlü itici potansiyellere sahiptirler ve uygun bir teori bu özelliklerle ilgilenebilir. İkincisi, böylesine itici kuvvet potansiyelleri basit akışkan modelleri olarak, denge durum özelliklerini olduğu gibi, dengede olmayan durum özelliklerini de açıklamak amacıyla kullanılırlar. Üçüncü olarak, karşılıklı zayıf etkileşimli akışkanlar için sıvının yapısı, yüksek yoğunlukta belli bir hacim ve sıcaklık için, büyük ölçüde moleküller arası potansiyelin itici kısmı tarafından belirlenir (Weeks, Chandler and Andersen 1971). İtici kuvvet modellerinin önemi ile ilgili bir diğer neden; böyle bir model, sıvı yapının pertürbasyon teorisi için bir başlangıç noktası (veya referans sistemi) görevi görür. Bütün itici kuvvet modellerinin en basiti olan katı-küre modeli aşağıdaki moleküller arası potansiyel ifade ile karakterize edilir:

$$\begin{aligned} u(R) &= +\infty & R < \sigma \text{ için,} \\ &= 0 & R > \sigma \text{ için,} \end{aligned} \quad (II-1)$$

Burada R , moleküllerin merkezleri arasındaki skaler uzaklık ve σ , katı küre çapıdır.

Katı-küre potansiyeli şekil (II-1) 'deki gibi tasvir edilir.



Şekil (II-1) Katı-küre potansiyeli

Kristal olmayan sistemlerin yapısının [Radyal dağılım fonksiyonları; $g(R)$ ve yapı faktörleri; $s(k)$], x-ışın difraksiyon deneyleri ile belirlenebilmesinin yanısıra, bu sistemlerin yapısını anlamak için çeşitli yaklaşık denklemler önerilmiştir. Bunlar Born-Green (BG) denklemi, Percus-Yevick (PY) denklemi, Hypernetted-Chain (HNC) denklemi olarak bilinirler. Bu yaklaşık teoriler kristal olmayan sistemlerin yapısını tartışmak için yararlı bir kuramsal yöntem sağlarlar.

PY denkleminin kısa menzilli kuvvetlerin hakim olduğu sistemler için daha iyi olduğu bilinir. Bu üstünlük, açık olarak katı-küre potansiyeline sahip, kaba ama yararlı yapı modelinde görünür.

Katı küre akışkanı için, PY denkleminin analitik çözümü Thiele (1963) ve Wertheim (1963,1964) tarafından kesin olarak çıkarılmıştır. PY denkleminin HS çözümü ilk defa sıvı metallerin yapısı için Ashcroft ve Lekner (1966) tarafından tartışılmıştır. Percus-Yevick katı küre modelinin, sıvı metal ve alaşımlarının yapısının temel görünüşünü verdiği kabul edilir. Sıvı metallerin yapı faktörlerinin tayini hala önemli bir çalışmadır ve bunun için Percus-Yevick katı küre modeli kristal olmayan malzemelerin yapısal incelenmesinde önemli bir yer tutar. Direkt korelasyon fonksiyonunun grup açılımından (Egelstaff 1967) ,

$$c_{PY}(R) = g^{(2)}(R) \{ 1 - \exp [u(R) / k_B T] \} \quad (II-1)$$

şeklindeki yaklaşık denklem PY denklemi olarak bilinir. Burada $u(R)$ çift potansiyel, T sıcaklık ve k_B Boltzman sabitidir. (II-2) ve (II-1) 'den, HS modeli için direkt korelasyon fonksiyonunun katı-küre içerisinde R 'nin bir polinomu ile ve küre dışarısında sıfır ile verildiği, Thiele ve Wertheim tarafından aşağıdaki gibi gösterilmiştir:

$$c_{PY}(R) = -y(R) = a + b (R / \sigma) + c (R / \sigma)^3 \quad R < \sigma \text{ için} \quad (II-3)$$

$$= 0 \quad R > \sigma \text{ için,} \quad (II-4)$$

Burada,

$$a = - (1+2\eta)^2 / (1 - \eta)^4,$$

$$b = 6\eta(1+\eta/2)/(1 - \eta)^4, \quad (II-5)$$

$$c = -\eta(1+2\eta)^2/2(1-\eta)^4,$$

ve

$$\eta = \pi\sigma^3 n/6 = \pi\sigma^3/6v \quad (\text{II-6}).$$

Katı küreler tarafından işgal edilen toplam hacim kesrini gösteren η büyüklüğüne, istiflenme kesri veya istiflenme yoğunluğu adı verilir.

Katı küre modelinin hal denklemi, ya basınç denklemi (II-7) yada sıkışabilirlik denklemi (II-8) kullanılarak hesaplanabilir;

$$P = nk_B T - (\partial u_g / \partial v) - (n^2/6) \int R (\partial u(R) / \partial R) g^{(2)}(R) d^3(R) \quad (\text{II-7})$$

$$(1/k_B T) (\partial P / \partial n)_T = 1 - n \int c(R) d^3(R) \quad (\text{II-8})$$

(II-1) 'e göre, katı-küre potansiyeli için Boltzman faktörü;

$$\begin{aligned} \exp [-u(R)/k_B T] &= 0 & R < \sigma \text{ için} \\ &= 1 & R > \sigma \text{ için,} \end{aligned} \quad (\text{II-9})$$

olarak yazılabilir. Bu birim adım fonksiyonunun diferansiyeli alınırsa,

$$d/dR [\exp(-u(R)/k_B T)] = \delta(R-\sigma) = -1/k_B T (du(R)/dR) \exp(-u(R)/k_B T) \quad (\text{II-10})$$

yazabiliriz. Burada $\delta(R-\sigma)$, Dirac delta fonksiyonudur (Dirac 1958). Bu fonksiyon, x 'in gözönüne alınan bir bölgesinde sürekli olan keyfi bir $f(x)$ fonksiyonu için,

$$\int f(x) \delta(x-\sigma) dx = f(\sigma) \quad (\text{II-11})$$

özellğine sahiptir.

Katı küreler için basınç denklemi, u_g ' den gelen terime göre göz yumulması ve (II-10) ve (II-11) ' in kullanılmasıyla,

$$P = nk_B T + 2/3 \pi n^2 k_B T \sigma^3 g^{(2)} \sigma \quad (\text{II-12})$$

denkleminde indirgenir.

Mayer'in f fonksiyonu;

$$f(R) = \exp[-u(R) / k_B T] - 1 \quad (II-13)$$

şeklindedir. Direkt korelasyon fonksiyonu için, PY yaklaşıklığı Mayer fonksiyonunu kullanarak

$$\begin{aligned} c_{PY}(R) &= g^{(2)}(R) [1 - \exp(u(R) / k_B T)] \\ &= f(R)y(R) \end{aligned} \quad (II-14)$$

yazılabilir. Burada

$$y(R) = g^{(2)}(R) \exp(u(R)/k_B T) \quad (II-15).$$

(II-3) ve (II-15) 'den $g^{(2)}(\sigma)$ 'nın değeri elde edilir. $g^{(2)}(\sigma)$ 'nın (II-7) 'de kullanılması

$$P^p/nk_B T = (1 + 2\eta + 3\eta^2)/(1 - \eta)^2 \quad (II-16)$$

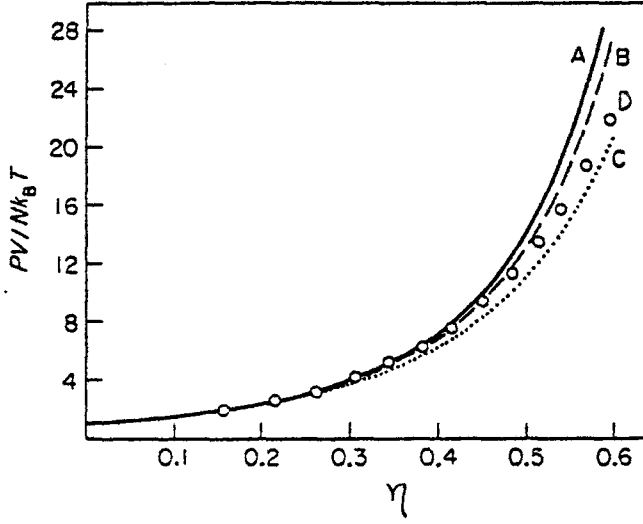
sonucuna götürür.

Diğer taraftan, katı küreler için sıkışabilirlik denkleminde $c_{PY}(R)$ 'nın yerine konulması ve integre edilmesi ile,

$$P^c/nk_B T = (1 + \eta + \eta^2)/(1 - \eta)^3 \quad (II-17)$$

elde edilir.

$P^c/nk_B T$ ve $P^p/nk_B T$ 'nın nümerik olarak karşılaştırılması şekil (II-2) ' de gösterilmiştir.



Şekil (II-2) , η paketleme kesri ile katı-küre akışkanı için hal denkleminin değişimi: A eğrisi, PY sıkışabilirlik denklemi, B eğrisi, CS denklemi, C eğrisi, PY basınç denklemi, D eğrisi, MD hesaplarına uygun düşürülen virial katsayı denkleminin kullanılmasıyla elde edilen, sonuç(Alder and Wainwrigth 1960; Carnahan and Starling 1970).

(II-17) denklemi, çok farklı temellere dayalı olarak Reiss ve arkadaşları (1959) tarafından önerilen ölçekli parçacık teorisinin (SPT) sonucu ile eşdeğerdir. Bu konuda, SPT ile ilgili bir uygulama 4.bölümde incelenmiştir.

BÖLÜM III

(III-1) SIVI METALLER VE KATI-KÜRE MODELİ

Bu bölümde, katı küre modelinin sıvı metallerin termodinamik büyüklüklerine nasıl uygulandığını inceleyeceğiz.

Genel olarak, bir sıvı ancak basınç, sıcaklık ve hacim gibi termodinamik değişkenlerle belirlenen bir termodinamik koşul altında mevcut olabilir. Bu nedenle, termodinamik incelemeler sıvı metallerin kavranması için çok önemlidir.

Tablo (III-1) 'de bazı sıvı metallerin karakteristik termodinamik özellikleri gösterilmiştir.

Tablo (III-1)
Sıvıların erime noktaları, sıvı menzilleri, buharlaşma ısıları ve atomik hacimleri

Metal	Erime Noktası (°K)	Sıvı Menzili (°K)	Buharlaşma Noktasında Buharlaşma Isısı (kcal / g-atom)	Erime Noktasındaki Atomik Hacim (cm ³ / g-atom)
Na	371	784	23.7	24.8
K	337	715	18.9	47.5
Rb	312	641	18.1	58.0
Cs	303	670	15.9	72.2
Cu	1356	1487	73.3	7.86
Ag	1234	1239	60.0	11.6
Zn	693	487	27.3	9.95
Cd	594	444	23.9	14.0
Hg	234	396	14.1	14.7
Al	932	1841	69.6	11.4
Ga	303	2220	61.4	11.4
In	430	1918	55.5	16.3
Tl	577	1156	39.7	17.5
Sn	505	2518	64.7	17.0
Pb	600	1413	42.5	19.4
Sb	904	1044	19.7	18.7
Bi	544	1409	42.8	20.3
(Ar)	84	3	1.6	33.3

Carnahan ve Starling (1969) CS, (II-17) ifadesini basitçe ampirik olarak değiştirerek, (II-17) 'in verdiği sonuçtan, daha iyi bir sonuç elde etmişlerdir. Bunun için (II-17) denklemine $\lambda\eta^3 / (1-\eta)^3$ faktörünü ilave ettiler ve λ 'yı tam sayı seçtiler. Böylece CS hal denklemi;

$$P^{(cs)}/nk_B T = (1 + \eta + \eta^2 - \eta^3) / (1 - \eta)^3 \quad (III-1-1)$$

şeklini alır.

Şimdi katı-küre sistemlerinin basınç-hacim (P-V) ilişkilerinin en iyi analitik tasvirini veren (III-1-1) ve CS denkleminde türetilen termodinamik fonksiyonların uygulamasını inceleyeceğiz. Bunun için önce, daha önceki ifadelerde tasvir edilen η istiflenme kesrinin değerini incelemek gerekir. Katı-küre sistemleri için η 'nın değeri yaklaşık 0.45 olarak seçilirse, PY denkleminin analitik çözümü, erime noktası yakınında basit sıvı metallerin yapı faktörünün iyi bir tasvirini verir. Katı-küre sistemleri için PY denkleminin nümerik çözümü (Hoover ve Ree , 1968) için donma geçişi, η ; 0.49 civarına ulaştığı zaman, basit sıvı metallerin yapı faktörünün iyi bir tasvirini verir.

(III-1-1) 'den elde edilen izotermal sıkışabilirlik ve termal basınç katsayısı, termodinamiğin ve istatistik mekaniğin temel denklemlerinden elde edilir. χ_T ve α_P sırasıyla izotermal sıkışabilirlik ve termal genleşme katsayısı olup,

$$\chi_T \equiv -1/v (\partial v / \partial p)_T \quad (III-1-2)$$

$$\alpha_P \equiv 1 / v (\partial v / \partial T)_P \quad (III-1-3)$$

şeklinde tanımlanırlar.

γ_V ; termal basınç katsayısı da α_P ve χ_T 'ye aşağıdaki gibi bağlıdır.

$$\gamma_V \equiv (\partial P / \partial T)_V = (\partial S / \partial v)_T = \alpha_P / \chi_T \quad (III-1-4)$$

Bu sonuçlardan izotermal sıkışabilirlik ve termal basınç katsayısına karşılık olan ifadeler sırasıyla;

$$\chi_T = (1-\eta)^4 (nk_B T [2\eta (4-\eta) + (1-\eta)^4])^{-1} \quad (III-1-5)$$

$$\gamma_V = nk_B (1+\eta + \eta^2 - \eta^3) (1-\eta)^{-3} \quad (III-1-6)$$

ile verilirler.

Faber (1972), erime noktasında gerçek metaller için (III-1-1) 'de η yerine 0.46 koyarak (III-1-5) ve (III-1-6) 'dan şu sonuçları elde etmiştir:

$$\chi_T = 0.0254 / nk_B T \quad (III-1-7)$$

$$\gamma_V = 9.998 nk_B$$

Yine (III-17) PY sıkışabilirlik denkleminin (III-1-2) ve (III-1-4) 'den elde edilen analitik ifadeleri;

$$\chi_T = (1-\eta)^4 / nk_B T (1+2\eta)^2 \quad (III-1-8)$$

$$\gamma_V = nk_B (1+\eta+\eta^2) / (1-\eta)^3 \quad (III-1-9)$$

ile verilirler.

Ross (1970), hemen hemen aynı sonuçları (II-17) PY sıkışabilirlik denklemini kullanarak ve η yerine 0.45 alarak (III-1-8) ve (III-1-9) 'dan şu sonuçları elde etmiştir.

$$\chi_T = 0.0254 / nk_B T \quad (III-1-10)$$

$$\gamma_V = 9.93 nk_B$$

Metaller için, (III-1-7) 'den hesaplanan sıkışabilirlik değerleri Stephens ve Webber (1968) 'in deneysel sonuçları ile karşılaştırıldığında , alkali metaller için bir uyum olduğu, ama diğer metaller için uyum olmadığı görülür (Tablo III-2). Tablo 'da listelenen η_{fit} değerleri, deneysel değerlerin (III-1-5) ifadesinde kullanılmasıyla elde edilir (Ejima ve Shimoji, 1972). Tek değerlikli metaller hariç, (η 'sı 0.49 'dan küçük olmak zorunda) η_{fit} değerleri çok büyüktür. Bu güçlükten kurtulmak için, yapıdan bağımsız enerji terimi u_g gözönüne alınmalıdır. Bu düzeltme terimi (III-2) başlığı altında incelenmiştir.

Tablo (III-2)

Erime noktasında sıvı metaller için sıkışabilirlik verilerine fit edilen izotermal sıkışabilirlikler ve istiflenme kesirleri

Metal	$\chi_T(\text{deney})$ ($\text{dyn}^{-1}\text{-cm}^2 \times 10^{-12}$)	χ_T ($\text{dyn}^{-1}\text{-cm}^2 \times 10^{-12}$)	$\frac{\chi_T}{\chi_T(\text{deney})}$	η_{fit}
Na	18.6	20.4	1.1	0.47
K	38.2	43.1	1.1	0.47
Rb	49.3	56.8	1.2	0.48
Cs	68.8	73.1	1.1	0.47
Cu	1.49	1.77	1.2	0.48
Ag	2.11	2.86	1.4	0.49
Zn	2.50	4.39	1.8	0.52
Cd	3.24	7.20	2.2	0.54
Hg	3.75	19.2	5.1	0.62
Al	2.42	3.72	1.5	0.51
Ga	2.19	11.5	5.3	0.62
In	2.96	11.6	3.9	0.60
Tl	3.83	9.27	2.4	0.55
Sn	2.71	10.3	3.8	0.59
Pb	3.49	9.87	2.8	0.57
Sb	4.90	6.34	1.3	0.49
Bi	4.21	11.7	2.8	0.57

Yine metaller için (III-1-10)'dan hesaplanan γ_v 'nin kuramsal değerleri, Stephens ve Webber (1968) 'in deneysel sonuçları ile karşılaştırıldığında, Tablo (III-2) 'in aksine çok değerlikli metallerin alkali metallere göre daha uyumlu olduğu görünür (Tablo III-3).

γ_v 'nin hesabındaki bu farklar katı küre çapı veya istiflenme kesri için sıcaklık bağıllığını dahil ederek ortadan kaldırılabilir. Tablo (III-3) 'de listelenen $(\partial\eta/\partial T)_v$ değerleri, deneysel değerlerin (III-1-6) ifadesinde kullanılmasıyla elde edilir.

Tablo (III-3)
Erime noktasında sıvı metallerin termal basınç katsayıları

Metal	γ_v (deney) (dyn cm ⁻² deg ⁻¹ x 10 ⁷)	γ_v (dyn cm ⁻² deg ⁻¹ x 10 ⁷)	$\frac{\gamma_v}{\gamma_v(\text{deney})}$	$\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_v$ (deg ⁻¹ x 10 ⁴)
Na	1.30	3.35	2.6	-2.6
K	0.760	1.75	2.3	-2.6
Rb	0.686	1.44	2.1	-2.6
Cs	0.574	1.16	2.0	-2.6
Cu	7.85	10.6	1.4	-0.30
Ag	5.64	7.19	1.3	-0.28
Zn	5.60	8.35	1.5	-0.75
Cd	4.48	5.93	1.3	-0.65
Hg	4.80	5.67	1.2	-1.0
Al	4.79	7.31	1.5	-0.58
Ga	5.75	7.27	1.3	-1.1
In	3.92	5.09	1.3	-0.84
Tl	3.39	4.76	1.4	-0.78
Sn	4.02	4.88	1.2	-0.55
Pb	3.35	4.28	1.3	-0.57
Sb	2.16	4.43	2.1	-0.89
Bi	2.92	4.00	1.4	-0.73

(III-1-6) ve (III-1-9) ifadelerini elde ederken $(\partial \eta / \partial T)_v = 0$ kabul etmiştik. $(\partial \eta / \partial T)_v \neq 0$ kabulünü gözönüne alırsak;

$$\gamma_v = nk_B[(1+\eta+\eta^2-\eta^3)(1-\eta)^{-3}+2(2+2\eta-\eta^2)(1-\eta)^{-4} T(\partial \eta / \partial T)_v] \quad (\text{III-1-11})$$

elde edilir (Shimoji 1973; Wilhelm 1974).

(II-6) ifadesine göre ,

$$(\partial \eta / \partial T)_v = (3\eta / \sigma) d\sigma / dT \quad (\text{III-1-12})$$

elde edilir.

Tablo (III-3) 'de görüldüğü gibi sıvı alkali metaller diğer sıvı metallerden çok daha yumuşaktırlar yani $|\partial \eta / \partial T|$ daha büyüktür.

Katı-küre modelinin, difraksiyon sonuçlarının analizine uygulanması, η 'nın sıcaklığa bağlılığını ortaya çıkarmıştır. Ayrıca PY katı küre akışkanlarının yapı faktörü eğrisini saf sıvı metallerin deneysel sonuçlarına fit ederek elde edilen $(\partial\eta/\partial T)_V$ 'nin değerleri , Tablo (III-3) 'de verilen değerlerle aynı mertebede olduğu gözlenir. Yine Ashcroft ve Langreth (1967), pseudopotansiyel yöntemini kullanarak elde ettikleri $(\partial\eta/\partial T)_V$ 'nin değerlerinin, tablo (III-3) 'de gösterilen değerlerle uyum içinde olduklarını incelemişlerdir.

$\sigma(T)$ ve $\eta(T)$ 'nin sıcaklığa bağlılığı, çoğunlukla basit küre modeli için (III-8) ifadesinde olduğu gibi χ_T denklemlerini kullanarak incelenmiştir (Ashcroft ve Lekner 1966; Hasegawa 1972). Fakat χ_T denklemleri Tablo (III-2) 'de gösterilen değerler sıvı metaller için daima geçerli değildir. Bunu düzeltmek için u_g yapıdan bağımsız enerji terimini hesaba katmak gerekecektir.

Önemli bir termodinamik potansiyel enerjisi, bağımsız değişkenleri T ve V olan, F Helmholtz serbest enerjisidir: F 'yi,

$$F = E - TS \quad (III-1-13)$$

$$= G - PV \quad (III-1-14)$$

gibi tanımlayıp, diferansiyelini yazacak olursak,

$$dF = - SdT - PdV$$

olur; burada

$$(\partial F/\partial T)_V = - S \quad (III-1-15)$$

$$(\partial F/\partial V)_T = -P \quad (III-1-16)$$

yazılır.

(III-1-16) 'e göre (III-1-1) 'den türetilen Helmholtz serbest enerjisi,

$$F_{HS}/Nk_B T = - \ln(\Lambda^3 v) + (3-2\eta)(1-\eta)^{-2} - 4 \quad (III-1-17)$$

şeklini alır.

Buradan CS denklemine dayalı (III-1.17) 'in (III-1.15) 'de kullanılması,

$$S_H/Nk_B = \ln(\Lambda^3 v) + (5/2) + [\eta(3\eta - 4)/(1-\eta)^2] - [(2(2-\eta)/(1-\eta)^3) T(\partial\eta/\partial T)_v] \quad (\text{III-1-18})$$

denklemine götürür.

Tablo (III-4) 'de (III-1-18) denkleminde hesaplanan kuramsal sonuçlar, Hurltgeen ve arkadaşlarının (1963) deneysel sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bu tabloda listelenen $S_H(1)$ kuramsal değerleri, (III-1-18) denkleminde $(\partial\eta/\partial T)_v = 0$ kabul edilerek ve $S_H(2)$ kuramsal değerleri ise (III-1-18) denkleminde, Tablo (III-3) 'de listelenen $(\partial\eta/\partial T)_v$ 'nin değerleri kullanılarak çıkarılmıştır. Tablo 'dan görüldüğü gibi basit bir model kullanılmasına rağmen, deneysel sonuçlarla uyum içindedir.

Tablo (III-4)

Erime noktasında sıvı metallerin entropileri

Metal	$S(\text{deney}) / nk$	$S_H(1) / nk_B$	$S_H(2) / nk_B$
Na	7.7	7.1	9.0
K	9.1	8.4	10.1
Rb	10.2	9.6	11.2
Cs	11.1	10.5	12.0
Cu	10.1	9.4	10.2
Ag	11.0	10.4	11.1
Zn	9.0	8.7	9.7
Cd	9.7	9.6	10.4
Hg	8.3	9.1	9.6
Al	8.6	7.9	9.0
Ga	7.2	7.7	8.3
In	9.1	9.3	10.0
Tl	10.9	10.7	11.6
Sn	9.7	9.6	10.2
Pb	11.1	10.9	11.5
Sb	11.7	10.6	12.2
Bi	11.2	10.8	11.6

Eğer η veya σ 'nın değeri, varyasyon hesabına göre serbest enerjiyi minimum yaparak elde edilirse, (III-1-18) denklemindeki son terimin ortadan kalkması gerektiği Silbert ve arkadaşları (1975) tarafından incelenmiştir.

Sabit hacimdeki ısı kapasitesi,

$$C_v = (\partial E / \partial T)_v = T(\partial S / \partial T)_v = -T(\partial^2 S / \partial T^2)_v \quad (\text{III-1-19})$$

şeklinde tanımlanarak, (III-1-18) denklemi,

$$C_v / Nk_B = (3/2) - [(4(2-\eta)/(1-\eta)^3)T(\partial\eta/\partial T)_v] - [(2(5-2\eta)/(1-\eta)^4)T^2(\partial^2\eta/\partial T^2)_v] - [(2(2-\eta)/(1-\eta)^3)T^2(\partial^2\eta/\partial T^2)_v] \quad (\text{III-1-20})$$

haline gelir.

Tablo (III-5) 'de (III-1-20) denkleminde hesaplanan kuramsal sonuçlar, Kleppa (1950) 'nın C_p ve C_v deneysel sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bu tabloda görüldüğü gibi sıvı metaller için, C_v / nk_B 'nin deneysel değerleri 3 'e çok yakındır. Bu da katı küre modeli kullanıldığında η veya σ 'nın sıcaklığa bağlılığını dahil etmenin gerekliliğine işaret eder. Tablo (III-5) 'de listelenen C_v^i değerleri; (III-1-20) denkleminde, $(\partial^2\eta/\partial T^2)_v = 0$ kabul edilerek ve $(\partial\eta/\partial T)_v$ 'nin değerleri Tablo(III-3) 'den alınarak elde edilmiştir.

Tablo (III-5)

Erime noktasında sıvı metallerin ısı kapasiteleri

Metal	C_p / C_v	C_v / nk_B	C_v^i / nk_B
Na	1.12	3.4	4.4
K	1.11	3.5	4.2
Rb	1.15	3.4	4.1
Zn	1.25	3.1	3.3
Cd	1.23	3.1	2.9
Ga	1.08	3.2	2.7
Tl	1.21	3.0	3.1
Sn	1.11	3.0	2.5
Pb	1.20	2.9	2.7
Bi	1.15	3.1	3.0

(III-2) DÜZGÜN FON POTANSİYELİ KATI-KÜRE MODELİNDEKİ İYİLEŞTİRMELER

Gerçek sıvı ile katı-küre sıvısı arasındaki temel farklılık, gerçek sıvının kohezyonunun gerçek parçacıkların (atomlar, iyonlar, moleküller) çekici kuvvetleri ile sağlanmasıdır. Katı küre modeline düzgün negatif bir fon potansiyelinin ilave edilmesi Longuet-Higgins ve Widom (1964) tarafından incelenmiştir.

Sıvı metaller için toplam enerji,

$$E = (3/2)Nk_B T + Nu_g + (N/2)n \int g^{(2)}(R)u(R)d^3(R) \quad (III-2-1)$$

olup, burada $u(R)$, (II-1) 'deki katı-küre potansiyeli ve u_g düzgün bir fon potansiyeli olarak yazılır. u_g hacme veya yoğunluğa bağlı fakat, parçacıkların konumlarından bağımsız olduğu için, sabit yoğunlukta sistem tam olarak katı kürelerin bir kümesi gibi davranır. Eğer u_g potansiyelinin, v 'nin bir fonksiyonu olduğu kabul edilirse, o zaman (II-7) basınç denkleminde

$$P = P^p - (\partial u_g / \partial v) \quad (III-2-2)$$

elde edilir. Burada P^p , katı küreler tarafından etki ettirilen basınçtır. Eğer u_g 'nin n ; sayı yoğunluğu ile orantılı olduğu kabul edilirse, Van der waals denkleminin,

$$P = P^p - (q_{vw} / v^2) \quad (III-2-3)$$

gibi modern bir ifadesi elde edilir. Longuet-Higgins ve Widom tarafından incelenen (II-2-3) bağıntısı moleküler sıvıların termodinamik özelliklerini tasvir etmek için oldukça uygundur. Bunun yanında, sıvı metaller için u_g 'nin yoğunluğa bağlılığı, moleküler sıvılar için, u_g 'nin yoğunluğa bağlılığından çok farklıdır. Burada Ascarelli (1968) 'in u_g bağıntısını kullanacağız. Bu ifade iki katkıya sahiptir: serbest elektron gazının kinetik enerjisi ve B bir sabit olmak üzere $-B / v^{1/3}$ negatif enerji terimi.

Birinci terim Fermi enerjisini kullanarak ifade edilirse,

$$E_F = (\hbar^2/2m)(3\pi^2 Zn)^{2/3} \quad (III-2-4)$$

olur. Burada m , elektronun kütlesi ve Z atom başına valans elektronların sayısıdır.

İkinci terim ise, iyonları elektron denizi içine yerleştirmekten dolayı meydana gelir ve hacmin küp kökü ile orantılıdır.

Bunlara göre,

$$u_g = Z[(3/5)E_F - (B/v^{1/3})] \quad (\text{III-2-5})$$

yazılır. (III-2-5) bağıntısındaki $3/5$ çarpanı doğrudan, elektron gazının kinetik enerjisinin ortalamasından meydana gelir. Böylece (III-2-2) denkleminde basınç denkleminiz,

$$P = P^p + (2/5)(ZE_F/v) - (1/3)(BZ/v^{4/3}) \quad (\text{III-2-6})$$

ortaya çıkar. Normal koşullar altında, erime noktasındaki P ihmal edilebilecek kadar küçük olduğundan $P^p \approx (\partial u_g / \partial v)$ 'dir. Bu nedenle T ve v 'den bağımsız olan bir B parametresi,

$$BZ = 3v_e^{2/3} [P^p v_e + (2/5)(ZE_{Fe})] \quad (\text{III-2-7})$$

bağıntısını sağlamalıdır (burada e , alteki erime noktasındaki değerleri gösterir).

Erime noktasında (III-1-1) CS denklemini, (III-2-7) 'de yerine koyarsak B 'nin değerlerini bulabiliriz, böylece ortaya çıkan sıkışabilirlik ifadesi,

$$\chi_T(T_e) = [39.3n_e k_B T_e + (2/3)(ZE_{Fe}/v_e) - (4/9)(BZ/v_e^{4/3})]^{-1} \quad (\text{III-2-8})$$

olur. Ayrıca,

$$(\partial^2 u_g / \partial v^2) = (2k_B T_e / 3v^2) [(1/5)(ZE_{Fe}/k_B T_e) - 20] \quad (\text{III-2-9})$$

elde edilir.

Sıvı metaller için (III-2-9) 'ın işareti çoğunlukla Fermi enerji teriminin katkısından dolayı pozitifdir. Örneğin Al için $(ZE_{Fe}/k_B T_e) \cong 4.10^2$ 'dir. Bu sonuç, Faber 'in deneysel

sıkışabilirlik sonuçları ile aynıdır. Tablo (III-6) 'da (III-2-8) 'den hesaplanan χ_T kuramsal değerleri, Stephans ve Webber (1968) 'in deneysel değerleri ile karşılaştırılmıştır. Bu tabloda listelenen sıvı metallerin çoğu için, iyileştirilen katı-küre modelinden alınan sonuçlar, basit küre modeline dayalı olan sonuçlardan (Tablo III-2) daha iyidir. Bu da sıvı metallerin termodinamiğini açıklamada, yapıdan bağımsız u_g 'nin önemini işaret eder.

Tablo (III-6)

Erime noktasında iyileştirilen katı-küre modelinden hesaplanan sıvı metallerin izotermal sıkışabilirlikleri ve parametreleri

Metal	$\chi_T(\text{deney})$ (dyn ⁻¹ cm ² x 10 ¹²)	$\chi_T(\text{hes})$ (dyn ⁻¹ cm ² x 10 ¹²)	$\frac{\chi_T(\text{hes})}{\chi_T(\text{deney})}$	E_F (eV)	$B v^{-1/3}$ (eV)
Na	18.6	20.8	1.1	3.06	4.63
K	38.2	48.3	1.3	1.98	3.25
Rb	49.3	64.6	1.3	1.74	2.89
Cs	68.8	85.5	1.2	1.50	2.58
Cu	1.49	2.08	1.4	6.58	11.4
Ag	2.11	3.48	1.6	5.09	9.29
Zn	2.50	2.62	1.1	8.92	11.6
Cd	3.24	4.50	1.4	7.11	9.3
Hg	3.75	6.44	1.7	6.89	8.57
Al	2.42	1.85	0.8	10.7	13.6
Ga	2.19	2.40	1.1	10.7	13.1
In	2.96	3.92	1.3	8.41	10.5
Tl	3.83	4.02	1.1	8.04	10.1
Sn	2.71	2.75	1.02	9.90	12.2
Pb	3.49	3.25	0.9	9.08	11.3
Sb	4.90	2.11	0.4	10.8	13.4
Bi	4.21	2.72	0.6	10.1	12.4

Tablo (III-1) 'de gösterilen alkali metallerdeki uyumun nedeni, Alkali metallerin sıkışabilirliğine yapılan 3 katkının (Katı-küre, Fermi enerjisi ve Elektron iyon etkileşmesi kısımları) hemen hemen büyüklükçe eşit olmasıdır. Buna karşılık $(\partial u_g / \partial v^2)$ öyle küçüktür ki χ_T sadece katı küre terimi ile verilebilir, veya χ_T izotermal sıkışabilirlik Fermi enerji terimi ile ifade edilebilsin diye katı-küre kısmı elektron iyon etkileşme kısmı ile yok edilmiştir.

Böylece, etkileşmeyen bir serbest elektron gazı için, Bohm ve Staver (1951) 'in ifadesi aynıdır.

$$\chi_T^{85} = 3v/2ZE_F$$

(III-2-10)

Çok değerlikli metaller için yapılan 3 katkı arasında yok edilen terim yoktur. Çünkü Fermi enerjisinin çok büyük olması yüzünden katkılar eşit değildir. (II-2-10) gibi daha basit ifadeler, Faber (1972) 'in gösterdiği gibi deneysel sonuçları açıklamayı başaramaz.

Tek değerlikli soy metaller için, daha dikkatli hesap yapmak gerekir. Çünkü iyon korlarının boyutlarının büyük olması, komşu atomların elektron kabuklarının üst üste gelmesine neden olur.

Bu kısımda tartışılan modelde serbest enerji,

$$F = F_{HS} + Nu_g \quad (III-2-11)$$

ile verilir. Burada F_{HS} ; daha önce (III-1-17) ile verilmişti. Buna karşılık olan iç enerji, sabit hacimde η 'nın sıcaklık bağıllığının açık şekilde hesaba alınması şartıyla,

$$E/N = (3/2)k_B T + u_g - 2(2-\eta)(1-\eta)^3 k_B T^2 (\partial\eta/\partial T)_v \quad (III-2-12)$$

şeklindedir.

Erime noktasından başka herhangi bir sıcaklıktaki istiflenme kesri, B sabiti verildiği takdirde ve düşük basınçlarda $P = -(\partial F/\partial v)_T = 0$ kabul edildiğinde (III-2-6) yardımıyla hesaplanabilir.

(III-2-12) denkleminde görüldüğü gibi, çift potansiyelin iç enerjiye katkısı ihmal edilir. Sadece $(\partial\eta/\partial T)_v$ terimi hesaba katılır. Bu durum çift potansiyel terimlerinin hesaba katıldıkları pertürbasyon hesaplarına tersdir, yani (III-2-11) 'a serbest enerji için en düşük mertebeli bir ifade gibi bakılmalıdır. Fakat , eğer (III-2-6) 'daki B parametresi $P \cong 0$ yapacak şekilde seçilirse, o zaman pertürbasyon hesaplarında görünen daha yüksek mertebeli terimlerinin etkisi bu parametre içinde saklanmış olur.

Bu sebeplerden dolayı, hesapların ayrıntılarındaki büyük farklılıklara rağmen en düşük mertebe ve 1. mertebeden yapılan, termodinamik büyüklük (örneğin, izotermal sıkışabilirlikler) hesapları arasında fazla farklılıklar yoktur.

BÖLÜM IV

ÖLÇEKLİ PARÇACIK TEORİSİ (SPT)

GİRİŞ

PY denkleminin, orjinal olarak direkt korelasyon fonksiyonu için bir yaklaşımdan elde edildiğini II.bölümden biliyoruz. Aynı denklemi veren ölçekli parçacık teorisi (SPT), Reiss ve arkadaşları (1959) tarafından bir grup katı küre taneciğine sonsuz küçüklükte bir tanecik eklenmesi için yapılan bir çalışmadır. Hesaplar katı kürenin merkezi dışında küresel bir boşluk yaratmak için gerekli olan ters bir iş ifadesi ile başlar, bu ifade boşluğun kenarı ile temas halinde olan katı- küre merkezlerinin ortalama yoğunluğuna bağlanır. Aslında bu yöntemin önemi, σ yarıçaplı sabit boş küre, akışkanın geri kalan kısmından nasıl etkileniyorsa, boş kürenin merkezinde yer alan ilave katı kürenin de benzer şekilde etkileniyor olmasıdır. Daha sonra Reiss ve arkadaşlarının hazırladığı ölçekli parçacık teorisi küresel olmayan katı tanecikler için de genişletildi. I.kısımda SPT katı küreler için, II.kısımda ise SPT 'nin katı konveks moleküller için genişletilmesi incelenmiştir.

(IV-1) KATI KÜRELER

(II-12) bağıntısından σ çaplı katı kürelerin durum denklemi şu şekilde karakterize edilir.

$$PV/Nk_B T = 1 + 4\eta g(\sigma) \quad (IV-1-1)$$

Burada η , istiflenme kesri, daha önce (II-6) bağıntısı ile tanımlanmıştır. Katı küreler için $g(\sigma)$ 'nın ne olabileceği, ölçekli parçacık teorisi (SPT) olarak adlandırılan bir teori ile (Reiss ve ark 1959) incelendi.

Bu teoriye göre, merkezinde molekül bulunmayan R yarıçaplı bir kürenin bulunma olasılığını $P_0(R)$ alalım. Bu küre belirli bir nokta civarında merkezleysin. Yarıçapı R ve $R+dR$ arasında bulunan boş küre bulunma olasılığı $-dP_0 / dR$ 'dir. Bu ifade R yarıçaplı kürenin içinde molekül yokken, RdR içinde en azından bir molekül bulunduğu durumdaki şartlı olasılık, $4\pi n G(R) R^2 dR$, ile P_0 'ın çarpımına eşittir. σ yarıçaplı boş küre, tıpkı diğer moleküller gibi akışkanın geri kalanından etkilenir, böylece $G(R)$ 'nin anlamı belirlenir, yani $G(\sigma)=g(\sigma)$ 'dir. O halde,

$$-dP_o(R)/dR = P_o(R)4\pi nR^2G(R) \quad (IV-1-2).$$

Burada,

$$P_o(R) = \exp[-\beta w] \quad (IV-1-3)$$

olup, $w(R)$; akışkanda R yarıçapında bir boşluk yaratmak için gerekli tersinir iş' tir. Burada P_o , w ve G , R 'ye olduğu kadar n 'e de bağlıdır. (IV-1-2) ve (IV-1-3) ifadelerinden,

$$dP_o/P_o = -\beta w = -4\pi nG(R)R^2dR \quad (IV-1-4)$$

bulunur.

Tersinir iş'in tanımından diferansiyeli yazacak olursak,

$$dw = PdV + \gamma dA \quad (IV-1-5)$$

olup, burada γ , yüzey gerilimi ve A ile v sırasıyla yüzey alanı ve sistemin hacmidir.

Böylece (IV-1-4) bağıntısından,

$$dw = k_B T n G(R) dV \quad (IV-1-6)$$

elde edilir. Bundan sonra $G(R)$ için,

$$G(R) = (nk_B T)^{-1} (P + (2\gamma/R)) \quad (IV-1-7)$$

elde edilir.

SPT 'nin sonucundan (IV-1-7) bağıntısı,

$$G(\infty) = P v / N k_B T = 1 + 4\eta G(\sigma) \quad (IV-1-8)$$

ifadesini verir. Bu işlemi ilerletmek için, γ 'nın R 'ye olan bağıllığını da bilmeliyiz. Burada γ ile R arasındaki ilişki, çok küçük olmayan R 'ler için, γ_0 ve δ birer sabit olmak üzere şu şekilde ifade edilir,

$$\gamma(R) = \gamma_0 [1 + \delta(\sigma/R)] \quad (IV-1-9)$$

(IV-1-9) 'ın (IV-1-7) 'de kullanılması ile,

$$G(R) = (nk_B T)^{-1} (P + (2\gamma_0/R) + (4\gamma_0\delta\sigma/R^2)) \quad (IV-1-10)$$

elde edilir.

Burada γ_0 ve δ sabitlerinin belirlenmesi gerekir. Bunun için $P_0(R)$ tekrar gözönüne alınmalıdır; $R < \sigma/2$ için, bir küre içinde veya R yarıçapında birden çok moleküler merkez bulunmaz. Bu yüzden $P_0(R)$ olasılığı küre içinde 1 - (moleküler merkezin bulunma olasılığı) olur. Böylece,

$$P_0(R) = 1 - (4/3)\pi R^3 n \quad R < \sigma/2 \text{ için} \quad (IV-1-11)$$

yazılabilir. $R < \sigma/2$ için, $P_0(R)G(R) = 1$ olduğundan,

$$G(R) = [1 - (4/3)\pi R^3 n]^{-1} \quad R < \sigma/2 \text{ için} \quad (IV-1-12)$$

olur. (IV-1-2) ve (IV-1-11) ifadelerinden,

$$\begin{aligned} -dP_0/dR &= P_0 4\pi n R^2 G(R) \\ &= 4\pi n R^2 \end{aligned} \quad (IV-1-13)$$

elde edilir.

Sonuç olarak, (IV-1-12) bağıntısı bütün $R < \sigma/2$ değerleri için, (IV-1-10) bağıntısı da çok küçük olmayan R 'ler için geçerlidir. $\sigma/2 < R < \sigma/\sqrt{3}$ için, kürede iki moleküler merkez bulunabilir ve $P_0(R)$ ile $G(R)$, ilk $g(R)$ bilinmeden belirlenemez. Bununla birlikte, (IV-1-10) bağıntısı bütün $R > \sigma/2$ 'ler içinde geçerli olduğu, bir yaklaşıklıkla, kabul ediliyor. Bu ölçekli parçacık teorisinin (SPT) temel yaklaşımıdır.

Böylece tekrar, (IV-1-10) bağıntısı yaklaşık olarak aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$G(R) = (P/nk_B T) + A(\sigma/R) + B(\sigma/R)^2 \quad R < \sigma/2 \quad (IV-1-14)$$

Burada $A=2\gamma_0 / nk_B T\sigma$ ve $B=4\gamma_0\delta / nk_B T\sigma^2$ 'dır. $P / nk_B T$ ve $G(R)$ için (IV-1-8) ile (IV-1-14) bağıntılarını çözersek,

$$P/nk_B T = (1+4\eta(A+B))/(1-4\eta) \quad (IV-1-15)$$

$$G(R) = [1-8\eta(R/\sigma)^3]^{-1} \quad R < \sigma/2$$

$$= (1+4\eta(A+B))/(1-4\eta) + (A/R) + (B/R^2) \quad R > \sigma/2 \quad (IV-1-16)$$

elde edilir. Burada,

$$A = -3\eta(1+\eta)/(2(1-\eta)^3) \quad (IV-1-17)$$

$$B = 3\eta^2/(4(1-\eta)^3) \quad (IV-1-18)$$

olup, $R = \sigma/2$ noktasında $G(R)$ ve dG/dR sürekliliği sağlanarak γ_0 ile δ elde edilebilir. Böylece,

$$P/nk_B T = (1+\eta+\eta^2)/(1-\eta)^3 \quad (IV-1-19)$$

olur ve SPT için,

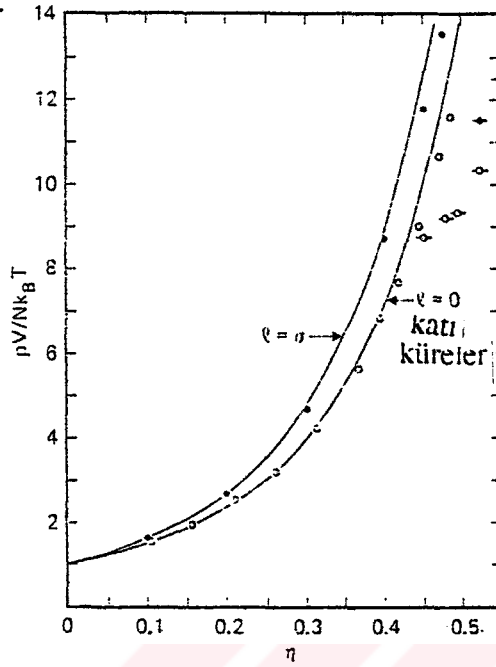
$$g(\sigma) = (4-2\eta+\eta^2)/(4(1-\eta)^3) \quad (IV-1-20)$$

elde edilir.

(IV-1-19) ifadesi, ikinci ve üçüncü virial katsayıları için kesin değerler, daha yüksek dereceden virial katsayıları için ise uygun değerler verir.

(IV-1-19) ifadesi, bütün $\eta < 1$ değerleri için P 'nin sonlu ve monoton artan olduğunu gösterdiği için yüksek yoğunluklarda başarısızdır. Ancak katı-küre sistemlerinin

davranışları için geniş bir yoğunluk aralığında şekil (IV-1) 'den görüleceği gibi similasyon sonuçları ile uyum içindedir.



Şekil (IV-1), katı küreler ve katı prolate küresel silindirler için durum denklemi: ○ ve ●, Barker and Henderson ve Alder and Wainwright similasyon sonucu; ○ ve ●, Few and Rigby similasyon sonucu.

(III-1) kısmında verilen (III-1-1) CS hal denklemi için bu yaklaşım gereğince,

$$g(\sigma) = (4 - 2\eta) / (4(1 - \eta)^3) \quad (IV-1-23)$$

yazılır. (III-1-1) denkleminde hesaplanan virial katsayıları ve durum denklemi, kesin sonuçlarla tam bir uyum içindedir.

SPT, katı-küre karışımlarının (Lebowitz, Helfand ve Praestgaard 1965) durum denklemi elde etmek için kullanılmıştır.

$$P/nk_B T = (1 + \xi + \xi^2) / (1 - \xi)^3 - (\pi/2)(n/(1 - n)^3) \sum_{i < j=1}^m x_i x_j (\sigma_{ii} - \sigma_{jj})^2 [2\sigma_{ij} + \sigma_{ii} \sigma_{jj} x] \quad (IV-1-24)$$

Burada σ_{ii} , m bileşenlerinin çapları olup,

$$\xi = (\pi/6)n \sum_{k=1}^m x_k \sigma_{kk}^3 \quad (IV-1-25)$$

$$\bar{x} = (\pi/6)n \sum_{k=1}^m x_k \sigma_{kk}^2 \quad (IV-1-26)$$

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2 \quad (IV-1-27)$$

$$x_i = N_i/N \quad (IV-1-28)$$

şeklinde tanımlanırlar. Burada N_i , i parçacıklı katı kürelerin sayısı, N ise karışımdaki toplam molekül sayısıdır.

(IV-2) KATI KONVEKS MOLEKÜLLER

Gibbons (1969,1970) ve Boublik (1974) SPT 'yi katı konveks molekül karışımlarına (küresel olması şart değil) uygulamışlardır (Barker and Henderson 1976).

$$P/nk_B T = (1-Yn)^{-1} + (ABn)(1-Yn)^{-2} + (B^2 Cn^2)(3(1-Yn))^{-3} \quad (IV-2-1)$$

Burada,

$$A = \sum_{i=1}^m x_i R_i,$$

$$B = \sum_{i=1}^m x_i S_i,$$

$$C = \sum_{i=1}^m x_i R_i^2,$$

$$Y = \sum_{i=1}^m x_i W_i, \quad (IV-2-2)$$

olup, R_i , S_i ve W_i sırasıyla i . parçacıklı bir molekül için eğrinin ortalama yarıçapı, yüzey alanı ve hacmidir. Bu büyüklüklere ait ifadeler Tablo (IV-2-1) 'de değişik şekillerdeki moleküller için verilmiştir.

Tablo (IV-2-1)

Şekil	Boyut	$\bar{R}$	S	W
Küre	Yarıçap = a	a	$4\pi a^2$	$4\pi a^3/3$
Dikdörtgen paralelopiped	Konar uzunlukları l_1, l_2, l_3	$(l_1 + l_2 + l_3)/4$	$2(l_1 l_2 + l_2 l_3 + l_3 l_1)$	$l_1 l_2 l_3$
Küp	a	$3a/4$	$6a^2$	a^3
Düzgün tetrahedron	Boyut = 1	$3(\tan^{-1}\sqrt{2})/2\pi$	$3\sqrt{2}$	$\sqrt{2}/12$
Silindir	Uzunluk = l Yarıçap = a Çap = σ	$\frac{1}{4}(1 + \pi a)$	$2\pi a(1 + a)$	$\pi a^2 l$
Prolate küresel silindir	Uzunluk = l Yarıçap = a Çap = σ	$1/4 + a$	$2\pi a(1 + 2a)$	$\pi a^2(1 + 4a/3)$
Prolate ellipsoid	Ana yan eksen = a	$\frac{a}{2}\left(1 + \frac{1-\varepsilon^2}{2\varepsilon} + \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)$	$2\pi a^2\left(1 + \frac{\sin^{-1}\varepsilon}{\varepsilon(1-\varepsilon^2)^{3/2}}\right)$	$4\pi a^2 b^2/3$
Oblate ellipsoid	İkinci yan eksen = b	$\frac{b}{2}\left(1 + \frac{\sin^{-1}\varepsilon}{\varepsilon(1-\varepsilon^2)^{3/2}}\right)$	$2\pi a^2\left(1 + \frac{1-\varepsilon^2}{2\varepsilon} \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)$	$4\pi a^2 b^2/3$

Saf bir akışkan gibi özel bir durum için (IV-2-1) denklemi,

$$\beta P/n = (1-nW)^{-1} + (RSn)(1-nW)^{-2} + (R^2 S^2 n^2)(3(1-nW))^{-3} \quad (IV-2-3)$$

şekline gelir. Burada,

n = Sayı yoğunluğu ,

W = Konveks cismin hacmi ,

S = Konveks cismin yüzey alanı ,

R = Konveks cismin eğrilik yarıçapı ,

P = Basınç ,

$\beta = (k_B T)^{-1}$,

nW = İstiflenme kesri = η olup,

katı-küreler için $R_i = \sigma_{ii}/2$, $S_i = \pi/\sigma_{ii}^2$, $W_i = (\pi\sigma_{ii}^3/6)$ alınarak (IV-2-3) ile (IV-2-1) ifadeleri sırasıyla (IV-1-19) ve (IV-1-22) 'i verir. (IV-2-3) ile (IV-2-1) ifadeleri 2. virial katsayısını ve katı-küreler için de 3. virial katsayısını doğru olarak verir.

$$\gamma = RS/W$$

olup, γ ; katı konveks cisimlerin geometrisine bağlı olan boyutsuz bir büyüklüktür.

Uzunluğu 1 ve çapı σ olan katı-prolate silindirler için $\gamma = 3.6$ ($l = \sigma$) ve $\gamma = 4.5$ ($l = 2\sigma$) olarak Monte-Carlo hesapları yapılmıştır (Few ve Rigby 1973 ; Vieillard Baron 1974). Katı-küreler için $\gamma = 3$ 'dir. Katı-küreler ($\gamma = 3$) ve katı-prolate silindirler ($\gamma = 3.6$) için sonuçlar şekil (IV-1) 'de çizilmiştir. SPT katı küresel silindirler içinde, katı kürelerde olduğu gibi iyi çalışır.

(IV-3) PARÇACIK ŞEKİLLERİNİN SIVILARIN ENTROPİSİNE ETKİSİ

Bir katı-küre sistemi, basit sıvıların yapısı ve entropisi için uygun bir model olabilir. Entropi, erime noktası yakınında, verilen yoğunlukta istiflenen katı-küreler tarafından ölçülür. Daha karmaşık sıvılarda katı-küreler iyi bir model değildir. Bundan dolayı, değişik molekül şekillerinin entropiyi nasıl etkilediğini SPT ile araştırabiliriz (Perry and Silbert 1978).

(IV-1-41) denkleminde Helmholtz serbest enerjisi elde etmek için, integral olarak,

$$\beta F/N = \int_0^{\infty} n^{-1} ((\beta P/n) - 1) dn + \beta F_{id}/N \quad (IV-3-1)$$

denklemini elde ederiz.

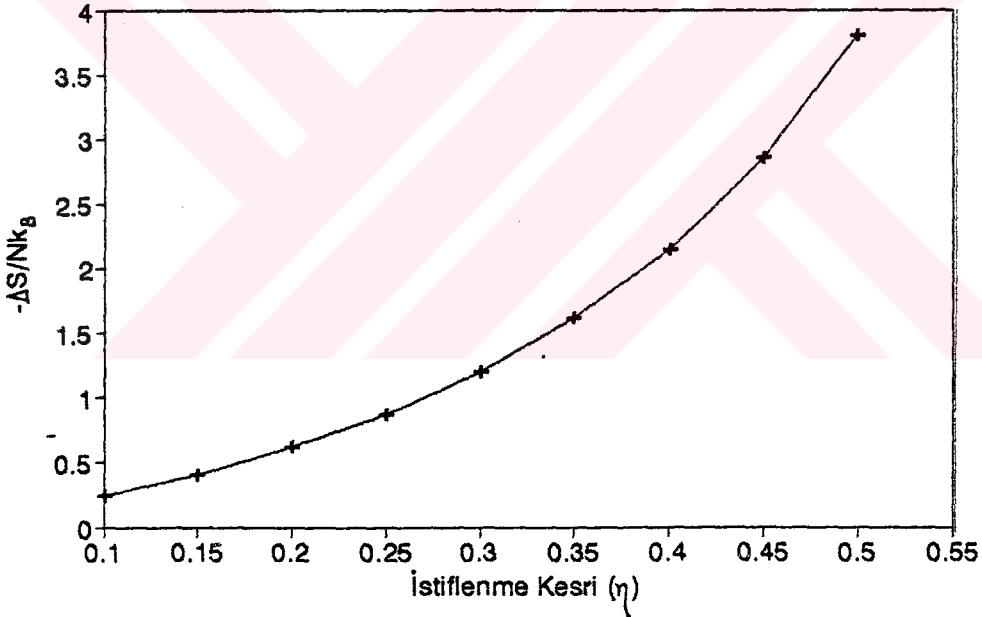
Buradan, (III-1-3) bağıntısı ve katı konveks moleküller için, $E = E_{id}$ olduğu hatırlanarak entropi ifadesi ;

$$-\Delta S/Nk_B = (S - S_{id})/(Nk_B) = -(\gamma - (\gamma^2/6) + \ln(1-\eta) + (1-\eta)^{-1}(\gamma - (\gamma^2/3)) + \gamma^2/(6(1-\eta)^2) \quad (IV-3-2)$$

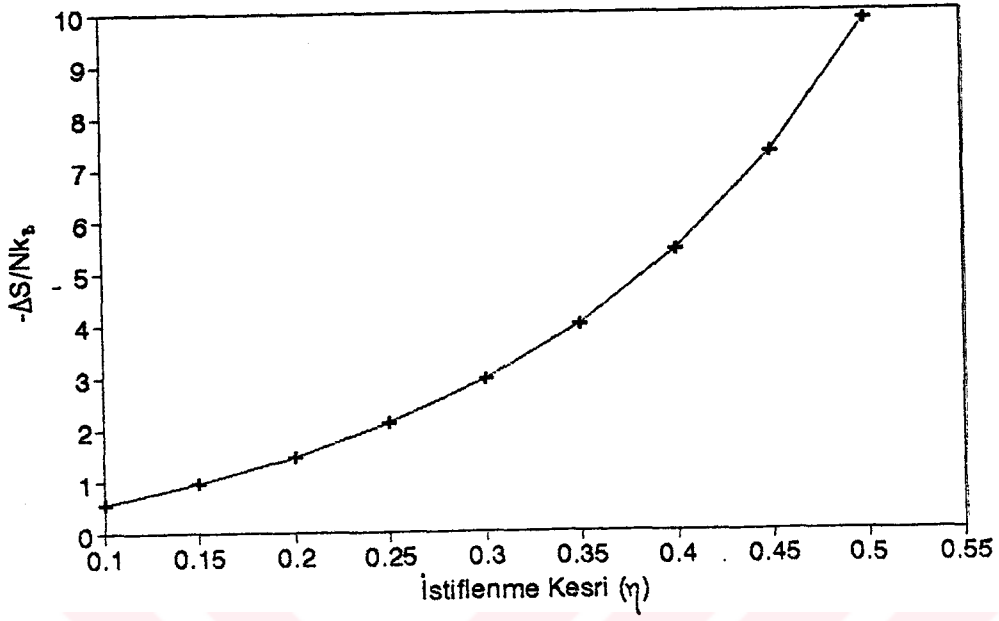
yazılabilir.

Bu çalışmada, entropi Tablo (IV-2-1) 'de listelenen değişik şekillerdeki moleküller için incelenmiştir. Önce, her bir katı konveks molekül için, Tablo (IV-2-1) 'de listelenen R , S , W sırasıyla eğrinin yarıçapı, yüzey alanı ve hacmini kullanarak , konveks cismin

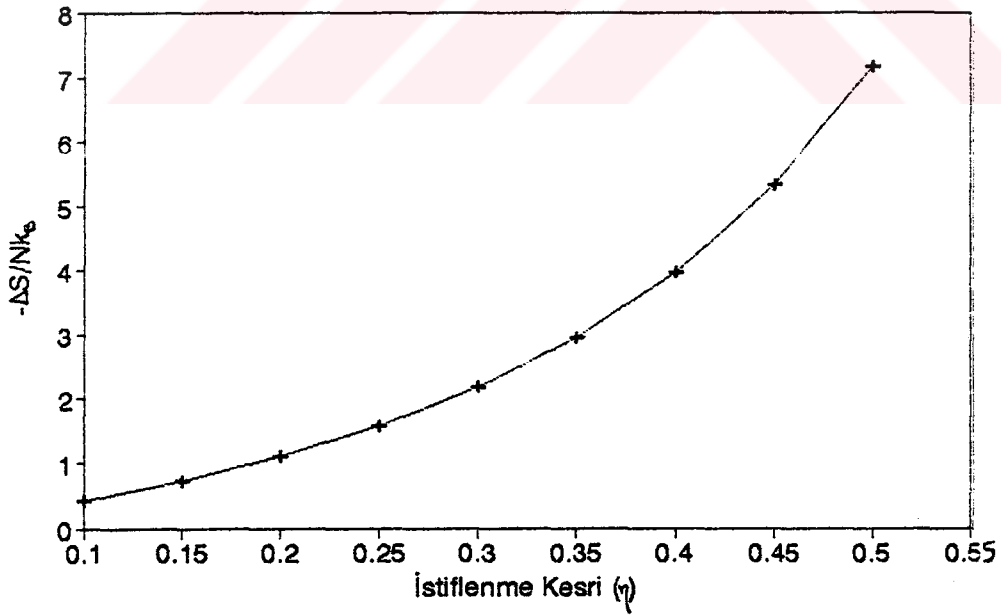
geometrisine bağılı olan γ boyutsuz büyüklüğünü, bilgisayar yardımı ile hesapladık (Ek 1). Burada γ sadece Oblate ellipsoid ve Prolate ellipsoid, için ε eğrilik yarıçapı olmak üzere limit $\varepsilon \rightarrow 1$ durumunda hesaplanmıştır (Ek 2). Her bir sistemin Tablo (IV-1-1) 'de listelenen değerlerini kullanarak, η 'nın fonksiyonu olan $-\Delta S/Nk_B$ entropi değerlerini yaptığımız fortran programında hesapladık (Ek 1-2). Yine Oblate ellipsoid ve Prolate ellipsoid 'in limit $\varepsilon \rightarrow 1$ durumunda hesapladığımız γ değerlerini kullanarak, $\eta = 0.3$ ve $\eta = 0.45$ için ayrı ayrı $-\Delta S/Nk_B$ entropi değerlerini hesapladık (Ek 3). Bulduğumuz bu değerlerle her bir konveks cisim için entropinin η 'ya bağılı grafikleri aşağıdaki şekillerde çizilmiştir. (Şekil (IV-3-1,2,3,4,5,6,7,8)).



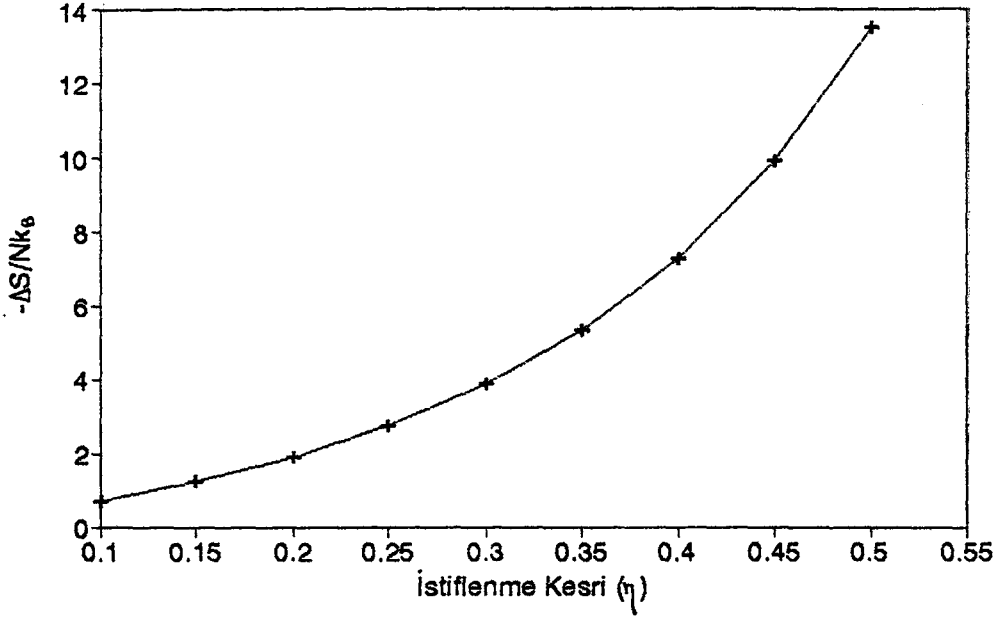
Şekil (IV-3-1). Küre için $\gamma = 3.0$



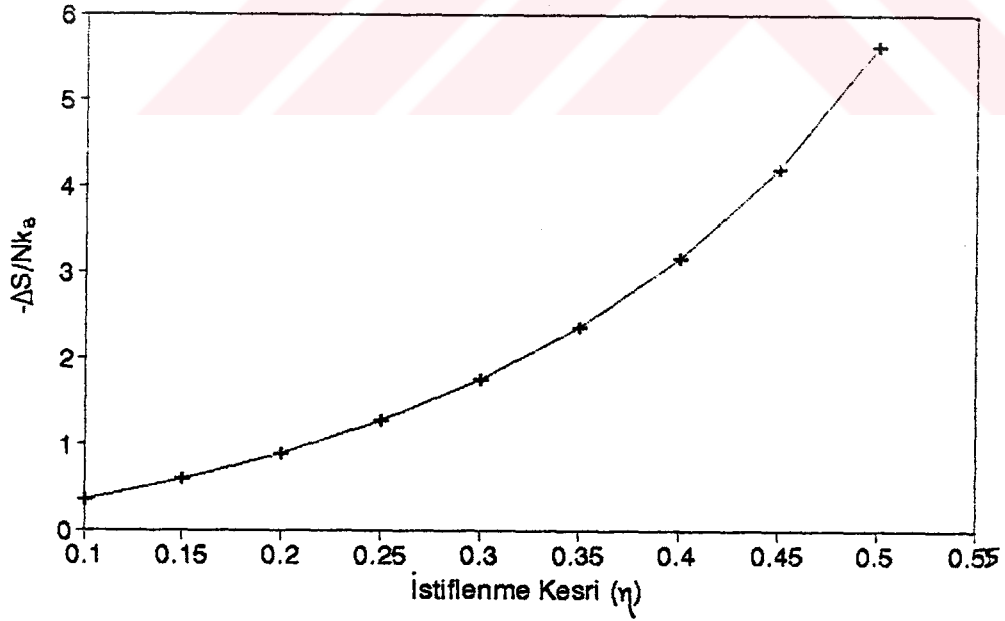
Şekil (IV-3-2), Dikdörtgen Paralelopiped için $\delta = 5.5$



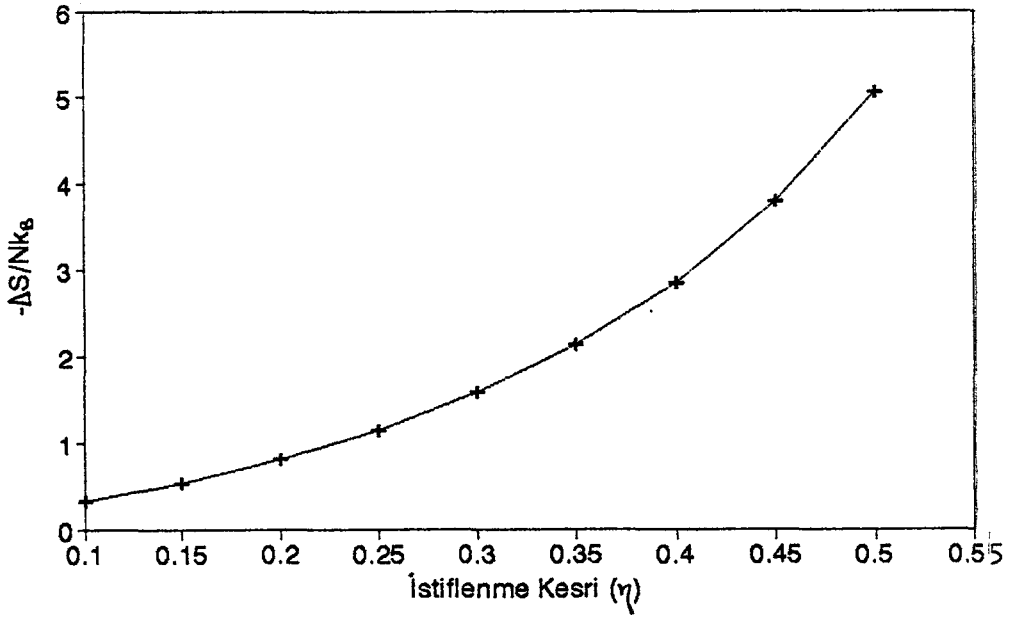
Şekil (IV-3-3), Küp için $\delta = 4.5$



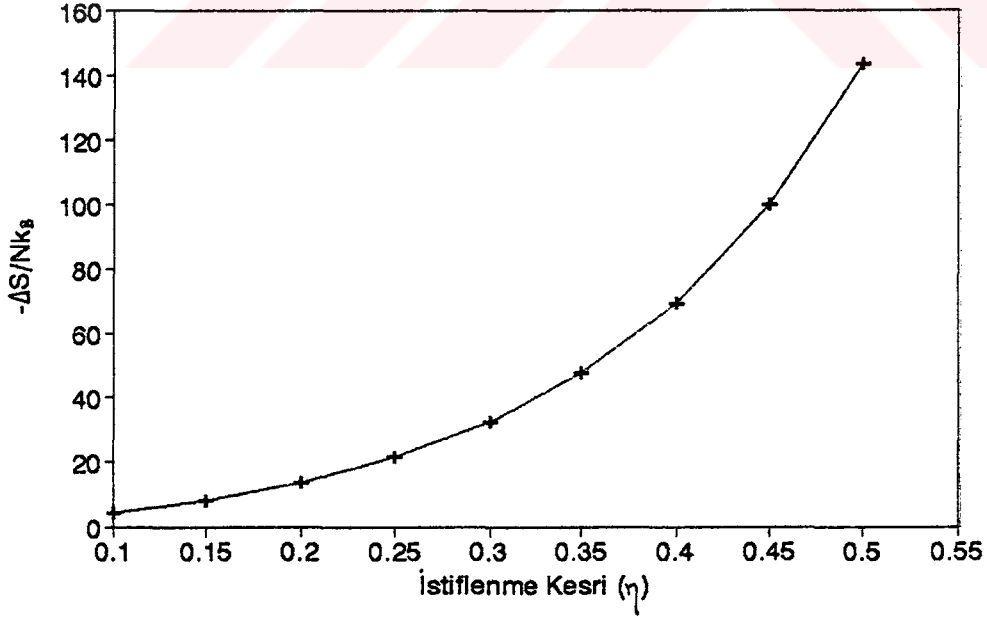
Şekil (IV-3-4), Düzgün Tetrahedron için $\gamma = 6.70$



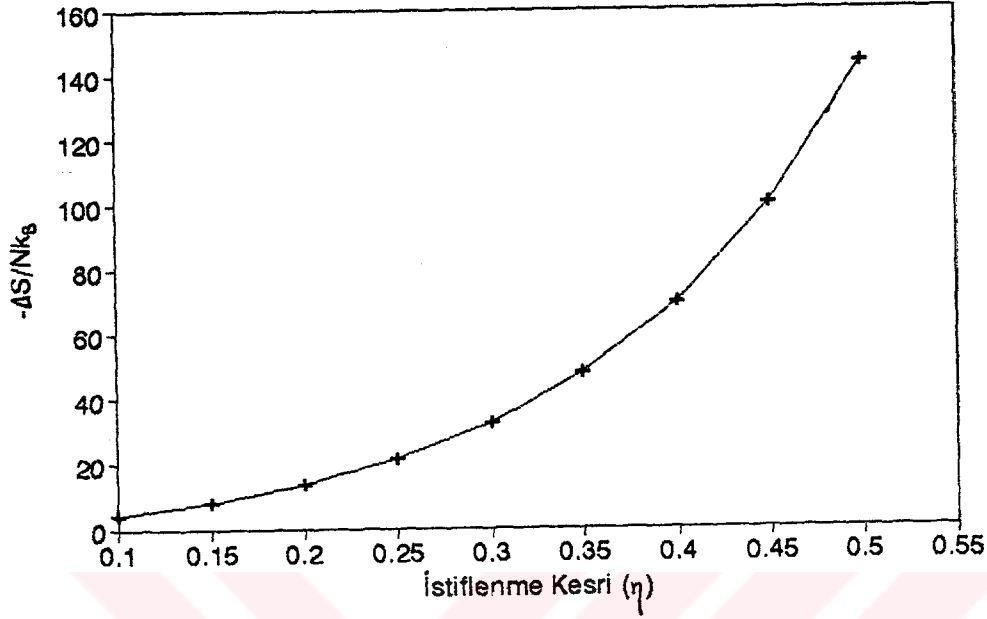
Şekil (IV-3-5), Silindire için $\gamma = 3.95$



Şekil (IV-3-6). Prolate Küresel Silindiri için $\gamma = 3.6$

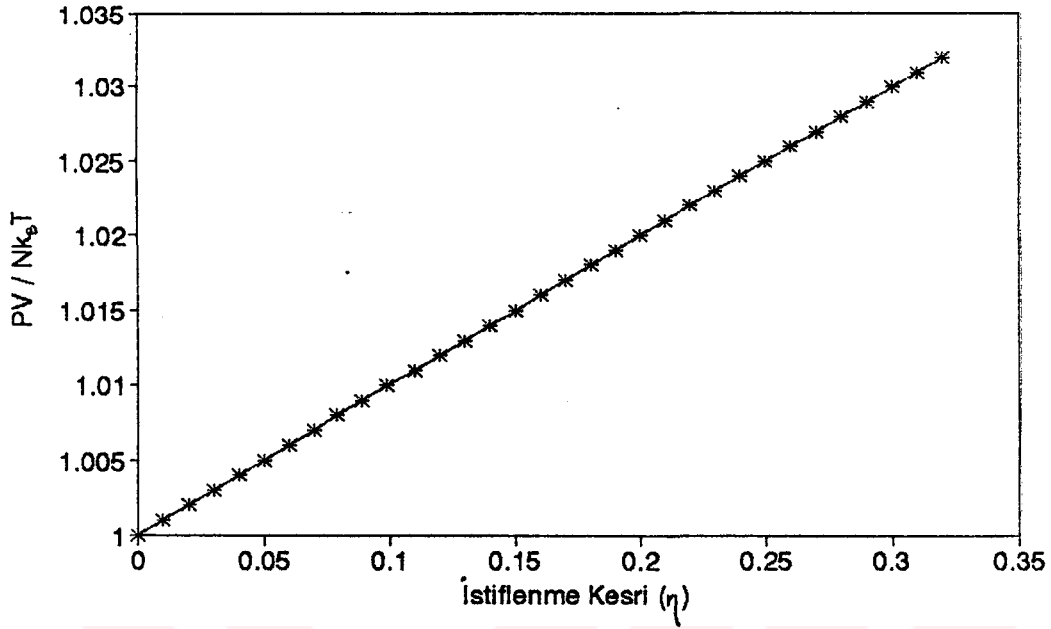


Şekil (IV-3-7). Prolate Ellipsoid için $\gamma = 26.57$

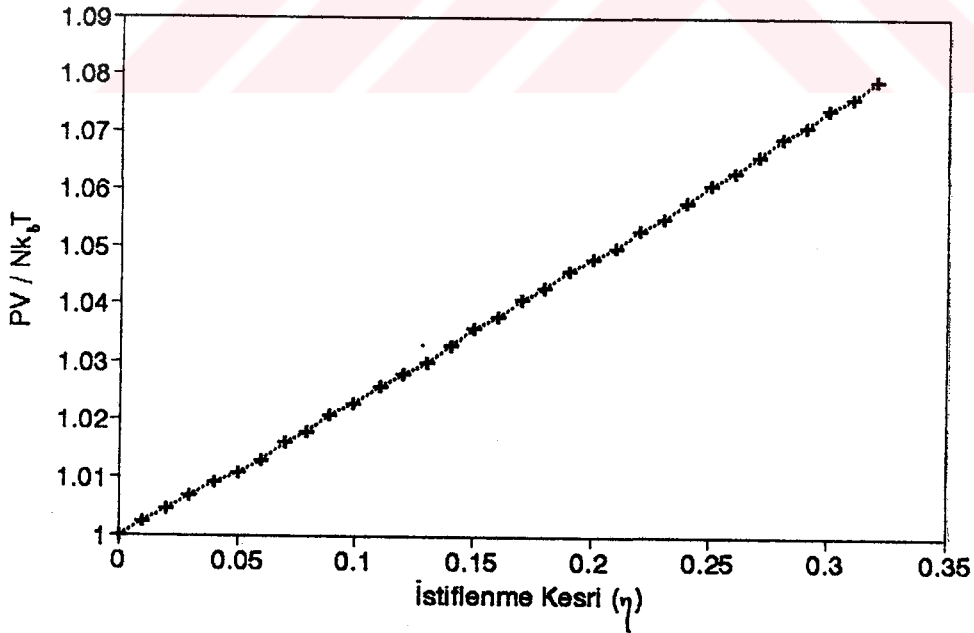


Şekil (IV-3-8). Oblate Ellipsoid için $\delta = 26.57$

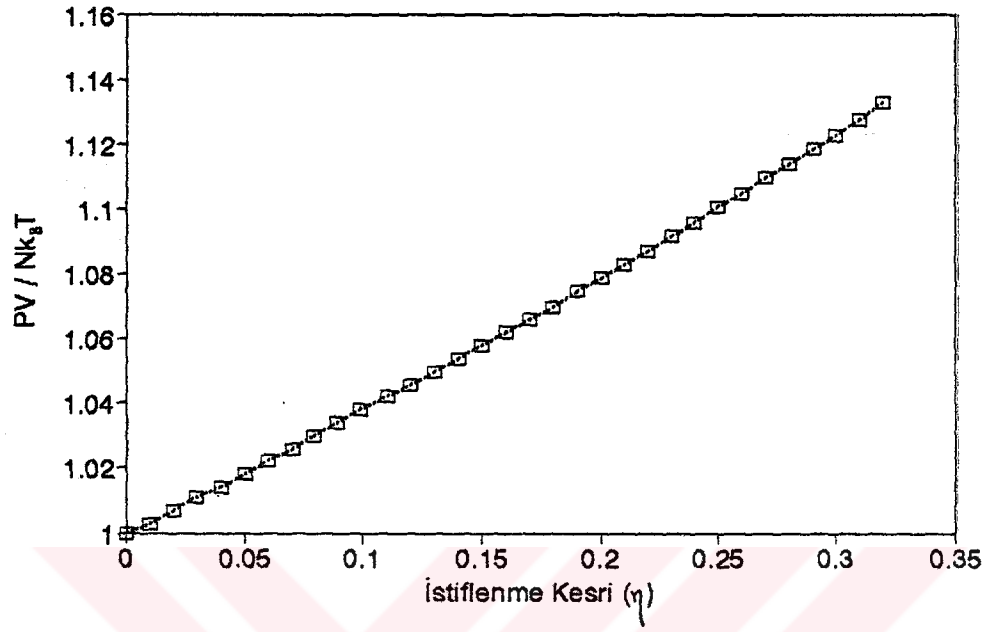
Son olarak Prolate Ellipsoid ve Oblate Ellipsoid 'in konsantrasyon durumunun incelenmesi için, (IV-2-1) durum denklemini her bir $C=0.1, 0.2, 0.3$ konsantrasyon değerleri için yaptığımız fortran programında hesapladık (Ek 4). Elde ettiğimiz $Pv/Nk_B T$ değerlerinin η ile değişimlerini $C=0.1, 0.2, 0.3$ durumlarında şekil (IV-3-9,10,11) 'de inceledik. Çizilen bu grafiklerden her bir konsantrasyon durumlarında, $-\Delta S/Nk_B$ değerinin hesabı yapılmıştır. Böylece farklı konsantrasyon değerlerine karşılık gelen entropi sonuçları yeniden elde edilmiştir.



Şekil (IV-3-9). P.Ellipsoid ve O.Ellipsoid için $C = 0.1$



Şekil (IV-3-10). P.Ellipsoid ve O.Ellipsoid için $C = 0.2$



Şekil (IV-3-11). P.Ellipsoid ve O.Ellipsoid için $C = 0.3$

BÖLÜM V

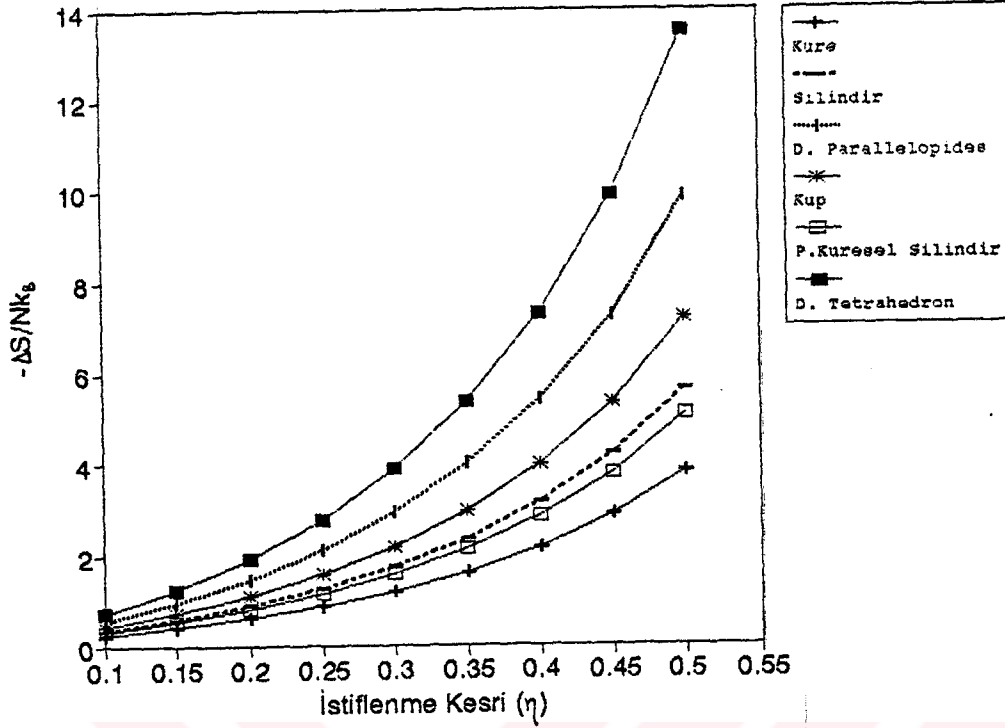
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sıvıların yapısının anlaşılmasında basit-kolay uygulanabilen ve temel-önemli sonuçlar veren katı-küre modeli Percus-Yevick integral denklemi yardımıyla ayrıntılı olarak incelenmiştir. Sıvı yapının basit anlatımına izin veren katı-küre modelinin gerekli temel bilgileri verilerek, sıvı metallerin termodinamik özellikleri tartışılmıştır: Önce, erime noktasındaki sıvı metaller için, bazı termodinamik büyüklüklerin (χ_T , izotermal sıkışabilirlik, γ_v , Termal basınç, S_H , Entropi, C_v , Isı kapasiteleri) deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Daha sonra bazı sıvı metaller için, erime noktasında iyileştirilen katı-küre modeli (düzgün fon potansiyeli) ile izotermal sıkışabilirlik katsayısının deneysel sonuçlarla uygunluğu incelenmiştir.

Katı-kürelerden oluştuğu düşünülen basit sıvılar için önerilen ölçekli parçacık teorisi (SPT) ayrıntılı olarak verilmiştir. SPT sonucundan bulunan (IV-1-19) durum denklemi ile Percus-Yevick denkleminde elde edilen (II-17) durum denkleminin uyduğu gözlenmiştir.

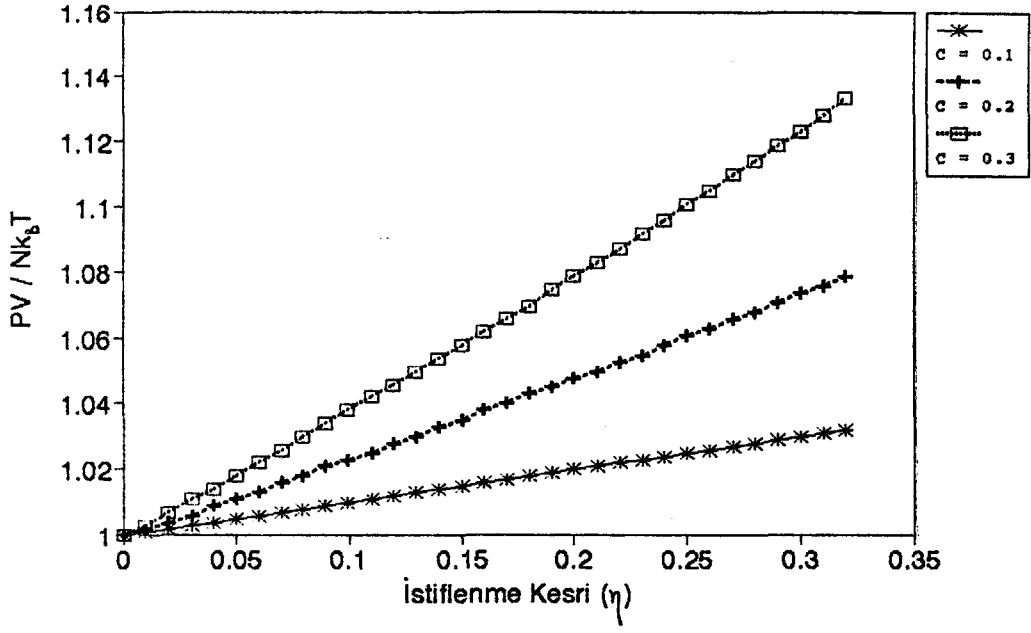
Daha karmaşık sistemlerin tanımlanması için katı-küre modeli yeterli bir model olmadığından SPT 'nin bu tip sistemler için genişletilmesi düşünülmüştür. Bu nedenle SPT, küresel olan tanecikler için olduğu kadar, küresel olmayan tanecikler için de geçerli olmalıdır.

Tezin özgün kısmını kapsayan IV.bölümde, katı konveks moleküller için, SPT ile entropi değerleri hesaplanarak ΔS 'in istifleme kesrine göre değişimi incelenmiştir. Tablo (IV-2-1) 'de listelenen farklı tipte moleküller için, $-\Delta S/Nk_B$ 'nin η ile değişimi şekil (IV-3-1,2,3,4,5,6,7,8) ile verilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi, entropinin molekül şekillerine bağımlılığı açıkça ortadadır. Genel olarak söylemek istersek SPT altında küresel olmayan taneciklerin durum denklemi, taneciklerin şekillerine karşı oldukça duyarlıdır. Bu durum, şekil (V-1) 'de toplu halde çizilen grafikte vurgulanmıştır.



Şekil (V-1)

"Entropinin tanecik şekline olan duyarlılığı" gibi bir sonuç konsantrasyonla da böyle bir ilişkinin olup olmadığını araştırmamıza neden oldu. Buradan hareketle prolate ellipsoid ve oblate ellipsoid için durum denkleminin konsantrasyonla (IV-1-28) olan ilişkisini inceledik. (IV-2-1) durum denklemini $C = 0.1, 0.2, 0.3$ gibi değişik konsantrasyon değerlerinde bilgisayar programı yardımıyla hesapladık. Buradan bulunan $Pv/Nk_B T$ değerleri ile η 'nin değişimi şekil (V-2) ile verilmiştir. Bu grafik yardımıyla herbir konsantrasyon durumunda aynı basınç değerlerine karşılık gelen η değerleri saptanarak, $-\Delta S/Nk_B$ değerinin hesabı yapılmıştır. Böylece herbir konsantrasyon için entropi tekrar hesaplanmıştır.



Şekil (V-2). P.Elipsoid ve O.Elipsoid için $C = 0.1, 0.2, 0.3$

KAYNAKLAR

- 1- Alder, B.J. and Wainwright, T.E. (1960). J. Chem. Phys. 33, 1439.
- 2- Ascarelli, P. (1968). Phys. Rev. 173, 271.
- 3- Ashcroft, N.W. and Langreth, D.C. (1967). Phys. Rev. 159, 500.
- 4- Ashcroft, N.W. and Lekner, J. (1966). Phys. Rev. 145,83.
- 5- Barker, J. A. and Henderson, D. Rev. Mod. Phys. 48 (1976) 587.
- 6- Boublik, T. Mol. Phys. 27 (1974) 1415.
- 7- Bohm, D. and Staver, T. (1951). Phys. Rev. 84, 836.
- 8- Carnahan, N.F. and Starling, K.E. (1969). J. Chem. Phys. 51,635; (1970) ibid, 53, 600.
- 9- Dirac, P.A.M. (1958). "The Principles of Quantum Mechanics", Oxford University.
- 10-Egelstaff, P.A. (1967)). "An introduction to the liquid state", Academic Press, London.
- 11-Ejima, A. and Shimoji, M. (1972). Unpublished; quoted in Shimoji (1973).
- 12-Faber, T.E. (1972). "Intrduction to the Theory of Liquid Metals", Cambridge University Press, London.
- 13-Few, G. A., and Rigby, M., 1973, Chem. Phys. Lett. 20, 433.
- 14-Gibbons, R. M. Mol. Phys. 17 (1969) 81; ibid 18 (1970) 809.
- 15-Hasegawa, M. (1972). Solid State Commun. 11,531.
- 16-Hoover, W.G. and Ree, F.H. (1968). J. Chem. Phys. 49, 3609.
- 17-Hultgren, R., Orr, R. L., Anderson, P. D. and Kelley, K. K. (1963). "Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys", Wiley, New York.
- 18-Kleppa, O.J. (1950). J. Chem. Phys. 18, 1331.
- 19-Lebowitz, J. L. Helfand, E. and Praestgaard, E. 1965, J. Chem. Phys. 43, 774.
- 20-Longuet-Higgins, H.C. and Widom, B. (1964). Mol. Phys. 8,549.
- 21-Perry, B. N. and Silbert, M. J. Phys. C 11 (1978) 4907.
- 22-Reiss, H., Frisch, H. L. and Lebowitz, J.L. (1959). J. Chem. Phys. 31,369.
- 23-Ross, R.G. (1970). Phil. Mag. 22,573.
- 24-Silbert, M., Umar, I. H., Watabe, M. and Young, W.H. (1975). J. Phys. F. 5, 1262.
- 25-Thiele, E. (1963). J. Chem. Phys. 39, 474.
- 26-Vieillard-Baron, J., 1974, Mol. Phys. 28, 809.
- 27-Webber, G. M.B. and Stephens, R. W. B. (1968). In "Physical Acoustic" (W. P.

Mason, ed.), Vol.IV B, Academic Press, New York and London, p.53.

28-Weeks, J. D., Chandler, D. and Andersen, H.C. (1971). J. Chem. Phys. 54, 5237.

29-Wertheim, M.S. (1963). Phys. Rev. Lett. 10, 321; (1964). J. Math. Phys. 5, 643.



EK1

C THIS PROGRAM IS CALCULATING OF THE COEFFICIENT GAMMA AND
 C THE EXCESS ENTROPY FOR EACH CONVEX BODIES
 C

PROGRAM ENTROPY
 IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
 REAL I
 SIG=1.
 PI=3.141592654

C FOR SPHERES (FOR001)

PI4= PI*4.
 R=SIG
 A=PI4*SIG**2.
 W=PI4*SIG**3./3.

C FOR PROLATE (CIGAR SHAPED) SPHEROCYLINDERS (FOR002)

C R=3.*SIG/4.
 C A=SIG*SIG*PI*2.
 C W=SIG*SIG*SIG*PI*5./12.

C FOR CUBES (FOR003)

C R=SIG*3./4.
 C A=SIG*SIG*4.
 C W=SIG*SIG*SIG

C FOR REGULAR TETRAHEDRONS (FOR004)

C X=1.414213562
 C TT=ATAN(X)
 C TTT=1.732050808
 C R=SIG*3.*TT/(PI*2.)
 C A=SIG*SIG*TTT
 C W=SIG*SIG*SIG*X/12.

C FOR CYLINDERS (FOR007)

C R=SIG*(2.+PI)/8.
 C A=PI*4.*SIG*SIG/4.
 C W=SIG*SIG*SIG*PI/4.

C FOR RECTANGULAR PARALLELOPIDES (FOR008)

C D1=1.
 C B2=2.*B1
 C B3=3.*B1
 C R=(B1+B2+B3)/4.
 C A=2.*((B1*B2)+(B1*B3)+(B2*B3))
 C W=B1*B2*B3

GAMA=R*A/W
 DO I=1,5, .05
 ENT1=(GAMA-GAMA*GAMA/6.)
 ENT2=LOG(1.-I)
 ENT3=(GAMA-GAMA*GAMA/3.)/(1.-I)
 ENT4=GAMA*GAMA/(6.*(1.-I)*(1.-I))
 ENT=-ENT1+ENT2+ENT3+ENT4
 WRITE(1,*)I, ENT, GAMA
 ENDDO
 WRITE(*,*)GAMA
 STOP
 END

EK2

```

C      THIS PROGRAM IS CALCULATING OF THE COEFFICIENT GAMMA AND
C      EXCESS ENTROPY FOR PROLATE ELLIPSOIDS OF REVOLUTION AND
C      OBLATE ELLIPSOIDS OF REVOLUTION.

PROGRAM EPSILON
IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
REAL I
REAL K
SIG=1.
PI=3.141592654
DO J=0, 999
  I=(FLOAT(J)+0.0001)*.001

C      FOR OBLATE ELLIPSOIDS OF REVOLUTION (FOR011 & FOR012)
C
C      TT=ASIN(I)
C      TTT=(I*SQRT(1.-I*I))
C      R=(.5*SIG)*(1.+(TT/TTT))
C      A=SIG*SIG*PI*2.*(1.+(((1.-(I*I))/(2.*I))*LOG((1.+I)/(1.-I))))
C      W=SIG*SIG*SIG*4.*PI/3.

C      FOR PROLATE ELLIPSOIDS OF REVOLUTION (FOR009 & FOR010)
C      TT=ASIN(I)
C      TTT=(I*SQRT(1.-I*I))
C      R=(SIG*.5)*(1.+(((1.-(I*I))/(2.*I))*LOG((1.+I)/(1.-I))))
C      A=SIG*SIG*PI*2.*(1.+(TT/TTT))
C      W=SIG*SIG*SIG*4.*PI/3.

GAMA=R*A/W
WRITE(11,*) I, GAMA
ENDDO
DO K=.1, .5, 0.05
  ENT1=(GAMA-GAMA*GAMA/6.)
  ENT2=LOG(1.-K)
  ENT3=(GAMA-GAMA*GAMA/3.)/(1.-K)
  ENT4=GAMA*GAMA/(6.*(1.-K)*(1.-K))
  ENT=-ENT1+ENT2+ENT3+ENT4
  WRITE(12,*) K, ENT, GAMA
ENDDO
STOP

END

```

E K 3

```

C      THIS PROGRAM IS CALCULATING THE EXCESS ENTROPY
C      LIMIT [GAMMA E - > 1] , FOR ETA=0.3 AND ETA=0.45
C      ETA=0.45      (FOR087.DAT)
C      ETA=0.30      (FOR088.DAT)

```

```

PROGRAM EPSILON
IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
REAL I
REAL K
SIG=1.
PI=3.14159265
DO J=0,999
I=(FLOAT(J)+0.0001)*.001

```

```

C
C
C      PROLATE ELLIPSOIDS OF REVOLUTION
      TT=ASIN(I)
      TTT=(I*SQRT(1.-I*I))
      R=(SIG*.5)*(1.+(((1.-(I*I))/(2.*I))*(LOG((1.+I)/(1.-I))))))
      A=SIG*SIG*PI*2.*(1.+(TT/TTT))
      W=SIG*SIG*SIG*4.*PI/3.

```

```

C
C
C      OBLATE ELLIPSOIDS OF REVOLUTION
      TT=ASIN(I)
      TTT=(I*SQRT(1.-I*I))
      R=(SIG/2.)*(1.+(TT/TTT))
      A=SIG*SIG*2.*PI*(1.+(((1.-(I*I))/(2.*I))*(LOG((1.+I)/(1.-I))))))
      W=SIG*SIG*SIG*4.*PI/3.

```

```

C      GAMA=R*A/W
      K=0.3
      K=0.45
      ENT1=(GAMA-GAMA*GAMA/6.)
      ENT2=LOG(1.-K)
      ENT3=(GAMA-GAMA*GAMA/3.)/(1.-K)
      ENT4=GAMA*GAMA/(6.*(1.-K)*(1.-K))
      ENT =-ENT1+ENT2+ENT3+ENT4

```

```

      WRITE(87,*)I,GAMA,ENT,K

```

```

      ENDDO
      STOP
      END

```

E L L

```

PROGRAM con
IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
REAL I
REAL K
SIG=1.
PI=3.141592654

C   FOR OBLATE ELLIPSOIDS OF REVOLUTION
C   R=(.5*SIG)
C   S=SIG*SIG*PI*2.
C   W=SIG*SIG*SIG*4.*PI/3.
C   FOR PROLATE ELLIPSOIDS OF REVOLUTION (FOR062, FOR067, FOR069 )
C   R=(SIG*.5)
C   S=SIG*SIG*PI*2.
C   W=SIG*SIG*SIG*4.*PI/3.

C   I=0.1
C   I=0.2
C   I=0.3
DO K=.0, .5, 0.01
D=K/W
A=I*R
B=I*S
C=I*R*R
Y=I*W
DD=Y*D
AA=1./ (1.-DD)
BB=(A*B*D)/(1.-DD)**2.
CC=(B*B*C*D)/(3.*(1.-DD)**3.)
F=AA+BB+CC
WRITE(69,*)K, F, I
ENDDO
STOP
END

```

ÖZGEÇMİŞ

ADI : Yeşim
SOYADI : Lenger
DOĞUM TARİHİ : 24/06/1969
DOĞUM YERİ : İstanbul

EĞİTİM

ORTA ÖĞRETİM : Etiler Lisesi
YÜKSEK ÖĞRETİM : Yıldız Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Bölümü