

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Pd-Rh-Pt ALAŞIMLARININ KATI ve SIVI
YAPILARININ FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
MOLEKÜLER DİNAMİK İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Yeşim SARİBEK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ali ÇORUH

Haziran 2014

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Pd-Rh-Pt ALAŞIMLARININ KATI ve SIVI
YAPILARININ FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
MOLEKÜLER DİNAMİK İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Yeşim SARİBEK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 06.06/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



**Prof. Dr.
Mehmet TOMAK
Jüri Başkanı**



**Doç. Dr.
Sıtkı DUMAN
Üye**



**Doç. Dr.
Ali ÇORUH
Üye**



**Doç. Dr.
H. Hüseyin KART
Üye**



**Doç. Dr.
Erdoğan ŞENTÜRK
Üye**

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi öğretim üyelerinden danışmanım Sayın Hocam Doç. Dr. Ali ÇORUH' a teşekkürlerimi sunarım.

Bu işe başlamamda bana öncülük eden ve bu noktaya gelmemde manevi destekleri bulunan, kendilerinden her anlamda feyz aldığım ve bundan sonraki çalışmalarımda onların izinden gideceğim, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi öğretim üyelerinden Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet TOMAK ve Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi öğretim üyelerinden Sayın Hocam Prof. Dr. Hüseyin Murat TÛTÛNCÛ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Tez yazım ve düzeltmelerinde yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi öğretim üyelerinden Sayın Hocam Doç. Dr. Sıtkı DUMAN ve Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi öğretim üyelerinden Sayın Hocam Doç. Dr. Hasan Hüseyin KART' a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her anlamda moral desteğinde bulunan Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi araştırma görevlilerinden canım arkadaşım Arş. Gör. Gülay GÛNDAY KONAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca hayatım boyunca, yardımlarını ve desteklerini her an hissettiğim ve hayatımın en zor aşaması olan doktora tez çalışmamda, her anlamda yanımda olan canım annem ve babam Muazzez SARİBEK ve Muammer SARİBEK'e teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmam boyunca desteklerini esirgemeyen sevgili kardeşlerim, Yusuf SARİBEK, Asuman SARİBEK ÜZREK, Dündar ÜZREK, Betül SARİBEK ve canım teyzem Menekşe ARSLAN'a ayrıca teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xviii
SUMMARY.....	xix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
Pd, Pt ve Rh SAF METALLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ.....	4
BÖLÜM 3.	
MOLEKÜLER DİNAMİK.....	6
3.1. Moleküler Dinamik Simülasyon.....	6
3.2. Moleküler Simülasyonlar için Modelleme.....	7
3.3. Moleküler Dinamik.....	8
3.3.1. Hamiltonyen dinamiği.....	9
3.3.2. Moleküler dinamik algoritmalar.....	12
3.3.3. Periyodik sınır şartları.....	15
3.3.4. İzobarik-izoentalpik çerçeve (HPN).....	19
3.3.5. İzotermal-izobarik çerçeve (TPN).....	20
3.3.6. Mikrokanonik çerçeve (EVN).....	21

BÖLÜM 4.	
EKİLEŞİM POTANSİYELERİ.....	22
4.1. Finnis-Sinclair Potansiyeli.....	22
4.1.1. Sutton-Chen potansiyeli (SC).....	24
4.1.2. Kuantum Sutton-Chen potansiyeli (Q-SC).....	27
BÖLÜM 5.	
KATIHAL ÖZELLİKLERİN HESAPLANMASI ve SONUÇLARI.....	29
5.1. Pd, Pt ve Rh Saf Metallerinin Sutton-Chen ve Kuantum Sutton-Chen Potansiyellerini Kullanarak Fiziksel Özelliklerinin Hesaplanması.....	29
5.1.1. Örgü parametresi, yoğunluk, entalpi ve bağlanma enerjisi.....	30
5.1.2. Öz ısı sığası ve termal genleşme katsayısı.....	34
5.1.3. Elastik sabitler, hacim modülü, kesme modülü ve Young modülü.....	36
5.2. Pd-Pt-Rh İkili ve Üçlü Alaşımlarının Kuantum Sutton-Chen Potansiyellerini Kullanarak Fiziksel Özelliklerinin Hesaplanması.....	45
5.2.1. Örgü parametresi, yoğunluk, entalpi ve bağlanma enerjisi.....	45
5.2.2. Öz ısı sığası ve termal genleşme katsayısı.....	51
5.2.3. Elastik sabitler, hacim modülü, kesme modülü ve Young modülü.....	53
BÖLÜM 6.	
DİNAMİK ÖZELLİKLERİN HESAPLANMASI ve SONUÇLARI.....	62
6.1. Giriş.....	62
6.2. İkili Alaşımların Erime Noktaları	62
6.2.1. Ortalama kare yer değiştirme.....	62
6.2.2. Çift dağılım fonksiyonu.....	67
6.3. Üçlü Alaşımların Erime Noktaları	70
6.3.1. Entalpi-sıcaklık eğrileri.....	71
6.3.2. Örgü parametresi- sıcaklık eğrileri.....	73
6.3.3. Yoğunluk- sıcaklık eğrileri.....	75
6.4. Difüzyon Katsayıları.....	78

6.5. Kesme Viskozitesi.....	81
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	87
KAYNAKLAR.....	90
ÖZGEÇMİŞ.....	95

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Önceden tahmin edilen pozitif bir sabit
a	: Örgü parametresi
α_p	: Termal genleşme katsayısı
$\alpha(T)$: Örgü parametresi fit denklemi
a, b, c	: Fit parametreleri
B	: Hacim modülü
BCC	: Hacim merkezli kübik yapı
c	: Çekici terimlerin boyutsuz ölçü parametresi
c	: Mesafe
c_0, c_1 ve c_2	: Fit edilen deneysel datalar için serbest parametreler
C_{11}, C_{12}, C_{44}	: Elastik sabitler
$C_p(T)$: Isı sığasının sıcaklığa bağlı ifadesi
C_p	: Isı sığası
D	: Difüzyon katsayısı
D_0	: Arrhenius fit parametresi
E_a	: Difüzyon aktivasyon enerjisi
E_T	: Toplam enerji
E_{coh}	: Bağlanma enerjisi
E_c	: Bağlanma enerjisi
ε	: Enerji boyutunda bir parametre
EAM	: Gömülü Atom Modeli
EVN	: Mikrokanonik çerçeve

FCC	: Yüzey merkezli kübik yapı
FS	: Uzun mesafe modeli
F_i	: i atomu üzerine uygulanan kuvvet
F_m	: m atomu üzerine uygulanan kuvvet
f	: İki cisim kuvveti
$f(\rho)$: Gömülü fonksiyonu
G_v, G_R ve G	: Voigt-Reuss-Hill yaklaşımını esas alan kesme modülü
$g(r)$: Çift dağılım fonksiyonu
H	: Entalpi
HPN	: İzobarik-izoentalpik çerçeve
$\langle h_0 \rangle$: Sıfır gerilimli ortalama sonuç matrisi
LAPW	: Lineer artırılmış düzlem dalga modeli
MP	: Pseudopotentials yaklaşımları
MD	: Moleküler Dinamik
MEAM	: Modifiye edilmiş gömülü atom modeli
N	: Parçacık (Atom) sayısı
n, m	: Pozitif tamsayı parametreleri
Φ	: Etkileşim potansiyeli
$\phi(R)$: Üst üste binmiş integrallerin karelerinin toplamı
Ω	: Atom başına hacim
ν	: Poisson oranı
Pd	: Paladyum
Pt	: Platin
P_c	: Cauchy basıncı
Rh	: Rodyum
r_{ij}	: i ve j atomları arasındaki uzaklık
r^n	: Atomik kütle merkezinde yer alan vektör kümesi
\hat{r}_{ij}	: r_{ij} yönündeki birim vektör

r_{mj}	: Başlangıç hücresindeki j ve m atomları arasındaki vektör
SC	: Sutton Chen Potansiyeli
ρ_i	: i atomu civarındaki yerel yük yoğunluğu
ρ	: Yoğunluk
Q-SC	: Kuantum Sutton Chen Potansiyeli
T	: Sıcaklık
TPN	: İzotermal-izobarik çerçeve
TB	: Sıkı bağlı model
$U(r_{ij})$: i ve j atomları arasındaki potansiyel enerji
U	: Moleküller arası etkileşimlerden doğan potansiyel enerji
U_{pc}	: N atomlu bir başlangıç hücresinde, toplam potansiyel enerji
u	: Çift cisim potansiyeli
U_m	: m atomunun potansiyel enerjisi
U_n	: N cisimli bir terim
U_N	: Tüm atomlar üzerinden deneysel kohesif fonksiyon
U_p	: Geleneksel merkezi çift potansiyellerin toplamı
$V(r_{ij})$: i ve j atomları arasındaki itme için hesaba katılan çift potansiyel
W_x^T, W_x^L	: Fonon frekansları
Y	: Young modülü
η	: Kesme Viskozitesi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	İki boyutta periyodik sınır şartları.....	16
Şekil 3.2.	İki boyutta periyodik sınır şartlarının uygulanmasını şematik gösterimi.....	17
Şekil 5.1.	Q-SC ve SC potansiyel parametreleri için, Pd, Pt ve Rh saf metallerinin, sıcaklığın fonksiyonu olarak yoğunluk eğrileri ve 300 K'deki deneysel dataları.....	33
Şekil 5.2.	Q-SC ve SC potansiyel parametreleri için, Pd, Pt ve Rh saf metallerinin, sıcaklığın fonksiyonu olarak örgü parametresi eğrileri ve 300 K'deki deneysel dataları.....	33
Şekil 5.3.	Q-SC ve SC potansiyel parametreleri için, Pd, Pt ve Rh saf metallerinin, sıcaklığın fonksiyonu olarak entalpi eğrileri ve 300 K'deki deneysel dataları.....	34
Şekil 5.4.	Q-SC ve SC potansiyel parametreleri için, Pd, Pt ve Rh metallerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak C_{11} elastik sabiti ve 300 K'deki deneysel veriler.....	42
Şekil 5.5.	Q-SC ve SC potansiyel parametreleri için, Pd, Pt ve Rh metallerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak C_{12} elastik sabiti ve 300 K'deki deneysel veriler.....	42
Şekil 5.6.	Q-SC ve SC potansiyel parametreleri için, Pd, Pt ve Rh metallerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak C_{44} elastik sabiti ve 300 K'deki deneysel veriler.....	43
Şekil 5.7.	Q-SC ve SC potansiyel parametreleri için, Pd, Pt ve Rh metallerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak B hacim modülü ve 300 K'deki deneysel veriler.....	43

Şekil 5.8.	Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve Pd _{0.1} Pt _{0.9} , Pd _{0.25} Pt _{0.75} ve Pt _{0.5} Rh _{0.5} ikili alaşımlarının sıcaklığa bağlı örgü parametresi eğrileri karşılaştırması	48
Şekil 5.9.	Pd _{0.05} Pt _{0.25} Rh _{0.7} , Pd _{0.15} Pt _{0.1} Rh _{0.75} , Pd _{0.05} Pt _{0.7} Rh _{0.25} ve Pd _{0.75} Pt _{0.15} Rh _{0.1} üçlü alaşımlarının ve Pd, Pt ve Rh saf metallerinin sıcaklığa bağlı örgü parametresi eğrileri karşılaştırması.....	48
Şekil 5.10.	Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve Pd _{0.1} Pt _{0.9} , Pd _{0.25} Pt _{0.75} ve Pt _{0.5} Rh _{0.5} ikili alaşımlarının sıcaklığa bağlı yoğunluk eğrileri karşılaştırması.....	49
Şekil 5.11.	Pd _{0.05} Pt _{0.25} Rh _{0.7} , Pd _{0.15} Pt _{0.1} Rh _{0.75} , Pd _{0.05} Pt _{0.7} Rh _{0.25} ve Pd _{0.75} Pt _{0.15} Rh _{0.1} üçlü alaşımlarının ve Pd, Pt ve Rh saf metallerinin sıcaklığa bağlı yoğunluk eğrileri karşılaştırması.....	49
Şekil 5.12.	Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve Pd _{0.1} Pt _{0.9} , Pd _{0.25} Pt _{0.75} ve Pt _{0.5} Rh _{0.5} ikili alaşımlarının sıcaklığa bağlı entalpi eğrileri karşılaştırması.....	50
Şekil 5.13.	Pd _{0.05} Pt _{0.25} Rh _{0.7} , Pd _{0.15} Pt _{0.1} Rh _{0.75} , Pd _{0.05} Pt _{0.7} Rh _{0.25} ve Pd _{0.75} Pt _{0.15} Rh _{0.1} üçlü alaşımlarının ve Pd, Pt ve Rh saf metallerinin sıcaklığa bağlı entalpi eğrileri karşılaştırması.....	50
Şekil 5.14.	Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve Pd _{0.1} Pt _{0.9} , Pd _{0.25} Pt _{0.75} ve Pt _{0.5} Rh _{0.5} ikili alaşımlarının sıcaklığa bağlı C ₁₁ elastik sabiti eğrileri karşılaştırması.....	55
Şekil 5.15.	Pd _{0.05} Pt _{0.25} Rh _{0.7} , Pd _{0.15} Pt _{0.1} Rh _{0.75} , Pd _{0.05} Pt _{0.7} Rh _{0.25} ve Pd _{0.75} Pt _{0.15} Rh _{0.1} üçlü alaşımlarının ve Pd, Pt ve Rh saf metallerinin sıcaklığa bağlı C ₁₁ elastik sabiti eğrileri karşılaştırması.....	55
Şekil 5.16.	Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve Pd _{0.1} Pt _{0.9} , Pd _{0.25} Pt _{0.75} ve Pt _{0.5} Rh _{0.5} ikili alaşımlarının sıcaklığa bağlı C ₁₂ elastik sabiti eğrileri karşılaştırması.....	56

Şekil 5.17.	$Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}$, $Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}$, $Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25}$ ve $Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1}$ üçlü alaşımlarının ve Pd, Pt ve Rh saf metallerinin sıcaklığa bağlı C_{12} elastik sabiti eğrileri karşılaştırması.....	56
Şekil 5.18.	Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve $Pd_{0.1}Pt_{0.9}$, $Pd_{0.25}Pt_{0.75}$ ve $Pt_{0.5}Rh_{0.5}$ ikili alaşımlarının sıcaklığa bağlı C_{44} elastik sabiti eğrileri karşılaştırması.....	57
Şekil 5.19.	$Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}$, $Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}$, $Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25}$ ve $Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1}$ üçlü alaşımlarının ve Pd, Pt ve Rh saf metallerinin sıcaklığa bağlı C_{44} elastik sabiti eğrileri karşılaştırması.....	57
Şekil 5.20.	Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve $Pd_{0.1}Pt_{0.9}$, $Pd_{0.25}Pt_{0.75}$ ve $Pt_{0.5}Rh_{0.5}$ ikili alaşımlarının sıcaklığa bağlı B hacim modülü eğrileri karşılaştırması.....	58
Şekil 5.21.	$Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}$, $Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}$, $Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25}$ ve $Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1}$ üçlü alaşımlarının ve Pd, Pt ve Rh saf metallerinin sıcaklığa bağlı B hacim modülü eğrileri karşılaştırması.....	58
Şekil 6.1.	$Pd_{0.25}Pt_{0.75}$ alaşımında bulunan Pd' un erime noktası civarındaki ortalama kare yer değiştirme grafiği.....	63
Şekil 6.2.	$Pd_{0.25}Pt_{0.75}$ alaşımında bulunan Pt' nin erime noktası civarındaki ortalama kare yer değiştirme grafiği.....	64
Şekil 6.3.	$Pd_{0.25}Rh_{0.75}$ alaşımında bulunan Pd' nin erime noktası civarındaki ortalama kare yer değiştirme grafiği.....	64
Şekil 6.4.	$Pd_{0.25}Rh_{0.75}$ alaşımında bulunan Rh' un erime noktası civarındaki ortalama kare yer değiştirme grafiği.....	65
Şekil 6.5.	$Pd_{0.5}Rh_{0.5}$ alaşımında bulunan Pd' nin erime noktası civarındaki ortalama kare yer değiştirme grafiği.....	65
Şekil 6.6.	$Pd_{0.5}Rh_{0.5}$ alaşımında bulunan Rh' un erime noktası civarındaki ortalama kare yer değiştirme grafiği.....	66

Şekil 6.7.	Pt _{0.5} Rh _{0.5} alaşımında bulunan Pt' nin erime noktası civarındaki ortalama kare yer değiştirme grafiği.....	66
Şekil 6.8.	Pt _{0.5} Rh _{0.5} alaşımında bulunan Rh' nin erime noktası civarındaki ortalama kare yer değiştirme grafiği.....	67
Şekil 6.9.	Pd _{0.25} Pt _{0.75} alaşımının 1810 K sıcaklığındaki çift dağılım fonksiyonları.....	68
Şekil 6.10.	Pd _{0.25} Rh _{0.75} alaşımının 2510 K sıcaklığındaki çift dağılım fonksiyonları.....	68
Şekil 6.11.	Pd _{0.5} Rh _{0.5} alaşımının 2260 K sıcaklığındaki çift dağılım fonksiyonları.....	69
Şekil 6.12.	Pt _{0.5} Rh _{0.5} alaşımının 2250 K sıcaklığındaki çift dağılım fonksiyonları.....	69
Şekil 6.13.	Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve Pd _{0.05} Pt _{0.25} Rh _{0.7} alaşımının entalpilerinin sıcaklığa bağlı değişimleri.....	71
Şekil 6.14.	Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve Pd _{0.05} Pt _{0.7} Rh _{0.25} alaşımının entalpilerinin sıcaklığa bağlı değişimleri.....	71
Şekil 6.15.	Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve Pd _{0.15} Pt _{0.1} Rh _{0.75} alaşımının entalpilerinin sıcaklığa bağlı değişimleri.....	72
Şekil 6.16.	Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve Pd _{0.75} Pt _{0.15} Rh _{0.1} alaşımının entalpilerinin sıcaklığa bağlı değişimleri.....	72
Şekil 6.17.	Pd _{0.15} Pt _{0.1} Rh _{0.75} alaşımının örgü parametresinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	73
Şekil 6.18.	Pd _{0.05} Pt _{0.25} Rh _{0.7} alaşımının örgü parametresinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	74
Şekil 6.19.	Pd _{0.05} Pt _{0.7} Rh _{0.25} alaşımının örgü parametresinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	74
Şekil 6.20.	Pd _{0.75} Pt _{0.15} Rh _{0.1} alaşımının örgü parametresinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	75
Şekil 6.21.	Pd _{0.15} Pt _{0.1} Rh _{0.75} alaşımının yoğunluğunun sıcaklığa bağlı değişimi.....	75

Şekil 6.22.	$Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}$ alaşımının örgü parametresinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	76
Şekil 6.23.	$Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25}$ alaşımının örgü parametresinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	76
Şekil 6.24.	$Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1}$ alaşımının örgü parametresinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	77
Şekil 6.25.	$Pd_{0.25}Pt_{0.75}$ alaşımında bulunan Pd ve Pt saf metallerinin difüzyonlarının sıcaklığa göre dağılımı.....	79
Şekil 6.26.	$Pd_{0.25}Rh_{0.75}$ alaşımında bulunan Pd ve Rh saf metallerinin difüzyonlarının sıcaklığa göre dağılımı.....	79
Şekil 6.27.	$Pd_{0.5}Rh_{0.5}$ alaşımında bulunan Pd ve Rh saf metallerinin difüzyonlarının sıcaklığa göre dağılımı.....	80
Şekil 6.28.	$Pt_{0.5}Rh_{0.5}$ alaşımında bulunan Pt ve Rh saf metallerinin sıcaklığa difüzyonlarının göre dağılımı.....	80
Şekil 6.29.	Sıvı Pd için stres oto-korelasyon fonksiyonunun zamana bağlı viskozite eğrisi.....	82
Şekil 6.30.	Sıvı Pt için stres oto-korelasyon fonksiyonunun zamana bağlı viskozite eğrisi.....	82
Şekil 6.31.	Sıvı Rh için stres oto-korelasyon fonksiyonunun zamana bağlı viskozite eğrisi.....	83
Şekil 6.32.	Sıvı $Pd_{0.5}Rh_{0.5}$ için stres oto-korelasyon fonksiyonunun zamana bağlı viskozite eğrisi.....	83
Şekil 6.33.	Sıvı $Pd_{0.25}Pt_{0.75}$ için stres oto-korelasyon fonksiyonunun zamana bağlı viskozite eğrisi.....	84
Şekil 6.34.	Sıvı $Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.10}$ için stres oto-korelasyon fonksiyonunun zamana bağlı viskozite eğrisi.....	84
Şekil 6.35.	Sıvı $Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.70}$ için stres oto-korelasyon fonksiyonunun zamana bağlı viskozite eğrisi.....	85
Şekil 6.36.	Sıvı $Pd_{0.15}Pt_{0.10}Rh_{0.75}$ için stres oto-korelasyon fonksiyonunun zamana bağlı viskozite eğrisi.....	85

Şekil 6.37. Sıvı $\text{Pd}_{0.05}\text{Pt}_{0.7}\text{Rh}_{0.25}$ için stres oto-korelasyon fonksiyonunun zamana bağlı viskozite eğrisi..... 86

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	q dereceli düzelticileri kullanan, ikinci dereceden diferansiyel denklemler için, Gear'ın tahmin-düzeltilme algoritmalarındaki α parametrelerinin değerleri.....	14
Tablo 5.1.	Pd, Pt ve Rh saf metalleri için SC ve Q-SC potansiyel parametre değerleri.....	29
Tablo 5.2.	Pd, Pt ve Rh saf metalleri için, Q-SC ve SC potansiyel parametrelerini kullanarak farklı sıcaklıklarda TPN çerçevelerden hesaplanan örgü parametresi (a), yoğunluk (ρ), kohesif enerji (E_c), entalpi (H) değerleri.....	32
Table 5.3.	Pd, Pt ve Rh saf metalleri için, Q-SC ve SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan spesifik ısı ve metallerin ısı kapasitelerini bulmak için kullanılan polinomik fonksiyonun katsayıları	35
Tablo 5.4.	Pd, Pt ve Rh saf metalleri için, hem Q-SC hem de SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan termal genleşme katsayıları ve metallerin termal genleşme katsayılarını bulmak için kullanılan polinomik fonksiyonun katsayıları.....	36
Tablo 5.5.	Pd saf metali için, Q-SC ve SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan C_{11} , C_{12} , and C_{44} (GPa) elastik sabitleri ve bu elastik sabitleri kullanarak hesaplanan (B) hacim modülü (GPa), (C_{12}/C_{44}) Canchy oranı, Cauchy basıncı ($C_{12}-C_{44}$) (GPa), Voigt-Reuss-Hill aritmetik yaklaşımını esas alan G_v , G_R and G shear modülü (GPa), G/B oranı, (ν) Poisson oranı and (Y) Young modülü (GPa).....	39

Tablo 5.6.	Pt saf metali için, Q-SC ve SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan C_{11} , C_{12} , and C_{44} (GPa) elastik sabitleri ve bu elastik sabitleri kullanarak hesaplanan (B) hacim modülü (GPa), (C_{12}/C_{44}) Canchy oranı, Cauchy basıncı ($C_{12}-C_{44}$) (GPa), Voigt-Reuss-Hill aritmetik yaklaşımını esas alan G_v , G_R and G shear modülü (GPa), G/B oranı, (ν) Poisson oranı and (Y) Young modülü(GPa).....	40
Tablo 5.7.	Rh saf metali için, Q-SC ve SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan C_{11} , C_{12} , and C_{44} (GPa) elastik sabitleri ve bu elastik sabitleri kullanarak hesaplanan (B) hacim modülü (GPa), (C_{12}/C_{44}) Canchy oranı, Cauchy basıncı ($C_{12}-C_{44}$) (GPa), Voigt-Reuss-Hill aritmetik yaklaşımını esas alan G_v , G_R and G shear modülü (GPa), G/B oranı, (ν) Poisson oranı and (Y) Young modülü (GPa).....	41
Tablo 5.8.	Pd, Pt ve Rh saf metallerinin farklı oranlardaki ikili alaşımları için, Q-SC potansiyel parametrelerini kullanarak farklı sıcaklıklarda TPN çerçevelerden hesaplanan örgü parametresi (a), yoğunluk (ρ), kohesif enerji (E_c), entalpi (H) değerleri.....	46
Tablo 5.9.	Pd, Pt ve Rh saf metallerinin farklı oranlardaki üçlü alaşımları için, Q-SC potansiyel parametrelerini kullanarak farklı sıcaklıklarda TPN çerçevelerden hesaplanan örgü parametresi (a), yoğunluk (ρ), kohesif enerji (E_c), entalpi (H) değerleri.....	47
Tablo 5.10.	$Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}$, $Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}$, $Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25}$ ve $Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1}$ alaşımlarının Q-SC potansiyellerinden hesaplanan ısı kapasiteleri ve alaşımın ısı kapasitesini bulmak için kullanılan polinomik fonksiyonun katsayıları.....	52
Tablo 5.11.	$Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}$, $Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}$, $Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25}$ ve $Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1}$ alaşımlarının Q-SC potansiyellerinden hesaplanan termal genleşme katsayıları ve alaşımın termal genleşme katsayısını bulmak için kullanılan polinomik fonksiyonun katsayıları.....	52

Tablo 5.12.	Pd, Pt ve Rh saf metallerinin farklı ikili alaşımları için, Q-SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan C_{11} , C_{12} , ve C_{44} (GPa) elastik sabitleri ve bu elastik sabitleri kullanarak hesaplanan (B) hacim modülü (GPa).....	53
Tablo 5.13.	Pd, Pt ve Rh saf metallerinin farklı üçlü alaşımları için, Q-SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan C_{11} , C_{12} ve C_{44} (GPa) elastik sabitleri ve bu elastik sabitleri kullanarak hesaplanan (B) hacim modülü (GPa).....	54
Tablo 5.14.	Pd, Pt ve Rh saf metallerinin farklı alaşımları için, Q-SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan C_{11} , C_{12} , and C_{44} elastik sabitlerini kullanarak hesaplanan (C_{12}/C_{44}) Canchy oranı, Cauchy basıncı ($C_{12}-C_{44}$) (GPa), Voigt-Reuss-Hill aritmetik yaklaşımını esas alan G shear modülü (GPa), G/B oranı, (ν) Poisson oranı and (Y) Young modülü (GPa).....	60
Tablo 6.1.	Q-SC potansiyel parametreleri kullanılarak hesaplanmış, sırasıyla $Pd_{0.25}Pt_{0.75}$, $Pd_{0.25}Rh_{0.75}$, $Pd_{0.5}Rh_{0.5}$ ve $Pt_{0.5}Rh_{0.5}$ alaşımlarının erime sıcaklıkları.....	70
Tablo 6.2.	$Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}$, $Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}$, $Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25}$ ve $Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1}$ üçlü alaşımlarının erime sıcaklıkları.....	77
Tablo 6.3.	Pd, Pt ve Rh saf metallerinin ikili alaşımları için, Arrhenius denklemi kullanılarak elde edilen D_o ve E_a fit parametreleri ve bu alaşımların belirlenen erime sıcaklıkları için hesaplanan difüzyon katsayıları.....	81
Tablo 6.4.	İncelenen Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve onların ikili ve üçlü alaşımlarının belirli sıcaklıklardaki viskozite değerleri.....	86

ÖZET

Anahtar kelimeler: Moleküler Dinamik, Quantum Sutton-Chen Potansiyeli, İkili ve Üçlü Alaşım, FCC Metaller, Dinamik Özellikler,

Pd, Pt ve Rh saf metallerinin termal ve mekanik özellikleri, Sutton-Chen (SC) ve Quantum Sutton-Chen (Q-SC) potansiyel modellerini kullanarak, moleküler dinamik (MD) simülasyon yöntemiyle hesaplanmıştır. SC ve Q-SC potansiyelleri kullanılarak hesaplanan termal ve mekanik özellikler, literatürde var olan deneysel ve teorik verilerle karşılaştırılmıştır.

Ayrıca, Pd, Pt ve Rh saf metallerinin farklı konsantrasyondaki ikili ve üçlü alaşımlarının termal, mekanik ve dinamik özellikleri, Q-SC potansiyeli yardımıyla düşük ve yüksek sıcaklık durumlarında moleküler dinamik yöntemiyle incelenmiştir.

MOLECULAR DYNAMICS INVESTIGATION OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF SOLID AND LIQUID STATES OF Pd-Pt-Rh ALLOYS

SUMMARY

Key Words: Molecular Dynamics; Quantum Sutton-Chen Potential; Binary and Ternary Alloys; FCC Metals, Dynamic Properties

The increase in production quantity which came with technological improvements has made important quality and supplier selection. Every company has its own Purchasing System. Purchasing period begins with determination of absent materials and ends with the return of the material after necessary tests in Material Control Unit or acceptance of it to the production.

The thermal, mechanical and dynamic properties for binary and ternary alloys in different concentrations of Pd, Pt and Rh metals were examined by MD simulation method utilizing from Quantum Sutton-Chen (Q-SC) potential model.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Teknolojinin hızla ilerlemesi ile birlikte bilgisayar sistemlerinin kullanımı da artmıştır. Deneysel ve teorik çalışmaların yeterli olmadığı durumlarda ve analitik çözümleri tam olarak yapılamayan problemlerin sayısal çözümlerinde, bilgisayar sistemleri devreye girmiştir.

Bilgisayar simülasyon sistemleri mikro yapılardaki olayların ve özelliklerin incelenmesinde oldukça önemli bir rol oynamıştır. Bu kapsamda, atomlar arasındaki etkileşimleri modellemek için, çok hassas kuantum mekaniksel hesaplama yöntemlerinden, daha basit yarı deneysel yöntemlere kadar birçok hesaplama yöntemi geliştirilmiştir.

Simülasyon; bir sistemin ya da sürecin bilgisayar yardımıyla modelini kurmak ve bu modelle hem sistemin davranışını incelemek, hem de sistemin değişik şartlar altında işleyişini belirlemek amacıyla denemeler yapmaktır. Bazı simülasyon metotları, ele aldığı sistemin belirli bir başlangıç şartını göz önüne alarak, bazıları ise sistemle ilgili hiçbir gerçek bilgiyi ele almadan genel istatistiki bilgileri kullanarak, sistemin zaman içindeki davranışını inceler [1].

Bir atomik simülasyon metodunun uygulanabilmesi için, öncelikle bir “Potansiyel Enerji Fonksiyonu” seçilir ve ölçülmesi istenen niceliği hesaplamak için bir bilgisayar programı hazırlanır. Bu hazırlık sürecinde iki temel atomik simülasyon metodu kullanılır. Bu metotlar; Monte-Carlo metodu ve Moleküler Dinamik metodudur.

Bu çalışmada “Moleküler Dinamik Metodunu yardımı ile Sutton-Chen (SC) ve Kuantum Sutton-Chen (Q-SC) etkileşim potansiyelleri kullanılmıştır.

Moleküler Dinamik (MD) simülasyonlar, bilimsel ve teknolojik birçok alanda kullanılırlar. Bir sistem üzerine etki eden, sıcaklık, basınç, kuvvet gibi dış etkileşmelerin sonuçları ve termodinamik parametreleri ayrıca entalpi, bağlanma enerji ve basınç gibi bir sistemin sahip olacağı pek çok özellik MD simülasyonları ile hesaplanabilir.

MD simülasyonu ile birçok geçiş metali ve bunların alaşımlarının yapısal özelliklerini inceleyen, çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

Pd ve Ag saf metalleri ve onların farklı konsantrasyondaki alaşımlarının yapısal özellikleri çalışıldı. Pd ve Ag saf metallerinin fiziksel özellikleri SC ve Q-SC potansiyelleri ile hesaplandı ve onların bazı fiziksel özellikleri arasındaki farklar karşılaştırıldı [2].

Pd-Ni alaşımlarının katı, sıvı ve cam fazdaki fiziksel özellikleri çalışıldı. Pd ve Ni saf metallerinin ve onların alaşımlarının fiziksel özellikleri SC ve Q-SC potansiyelleri kullanılarak hesaplandı ve çıkan sonuçlar karşılaştırıldı [3].

Pd_3Rh ve $PdRh_3$ alaşımlarının mekanik özelliklerinde, sıcaklığın etkisi incelendi [4].

Pt-Pd-Rh alaşımlarının üzerine seryum ve rutenyum katkılarının kuvvet etkileri incelendi [5].

Modifiye edilmiş gömülü atom modeli (MEAM) potansiyelleri kullanılarak, Pd, Pt ve Rh saf metallerinin, farklı konsantrasyonlardaki ikili ve üçlü alaşımları için faz davranışları incelendi. Bu alaşımların bağlanma reaksiyonlarının endotermik mi yoksa egzotermik mi olduğunu araştırıldı [6].

Pd-Pt-Rh üçlü alaşımların termodinamik özelliklerinde hidrojenin etkisi çalışıldı. Hidrojen soğurulması sonucunda alaşımların fiziksel özelliklerinde oluşan değişimler incelendi [7].

Gömülü atom modeli (EAM) kullanılarak, MD metodu ile Pd-Ni alaşımlarının cam fazdaki özellikleri incelendi [8].

$Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475}$ üçlü alaşımının katı yapıdaki fiziksel özellikleri incelendi [9].

Metallerin ikili alaşımlarının termal ve mekanik özelliklerinin incelemesi üzerine birçok çalışma mevcuttur. Fakat metallerin üçlü alaşımları için çok az çalışma bulunmaktadır. Bu tez, Pd-Pt-Rh saf metallerinin, ikili ve üçlü alaşımlarının katı ve sıvı haldeki fiziksel özelliklerini incelemektedir.

Bölüm 2’de tez çalışmasında incelenen Pd, Pt ve Rh saf metallerinin fiziksel özellikleri detaylandırılmıştır.

Bölüm 3’te Moleküler dinamik (MD) simülasyonlar hakkında bilgiler verilmiştir. MD simülasyon kullanımının ne gibi sonuçlar doğuracağı, MD simülasyonlarda modelleme, MD simülasyonlarda kullanılan potansiyeller ve formüller, simülasyon içerisinde kullanılan algoritmalar, periyodik sınır şartları ve sistem çerçeveleri açıklanmıştır.

Bölüm 4’te çalışma içerisinde kullanılan etkileşim potansiyellerinden bahsedilmiştir. Bu kapsamda Finnis-Sinclair, Sutton-Chen ve Kuantum Sutton-Chen potansiyellerine değinilmiştir.

Bölüm 5’te, Pd, Pt ve Rh saf metallerinin Sutton-Chen ve Kuantum Sutton-Chen potansiyelleri ile fiziksel özellikleri hesaplanmış ve bu özelliklerin sonuçları birbiri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca Pd, Pt ve Rh saf metallerinin ikili ve üçlü alaşımlarının Kuantum Sutton-Chen potansiyeli ile fiziksel özellikleri hesaplanmış ve sonuçlar sunulmuştur.

Bölüm 6’da, Pd, Pt ve Rh saf metallerinin ikili alaşımlarının sıvı haldeki yapıları için dinamik özellikleri hesaplanmış ve sonuçlar sunulmuştur.

Bölüm 7’de bulunan tüm sonuçlar tartışılmıştır.

BÖLÜM 2. Pd, Pt ve Rh SAF METALLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Paladyum, rodyum ve platin gibi platinyum grubu olarak adlandırılan metaller, sertlikleri, korozyon dirençleri, katalizör olarak kullanılmaları yönüyle teknolojik açıdan oldukça önemli malzemelerdir.

Paladyum örgü sabiti $a=3,8830 \text{ \AA}$ olan yüzey merkezli kübik yapıya sahip bir metaldir Normal şartlar altındaki yoğunluğu 12.02 g/cm^3 dür. Erime noktası ise 1827 K 'dir. Paladyum platinyum metalleri arasında en zayıf elastik karakteristiğe sahiptir. [10].

Paladyum su ortamında ve nitrik asitte kolaylıkla çözülür fakat soğuk sülfürik asit ve hidroklorik aside karşı direnç gösterir. Hidroklorik asitler, eritilmiş alkaliler ve soda paladyumla tepkiye girmez. Paladyum bu özelliği nedeniyle, mücevher endüstrisinde kullanılır [10].

Paladyum, oda sıcaklığında kolaylıkla hidrojenleri soğurarak, PdH_x (paladyum hidrür) oluşturur Bu yönüyle hidrojen arındırma yöntemlerinde genişçe kullanılmaktadır [11].

Paladyum hidrojen ile çok kolay etkileşebildiğinden günümüzde en çok katalizör olarak kullanılır [12]. Ayrıca kaplama ve mücevherat endüstrisinde, uzay endüstrisinde ve nano tellerle iletimin sağlanmasında kullanılır [13].

Rodyumun normal şartlar altındaki yoğunluğu 12.41 g/cm^3 dür. Erime noktası 2237 K dir. Rodyum, serttir ve gümüş beyazı renktedir. Nadir bulunan bir element olduğundan dolayı, genelde platin veya paladyum ile alaşım olarak kullanılır. Yüksek yansıtma özelliğine sahip bir metaldir ve ısıtıldığı zaman oksitlenmez. Bununla

birlikte, erime noktasında, oksijen soğurur, fakat katılaşmaya başladığı anda oksijen açığa çıkarır. Rodyum, platinden daha düşük yoğunluğa ve daha yüksek erime noktasına sahiptir ve asitlerden etkilenmez. Platin ve paladyumun korozyon direncini artırmak ve sertleşmesini sağlamak amacıyla, alaşım malzemesi olarak kullanılır [14,15].

Rodyum çoğunlukla katalizör olarak kullanılır. Otomobillerde, motordaki zararlı gazları daha az zararlı hale dönüştüren, katalitik dönüştürücü görevini yapar [16]. Düşük elektriksel direnci, düşük ve sabit kontak direnci ve yüksek korozyon direnci olması nedeniyle, elektriksel kontak malzeme olarak kullanılır [17]. Buharlaştırma veya elektro kaplama ile hazırlanan rodyum içeren malzeme, aşırı serttir ve optik cihazlar için kullanılır [18]. Karakteristik X ışınları üretmesi nedeniyle, mamografide filtre olarak kullanılır [19].

Platinin normal şartlar altındaki yoğunluğu 21.45 g/cm^3 dür. Erime noktası 2041 K dir. Platin görünüşte gümüş beyazı renktedir, parlaktır, şekillendirilebilir ve korozyona karşı yüksek direnç gösterir. Platin, halojenler, siyanidler, sülfür ve yakıcı alkaliler tarafından aşınmasına rağmen, herhangi bir sıcaklıkta oksitlenmez. Platin hidroklorik ve nitrik asitte çözülemez fakat sıcak suda kloroplatinik asit şeklinde çözünür [20,21].

Platin, kimyasal reaksiyonlarda, otomotiv sektöründe ve petrol endüstrisinde katalizör olarak kullanılır. Çeşitli metal ürünlerinde alaşım malzemesi olarak kullanılır [22].

Yukarıda bahsedildiği gibi Pd, Rh ve Pt fiziksel özellikleri nedeniyle, elektronikte, enerji ve kimya teknolojilerinde, ilaç sanayide, nano teknolojide, mücevher, otomotiv ve uzay endüstrisinde kullanılır. Bununla birlikte bu metallerin alaşımları da benzer fiziksel özellikler göstereceğinden dolayı teknolojide kullanılmaya adaydırlar.

BÖLÜM 3. MOLEKÜLER DİNAMİK

3.1. Moleküler Dinamik Simülasyon

Moleküler dinamik (MD) simülasyonları, katı sıvı ve gaz fazlarında bulunan atom ya da moleküllerin, atomik düzeydeki bireysel hareketlerini hesaplar. Burada temel esas, harekettir. Hareketten yola çıkarak, atom ya da moleküllerin hızları, konumları ve ivmeleri gibi mikroskopik özelliklere ulaşılır. Bu özellikler kullanılarak, basınç, enerji, ısı sığası ve benzeri makroskopik özellikler tespit edilir.

Moleküler dinamik simülasyon üç aşamadan oluşur. İlk aşama hazırlık aşamasıdır. Burada; sistem içerisindeki atomik etkileşimleri tanımlayan bir potansiyel enerji fonksiyonu seçilir. Parçacıkların ilk konum ve hızları tanımlanarak, sistemin başlangıç şartları oluşturulur.

Hazırlık aşaması oluşturulurken, N atomlu bir sistemde, algoritma başlangıç konum sayısı $3N$ olarak kabul edilir. Çok sayıda atom için yapılan çalışmalarda ($N=1372$) atom konumlarını ayrı ayrı bilgisayara girmek mümkün olmadığından, başlangıç değeri için, atomların ideal kristal örgü noktalarında oldukları kabul edilir ve örgü noktaları, bir alt programla bilgisayarda hesaplanabilir.

Başlangıç atom hızları belirlenirken, T sıcaklığındaki ve dengedeki bir parçacık topluluğu için belirlenen hızların, Maxwell hız dağılımına uygun olarak seçilmesi, simülasyon da büyük kolaylık sağlar.

İkinci aşama sistemin dengelenmesini sağlar. Başlangıç şartları oluşturulurken sistem dengede olmayabilir. Bu nedenle sisteme enerji vererek ve sistemden enerji alarak bu durumun sağlanması gerekir. Bu işlemin yapıldığı süreç moleküler dinamikte “Dengeleme Süreci” olarak adlandırılır. Bu bölgedeki sisteme “Dengeleme Fazı”

denilir [23]. Bu aşamada, moleküllerin izlerini bulmak için, hareket denklemleri, sayısal integrasyon algoritmalar yardımıyla bilgisayarlarda çözümlenerek, sistemin başlangıçta tanımlanan termodinamik şartları için, faz uzayında minimum enerjili duruma hareket etmesi ve orada durması sağlanır.

Son adım sonuç aşamasıdır. Bu son aşamada, dengelenmiş sistem üzerinde ölçümler yapılır. MD simülasyonun sonuçları kullanılarak, termodinamik nicelikler, radyal dağılım fonksiyonları ve kare ortalama yer değiştirmeler gibi temel özellikler hesaplanabilir.

3.2. Moleküler Simülasyonlar için Modelleme

Simülasyonda, atomların birbirleri ile etkileşiminde en önemli husus, atomlar arasındaki potansiyel enerji fonksiyonunun tanımlanmasıdır. Bu fonksiyon sayesinde, atomların geometrik yapıları ve fiziksel özellikleri gibi birçok bilgiye ulaşılır. Atomlar arası potansiyel fonksiyonun karakterizasyonu, analitik veya sayısal olarak verilebilir. Potansiyel fonksiyonu için, simülasyona başlamadan önce bir moleküler model tanımlar [23]. Moleküllerin küresel simetrik yapıya sahip oldukları ve aralarındaki potansiyel fonksiyonun $U(r^n)$ olduğu düşünülür. Burada r^n atomik kütle merkezinde yer alan vektör kümesini $r^n = \{r_1, r_2, r_3, \dots, r_n\}$ gösterir. r^n kümesinin bileşenleri tanımladığı zaman, tüm sistem tanımlanmış olur [23].

Çoğu simülasyonda, moleküller arası potansiyel enerji, izole edilmiş çift etkileşmelerin toplamı olarak;

$$\sum \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (3.1)$$

şeklinde verilir. Burada $u(r_{ij})$, çift potansiyel enerji fonksiyonudur. r_{ij} , i ve j molekülleri arasındaki uzaklıktır.

Moleküller arası kuvvetler korunumlu olduğundan i molekülü üzerine etkileyen kuvvet;

$$F_i = - \frac{\partial U(r^N)}{\partial r_i} \quad (3.2)$$

şeklinde verilir. Simüle edilen modelde, moleküllerin çevre ile etkileşmeleri incelenerek, sınır şartlarının tanımlanması gerekir. Bu durum, moleküllerin sınırlarla nasıl etkileşeceğini gösterir [23].

3.3. Moleküler Dinamik

Moleküler dinamik metodu iki genel formu içerir.

- a) Denge durumundaki sistemler
- b) Denge durumundan uzak sistemler

Denge durumu sistemlerde, sistem izole edilmiş durumdadır. Sistem, sabit V hacmine ve sabit N molekül sayısına sahiptir. Sistem izole olduğu için, moleküllerin kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamı olan toplam enerji E de sabittir. Böyle bir sistemde moleküllerin konumları r^N , Newton'un hareket denklemlerini çözerek elde edilir. Bu formül aşağıda verilmiştir.

$$F_i(t) = m\ddot{r}_i(t) = - \frac{\partial U(r^N)}{\partial r_i} \quad (3.3)$$

Burada F_i , N-1 molekülün i molekülü üzerine uyguladığı kuvvettir. m kütledir. Denklem (3.3)'ün bir kez integrali alındığında atomik momentum, iki kez integrali alındığında ise atomik moment bulunur. Buradan momentum ve moment değerleri, kütleyle oranlandığında atomik hız ve konumlar elde edilir. Makroskopik özellikler için hesaplanan ortalama zaman $\langle A \rangle$;

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} A(\tau) d\tau \quad (3.4)$$

şeklinde gösterilir. Denge durumunda bu ifade t_0 başlangıç zamanına bağlı değildir. Konumlar ve moment elde edildiği için, Denklem (3.4)'deki ortalama zaman, hem

termodinamik gibi statik özellikleri hem de geçiş katsayısı gibi dinamik özellikleri gösterir [23].

Moleküler dinamik simülasyonlar, 10^6 tane parçacığı içeren sistemler için hesaplama yapabilirler. Fakat günümüzde kullanılan bilgisayarların depolama ve hız kapasiteleri sınırlıdır. Bu nedenle MD simülasyonlar genellikle 100-1000 parçacık içeren sistemler için kullanılırlar [24]. Bu boyut sınırlaması yüzünden, simülasyonlar kısa mesafeli kuvvetlerle etkileşen parçacık sistemleri için uygundur. Hız sınırlamasının olması nedeniyle de, simülasyonlar 100-1000 ps'den daha az sürede oluşan kısa ömürlü sistemlerde kullanılırlar.

Denge durumundan uzak sistemlerde sisteme harici bir kuvvet uygulanır. Sisteme uygulanan moleküler dinamik sonucunda, kesme viskozitesi, hacim viskozitesi, termal iletkenlik ve difüzyon katsayıları elde edilir [25].

3.3.1. Hamiltonyen dinamiği

Simülasyon sürecinde sistem, bir Lagrange ya da Hamilton fonksiyonun formüle edilmesi ile tanımlanır. Moleküllerin konumu ve üzerlerine etkiyen kuvvetler zamanla değişirken, $F_i = m\ddot{r}_i$ ifadesinin formu zamandan bağımsızdır. Sonuç olarak konum ve hız bilgilerini içeren hamiltonyenin zamanla sabit olması beklenir.

$$\mathcal{H}(r^N, p^N) = \text{sabit} \quad (3.5)$$

Burada i molekülünün momentumu;

$$p_i = m \frac{dr_i}{dt} \quad (3.6)$$

şeklinde tanımlanır. İzole edilmiş bir sistem için, Hamiltonyen toplam enerjisi aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\mathcal{H}(r^N, p^N) = \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 + U(r^N) = E \quad (3.7)$$

Burada U moleküller arası etkileşmelerden doğan potansiyel enerjidir. Hareket denklemlerini elde etmek için, Hamiltonyen'in aşağıda belirtilen formülü göz önüne alınır.

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \dot{p}_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r_i} \dot{r}_i + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} \quad (3.8)$$

Denklem (3.7) zamana bağlı olmadığı için, Denklem (3.8)'de yer alan sağ taraftaki son terim ihmal edilir ve denklem aşağıda gösterildiği gibi sıfıra eşitlenir.

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \dot{p}_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r_i} \dot{r}_i = 0 \quad (3.9)$$

Denklem (3.7)'de verilen Hamiltonyen denkleminin zamana göre türevini alınırsa,

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \frac{1}{m} \sum_i p_i \dot{p}_i + \sum_i \frac{\partial u}{\partial r_i} \dot{r}_i = 0 \quad (3.10)$$

elde edilir. Denklem (3.9) ve Denklem (3.10) karşılaştırılırsa, her bir i molekülü için

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m} = \dot{r}_i \quad (3.11)$$

ve

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = \frac{\partial u}{\partial r_i} \quad (3.12)$$

denklemleri bulunur. Hızlar birbirlerinden bağımsız olduğu için her bir i molekülü için aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r_i} = -\dot{p}_i \quad (3.13)$$

Denklem (3.11) ve Denklem (3.13) Hamiltonyen'in hareket denklemleridir. Bu denklemler N parçacıklı sistem için, (6N) birinci dereceden diferansiyel denklemin,

Newton'un (3N) ikinci dereceden denklemine eşit olduğunu gösterir. Bunu ispat etmek için, Denklem (3.6)'nın bir kez türevi alınır ve bu ifade Denklem (3.13)'de \dot{p}_i 'nin yerine yerleştirilir. Bu işlem sonucunda;

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r_i} = -m\ddot{r}_i \quad (3.14)$$

denklemini elde edilir. Denklem (3.12) ve Denklem (3.14) kullanılarak, bu denklemler Newton kanunu ile karşılaştırılırsa, aşağıdaki sonuç elde edilir.

$$F_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r_i} = -\frac{\partial u}{\partial r_i} \quad (3.15)$$

Bu denklem Newtonyen ve Hamiltonyen arasındaki farkı gösterir. Newtonyen'de görülen hareket, uygulanan kuvvete karşıdır. Hamiltonyen'de kuvvetler açıkça görülmez. Hareket bir yolla oluşur.

Hamiltonyen hareket denklemlerini elde etmek için, aşağıda bahsedilen varsayımlar kullanılır.

- a) İzole bir sistem kullanılır. Eğer sistem onun etrafındakilerin enerjileriyle değişirse, Hamiltonyen bu etkileşmeleri hesaba katmak için ek bir terim içerir. Bu durumda H, sistemin toplam enerjisini göstermez. H korunacaktır fakat E korunmayacaktır.
- b) Momentum ve hız, Denklem (3.6) ile ilişkilidir.
- c) Hamiltonyen zamandan bağımsızdır. Aksi takdirde H, korunan bir nicelik olmayacaktır.

3.3.2. Moleküler dinamik algoritmalar

Simülasyonda, atom ya da moleküllerin izlerini bulmak için, hareket denklemleri bir bilgisayarda sayısal integrasyon algoritmalar yardımıyla çözülür. MD simülasyonlarda hareket denklemlerini çözebilme amacıyla kullanılan çok sayıda algoritma çeşidi vardır. Bu çalışmada Gear Tahmin-Düzeltilme (predictor-corrector) algoritması kullanıldı. Bu algoritma moleküler dinamikte ilk olarak Rahman tarafından kullanıldı [26]. Bu algoritma Gear tarafından ise bazı düzeltmeler yapılarak tekrar tasarlandı [27].

Bu algoritmada, atom ya da moleküllerin t zamanındaki konumları ve onların türevlerini temel alan, beşinci dereceden Taylor serisi kullanılarak, $t+\Delta t$ zamanında r_i kristalindeki atom veya moleküllerin konumları tahmin edilir. Bu nedenle her bir adımda \dot{r}_i , \ddot{r}_i , \dddot{r}_i , r_i^4 , r_i^5 türevleri hesaplanır. Ayrıca bunlar, t zamanında ki Taylor açılımına uygulanarak tahmin edilirler.

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \dot{r}_i(t)\Delta t + \ddot{r}_i(t) \frac{(\Delta t)^2}{2!} + \dots + r_i^5(t) \frac{(\Delta t)^5}{5!}$$

$$\dot{r}_i(t + \Delta t) = \dot{r}_i(t) + \ddot{r}_i(t)\Delta t + \dddot{r}_i(t) \frac{(\Delta t)^2}{2!} + r_i^4(t) \frac{(\Delta t)^3}{3!} + r_i^5(t) \frac{(\Delta t)^4}{4!}$$

$$\ddot{r}_i(t + \Delta t) = \ddot{r}_i(t) + \dddot{r}_i(t)\Delta t + r_i^4(t) \frac{(\Delta t)^2}{2!} + r_i^5(t) \frac{(\Delta t)^3}{3!}$$

$$\dddot{r}_i(t + \Delta t) = \dddot{r}_i(t) + r_i^4(t)\Delta t + r_i^5(t) \frac{(\Delta t)^2}{2!}$$

$$r_i^4(t + \Delta t) = r_i^4(t) + r_i^5(t)\Delta t$$

$$r_i^5(t + \Delta t) = r_i^5(t) \tag{3.16}$$

$t+\Delta t$ zamanındaki her bir atom veya molekül üzerine uygulanan F_i kuvveti, tahmin edilen konumlar kullanılarak hesaplanır.

$$F_i = - \sum_{i \neq j} \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \hat{r}_{ij} \quad (3.17)$$

Burada \hat{r}_{ij} , r_{ij} yönündeki birim vektördür. Denklem (3.17)'deki toplam, sistemdeki her bir i atom veya molekülü için yapıldığından dolayı, kuvvetlerin türetilmesi zaman alır. Bu zamanı azaltmak için uygulanacak yöntemlerden biri, Newton'un üçüncü kanununu kullanmaktır. Bu ifadeye, Newton'un üçüncü kanunu uygulanırsa;

$$F(r_{ij}) = -F(r_{ji}) \quad (3.18)$$

Burada, ij ve ji etkileşimleri sadece negatiflik ve pozitiflik açısından farklılık gösterecektir. Bunlardan bir tanesi hesaplanırsa, diğeri de hesaplanan değer ters işaretlisi olacaktır. Bu değer için tekrar hesaplama yapmaya gerek kalmadığından, zaman yarıya düşecektir. Newton'un üçüncü kanununun yardımıyla, her atom ya da molekül için kuvvetler elde edilmiş olur.

Taylor serisinde ikinci terimle $\ddot{r}_i(t+\Delta t)$ gösterilen ivmeyi belirlemek için, Newton'un ikinci hareket kanunu, kullanılır. Hesaplanan ivme ile tahmin edilen ivme arasındaki fark aşağıda gösterilmiştir.

$$\Delta \ddot{r}_i = [\ddot{r}_i(t + \Delta t) - \ddot{r}_i^p(t + \Delta t)] \quad (3.19)$$

Burada $\ddot{r}_i(t+\Delta t)$ ifadesi; $(t+\Delta t)$ zamanındaki ivme, $\ddot{r}_i^p(t + \Delta t)$ ise; $(t+\Delta t)$ zamanındaki tahmin edilen ivmedir. İkinci dereceden diferansiyel denklemler için, Gear'ın algoritmalarında kullanılan bu fark terimi, tahmin edilen tüm konumları ve onların ivmelerini düzeltmek için kullanılır.

$$r_i = r_i^p + \alpha_0 \Delta R^2 \quad (3.20)$$

$$\dot{r}_i \Delta t = \dot{r}_i^p \Delta t + \alpha_1 \Delta R^2 \quad (3.21)$$

$$\frac{\dot{r}_i(\Delta t)^2}{2!} = \frac{\dot{r}_i^p(\Delta t)^2}{2!} + \alpha_2 \Delta R2 \quad (3.22)$$

$$\frac{\ddot{r}_i(\Delta t)^3}{3!} = \frac{\ddot{r}_i^p(\Delta t)^3}{3!} + \alpha_3 \Delta R2 \quad (3.23)$$

$$\frac{r_i^4(\Delta t)^4}{4!} = \frac{r_i^{4p}(\Delta t)^4}{4!} + \alpha_4 \Delta R2 \quad (3.24)$$

$$\frac{r_i^5(\Delta t)^5}{5!} = \frac{r_i^{5p}(\Delta t)^5}{5!} + \alpha_5 \Delta R2 \quad (3.25)$$

Burada $\Delta R2$,

$$\Delta R2 \equiv \frac{\Delta \ddot{r}_i(\Delta t)^2}{2!} \quad (3.26)$$

şeklinde ifade edilir.

Tablo 3.1. q dereceli düzelticileri kullanan, ikinci dereceden diferansiyel denklemler için, Gear'ın tamir-düzeltilme algoritmalarındaki α_i parametrelerinin değerleri [23]

α_i	q=3	q=4	q=5
α_0	1/6	19/120	3/16
α_1	5/6	3/4	251/360
α_2	1	1	1
α_3	1/3	1/2	11/18
α_4	-	1/12	1/6
α_5	-	-	1/60

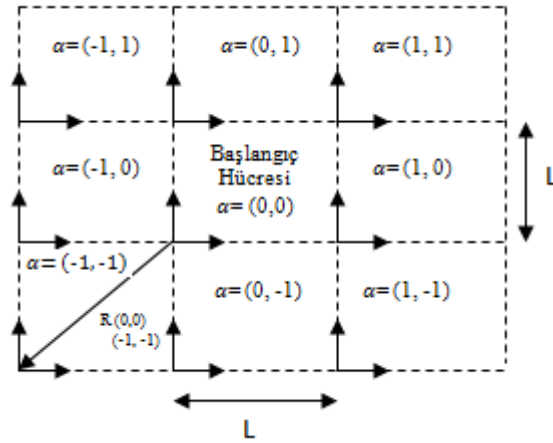
α_i parametreleri, algoritmanın sayısal dengesini destekler. α_i , Taylor serisinin ve çözülen diferansiyel denklemin derecesine bağlıdır. Gear bu parametrelerin değerlerini, çözülen matrisleri analiz ederek ve lineer diferansiyel denklemleri her bir algoritmaya uygulayarak belirlemiştir.

3.3.3. Periyodik sınır şartları

Moleküler dinamik genellikle çok sayıda atom içeren sistemlere uygulanır. Küçük sistemlere yüzey etkileri ile hükmedilir.

V hacmi ile sınırlandırılmış N atomlu bir simülasyonda, periyodik sınır şartlarını kullanabilmek için, V hacminin, malzeme hacminin sadece küçük bir kısmını oluşturduğunu düşünmemiz gerekir. V hacmi “başlangıç hücresi” olarak isimlendirilir. Malzeme hacmi, başlangıç hücresi ve ona tam olarak benzer ve “görüntü hücreleri” olarak isimlendirilen kopyalarının bir araya gelmesi ile oluşur. Görüntü hücrelerinin her biri, başlangıç hücresi ile aynı boyut ve aynı şekle sahiptir. Her bir görüntü hücresi, başlangıç hücresindeki atomların görüntüleri olan N tane atomu içerir. Bu yüzden başlangıç hücresi, makroskopik yapının örneğini oluşturmak için tüm yönlerde periyodik olarak kopyalanır. Bu periyodiklik, görüntü hücresinde görüntülerin konum ve momentlerine uzar [23].

Başlangıç hücresinde bulunan atomların konum ve momentleri ile görüntü atomlarının konum ve momentleri arasındaki ilişkiyi inceleyebilmek için Şekil 3.1.’e bakılırsa, her bir hücre için, hücrenin köşesine yerleştirilen bir referans çerçeve tayin edildiği görülür. Başlangıç hücresindeki çerçeve “başlangıç çerçevesi” olarak isimlendirilir. Diğer çerçeveler “görüntü çerçeveleri” dir. D boyutta her hücre, bir D boyutsal α vektörü (hücre geçiş vektörü) ile tanımlanabilir. Onun bileşenleri ya bir tamsayı ya da sıfır ile belirtilir [23].



Şekil 3.1. İki boyutta periyodik sınır şartları (Başlangıç hücresi, sekiz tane görüntü hücresi tarafından çevrelenmiştir. Her bir hücre α hücre geçiş vektörü ile tanımlanmıştır. Her bir hücre referans bir çerçeveye sahiptir. Referans çerçevelerin orijini hücrenin en alt sol köşesindedir.)

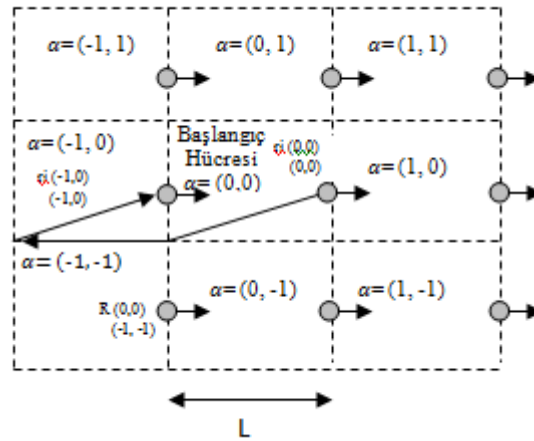
Örneğin iki boyutta periyodik sınır şartları incelenirse; i atomunun her bir görüntüsü, başlangıç çerçevesini oluşturan i atomu gibi, aynı konumda onun görüntü çerçevelerini oluşturur. Bu konum tüm görüntü hücreleri için aşağıdaki gibidir;

$$r_{i(0,0,0)}^{(0,0,0)} = r_{i(\alpha)}^{(\alpha)} \quad (3.27)$$

Dahası i atomunun her bir görüntüsü, i atomu gibi aynı momentuma sahiptir. Bu momentum tüm görüntü hücreleri için aşağıda gösterildiği gibidir;

$$p_{i(0,0,0)}^{(0,0,0)} = p_{i(\alpha)}^{(\alpha)} \quad (3.28)$$

Hücreler açık sınırlar tarafından birbirinden ayrılırlar. Bu yüzden atomlar ve görüntüleri, her hangi bir hücreye serbest bir şekilde girip/çıkabilirler. Buna rağmen her bir hücredeki atomların sayısı N sabittir. Çünkü başlangıç hücresinden bir i atomu çıktığı zaman, Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi, karşı yüzeyden başlangıç hücresine bir i görüntü atomu girer. Bu durum sürekli bir şekilde devam eder [23].



Şekil 3.2. İki boyutta periyodik sınır şartlarının uygulanmasını şematik gösterimi

Simülasyon esnasında sadece N tane atomun konumları depolanır. Görüntülerin konumlarına ihtiyaç duyulduğu zaman, bu konumlar koordinat geçişleri tarafından hesaplanabilir.

Periyodik sınır şartlarında, potansiyel enerjiler ve ikili katkı kuvvetlerinin hesabı incelenirse, N atomlu bir başlangıç hücresinde, “ U_{pc} ” ile gösterilen toplam potansiyel enerji,

$$U_{pc} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum u \left(r_{ij}^{(0,0,0)} \right) \quad (3.29)$$

şeklinde ifade edilir. Burada u çift cisim potansiyelidir. Periyodik sistemlerde, u 'ya hem başlangıç hücresindeki atomlar hem de görüntü atomları katkıda bulunur. Bu yüzden ifade;

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{i \neq j} \sum u \left(r_{ij}^{(0,0,0)} - \alpha L \right) \quad (3.30)$$

şekline dönüşür. Burada $r_{ij} - \alpha L = r_i - (r_j + \alpha L)$ dir. Bir D boyutlu sistemde, α hücre geçiş vektörü üzerinden toplam, başlangıç hücresi ve tüm görüntü hücrelerinden gelen katkıların toplamını gösterir [23].

Başlangıç hücresinde yer alan bir m atomu ele alınırsa, onun potansiyel enerjisi;

$$U_m = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{j \neq m} u \left(r_{jm(0,0,0)}^{(0,0,0)} - \alpha L \right) \quad (3.31)$$

olur. Burada m atomunun her bir görüntü hücresi de aynı U_m potansiyel enerjisine sahiptir. Örneğin $\alpha = (1, 1, 1)$ deki m' görüntü atomu göz önüne alındığında sonuç

$$U_{m'} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{j \neq m'} u \left(r_{jm'(1,1,1)}^{(1,1,1)} - \alpha L \right) \quad (3.32)$$

olur. Fakat Denklem(3.28)'e göre,

$$r_{mj(0,0,0)}^{(0,0,0)} = r_{m'j(1,1,1)}^{(1,1,1)} \quad (3.33)$$

dir. Bu nedenle,

$$U_m = U_{m'} \quad (3.34)$$

olur. Burada m' atomu, m atomunun herhangi bir görüntüsüdür. Denklem (3.33) ve Denklem (3.34)'e göre, m gerçek atomu üzerine etki eden kuvvet ile m' görüntü atomu üzerine etki eden kuvvet aynı olmalıdır.

$$\frac{\partial U_m}{\partial r_{m(0,0,0)}^{(0,0,0)}} = \frac{\partial U_{m'}}{\partial r_{m'(1,1,1)}^{(1,1,1)}} \quad (3.35)$$

$$F_m = F_{m'} \quad (3.36)$$

Bu nedenle görüntü hücresindeki görüntü atomları, başlangıç hücresinde bulunan atomlar tarafından bırakılan kopya izleri takip eder. m atomu üzerine uygulanan kuvvet aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$F_m = \sum_{\alpha} \sum_{j \neq m} f(r_{mj} - \alpha L) \quad (3.37)$$

Burada f iki cisim kuvvetini gösterir. r_{mj} ise, başlangıç hücresindeki j ve m atomları arasındaki vektördür.

3.3.4. İzobarik-izoentalpik çerçeve (HPN)

HPN çerçeve, sistemi ısıtmak ve dengede tutmak amacıyla kullanılır. Bir dış basınç kaynağı ile kontrol edilir. Burada hacim sürekli değişmektedir. İç basınç ile dış basınç arasındaki denge sürekli korunur. Basınçlar arasındaki fark hacimdeki değişmeyi ayarlar. Sistemin iç basıncı, parçacıklar arası etkileşimleri içeren kinetik enerji ve virial'in ortalaması olarak ifade edilir. İç basınç, dış basınçtan büyük olduğunda sistemin dengeye gelebilmesi için, dış basınç görevi gören hareketli piston kütlesi hareket eder ve iç basıncı düşürerek sistemi dengeye getirir [28].

Andersen'in formülasyonu sadece birim hücrenin hacim değişimlerini mümkün kılar. Parinello ve Rahman bu formülasyonu şekil değişikliklerini de içerecek şekilde genişletmiştir. Genişletilmiş bu formül ile sistem içerisinde birim hücrede oluşan hacim değişikliklerinin yanı sıra hacimde meydana gelen şekil değişiklikleri de hesaplanabilmiştir. Birim hücrede meydana gelen şekil değişikliğinin hesaplanması ile tüm yapının şekil değişikliği de hesaplanabilir [29,30].

Bu çerçevede, sistem, N parçacık içeren ve periyodik olarak tekrar eden birim hücrelerden oluşur fakat hücreler rastgele bir şekle ve hacme sabittir. a , b ve c vektörleri, MD hücresini tanımlar. a , b ve c vektörleri farklı uzunluklara ve rastgele karşılıklı yönelimlere sahiptir. Vektörler 3×3 lük bir matris için, $h = \{a, b, c\}$ şeklinde düzenlenir. Sonuç olarak hacim aşağıda verilmiştir.

$$\Omega = \|h\| = a \cdot (b \times c) \quad (3.38)$$

Sisteme hidrostatik bir basınç uygulandığında, Parinello ve Rahman [29] tarafından elde edilen MD hücrenin şekil ve büyüklüğündeki değişimler aşağıda açıklanır:

N tane parçacığın konumlarını tanımlayan $3N$ dinamik değişkeninin seti, h 'ın dokuz bileşeni tarafından artırıldı. $3N+9$ değişkenin zaman değişimi, Lagrange'den elde edildi [28]. Bu denklem;

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{s}_i' G \dot{s}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \phi(r_{ij}) + \frac{1}{2} WTr[\dot{h}'\dot{h}] - P\Omega \quad (3.39)$$

şeklinde gösterilir. Burada P , sisteme uygulanan hidrostatik basınçtır. W piston kütesidir ve G metrik tensördür ve $G=h'h$ şeklinde gösterilir. i parçacığının r_i konumu, ξ_i , η_i ve ζ_i bileşenleri ve h 'ın terimleri şeklinde yazılırsa;

$$r_i = h s_i = \xi_i a + \eta_i b + \zeta_i c \quad (3.40)$$

elde edilir. Denklem (3.39)'a göre Hamiltonyen yazılabilir. Hamiltonyen denklemi aşağıda gösterilmiştir.

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \phi(r_{ij}) + \frac{1}{2} WTr[\dot{h}'\dot{h}] + p\Omega \quad (3.41)$$

3.3.5. İzotermal-izobarik çerçeve (TPN)

Nosé tarafından MD simülasyonlara katılan TPN çerçevede, fiziksel özelliklerin sonuçlarını hesaplamak için HPN çerçeveden elde edilen datalar kullanılır [31,32]. Nosé, sisteme, sabit sıcaklık ile ilişkili bir serbestlik derecesi tanıtmıştır [31,32]. Bu çerçevede, sistem dış ısı kaynağı ile temas halindedir ve enerji ısı kaynağından sisteme, sistemden ısı kaynağına akar. Sistemin hacmi bir piston ile kontrol edilir. Serbestlik derecesi “ s ” ile gösterilir. TPN çerçevede, sanal değişkenler (q_i, p_i, s, V, t') , gerçek değişkenler (q'_i, p'_i, s, V, t') ile ilişkilidir [32]. Bu ilişki aşağıda gösterilmiştir.

$$q'_i = V^{1/3} q_i \quad (3.42)$$

$$p'_i = \frac{p_i}{V^{1/3} s} \quad (3.43)$$

$$t' = \int^t \frac{dt}{s} \quad (3.44)$$

Burada q_i bileşenleri 0 ile 1 arasında sınırlandırılır. Genişletilmiş sistemin hamiltonyeni;

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i V^{2/3} s^2} + \phi(V^{1/3} q) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s + \frac{p_v^2}{2W} + P_{ex} V \quad (3.45)$$

şeklinde gösterilir. Burada p_v , V 'nin konjige momentumudur. W hacmin hareketini sağlayan kütledir ve P_{ex} , dış basınçtır.

3.3.6. Mikrokanonik çerçeve (EVN)

Moleküler dinamik simülasyonlar sonucu oluşan izlerin incelenmesinde kullanılan mikrokanonik çerçeve, yalıtılmış bir sistem içerisinde toplam parçacık sayısını(N), sistemin hacmini (V) ve toplam enerjisi (E) sabit kabul eder.

BÖLÜM 4. EKİLEŞİM POTANSİYELERİ

4.1. Finnis- Sinclair Potansiyeli

Çift potansiyeller, metallerin enerji ile ilişkili özelliklerini tanımlamak için kullanılırlar. Bu potansiyeller atomların konumları hakkında da bilgi sağlar. Uygulamada, çift potansiyel modellerde, maddenin temel fiziksel özelliklerinin hesaplanmasında bazı problemlerle karşılaşılır. Örneğin kübik kristalde, çift potansiyeller Cauchy ilişkisi ($C_{12}=C_{44}$) için yeterli değildir [33]. Finnis ve Sinclair bu problemi sisteme hayali bir dış basınç uygulayarak çözmüşlerdir. Toplam enerjinin hacme bağlı terimleri tarafından üretilen bu dış basınç ile “Cauchy basıncını” ($C_{12}-C_{44}$) dengelemişlerdir. Makroskopik hacmin toplam enerjide bir değişken olarak tanımlanması bazı paradokslara yol açar. Hacme bağlı terim, hacim içinde lineer değilse, uzun dalga metodu ile hesaplanan hacim modülü, homojen deformasyon ile hesaplanandan farklıdır. Bu problem, metalde bulunan iç oyuk ve çatlakların simülasyonu göz önüne alındığında meydana gelir.

Çift potansiyel tanımlaması, bağlanma enerjisine neredeyse eşit olan boşluk oluşturma enerjisinin hesaplanmasında yetersizdir [33].

Finnis-Sinclair, metalik kohesyonun gerekli bant karakterini, basit bir modele dahil etme çözümünü önermiştir. Bant yapısının en basit ifadesi, sıkı bağlı model (TB) için ikinci moment yaklaşımıdır [33,34].

$\{R_i\}$ konumlarında, atom topluluklarının toplam enerjisi aşağıdaki gibi yazılır.

$$U_{tot} = U_n + U_p \quad (4.1)$$

Burada U_p , geleneksel merkezi çift potansiyellerin toplamıdır. U_n ise N cisimli bir terimdir ve U_N , tüm atomlar üzerinden aşağıda belirtilen deneysel kohesif fonksiyon ile özetlenir.

$$U_N = -A \sum_i f(\rho_i) \quad (4.2)$$

Burada A, önceden tahmin edilen pozitif bir sabittir. ρ_i ise,

$$\rho_i = \sum_j \phi(R_{ij}) \quad (4.3)$$

yerel yoğunluktur. Burada R_{ij} ,

$$R_{ij} = |R_{ij}| = |R_j - R_i| \quad (4.4)$$

şeklinde ifade edilir ve atomlar arası mesafeyi tanımlar.

Daw-Baskes ile Finnis-Sinclair yaklaşımları arasındaki ana farklılıklar, ρ 'nun açıklanması, f gömülü fonksiyonu ve sapmadır. Finnis-Sinclair, $\sqrt{\rho}$ olan bir $f(\rho)$ fonksiyonu seçti ve ρ 'yu sıkı bağlı teoride belirtilen yoğunluğun ikinci momentiyle tanımladı [35]. $\phi(R)$ üst üste binmiş integrallerin karelerinin toplamı olarak yorumlandı [36]. Daw ve Baskes ρ 'yu, serbest atom için Hartree-Fock hesaplamalarından elde edilen bir atomik yoğunluk değişimi olarak belirledi. Onlar deneysel sonuçların fit'lerinden yararlanarak bir $f(\rho)$ gömülü fonksiyonu elde etti. Finnis-Sinclair aşağıda gösterildiği gibi, atom topluluklarının toplam enerjilerinin ikinci terimlerini ifade etti.

$$U_p = \frac{1}{2} \sum_{ij} V(R_{ij}) \quad (4.5)$$

Burada U_p , Finnis-Sinclair'in sıkı bağlı açıklamasında yer alan itici çekirdek-çekirdek etkileşmeleridir.

Finnis ve Sinclair BCC geçiş metalleri için ϕ ve V fonksiyonlarını, u elastik modülün tamamını, denge hacmini ve bağlanma enerjisini fit ederek tekrar parametrize etti. ϕ bağlanma enerjisi için, bir parabolik form benimsedi. Bu form;

$$\phi(R) = \begin{cases} (R - d)^2, & R \leq d, \\ 0, & R > d \end{cases} \quad (4.6)$$

Şeklinde gösterilir. Burada d mesafesi, ikinci ve unc komŐular arasında uzandığı varsayılan bir parametredir. Bu yüzden $a < d < \sqrt{2a}$ dır. Burada a örgü parametresidir.

Kuadratik polinomda Finnis ve Sinclair tarafından tanımlan çift potansiyel aşağıda gösterildiği gibidir.

$$V(R) = \begin{cases} (R - c)^2(c_0 + c_1R + c_2R^2), & R \leq c, \\ 0, & R > c \end{cases} \quad (4.7)$$

Burada, c mesafesi, ikinci ve unc komŐular arasında uzandığı varsayılan bir parametredir. c_0 , c_1 ve c_2 fit edilen deneysel datalar için serbest parametrelerdir. Finnis ve Sinclair fit etme Şartlarını kolaylaŐtırmak için, tüm fiziksel niceliklerde a 'ya ek olarak c_0 , c_1 ve c_2 parametrelerini lineer olarak hesaba katar.

4.1.1. Sutton-Chen potansiyeli (SC)

Sutton ve Chen daha iyi bilgisayar simülasyonları yapmak için, uzun mesafeli Finnis-Sinclair deneysel potansiyelleri ile ilgilendiler ve atom kümeleri arasındaki mekanik etkileşmeleri modellediler [37]. Pethica ve Sutton, Lennard-Jones ift potansiyellerini kullanarak atom kümeleri arasındaki etkileşimleri modellediler. Onlar malzemenin iki tabakası temasa geçtiğinde, mekanik instabilitenin mevcut olduğunu belirledi ve tabakalar arasındaki etkileşmelerin potansiyel aralığına bağlı olduğunu keŐfettiler [38]. Sutton-Chen potansiyel parametreleri, deneysel örgü parametresi, bağlanma enerjisi ve hacim modülünü temel alan 0 K zelliklerine fit edilerek elde edildi [39]. Pethica ve Sutton, Lennard-Jones potansiyellerini, tabakalar

arasındaki uzun mesafeli Van der Waals etkileşmelerini düzgün bir şekilde tanımladığı için seçmişlerdir. Bu durum Finnis-Sinclair potansiyeli ile sağlanamaz. Ayrıca Lennard-Jones potansiyelleri, metallerde yüzey gevşemesinin zayıf bir tanımını verir. Sutton ve Chen uzun mesafe etkileşimleri ile Finnis-Sinclair potansiyelini geliştirdi ve toplam enerjiyi,

$$U_{\text{tot}} = \sum_i U_i = \sum_i \left[\sum_{j \neq i} \epsilon_{ij} \frac{1}{2} V(r_{ij}) - c_i \epsilon_{ij} (\rho_i)^{1/2} \right] \quad (4.8)$$

şeklinde ifade etti. Burada $V(r_{ij})$, i ve j atomları arasındaki itme için hesaba katılan çift potansiyeldir. ρ_i , i atomu için bağlanma enerjisi ile ilişkili yerel yoğunluktur. r_{ij} i ve j atomları arasındaki uzaklıktır.

$$V(r_{ij}) = \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}} \right)^{n_{ij}} \quad (4.9)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) \quad (4.10)$$

$$\phi(r_{ij}) = \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}} \right)^{m_{ij}} \quad (4.11)$$

Burada a , $V(r_{ij})$ ve ρ_i denklemlerini boyutsuz yapan uzunluk ölçü parametresidir. c , çekici terimle ilişkili, boyutsuz parametredir. ϵ enerji boyutlu bir parametredir. n ve m ($n > m$) pozitif tamsayı parametreleridir.

Denklem (4.8)'den hareketle, FCC alaşımları için Rafii-Tabar ve Sutton düzenlemesi kullanılarak, A ve B atomlarından oluşan ikili alaşım sistemindeki toplam enerji ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir [40].

$$U_{\text{tot}} = \sum_{i^A} G^A(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i^A j^A} \Phi^{AA}(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i^A j^B} \Phi^{AB}(r_{ij}) + \sum_{i^B} G^B(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i^B j^B} \Phi^{BB}(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i^B j^A} \Phi^{BA}(r_{ij}) \quad (4.12)$$

Burada Finnis ve Sinclair tarafından verilen enerji fonksiyonu,

$$G_i(\bar{\rho}_i) = -c\sqrt{\bar{\rho}_i} \quad (4.13)$$

şeklindedir [33]. Formüldeki ρ_i , i atomu civarındaki yerel yük yoğunluğunu temsil eder ve i atomunu çevreleyen diğer atomların yerel yük yoğunluklarının i noktasındaki toplamını verir.

Alaşım ararındaki etkileşimleri göstermek için potansiyel parametresi genişletilerek,

$$\varepsilon^{ij} = (\varepsilon^i \varepsilon^j)^{1/2}$$

$$m^{ij} = \frac{(m^i + m^j)}{2}$$

$$n^{ij} = \frac{(n^i + n^j)}{2}$$

$$a^{ij} = \frac{(a^i + a^j)}{2}$$

$$\Phi^{AB} = (\Phi^{AA}\Phi^{BB})^{1/2} \quad (4.14)$$

kombinasyonları kullanılır Bu çalışmada üçlü alaşım incelendiği için Denklem (4.12), A, B ve C atomlarından oluşan üçlü bir alaşım için yeniden düzenlendi. G^A ve G^B 'li terimlere ek olarak bir G^C 'li terim eklendi ve yukarıda bulunan AA, BB, AB ve BA gibi çift etkileşim terimlerine de yine ek olarak CC, CA, AC, BC ve CB tipinde beş adet etkileşim terimi eklendi.

$$\begin{aligned}
U_{tot} = & \sum_{iA} G^A(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{iA_jA} \Phi^{AA}(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{iA_jB} \Phi^{AB}(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{iA_jC} \Phi^{AC}(r_{ij}) + \\
& \sum_{iB} G^B(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{iB_jA} \Phi^{BA}(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{iB_jB} \Phi^{BB}(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{iB_jC} \Phi^{BC}(r_{ij}) \\
& \sum_{iC} G^C(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{iC_jBA} \Phi^{CA}(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{iC_jB} \Phi^{CB}(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{iC_jC} \Phi^{CC}(r_{ij}) \quad (4.15)
\end{aligned}$$

Burada kombinasyon yasaları, Denklem (4.15)'e uygun şekilde üçlü alaşım sistemine göre düzenlenerek hesaplamalarda kullanıldı.

4.1.2. Kuantum Sutton-Chen potansiyeli (Q-SC)

Sutton-Chen potansiyeli, Kimura ve çalışma arkadaşları tarafından, sıfır nokta enerjisini hesaba katarak ve X noktasındaki fonon frekansı gibi ekstra fiziksel özellikleri fit ederek, fcc metallerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığa bağlılığını geliştirmek için, tekrar parametrize edilmiştir [41]. Bu potansiyel Kuantum Sutton-Chen potansiyeli (Q-SC) olarak isimlendirilir.

Sutton-Chen potansiyeli, sadece hacim modülü, bağlanma enerjisi ve deneysel örgü parametresini temel alır [42]. Kimura ve arkadaşları, Sutton-Chen potansiyeli ile yetersiz olan kusurları, yüzeyleri ve ara yüzeyleri içeren özellikleri çalışmıştır. Onlar, sıfır noktası enerjisini içeren, kuantum düzeltmelerini üretmiştir. Böylece, kristalin sıcaklığa bağlı özellikleri daha iyi hesaplanabilmiştir.

Sutton-Chen potansiyelinin ϵ , c , n ve m parametrelerini, Kimura ve arkadaşları yeniden tanımlamıştır[41].

$$n = \sqrt[3]{\left(\frac{\Omega B}{E_{coh}}\right) \left(\frac{B}{2P_c} + 1\right)} \quad (4.16)$$

$$m = \sqrt[6]{\frac{\left(\frac{\Omega B}{E_{coh}}\right)}{\left(\frac{B}{2P_c} + 1\right)}} \quad (4.17)$$

Burada Ω , atom başına hacimdir. B hacim modülü, P_c cauchy basıncı ($P_c=C_{12}-C_{44}$) ve E_{coh} bağlanma enerjisidir.

Kimura ve arkadaşları, Sutton-Chen potansiyelinin, ϵ , c , n ve m parametrelerini belirlemek için, aşağıdaki açıklanan adımları izlemiştir [43].

- 1) a , 0 K'de deneysel örgü parametresi olarak belirlendi. (Sutton ve Chen a 'yı oda sıcaklığındaki örgü parametresi olarak belirlemiştir.)
- 2) c parametresi, $U_{tot}=-E_{coh}$ eşitliğini sağlayacak şekilde seçildi. Burada E_{coh} 0 K'deki bağlanma enerjisidir.
- 3) 0K'deki B hacim modülü ve C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabitleri, deneysel değerlere fit edildi.
- 4) Fonon dağılım eğrilerini hesaplamak için, Brillouin bölgesinde X noktasındaki (w_x^T, w_x^L) fonon frekansları, oda sıcaklığındaki deneysel örgü boşluklarını kullanarak fit edildi.
- 5) n ve m üstellerinin geniş aralığı için, önceki adımlar dikkate alındı. Hesaplama ile deney arasındaki en iyi uyumu veren birkaç aday seti seçildi.
- 6) ϵ , c , n ve m 'nin her bir seti için, boşluk oluşturma enerjisi, yüzey enerjisi ve durum denklemleri hesaplandı. Bu parametreler seçildiği zaman, deneysel değerler ile hesaplanan değerlerin birbirine daha yakın olduğu gözlemlendi.
- 7) Fonon modları, 0K'deki örgü parametresi için hesaplandı ve toplam sıfır noktası enerjisi, Brillouin bölgesi üzerinden toplam alınarak elde edildi.
- 8) ϵ ve c parametreleri, $F_{0K}=-E_{coh}$ sağlayacak şekilde seçildi. kuantum sıfır basıncı denge şartlarıyla eş zamanlı olarak, en iyi şekilde kullanıldı.
- 9) Boşluk oluşturma enerjisi, yüzey enerjisi, durum denklemi, termal genleşme ve sıcaklığın bir fonksiyonu olan öz ısı sığası, fonon düzeltmelerini kullanarak hesaplandı.

BÖLÜM 5. STATİK ÖZELLİKLERİN HESAPLANMASI ve SONUÇLARI

5.1. Pd, Pt ve Rh Saf Metallerinin Sutton-Chen ve Kuantum Sutton-Chen Potansiyellerini Kullanarak Fiziksel Özelliklerinin Hesaplanması

Bu çalışmada, SC ve Q-SC deneysel çok cisim potansiyellerini kullanarak moleküler dinamik simülasyonları çalışıldı. Çalışmadaki ilk amaç, Pd, Pt ve Rh saf metallerinin, termal ve mekanik özelliklerinin sıcaklığa bağlılığını analiz etmektir. Diğer amaç ise, incelenen metaller için, Kuantum Sutton-Chen ve Sutton-Chen potansiyel parametrelerini kullanarak elde edilen statik özellikleri, literatürde bulunan deneysel ve teorik verilerle karşılaştırmaktır.

Pd, Pt ve Rh metalleri için SC ve Q-SC potansiyel parametrelerinin değerleri, Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1. Pd, Pt ve Rh saf metalleri için SC [40] ve Q-SC [41] potansiyel parametre değerleri

Metal	Model	n	m	$\epsilon(\text{ev})$	c	a (Å°)
Pd	Q-SC	12	6	0,32864E-2	148,205	3,8813
	SC	12	7	0,41790E-2	108,526	3,8902
Pt	Q-SC	11	7	0,97894E-2	71,336	3,9163
	SC	10	8	1,98350E-2	34,428	3,9200
Rh	Q-SC	13	5	0,24612E-2	305,499	3,7984
	SC	12	6	0,49371E-2	145,658	3,8000

Bu çalışmada, 7x7x7 konvensiyonel birim hücreden (1372 atom) oluşan süper hücrenin, MD simülasyonları yapıldı. Bu simülasyonlarda kullanılan algoritmalar, Andersen [28], Parinello-Rahman [29], Nosé [32], Hoover [44], Çağın and Pettitt [45]’in çalışmalarından belirlenen genişletilmiş Hamiltonyen formalizmini temel alır.

Simülasyon, atomların, üç boyutta periyodik sınır şartlarına maruz bırakılan fcc örgüleri üzerine, rastgele dağıtılmasıyla başlar. 2 fs zaman adımlı hareket denklemlerini çözebilmek için, beşinci derece Gear tahmin-düzeltilme algoritmaları kullanılır. Parrinello-Rahman piston kütle parametresi $W=400$ olarak seçilir ve Nosé-Hoover parametresi $Q=100$ e ayarlanır. Atomlar arasındaki etkileşmeler için etkileşim uzaklığı, hesaplamalarda maksimum hız ve kapasitenin oluşması için iki örgü parametresi ($2a$) olarak alınır. Bununla beraber sıcaklık etkilerinin hesaba katılması için etkileşim uzaklığına örgü parametresi uzaklığının yarısı ($a/2$) eklenir. Simülasyonlarda birbirini takip eden üç çerçeve (ensemble) kullanılır. Birincisi HPN moleküler dinamik simülasyonu (sabit entalpi, sabit basınç), artan sıcaklıklarda sistemi dengelemek ve ısıtmak için kullanılır. Sistem 0 K'den hedef sıcaklığa 100 K artışlarla ısıtılır. Her bir sıcaklıkta sistemi dengeye getirmek için 2000 adımlık çalışma yapılır. Erime sıcaklığının daha doğru değerlerini bulmak için, sistem erime sıcaklığı yakınlarında 10 K artışlarla ısıtılır. Daha sonra, sistemin hacmi, yoğunluğu ve enerjisi gibi bazı istatistiksel sonuçları elde etmek için, TPN (sabit basınç, sabit sıcaklık) dinamikleri yapılır. TPN simülasyonları için 20000 adımlık (zaman adımı) ek çalışmalar yapılır. Son olarak, malzemelerin elastik sabitlerini ve elastik sabitlerden faydalanarak hesaplanan hacim modülü, kesme modülü, Young modülü ve benzeri fiziksel özellikleri tespit etmek için, mikrokanonik çerçeve EVN (sabit enerji, sabit hacim) kullanılır. EVN dinamikleri için 50000 adımlık çalışmalar yapılır.

5.1.1. Örgü parametresi, yoğunluk, entalpi ve bağlanma enerjisi

Bu çalışmada, Pd, Pt ve Rh saf metallerinin katı özellikleri, SC ve Q-SC potansiyel parametrelerini kullanarak analiz edildi. Sistem 0 K'den hedef sıcaklığa, 2000 adımlık HPN simülasyonlarını kullanarak termalize edildi. Sonra, örgü sabiti, bağlanma enerjisi, yoğunluk, entalpi gibi fiziksel sonuçları elde etmek için TPN simülasyonları yapıldı. Fiziksel özellikler üzerine sıcaklığın etkilerini analiz etmek için, 20000 adımlık TPN çerçevelerinden hesaplanan sonuçlar, bazı sıcaklıklar için Tablo 5.2'de verilmiştir. Q-SC ve SC potansiyellerinden hesaplanan özellikler deneysel değerlerle karşılaştırılmaktadır. Bu karşılaştırma sonucu çok küçük hataların olduğu gözlemlenmiştir. Q-SC potansiyellerinden hesaplanan sonuçlar, SC

potansiyellerinden hesaplananlara göre deneysel verilerle daha uyum içindedir [46,47].

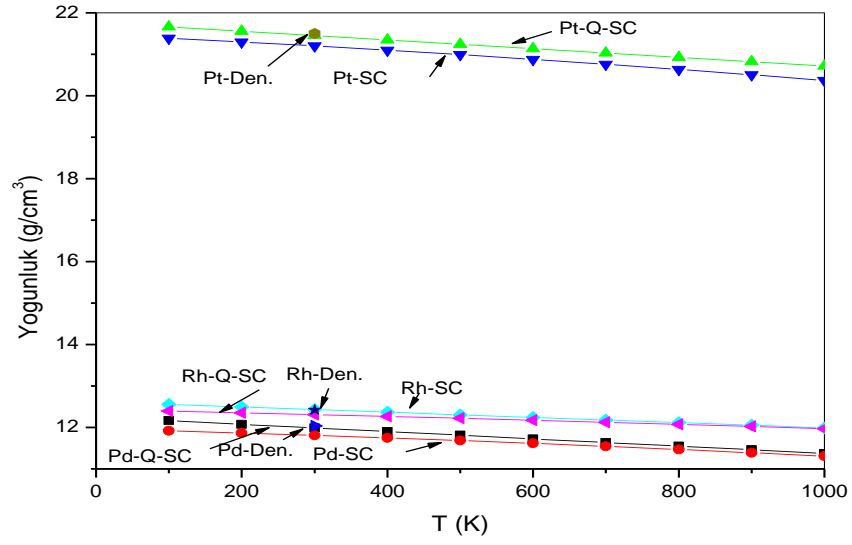
Örneğin, Pd, Pt ve Rh saf metalleri için Q-SC potansiyel parametrelerinden 300 K için hesaplanan, örgü parametresi sonuçları, 300 K'deki deneysel örgü parametresi değerleriyle karşılaştırılırsa; sırasıyla yaklaşık olarak 0.13 %, 0.18 % ve 0.16 % sapmaları, aynı şekilde, yoğunluk sonuçları, 300 K'deki deneysel yoğunluk değerleriyle karşılaştırılırsa; sırasıyla yaklaşık olarak 0.69 %, 0.49 % ve 0.27 % sapmaları bulunur.

SC potansiyel parametreleri kullanılarak 300 K için hesaplanan ve aynı sıcaklıktaki deneysel değerleri ile karşılaştırılan bu sapmalar; örgü parametresi sonuçları için sırasıyla 0.54 %, 0.48 % ve 0.37 % iken, yoğunluk sonuçları için sırasıyla 1.87 %, 0.92 % ve 0.85 % olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi, Q-SC potansiyelleri, örgü parametresi ve yoğunluk sonuçları SC potansiyeline göre daha iyidir.

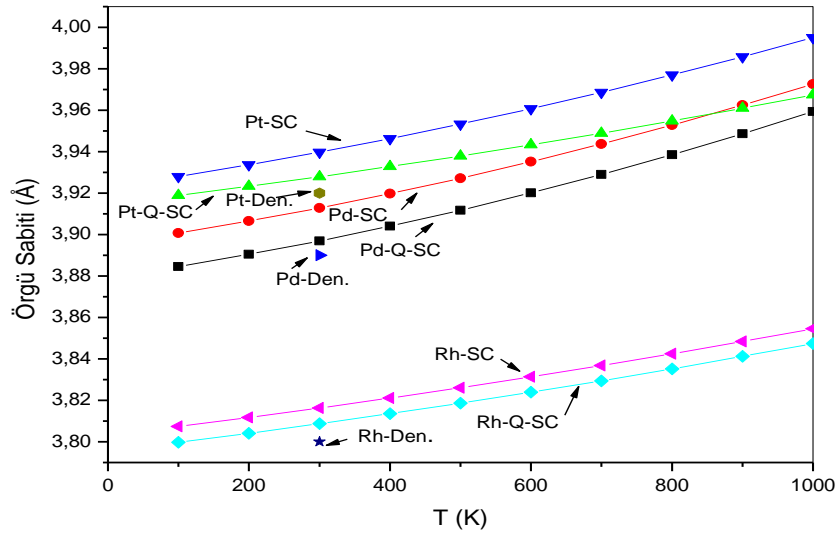
Tablo 5.2. Pd, Pt ve Rh saf metalleri için, Q-SC ve SC potansiyel parametrelerini kullanarak farklı sıcaklıklarda TPN çerçevelerden hesaplanan örgü parametresi (a), yoğunluk (ρ), bağlanma enerjisi (E_c), entalpi (H) değerleri

Metal	T (K)	a (Å)			ρ (g/cm ³)			H (kJ/mol)		E_c (kJ/mol)	
		Q-SC	SC	Den.	Q-SC	SC	Den.	Q-SC	SC	Q-SC	SC
Pd	100	3,880	3,897		12,091	11,942	(12,065)[46]	375,36	377,61	375,36	377,62
	200	3,888	3,904		12,024	11,878	(12,051)[46]	372,81	375,08	372,82	375,08
	300	3,895	3,911	(3,89)[47]	11,955	11,813	(12,038)[46]	370,26	372,52	370,26	372,52
	500	3,911	3,926		11,812	11,677		365,00	367,29	365,01	367,29
	700	3,927	3,942		11,663	11,535		359,64	361,93	359,64	361,93
	1000	3,955	3,969		11,422	11,303		351,20	353,51	351,21	353,51
	1200	3,975	3,989		11,245	11,133		345,24	347,58	345,24	347,58
Pt	100	3,916	3,926		21,561	21,508		563,12	562,92	563,12	562,92
	200	3,921	3,932		21,479	21,408		560,62	560,37	560,62	560,37
	300	3,927	3,939	(3,92)[47]	21,394	21,303	(21,50)[46]	558,05	557,81	558,05	557,81
	500	3,937	3,952		21,222	21,087		552,89	552,61	552,89	552,61
	700	3,948	3,967		21,044	20,861		547,64	547,29	547,65	547,29
	1000	3,966	3,991		20,765	20,498		539,59	538,94	539,59	538,95
	1200	3,978	4,010		20,568	20,232		534,05	533,04	534,05	533,06
Rh	100	3,796	3,804		12,487	12,408		555,37	552,17	555,37	552,16
	200	3,801	3,809		12,437	12,362		552,80	549,64	552,80	549,64
	300	3,806	3,814	(3,80)[47]	12,387	12,314	(12,42)[46]	550,22	547,08	550,23	547,09
	500	3,817	3,824		12,285	12,217		545,03	541,92	545,03	541,93
	700	3,828	3,834		12,181	12,118		539,78	536,70	539,78	536,70
	1000	3,845	3,851		12,018	11,963		531,72	528,67	531,72	528,68
	1200	3,857	3,863		11,904	11,854		526,16	523,15	526,16	523,16

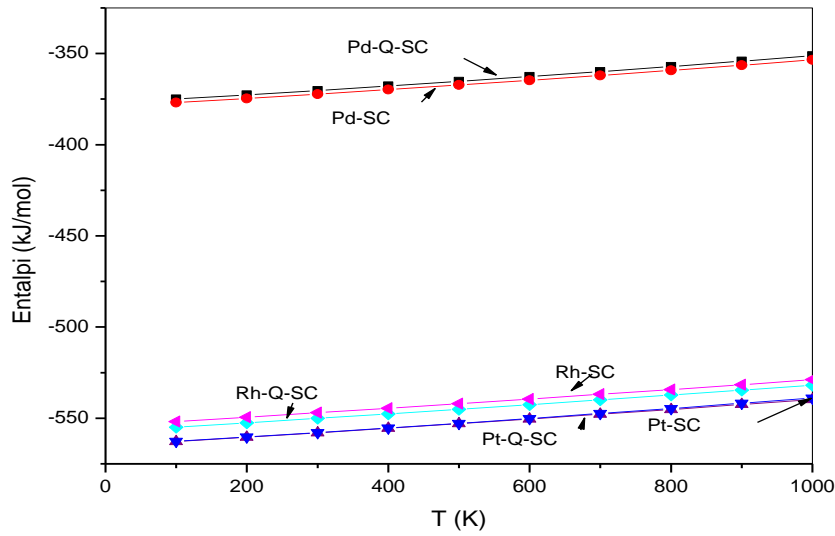
Pd, Pt ve Rh metallerinde, Q-SC ve SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan statik özelliklerin karşılaştırmasını göstermek için, yoğunluk, örgü parametresi ve entalpilerin sıcaklığa bağlı grafikleri sırasıyla Şekil 5.1, Şekil 5.2 ve Şekil 5.3' de verilmiştir. Eğriler incelendiğinde bu eğrilerin kuadratik bir değişim gösterdiği ve Q-SC potansiyel parametrelerinden elde edilen eğrilerin, SC potansiyel parametrelerinden elde edilenlere göre, deneysel değerlere daha yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 5.1. Q-SC ve SC potansiyel parametreleri için, Pd, Pt ve Rh saf metallerinin, sıcaklığın fonksiyonu olarak yoğunluk eğrileri ve 300 K'deki deneysel dataları [46,47]



Şekil 5.2. Q-SC ve SC potansiyel parametreleri için, Pd, Pt ve Rh saf metallerinin, sıcaklığın fonksiyonu olarak örgü parametresi eğrileri ve 300 K'deki deneysel dataları [46,47]



Şekil 5.3. Q-SC ve SC potansiyel parametreleri için, Pd, Pt ve Rh saf metallerinin, sıcaklığın fonksiyonu olarak entalpi eğrileri ve 300 K'deki deneysel dataları [46,47]

5.1.2. Öz ısı kapasitesi ve termal genleşme katsayısı

Entalpi, TPN çerçevelerinden hesaplanır. Sıcaklığın fonksiyonu olarak öz ısı kapasitesini incelemek için; erime sıcaklığı altındaki hesaplanan entalpi sonuçları dataları, kuadratik bir polinoma fit edilir. Q-SC potansiyeli ile hesaplanan entalpi sonuçlarından fit edilen datalar, Pd için, 100 K ile 1800 K, Pt için 100 K ile 2300 K ve Rh için 100 K ile 2500 K sıcaklıkları arasındadır. SC potansiyeline göre fit edilen bu datalar, Pd için, 100 K ile 1800 K, Pt için 100 K ile 1600 K ve Rh için 100 K ile 2600 K sıcaklıkları arasındadır. Bu kuadratik polinom aşağıdaki gibi seçilebilir:

$$H(T) = a + bT + cT^2 \quad (kJ \text{ mol}^{-1}) \quad (5.1)$$

Burada T sıcaklıktır. Öz ısı kapasitesi, Denklem (5.1)'in aşağıda belirtilen denkleme göre, birinci dereceden türevini hesaplayarak elde edilir.

$$C_p(T) = \left(\frac{\partial H(T)}{\partial T} \right)_p \quad (5.2)$$

Her bir sıcaklıkta, hem Q-SC hem de SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan entalpi datalarının fit edilmiş sonuçlarından, a, b ve c sonuçları elde edildi. Denklem

(5.1)'deki ifadenin a, b ve c katsayıları, 300 K için verilmiş Q-SC ve SC potansiyellerinden hesaplanan simülasyon sonuçları ve deneysel datalar Tablo 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5.3. Pd, Pt ve Rh saf metalleri için, Q-SC ve SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan spesifik ısı ve metallerin ısı kapasitelerini bulmak için kullanılan polinomik fonksiyonun katsayıları

Metal	a	b x 10 ⁻⁴	c x 10 ⁻⁶	Potansiyel Model	C _p (kJ mole ⁻¹ K ⁻¹)	
					Simülasyon sonuçları	Deneysel
Pd	-377,237	220,986	3,849	Q-SC	0,0244084	0,02598
	-379,467	219,023	3,987	SC	0,0242947	
Pt	-565,137	230,903	2,290	Q-SC	0,0244646	0,02586
	-565,171	232,091	3,109	SC	0,0250745	
Rh	-557,727	245,878	1,430	Q-SC	0,0254463	0,02498
	-554,121	231,345	2,110	SC	0,0244006	

Tablo 5.3'e bakıldığı zaman metaller için verilen deneysel datalarla simülasyon sonuçlarının birbirlerine yakın çıktığı görülür. Pt hariç, diğer metaller için, Q-SC simülasyon sonuçları SC simülasyon sonuçlarına göre deneysel değerlerle daha iyi uyum içindedir. Örneğin, Pd, Pt ve Rh metalleri için Q-SC potansiyellerinden hesaplanan ısı kapasitesi sonuçları, 300 K'de sırasıyla yaklaşık olarak % 6.04, % 5.39 ve % 1.86 sapma gösterirken, SC potansiyeli için hesaplanan bu sapmalar yaklaşık olarak sırasıyla % 6.48, % 3.03 ve % 2.31 dir.

Termal genişleme davranışını incelemek için, ısı kapasitesinde yapıldığı gibi, erime sıcaklığı altındaki örgü parametresi dataları sıcaklığın fonksiyonu olarak, kuadratik bir fonksiyona fit edilmiştir. Burada, ısı kapasitesinde kullanılan aynı kuadratik polinom kullanılmıştır. Bu kuadratik polinom;

$$a(T) = a + bT + cT^2 \quad (5.3)$$

Termal genişleme katsayısı, Denklem (5.1)'in aşağıda belirtilen denkleme göre, birinci dereceden türevini hesaplayarak ve bulunan ifadenin ters işaretli değerini örgü sabitine bölerek elde edilir.

$$\alpha_p(T) = -\frac{1}{a(T)} \left(\frac{\partial a(T)}{\partial T} \right)_p \quad (5.4)$$

Denklem (5.3)'deki katsayılar, 300 K için, simülasyon sonuçları ve deneysel değerler Tablo 5.4'te verilmiştir. Q-SC ve SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan termal genişleme katsayıları yaklaşık olarak birbirlerine yakındır. Fakat bu değerler deneysel değerlerden büyüktür.

Tablo 5.4. Pd, Pt ve Rh saf metalleri için, hem Q-SC hem de SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan termal genişleme katsayıları ve metallerin termal genişleme katsayılarını bulmak için kullanılan polinomik fonksiyonun katsayıları

Metal	a x 10 ⁻³	b x 10 ⁻⁸	c x 10 ⁻¹¹	Potansiyel Model	$\alpha_p \times 10^{-5} \text{ (K}^{-1}\text{)}$	
					Simülasyon Sonuçları	Deneysel
Pd	387,656	560,125	229,666	Q-SC	1,7916	1,18
	389,332	514,141	245,655	SC	1,6914	
Pt	391,477	380,229	125,834	Q-SC	1,1605	0,88
	392,163	499,900	208,946	SC	1,5873	
Rh	379,566	365,656	117,558	Q-SC	1,1458	0,82
	380,327	356,563	112,639	SC	1,1120	

5.1.3. Elastik sabitler, hacim modülü, kesme modülü ve Young modülü

Elastik sabitler, kristal üzerine bir dış kuvvet uygulayarak hesaplanır. Katıların elastik sabitleri, malzemelerin stabiliteleri ve sertlikleri hakkında bilgi sağlar [48]. Bu çalışmada, Pd, Pt ve Rh saf metalleri için, 50000 adımlık EVN simülasyonlarından elastik sabitler elde edilmiştir. EVN simülasyonlarında, sistemin basınca bağlı özelliklerini elde etmek için, sıfır gerilimli ortalama sonuç matrisi $\langle h_0 \rangle$ kullanılır. Çağın, EVN çerçevelerinde SC potansiyellerini kullanarak elastik sabitlerin hesaplanması için bir değişim formülü türetmiştir [49,50,51]. Bu değişim formülü aşağıdaki gibidir:

$$C_{\alpha\beta\gamma\kappa} = \frac{\Omega_0}{k_B T} (\langle P_{\alpha\beta} P_{\gamma\kappa} \rangle - \langle P_{\alpha\beta} \rangle \langle P_{\gamma\kappa} \rangle) + \frac{2Nk_B T}{\Omega_0} (\delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\kappa} + \delta_{\alpha\kappa} \delta_{\beta\gamma}) + \langle \chi_{\alpha\beta\gamma\kappa} \rangle \quad (5.5)$$

Burada açılmal braketler ortalama zamanı sembolize eder ve $\Omega_0 = \det h_0$ model sistemi için referans hacimdir. İlk terim değişim (fluctuation) terimidir ve mikroskopik kuvvet tensörünün, P_{ij} değişiminden gelen katkısını gösterir. İkinci terim, kinetik enerjiye katkıyı gösteren sıcaklık katkı terimidir ve son terim, elastik sabitler için Born teriminin katkısını gösterir. Elastik sabitlere en büyük katkı, bu terimden gelmektedir.

Hacim modülü (B), C_{11} ve C_{12} elastik sabitleri kullanılarak aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (5.6)$$

Ayrıca, kesme modülü, Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) sınırlarının aritmetik ortalamasını temel alan, Voigt-Reuss-Hill aritmetik yaklaşımından (G) hesaplanmıştır [52,53]. Bu ifadeler,

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (5.7)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (5.8)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (5.9)$$

şeklinde gösterilir. Poisson oranı;

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (5.10)$$

ifadesiyle belirlenir [54]. Young modülü ise, Poisson oranı ve hacim modülünün hesaplanan değerlerinden faydalanarak,

$$Y = 3B(1 - 2\nu) \quad (5.11)$$

formülü ile belirlenir. EVN simülasyonları, Pd için 100 K ile 2500 K, Pt için 100 K ile 3000 K ve Rh için 100 K ile 3500 K arası sıcaklıklarda yapılmıştır. Pd, Pt ve Rh metalleri için, elastik sabitler (C_{11} , C_{12} ve C_{44}), hacim modülü (B), Cauchy basıncı ($C_{12}-C_{44}$), Cauchy oranı (C_{12}/C_{44}), kesme modülü (G_V , G_R ve G), G/B oranı, poisson oranı (ν) ve Young modülü (Y) sonuçları, deneysel ve hesaplanmış diğer teorik verilerle birlikte Tablo 5.5, Tablo 5.6 ve Tablo 5.7 de listelenmiştir.

Bu çalışmada, incelenen metaller için hesaplanmış olan elastik sabitler ve hacim modülleri, sıkı bağlı (TB) model, üçüncü en yakın komşu (EAM) modeli, uzun mesafe (FS) modeli, lineer artırılmış düzlem dalga (LAPW) modeli ve pseudopotentials (MP) yaklaşımları [37,48,54-57] gibi diğer teorik hesaplamalarla karşılaştırıldığında, deneysel değerlerle [46,58] daha uyumludur.

Tablo 5.5 incelediği zaman, Pd'un C_{44} elastik sabiti hariç, SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan elastik sabitlerin ve hacim modülünün, Q-SC potansiyel parametrelerinden hesaplanana göre deneysel değerlere daha yakın olduğu görülür. Pd için 300 K'deki Q-SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan C_{11} , C_{12} , C_{44} elastik sabitleri ve B hacim modülü ile onlara karşılık gelen deneysel veriler karşılaştırıldığında; sırasıyla yaklaşık olarak % 10.6, % 20.1, %13 ve % 10.8 sapmaları bulunur. 300 K'de SC potansiyeli için bu sapmalar, sırasıyla yaklaşık olarak, % 0.8, % 6.6, % 14.2 ve % 2.6 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 5.5. Pd saf metali için, Q-SC ve SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan C_{11} , C_{12} , ve C_{44} (GPa) elastik sabitleri ve bu elastik sabitleri kullanarak hesaplanan (B) hacim modülü (GPa), (C_{12}/C_{44}) Canchy oranı, Cauchy basıncı ($C_{12}-C_{44}$) (GPa), Voigt-Reuss-Hill aritmetik yaklaşımını esas alan G_V , G_R ve G kesme modülü (GPa), G/B oranı, (ν) Poisson oranı ve (Y) Young modülü (GPa)(Hesaplar 300K için yapılmıştır.)

	Sunulan çalışma Q-SC	Sunulan çalışma SC	Diğer sonuçlar					
			Den. [46]	[48]	[54]	[55]	[56]	[37]
	202,806	228,909	227	233	228,7	232	218	248
C_{12}	140,587	164,256	176	163	204	178	184	176
C_{44}	81,392	82,255	72	63	83,9	73	65	93
B	161,327	185,807	181	212	212,8	196	195	200
$C_{12}-C_{44}$	59,194	82,001	-	-	-	-	-	-
C_{12}/C_{44}	2,491	2,782	-	-	-	-	-	-
G_V	61,279	62,283	-	-	-	-	-	-
G_R	49,432	50,843	-	-	-	-	-	-
G	55,356	56,563	-	-	11,95	26	17	36
G/B	0,3431	0,3044	-	-	-	-	-	-
ν	0,4094	0,4177	-	-	0,4724	-	-	-
Y	87,691	91,662	-	-	35,19	-	-	-

Tablo 5.6 incelendiğinde, Pt'in C_{11} elastik sabiti hariç, SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan elastik sabitlerin ve hacim modülünün, Q-SC potansiyel parametrelerinden hesaplanana göre deneysel değerlere daha yakın olduğu görülür. Pt için 300 K'deki Q-SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan C_{11} , C_{12} , C_{44} elastik sabitleri ve B hacim modülü ile onlara karşılık gelen deneysel veriler karşılaştırıldığında; sırasıyla yaklaşık olarak % 11.2, % 9, % 37.7 ve % 8.2 sapmaları bulunur. 300 K'de SC potansiyeli için bu sapmalar, sırasıyla yaklaşık olarak, % 16.1, % 3.9, % 14.1 ve % 7.2 dir.

Tablo 5.6. Pt saf metali için, Q-SC ve SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan C_{11} , C_{12} , ve C_{44} (GPa) elastik sabitleri ve bu elastik sabitleri kullanarak hesaplanan (B) hacim modülü (GPa), (C_{12}/C_{44}) Canchy oranı, Cauchy basıncı ($C_{12}-C_{44}$) (GPa), Voigt-Reuss-Hill aritmetik yaklaşımını esas alan G_v , G_R ve G kesme modülü (GPa), G/B oranı, (ν) Poisson oranı ve (Y) Young modülü (GPa) (Hesaplar 300K için yapılmıştır.)

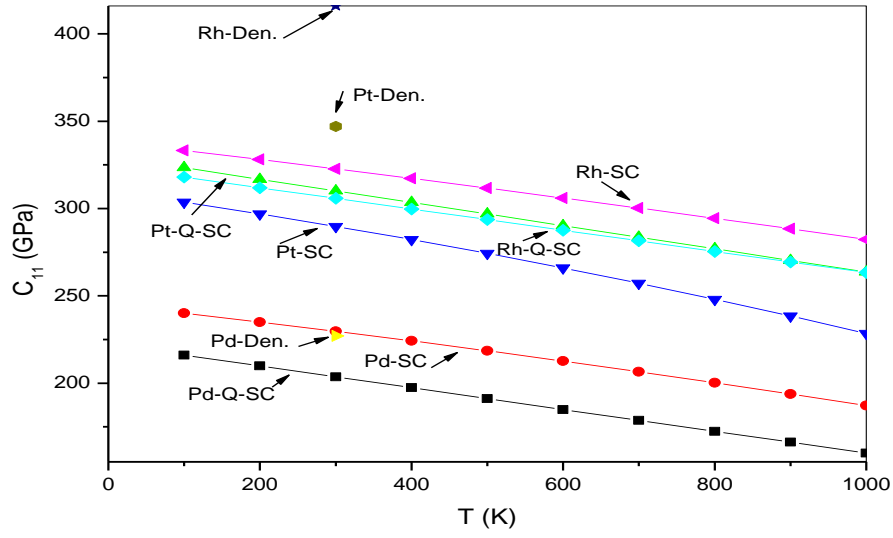
Pt	Sunulan çalışma Q-SC	Sunulan çalışma SC	Diğer sonuçlar					
			Den. [46]	[48]	[54]	[55]	[56]	[37]
C_{11}	308,092	291,085	347	380	339,9	341	303	314
C_{12}	228,392	241,060	251	257	282,1	273	273	258
C_{44}	104,692	65,261	76	71	86,5	91	68	74
B	254,958	257,735	278	318	301,4	296	283	277
$C_{12}-C_{44}$	123,699	175,799	-	-	-	-	-	-
C_{12}/C_{44}	2,942	4,460	-	-	-	-	-	-
G_v	78,755	49,161	-	-	-	-	-	-
G_R	63,416	39,705	-	-	-	-	-	-
G	71,086	44,433	-	-	28,90	34	15	28
G/B	0,2788	0,1724	-	-	-	-	-	-
ν	0,4257	0,4529	-	-	0,4535	-	-	-
Y	113,629	72,6866	-	-	84,01	-	-	-

Rh için 300 K'deki Q-SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan C_{11} , C_{12} , C_{44} elastik sabitleri ve B hacim modülü ile onlara karşılık gelen deneysel veriler karşılaştırıldığında; sırasıyla yaklaşık olarak % 26.8, % 1, % 25.1 ve % 13.3 sapmaları bulunur. 300 K'de SC potansiyeli için bu sapmalar, sırasıyla yaklaşık olarak, % 22.2, % 13.1, % 28.4 ve % 5 dir.

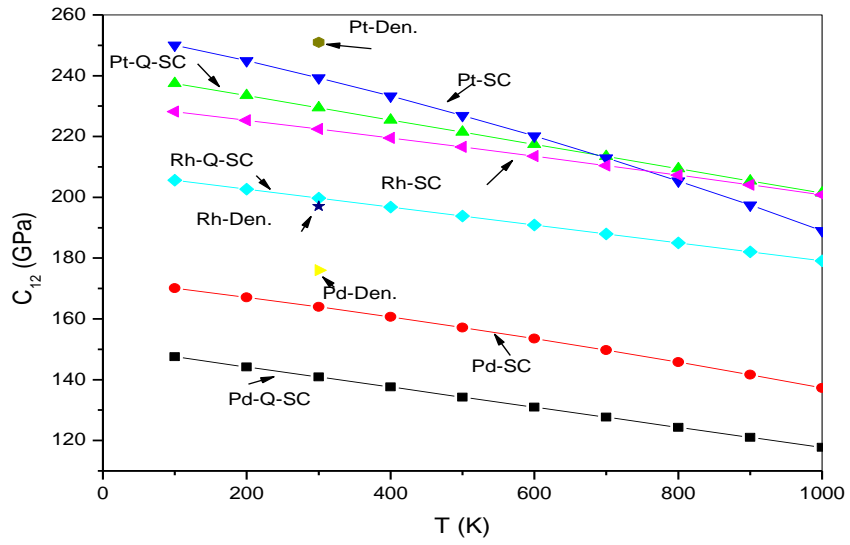
Tablo 5.7. Rh saf metali için, Q-SC ve SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan C_{11} , C_{12} , ve C_{44} (GPa) elastik sabitleri ve bu elastik sabitleri kullanarak hesaplanan (B) hacim modülü (GPa), (C_{12}/C_{44}) Canchy oranı, Cauchy basıncı ($C_{12}-C_{44}$) (GPa), Voigt-Reuss-Hill aritmetik yaklaşımını esas alan G_v , G_R ve G kesme modülü (GPa), G/B oranı, (ν) Poisson oranı ve (Y) Young modülü (GPa) (Hesaplar 300K için yapılmıştır.)

Rh	Sunulan çalışma Q-SC	Sunulan çalışma SC	Diğer sonuçlar					
			Den. [58]	[48]	[55]	[37]	[46]	[57]
C_{11}	304,178	323,272	416	491	392	340	413	386
C_{12}	198,981	222,855	197	171	237	232	194	171
C_{44}	137,738	131,577	184	260	199	143	184	172
B	234,047	256,327	270	306	289	269	270	243
$C_{12}-C_{44}$	61,243	91,277	-	-	-	-	-	-
C_{12}/C_{44}	2,208	2,456	-	-	-	-	-	-
G_v	103,682	99,030	-	-	-	-	-	-
G_R	83,605	79,828	-	-	-	-	-	-
G	93,643	89,426	-	-	77	54	-	142
G/B	0,4001	0,3488	-	-	-	-	-	-
ν	0,3954	0,4080	-	-	-	-	-	0,26
Y	146,798	141,393	-	-	-	-	-	357

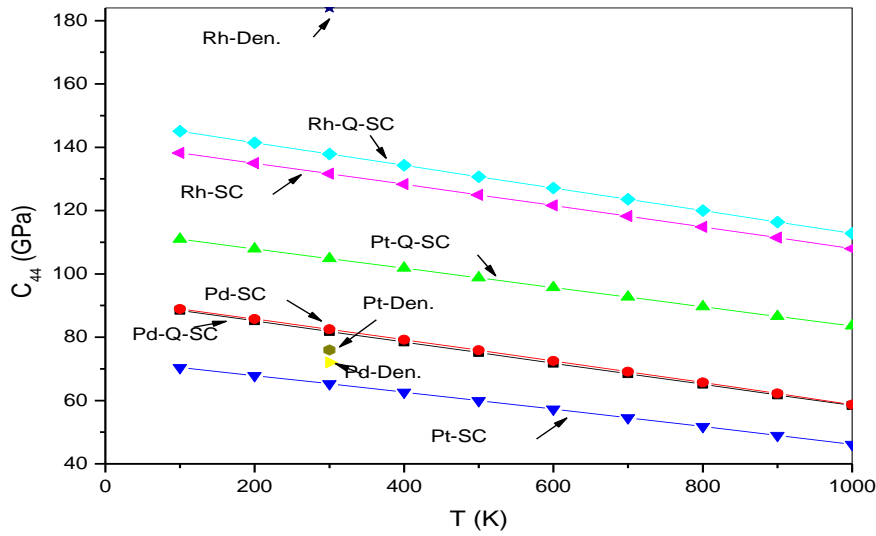
Q-SC ve SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan elastik sabitlerin ve hacim modüllerinin karşılaştırması, sırasıyla Şekil 5.4, Şekil 5.5, Şekil 5.6 ve Şekil 5.7’de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde, genelde SC potansiyellerinden elde edilen değerlerin, Q-SC potansiyelinden elde edilenlere göre deneysel değerlere daha yakın olduğu görülür.



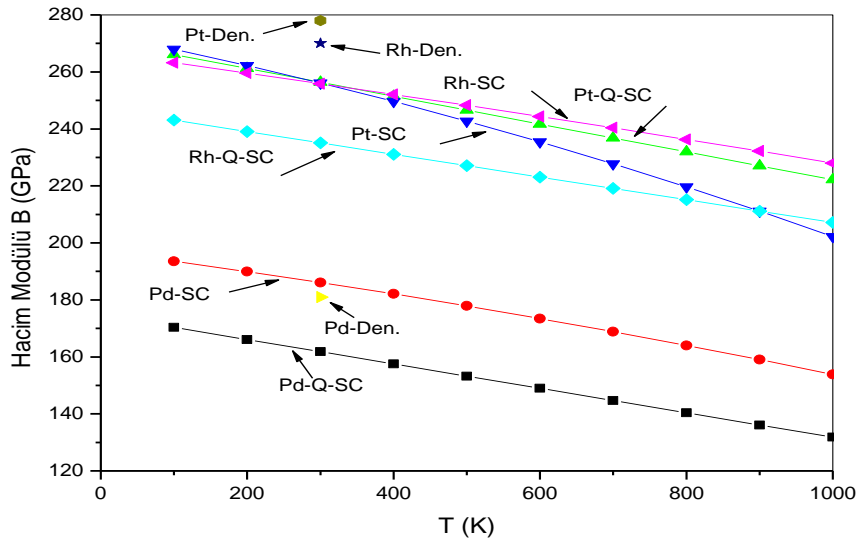
Şekil 5.4. Q-SC ve SC potansiyel parametreleri için, Pd, Pt ve Rh metallerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak C_{11} elastik sabiti ve 300 K'deki deneysel veriler [46,58]



Şekil 5.5. Q-SC ve SC potansiyel parametreleri için, Pd, Pt ve Rh metallerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak C_{12} elastik sabiti ve 300 K'deki deneysel veriler [46,58]



Şekil 5.6. Q-SC ve SC potansiyel parametreleri için, Pd, Pt ve Rh metallerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak C_{44} elastik sabiti ve 300 K'deki deneysel veriler [46,58]



Şekil 5.7. Q-SC ve SC potansiyel parametreleri için, Pd, Pt ve Rh metallerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak B hacim modülü ve 300 K'deki deneysel veriler [46,58]

B hacim modülü, malzemelerin ortalama bağ kuvvetinin bir ölçüsüdür ve kristalde atomların bağlanma enerjileriyle kuvvetli korelasyon gösterir [57,59]. Malzemelerin ortalama atomik bağ kuvvetleri, elastik sabitleri kullanarak hesaplanan hacim modüllerinden belirlenebilir. Buna göre, SC ve Q-SC potansiyel parametrelerini kullanarak hesaplanan hacim modüllerini esas alan Pd, Pt ve Rh metallerinin ortalama atomik bağ kuvvetleri, büyükten küçüğe $Pt > Rh > Pd$ sırasını takip eder.

Hacim modülleri (B), bağı kopmaya karşı direnci ile ilişkiliyken, kesme modülü (G) plastik deformasyona karşı direnç ile ilişkilidir. Bu yüzden, malzemelerin esneklik/kırılganlık davranışları, G/B oranı ya da Poisson oranına (ν) bağlı olarak, onların elastik sabitleri ile deneysel olarak ilişkili olabilir. Eğer G/B oranı 0.5'ten büyükse ya da poisson oranı (ν), 1/3 ten küçükse, malzeme kırılğan bir malzemedir. Aksi taktirde malzeme, esnek bir tavrı gösterir [59,60]. Hem Q-SC hem de SC potansiyel parametrelerinden faydalanarak analiz edilen Pd, Pt ve Rh saf malzemeleri için, G/B oranının 0.5'ten daha küçük, poisson oranında 1/3'ten daha büyük olduğu görülmüştür. G/B ve Poisson oranından (ν) görüldüğü gibi, Pd, Pt ve Rh metallerinin tümü esnek bir davranış gösterir. Buna göre, Pd, Pt ve Rh saf metallerinin esnekliği büyükten küçüğe $Pt > Pd > Rh$ sırasını takip eder.

Pettifor, metaller ve bileşenlerde, malzemelerin esnek/kırılgan davranışlarını yansıtan atomik bağlanmanın açısall karakteristiğini tanımlamak için, Cauchy basıncının kullanılabileceğini öne sürmüştür [48]. Cauchy basıncı, metalik bağlanma için pozitifdir. Esnek malzemeler pozitif Cauchy basıncı gösterir. Aksi taktirde, malzeme kırılğan bir tavrı sergiler. Eğer, Pd, Pt ve Rh metallerinin Cauchy basınçlarına bakılırsa, incelenen bu metallerin tümünün Cauchy basınçlarının pozitif olduğu görülür.

5.2. Pd-Pt-Rh İkili ve Üçlü Alaşımlarının Kuantum Sutton-Chen Potansiyellerini Kullanarak Fiziksel Özelliklerinin Hesaplanması

Bu çalışmada Pd, Pt ve Rh saf metallerinin farklı ikili ve üçlü alaşımlarının termal ve mekanik özellikleri, Kuantum Sutton-Chen (Q-SC) potansiyel modeli kullanılarak, moleküler dinamik (MD) simülasyon yöntemiyle hesaplandı. Malzemeler 0 K'den onların erime noktalarının biraz üstündeki sıcaklıklara kadar, 100 K artışlarla ısıtıldı. Pd, Pt ve Rh saf metallerinin ikili ve üçlü alaşımlarının, örgü parametresi, yoğunluk, entalpi, bağlanma enerjisi, elastik sabitler, hacim modülleri, kesme modülü, Poisson oranı, G/B oranı, Cauchy basıncı, Cauchy oranı gibi fiziksel özellikleri hesaplandı.

5.2.1. Örgü parametresi, yoğunluk, entalpi ve bağlanma enerjisi

Bu çalışmada, Pd, Pt ve Rh saf metallerinin farklı oranlardaki alaşımlarının statik özellikleri, Q-SC potansiyel parametreleri kullanarak analiz edildi. Sistem 0 K'den hedef sıcaklığa 2000 adımlık HPN simülasyonlarını kullanarak ısıtıldı. Sonra, örgü sabiti, kohesif enerji, yoğunluk, entalpi gibi fiziksel sonuçları elde etmek için TPN simülasyonları yapıldı. Fiziksel özellikler üzerine sıcaklığın etkilerini analiz etmek için, 20000 adımlık TPN çerçevelerinden hesaplanan Pd, Pt ve Rh saf metallerinin farklı oranlardaki ikili ve üçlü alaşımlarının sonuçları, bazı sıcaklıklar için Tablo 5.8 ve Tablo 5.9'da verilmiştir.

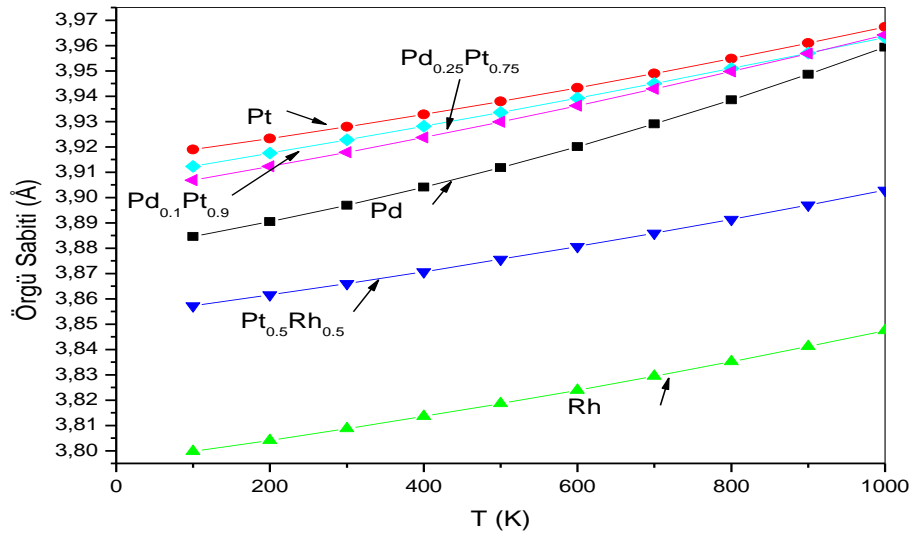
Tablo 5.8. Pd, Pt ve Rh saf metallerinin farklı oranlardaki ikili alaşımları için, Q-SC potansiyel parametrelerini kullanarak farklı sıcaklıklarda TPN çerçevelerden hesaplanan örgü parametresi (a), yoğunluk (ρ), bağlanmaenerjisi (E_c), entalpi (H) değerleri

Metal	T (K)	a (Å)	ρ (g/cm ³)	H (kJ/mol)	E_c (kJ/mol)
Pd _{0,1} Pt _{0,9}	0	3,90744	20,7322	-547,413	-547,344
	100	3,91229	20,6553	-544,857	-544,861
	300	3,92276	20,4903	-539,771	-539,774
	500	3,93363	20,3209	-534,618	-534,618
	700	3,94500	20,1456	-529,367	-529,372
	800	3,95091	20,0554	-526,705	-526,709
	1000	3,96319	19,8696	-521,286	-521,292
	1200	3,97620	19,6752	-515,733	-515,738
	1500	3,99750	19,3623	-507,042	-507,053
	1800	4,02132	19,0203	-498,117	-498,126
Pd _{0,25} Pt _{0,75}	0	3,90079	19,3489	-519,751	-519,633
	100	3,90572	19,2757	-517,184	-517,190
	300	3,91666	19,1147	-512,092	-512,094
	500	3,92806	18,9487	-506,928	-506,931
	700	3,94000	18,7769	-501,668	-501,668
	1000	3,95912	18,5062	-493,555	-493,561
	1200	3,97286	18,3149	-487,969	-487,974
	1500	3,99558	18,0042	-479,193	-479,203
	1800	4,02108	17,6639	-470,166	-470,177
	Pd _{0,5} Rh _{0,5}	0	3,89046	17,0033	-473,153
100		3,89571	16,9347	-470,583	-470,579
300		3,90762	16,7803	-465,466	-465,467
500		3,92008	16,6209	-460,281	-460,283
700		3,93314	16,4558	-454,997	-455,001
1000		3,95424	16,1938	-446,817	-446,829
1200		3,96966	16,0058	-441,129	-441,138
1500		3,99520	15,7009	-432,187	-432,201
1800		4,02463	15,3589	-422,918	-422,927

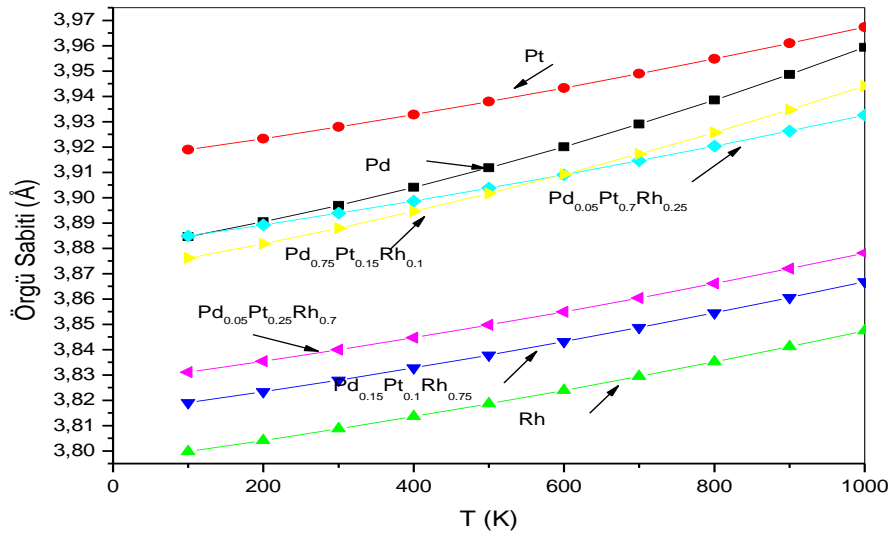
Tablo 5.9. Pd, Pt ve Rh saf metallerinin farklı oranlardaki üçlü alaşımları için, Q-SC potansiyel parametrelerini kullanarak farklı sıcaklıklarda TPN çerçevelerden hesaplanan örgü parametresi (a), yoğunluk (ρ), bağlanmaenerjisi (E_c), entalpi (H) değerleri

Metal	T (K)	a (Å)	ρ (g/cm ³)	H (kJ/mol)	E_c (kJ/mol)
Pd _{0,05} Pt _{0,7} Rh _{0,25}	100	3,87807	18,5552	-552,975	-552,976
	300	3,88806	18,4126	-547,950	-547,951
	500	3,89863	18,2632	-542,739	-542,742
	700	3,90952	18,1110	-537,503	-537,507
	1000	3,92683	17,8725	-529,448	-529,454
Pd _{0,05} Pt _{0,25} Rh _{0,7}	100	3,82417	14,4282	-549,038	-550,279
	300	3,83426	14,3145	-543,959	-547,697
	500	3,84471	14,1980	-538,806	-545,045
	700	3,85559	14,0783	-533,573	-542,305
	1000	3,87286	13,8912	-525,504	-537,980
Pd _{0,15} Pt _{0,1} Rh _{0,75}	100	3,80632	11,8990	-529,454	-529,318
	300	3,81697	11,7997	-524,067	-524,077
	500	3,82846	11,6938	-518,588	-518,589
	700	3,84083	11,5811	-512,749	-512,755
	1000	3,84741	11,5219	-509,726	-509,730
Pd _{0,75} Pt _{0,15} Rh _{0,1}	100	3,87608	13,6614	-422,649	-423,927
	300	3,88794	13,4954	-417,834	-421,626
	500	3,90166	13,3294	-412,748	-419,064
	700	3,91724	13,1634	-407,393	-416,241
	1000	3,94409	12,9144	-398,851	-411,518

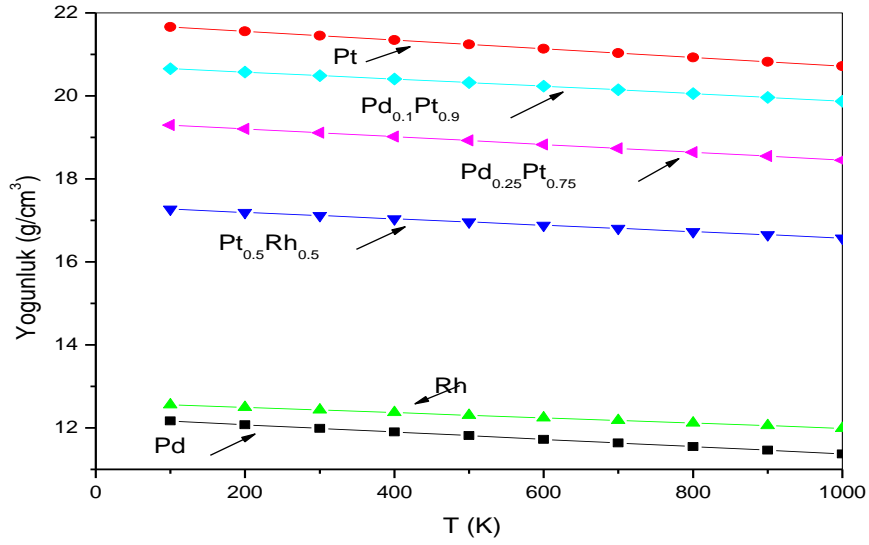
Q-SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan örgü parametresi, yoğunluk ve entalpi eğrileri Şekil 5.8, Şekil 5.9, Şekil 5.10, Şekil 5.11, Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'te verilmiştir.



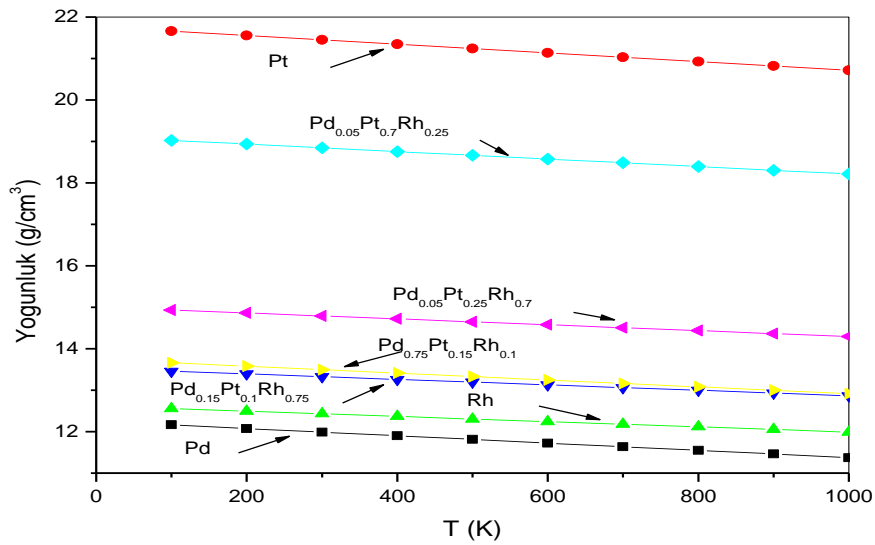
Şekil 5.8. Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve Pd_{0.1}Pt_{0.9}, Pd_{0.25}Pt_{0.75} ve Pt_{0.5}Rh_{0.5} ikili alaşımlarının sıcaklığa bağlı örgü parametresi eğrileri karşılaştırması



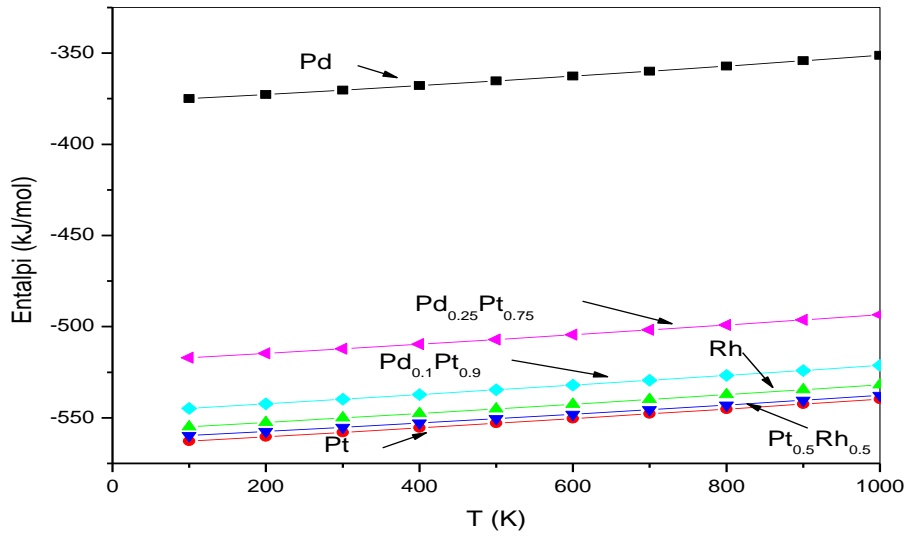
Şekil 5.9. Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}, Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}, Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25} ve Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1} üçlü alaşımlarının ve Pd, Pt ve Rh saf metallerinin sıcaklığa bağlı örgü parametresi eğrileri karşılaştırması



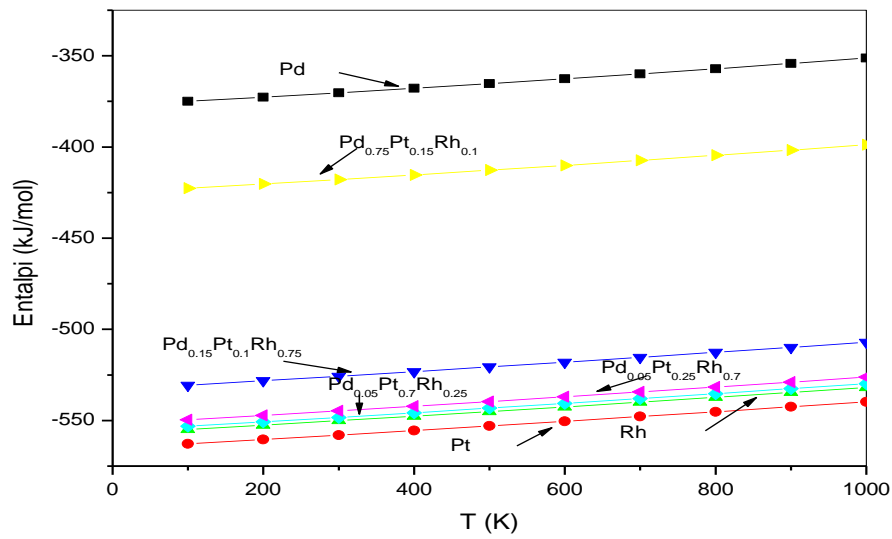
Şekil 5.10. Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve Pd_{0.1}Pt_{0.9}, Pd_{0.25}Pt_{0.75} ve Pt_{0.5}Rh_{0.5} ikili alaşımlarının sıcaklığa bağlı yoğunluk eğrileri karşılaştırması



Şekil 5.11. Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}, Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}, Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25} ve Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1} üçlü alaşımlarının ve Pd, Pt ve Rh saf metallerinin sıcaklığa bağlı yoğunluk eğrileri karşılaştırması



Şekil 5.12. Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve $Pd_{0.1}Pt_{0.9}$, $Pd_{0.25}Pt_{0.75}$ ve $Pt_{0.5}Rh_{0.5}$ ikili alaşımlarının sıcaklığa bağlı entalpi eğrileri karşılaştırması



Şekil 5.13. $Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}$, $Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}$, $Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25}$ ve $Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1}$ üçlü alaşımlarının ve Pd, Pt ve Rh saf metallerinin sıcaklığa bağlı entalpi eğrileri karşılaştırması

Şekil 5.8 incelendiğinde, $Pd_{0.1}Pt_{0.9}$, $Pd_{0.25}Pt_{0.75}$, $Pt_{0.5}Rh_{0.5}$ alaşımlarının örgü sabiti eğrilerinin, içlerinde bulunan metallerin oranlarına göre sıralandığı görülmektedir. $Pd_{0.1}Pt_{0.9}$ ve $Pd_{0.25}Pt_{0.75}$, alaşımı Pd ve Pt saf metallerini içermektedir. Pt'ce daha zengin olan $Pd_{0.1}Pt_{0.9}$ alaşımı, Pt saf metalinin örgü sabiti eğrisine yakın çıkmıştır. Aynı şekilde, $Pd_{0.25}Pt_{0.75}$ alaşımı Pd'ca daha zengin olduğu için, Pd saf metalinin örgü

sabiti eğrisine daha yakındır. $Pt_{0.5}Rh_{0.5}$ alaşımı Rh barındırması nedeniyle Rh sa metali örgü sabiti eğrisine yakın çıkmıştır.

Şekil 5.9 incelendiğinde, Rh saf metalinin burada baskın rol aldığı görülür. $Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}$, $Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}$ alaşımlarının içerdikleri Rh oranı, alaşımda bulunan diğer saf metallere göre daha fazladır. Bu nedenle $Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}$, $Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}$ alaşımlarının sıcaklığa bağlı örgü sabiti eğrilerinin, Rh saf metalinin örgü sabiti eğrisine yakın çıktığı gözlemlenir. Aynı şekilde $Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25}$ alaşımı içerdiği Pt yüzdesi nedeniyle, Pt saf metale neredeyse paralel çıkmıştır. $Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1}$ alaşımı ise, Pd'ca zengin olması nedeniyle Pd saf metale yakın bir örgü sabiti eğrisi vermiştir.

Şekil 5.10 incelendiğinde, sıcaklığa bağlı yoğunluk eğrilerinin Pt yoğunluğu doğrultusunda değiştiği gözlemlenmiştir. Bilindiği üzere Pd ve Rh saf metallerinin yoğunlukları birbirine oldukça yakındır. Pt'in yoğunluğu ise bu metallerin yoğunluğundan yüksektir. Bu nedenle, Pt oranı en yüksek olan alaşım, grafikte en yüksek noktaya yerleşmiştir. Aynı durum Şekil 5.11'de de görülür. Yoğunluğu en yüksek olan saf platin metali ve Pt'ce zengin alaşımlar yukarıdan aşağı sıralanmıştır. Ayrıca $Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}$ alaşımı Rh'ca zengindir ve neredeyse Rh saf metali yoğunluk eğrisi ile aynı çıkmıştır. Pd'un yoğunluğu Rh'dan düşük olduğu için, bu grafikte Pd'un yoğunluk eğrisi en alta yer alır.

Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'te bulunan sıcaklığa bağlı entalpi eğrileri Pd saf metalini dikkate alarak yerleşmişlerdir. Pd metalinin entalpisi, Pt ve Rh saf metallerine göre daha yüksektir. Bu nedenle ilgili şekillerde Pd baskın rol oynar ve Pd oranı arttıkça, entalpi eğrisi yükselir.

5.2.2. Öz ısı kapasitesi ve termal genişleme katsayısı

Öz ısı kapasitesinin tayini için, alaşımların belirli sıcaklıklara göre entalpileri hesaplanmış ve bir kuadratik polinoma göre fit edilmiştir. Hesaplamalarda $Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}$ alaşımı için 200-2600 K sıcaklık aralığı, $Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}$ alaşımı için 200-2650 K sıcaklık aralığı, $Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25}$ alaşımı için 200-2500 K sıcaklık aralığı

ve son olarak Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1} alaşımını için 200-2020 K sıcaklık aralığı göz önünde bulundurulmuştur. 5.1.2 başlığı altında yapılan tanımlamalar doğrultusunda, Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}, Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}, Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25} ve Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1} alaşımlarının öz ısı kapasiteleri hesaplanmış ve Tablo 5.10'da listelenmiştir.

Tablo 5.10. Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}, Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}, Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25} ve Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1} alaşımlarının Q-SC potansiyellerinden hesaplanan ısı kapasiteleri ve alaşımın ısı kapasitesini bulmak için kullanılan polinomik fonksiyonun katsayıları

Metal	a	b x 10 ⁻⁴	c x 10 ⁻⁶	Potansiyel Model	C _p (kJ mole ⁻¹ K ⁻¹)
					Similasyon Sonuçları
Pd _{0.15} Pt _{0.1} Rh _{0.75}	-533,079	239,200	2,064	Q-SC	0,0251584
Pd _{0.05} Pt _{0.25} Rh _{0.7}	-552,029	237,700	2,094	Q-SC	0,0250264
Pd _{0.05} Pt _{0.7} Rh _{0.25}	-555,560	236,300	2,156	Q-SC	0,0249236
Pd _{0.75} Pt _{0.15} Rh _{0.1}	-424,955	227,200	3,383	Q-SC	0,0247498

Pd, Pt ve Rh saf metallere 300 K'deki ısı kapasiteleri deneysel değerleri sırasıyla, 0,02598 kJ/molK [61], 0,02586 kJ/molK [61] ve 0,02498 kJ/molK [61]. Tablo 5.10'da verilen alaşımların ısı kapasiteleri ile saf metallere ısı kapasiteleri karşılaştırıldığında, bu değerlerin birbirine uyumlu olduğu görülmektedir.

Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}, Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}, Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25} ve Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1} alaşımlarının termal genişleme katsayılarını incelemek için, örgü parametresi sonuçları 5.1.2 başlığı altında yapılan tanımlamalar doğrultusunda, bir kuadratik polinoma fit edilir. İncelenen alaşımların termal genişleme katsayıları Tablo 5.11'de verilmiştir.

Tablo 5.11. Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}, Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}, Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25} ve Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1} alaşımlarının Q-SC potansiyellerinden hesaplanan termal genişleme katsayıları ve alaşımın termal genişleme katsayısını bulmak için kullanılan polinomik fonksiyonun katsayıları

Metal	a	b x 10 ⁻⁵	c x 10 ⁻⁸	Potansiyel Model	α _p x 10 ⁻⁵ (K ⁻¹)
					Similasyon Sonuçları
Pd _{0.15} Pt _{0.1} Rh _{0.75}	3,81	4,00	1,19	Q-SC	1,2362
Pd _{0.05} Pt _{0.25} Rh _{0.7}	3,83	4,00	1,12	Q-SC	1,2208
Pd _{0.05} Pt _{0.7} Rh _{0.25}	3,88	4,00	1,17	Q-SC	1,2119
Pd _{0.75} Pt _{0.15} Rh _{0.1}	3,87	5,00	2,32	Q-SC	1,6520

Pd, Pt ve Rh saf metallerinin 300 K'deki deneysel termal genleşme katsayıları sırasıyla, $1.18 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ [61], $0.88 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ [61] ve $0.82 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ [61]. Tablo 5.11 de verilen alaşımların termal genleşme katsayıları ile saf metallerin termal genleşme katsayıları karşılaştırıldığında, bu değerlerin birbirine uyumlu olduğu görülmektedir.

Çalışılan alaşımlar için literatür taraması yapılmış olup, deneysel ya da teorik değerler bulunamadığı için, alaşımların öz ısı sığaları ve termal genleşme katsayıları karşılaştırmaz olarak verilmiştir.

5.2.3. Elastik sabitler, hacim modülü, kesme modülü ve Young modülü

EVN simülasyonları, Pd, Pt ve Rh saf metallerinin ikili ve üçlü alaşımları için erime sıcaklığı altında kalan sıcaklıklar için yapılmıştır. Pd, Pt ve Rh metallerinin farklı oranlardaki ikili ve üçlü alaşımları için, elastik sabitler (C_{11} , C_{12} ve C_{44}), hacim modülü (B), Cauchy basıncı (C_{12} - C_{44}), Cauchy oranı (C_{12}/C_{44}), kesme modülü (G_V , G_R ve G), G/B oranı, poisson oranı (ν) ve Young modülü (Y) sonuçları aşağıdaki tablolarda verilmiştir. Literatürde çalışılan alaşımlar için, teorik ya da deneysel değerler bulunmadığı için, tablolar karşılaştırmaz olarak verilmiştir.

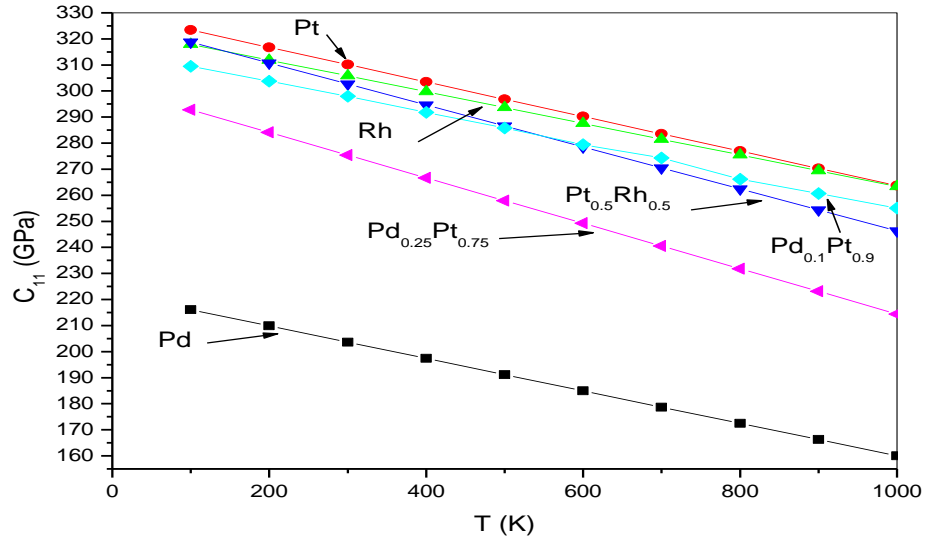
Tablo 5.12 Pd, Pt ve Rh saf metallerinin farklı ikili alaşımları için, Q-SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan C_{11} , C_{12} , ve C_{44} (GPa) elastik sabitleri ve bu elastik sabitleri kullanarak hesaplanan (B) hacim modülü (GPa)

Alaşım	T(K)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B(GPa)
Pd _{0,1} Pt _{0,9}	0	289,937	215,859	101,822	240,552
	100	309,427	226,101	109,27	253,876
	300	297,971	219,386	102,896	245,581
	500	285,819	212,240	96,747	236,766
Pd _{0,25} Pt _{0,75}	0	269,042	199,904	96,332	222,950
	100	286,583	205,460	106,642	232,501
	300	275,553	199,437	100,248	224,809
	500	259,788	188,302	94,319	212,130
Pd _{0,5} Pt _{0,5}	0	238,932	175,471	89,993	196,624
	100	262,944	185,803	101,415	211,517
	300	248,869	176,714	94,860	200,766
	500	231,998	164,870	88,806	187,246

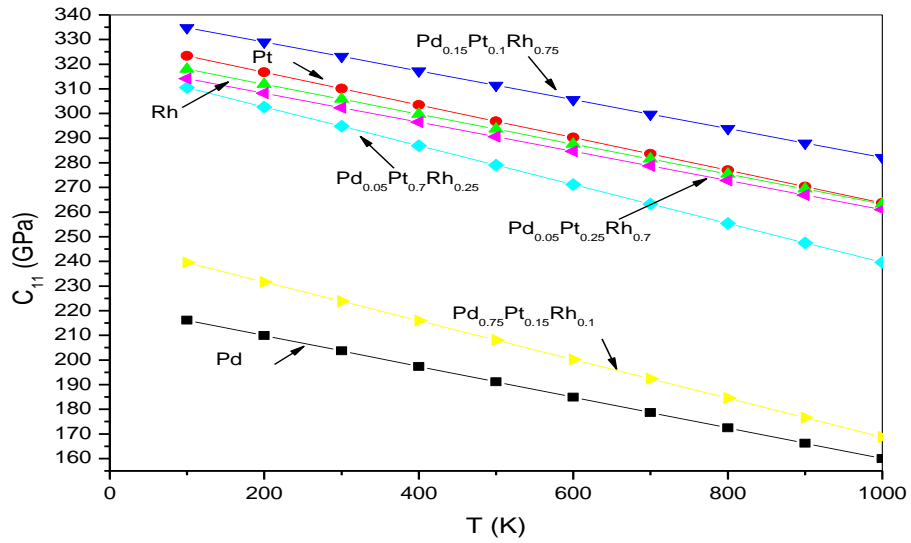
Tablo 5.13 Pd, Pt ve Rh saf metallerinin farklı üçlü alaşımları için, Q-SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan C_{11} , C_{12} , ve C_{44} (GPa) elastik sabitleri ve bu elastik sabitleri kullanarak hesaplanan (B) hacim modülü (GPa)

Alaşım	T(K)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B(GPa)
Pd _{0.05} Pt _{0.7} Rh _{0.25}	100	312,521	222,867	121,506	252,752
	300	304,944	217,025	115,924	246,331
	500	293,095	209,536	109,349	237,389
	700	263,286	187,7388	101,0137	212,9259
Pd _{0.05} Pt _{0.25} Rh _{0.7}	100	312,849	209,124	135,947	243,699
	300	302,289	203,264	129,866	236,272
	500	290,177	197,232	123,045	228,213
	700	278,738	192,693	114,743	221,372
Pd _{0.15} Pt _{0.1} Rh _{0.75}	100	222,442	153,575	83,204	176,530
	300	240,912	149,842	119,834	180,199
	500	260,826	170,714	116,655	200,751
	700	299,740	182,873	113,232	211,188
Pd _{0.75} Pt _{0.15} Rh _{0.1}	100	239,518	164,428	98,196	189,458
	300	223,792	154,124	91,622	177,348
	500	208,066	143,820	85,048	165,238
	700	192,34	133,516	78,474	153,128

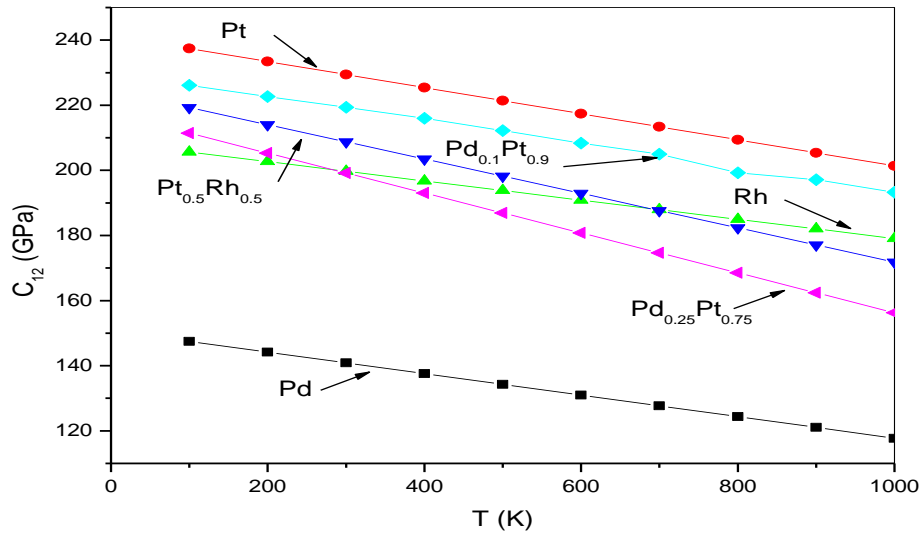
Q-SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan C_{11} , C_{12} , ve C_{44} elastik sabitlerinin ve bu elastik sabitleri kullanarak hesaplanan hacim modülünün sıcaklığa bağlı eğrileri, aşağıda grafikler halinde verilmiştir.



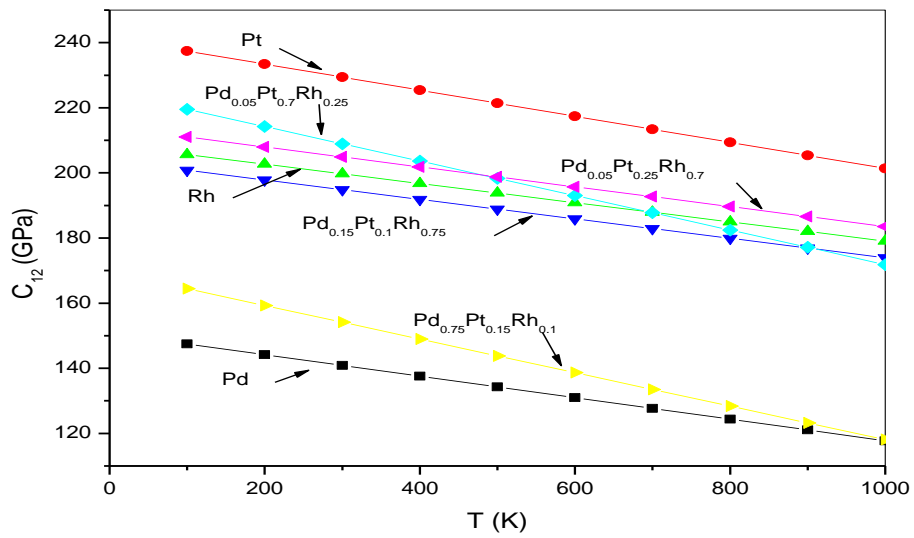
Şekil 5.14. Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve Pd_{0.1}Pt_{0.9}, Pd_{0.25}Pt_{0.75} ve Pt_{0.5}Rh_{0.5} ikili alaşımlarının sıcaklığa bağlı C₁₁ elastik sabiti eğrileri karşılaştırması



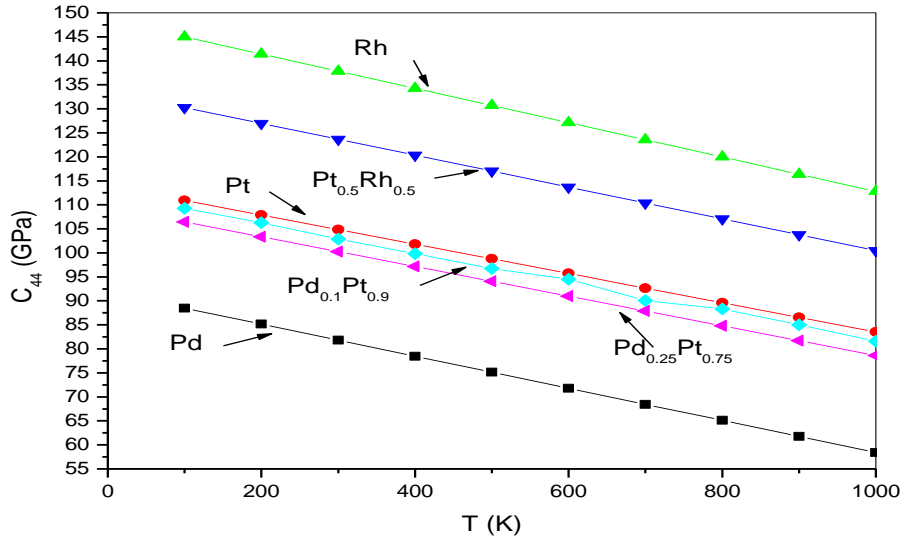
Şekil 5.15. Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}, Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}, Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25} ve Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1} üçlü alaşımlarının ve Pd, Pt ve Rh saf metallerinin sıcaklığa bağlı C₁₁ elastik sabiti eğrileri karşılaştırması



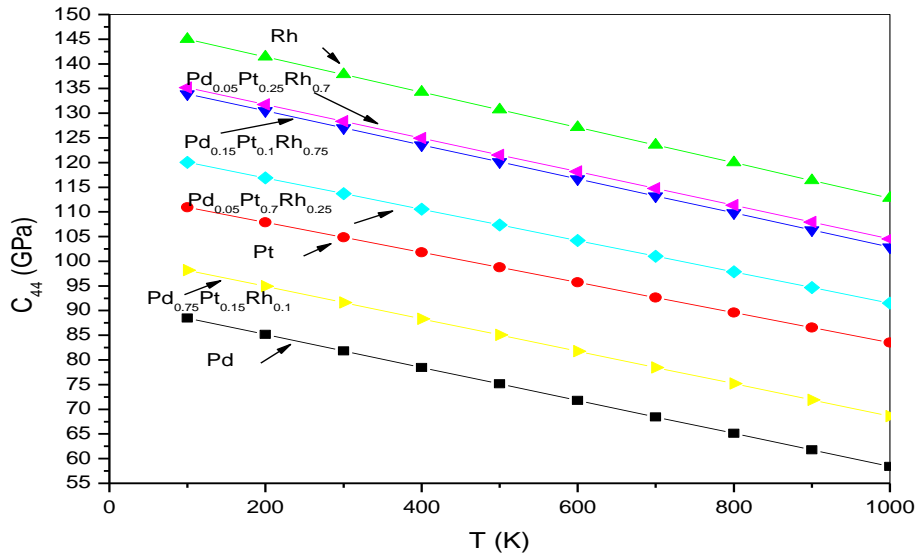
Şekil 5.16. Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve Pd_{0.1}Pt_{0.9}, Pd_{0.25}Pt_{0.75} ve Pt_{0.5}Rh_{0.5} ikili alaşımlarının sıcaklığa bağlı C₁₂ elastik sabiti eğrileri karşılaştırması



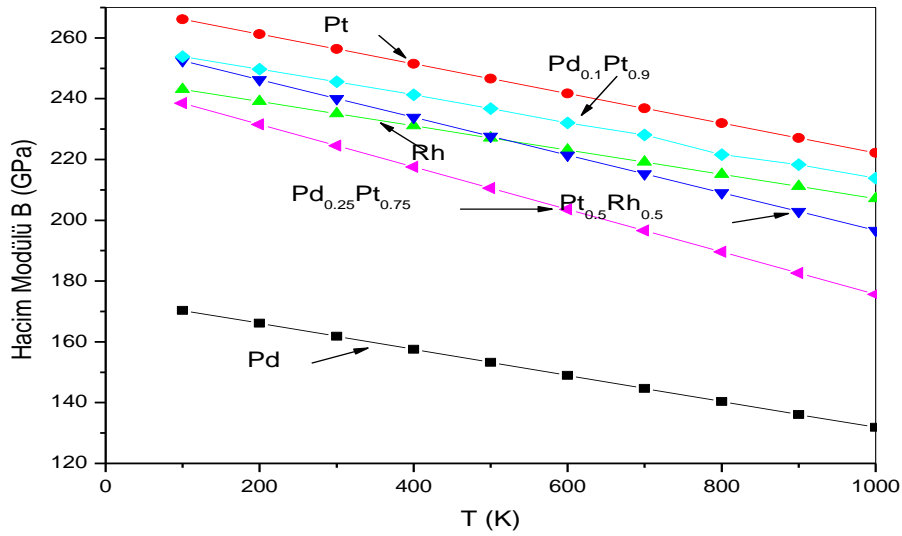
Şekil 5.17. Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}, Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}, Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25} ve Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1} üçlü alaşımlarının ve Pd, Pt ve Rh saf metallerinin sıcaklığa bağlı C₁₂ elastik sabiti eğrileri karşılaştırması



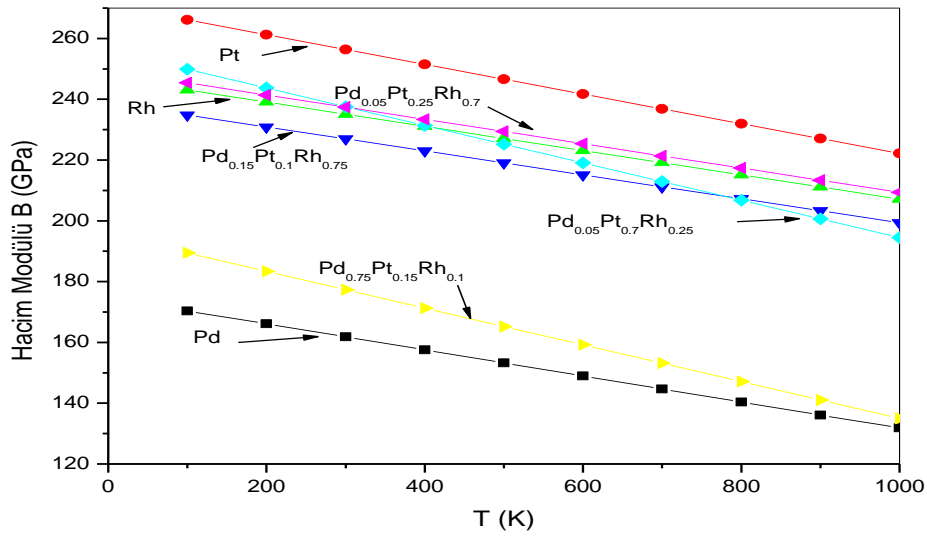
Şekil 5.18. Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve Pd_{0.1}Pt_{0.9}, Pd_{0.25}Pt_{0.75} ve Pt_{0.5}Rh_{0.5} ikili alaşımlarının sıcaklığa bağlı C₄₄ elastik sabiti eğrileri karşılaştırması



Şekil 5.19. Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}, Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}, Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25} ve Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1} üçlü alaşımlarının ve Pd, Pt ve Rh saf metallerinin sıcaklığa bağlı C₄₄ elastik sabiti eğrileri karşılaştırması



Şekil 5.20. Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve $Pd_{0.1}Pt_{0.9}$, $Pd_{0.25}Pt_{0.75}$ ve $Pt_{0.5}Rh_{0.5}$ ikili alaşımlarının sıcaklığa bağlı B hacim modülü eğrileri karşılaştırması



Şekil 5.21. $Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}$, $Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}$, $Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25}$ ve $Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1}$ üçlü alaşımlarının ve Pd, Pt ve Rh saf metallerinin sıcaklığa bağlı B hacim modülü eğrileri karşılaştırması

Yukarıda belirtilen Şekil 5.14 ile başlayan ve Şekil 5.21 ile son bulan şekiller incelendiğinde, C_{11} , C_{12} , C_{44} elastik sabitlerinin sıcaklığa bağlı grafiklerinde baskın rolü Pd saf metalinin oynadığı açıkça görülmektedir. Grafik incelendiğinde grafiğin en altında Pd saf metali bulunmaktadır. Bu metalin hemen arkasından Pd oranı yüksek olan alaşımlar sıralanmaktadır. Ayrıca Pt ve Rh saf metali bakımından zengin

olan alaşımlar da, içerdikleri yüzde miktarlarına bağlı olarak, Pt ve Rh saf metalleri eğrileri yakınlarına sıralanmıştır.

Q-SC potansiyel parametrelerini kullanarak hesaplanan hacim modüllerini esas alan Pd, Pt ve Rh saf metallerinin ve bu metallerin farklı oranlardaki alaşımlarının ortalama atomik bağ kuvvetleri (300 K) , büyükten küçüğe $Pt > Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25} > Pd_{0.1}Pt_{0.9} > Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7} > Rh > Pd_{0.25}Pt_{0.75} > Pt_{0.5}Rh_{0.5} > Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75} > Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1} > Pd$ sırasını takip eder. Bu sıralamaya bakıldığında, ortalama bağ kuvveti en büyük olan metal Pt, en küçük olan metal Pd' dur. Bağ kuvveti ne kadar fazla ise, malzeme o kadar esnektir. Bu sonuca göre Pt' ce zengin olan alaşımların daha esnek yapıda olduğu görülmektedir.

Tablo 5.14'te, Pd, Pt ve Rh saf metallerinin ikili ve üçlü alaşımları için, (C_{12}/C_{44}) Cauchy oranı, Cauchy basıncı ($C_{12}-C_{44}$), Voigt-Reuss-Hill aritmetik yaklaşımını esas alan kesme modülü (G), G/B oranı, Poisson oranı(ν) ve Young modülü (Y) sonuçları yer almaktadır. Çalışılan ikili ve üçlü alaşımlar için literatürde deneysel ya da teorik sonuçlara rastlanmadığından, sonuçlar karşılaştırmaz olarak verilmiştir.

Tablo 5.14. Pd, Pt ve Rh saf metallerinin farklı alaşımları için, Q-SC potansiyel parametrelerinden hesaplanan C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabitlerini kullanarak hesaplanan (C_{12}/C_{44}) Cauchy oranı, Cauchy basıncı ($C_{12}-C_{44}$) (GPa), Voigt-Reuss-Hill aritmetik yaklaşımını esas alan G kesme modülü (GPa), G/B oranı, (ν) Poisson oranı ve (Y) Young modülü (GPa)

Alaşım	T(K)	$C_{12}-C_{44}$	C_{12}/C_{44}	G	G/B	ν	Y
Pd _{0.1} Pt _{0.9}	100	116,831	2,0692	74,243	0,2924	0,4222	118,505
	300	116,490	2,1321	69,955	0,2848	0,4240	111,908
	500	115,492	2,1937	65,665	0,2773	0,4261	104,933
Pd _{0.25} Pt _{0.75}	100	98,817	1,9266	72,388	0,3113	0,4175	114,998
	300	99,189	1,9894	67,997	0,3024	0,4198	108,074
	500	93,982	1,9964	63,930	0,3013	0,4202	101,526
Pd _{0.5} Pt _{0.5}	100	84,388	1,8321	68,838	0,3254	0,4140	109,081
	300	81,854	1,8629	64,388	0,3207	0,4152	102,114
	500	76,063	1,8565	60,130	0,3211	0,4154	95,015
Pd _{0.05} Pt _{0.7} Rh _{0.25}	100	101,361	1,8342	81,489	0,3224	0,4162	126,974
	300	101,101	1,8721	78,595	0,3190	0,4157	124,473
	500	100,187	1,9162	74,358	0,3132	0,4168	118,392
Pd _{0.05} Pt _{0.25} Rh _{0.7}	100	73,177	1,5383	92,390	0,3791	0,4006	145,286
	300	73,398	1,5652	88,236	0,3735	0,4020	138,839
	500	74,187	1,6029	83,291	0,3650	0,4047	130,556
Pd _{0.15} Pt _{0.1} Rh _{0.75}	100	70,371	1,8458	58,405	0,3309	0,4084	96,995
	300	30,008	1,2504	81,312	0,4512	0,3835	125,993
	500	54,059	1,4634	79,668	0,3969	0,3956	125,760
Pd _{0.75} Pt _{0.15} Rh _{0.1}	100	66,232	1,6744	66,793	0,3525	0,4070	105,655
	300	62,502	1,6821	62,182	0,3506	0,4078	98,081
	500	58,772	1,691	57,57	0,3484	0,4087	90,505

Hacim modülleri, bağın kopmaya karşı direnci ile ilişkiliyken, kesme modülü plastik deformasyona karşı direnç ile ilişkilidir. Bu yüzden, malzemelerin esneklik/kırılganlık davranışları, G/B oranı ya da Poisson oranına bağlı olarak, belirlenebilir. Pd, Pt ve Rh metallerinin farklı oranlarında hazırlanan tüm alaşımları, esnek bir davranış gösterir. Buna göre, Pd, Pt ve Rh saf metallerinin farklı konsantrasyondaki ikili ve üçlü alaşımlarının esnekliği büyükten küçüğe Pd_{0.1}Pt_{0.9}>Pd_{0.25}Pt_{0.75}>Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25}>Pd_{0.5}Pt_{0.5}>Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.75}>Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}>Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1} sırasını takip eder. Daha önce 5.1.3 başlığı altında da belirlendiği

gibi, Pt; Pd ve Rh saf metallerine göre en esnek davranan metaldir. Yukarıda alaşımların esnekliklerine göre sıralanışı incelendiğinde, Pt oranı en yüksek olan alaşımların en esnek yapıda davrandığı görülmektedir.

Metal ve alaşımların esnek yapıda mı yoksa kırılkan yapıda mı olduklarını belirleme de bir yöntem daha mevcuttur. Bu yöntem “Cauchy basıncı”dır. Cauchy basıncı, metalik bağlanma için pozitifdir. Esnek malzemeler pozitif Cauchy basıncı gösterir. Aksi takdirde, malzeme kırılkan bir tavır sergiler. Hazırlanan alaşımların Cauchy basınçlarına bakılırsa, tümünün Cauchy basınçlarının pozitif olduğu görülür. Bu sonuca göre, Pd, Pt ve Rh metallerinden hazırlanan alaşımlar esnek malzemelerdir.

BÖLÜM 6. DİNAMİK ÖZELLİKLERİN HESAPLANMASI ve SONUÇLARI

6.1. Giriş

Bu çalışmada, Q-SC deneysel çok cisim potansiyeli kullanılarak, Pd, Pt ve Rh metallerinin farklı oranlardaki ikili alaşımları, 0 K'den onların erime noktalarının biraz üstündeki sıcaklıklara kadar, 200 K artışlarla ısıtıldı. Isınma sonucu izler elde edildi. Oluşan bu izlerden yararlanarak Pd, Pt ve Rh saf metallerinin farklı konsantrasyondaki ikili alaşımlarının dinamik özellikleri hesaplandı. Tüm izler elde edildiği için, denge durumunda ve denge dışı durumda zamana bağlı özellikleri ölçmek zor olmadı. Burada ayrıca atomik seviyelerde, zamana bağlı korelasyon fonksiyonlarının terimleriyle tanımlanmış difüzyon katsayıları incelendi.

6.2. İkili Alaşımların Erime Noktaları

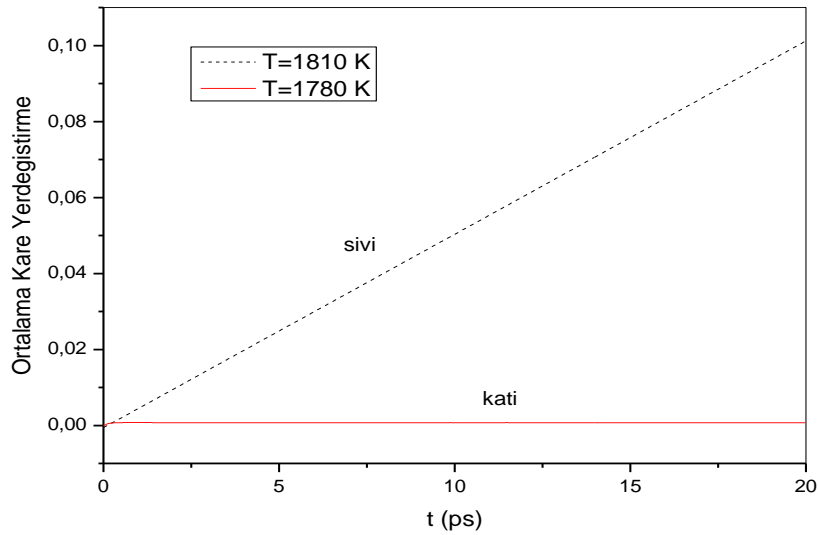
Kristal yapılu maddeler incelenirken erime sıcaklığının doğru tespit edilmesi en önemli adım olarak bilinir. Bu bilgi aynı zamanda potansiyelin doğruluğunu tespit etmede kullanılan temel fit parametrelerinden biridir. Erime sıcaklıkları, ortalama kare yer değiştirmedeki süreklilikten, entalpinin sıcaklığa bağlı grafiğinde yer alan kesiklilikten, çift dağılım fonksiyonu eğrilerinden belirlenebilir. Bu çalışmada ikili alaşımlar için, ortalama kare yer değiştirme ve çift dağılım fonksiyonu eğrilerinden faydalanarak erime noktası tayin edilmiştir.

6.2.1. Ortalama kare yer değiştirme

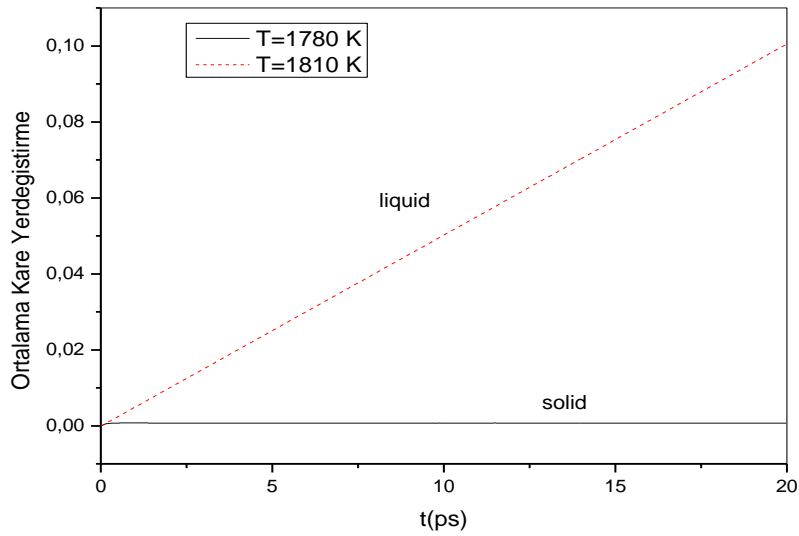
Ortalama kare yer değiştirmedeki devamlılığı tespit etmek için, TPN moleküler dinamik metodu kullanıldı.

Pd, Pt ve Rh ikili alaşımlarının erime noktaları Rafii-Tabar ve Sutton tarafından oluşturulmuş formüller kullanılarak hesaplanır[42]. Rafii-Tabar ve Sutton alaşımlar için kullandıkları potansiyeli değiştirmişlerdir fakat alaşımlar için yeni parametreler üretmemişlerdir. Bu çalışmada, Kimura [41,62] tarafından saf metaller için üretilen parametreler kullanıldı.

$Pd_{0.25}Pt_{0.75}$, $Pd_{0.25}Rh_{0.75}$, $Pd_{0.5}Rh_{0.5}$ ve $Pt_{0.5}Rh_{0.5}$ alaşımları için, zamana bağlı ortalama kare yer değiştirme eğrileri Şekil 6.1, Şekil 6.2, Şekil 6.3, Şekil 6.4, Şekil 6.5, Şekil 6.6, Şekil 6.7 ve Şekil 6.8’de verilmiştir.

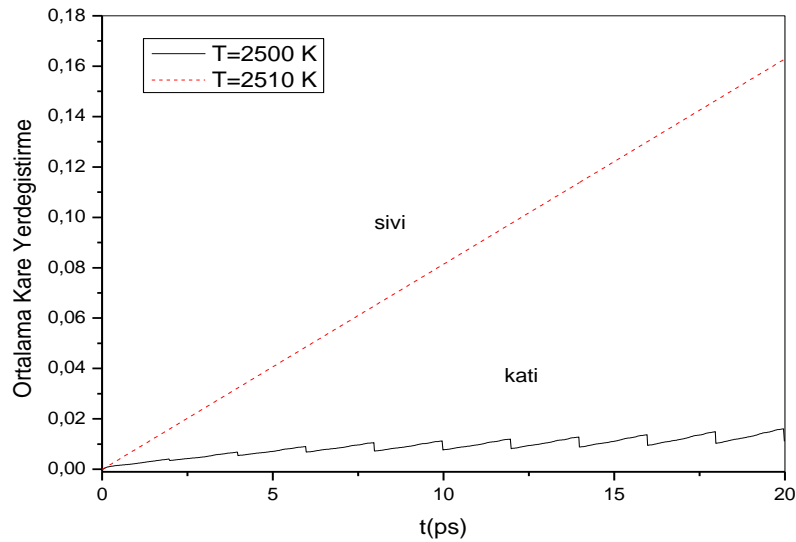


Şekil 6.1. $Pd_{0.25}Pt_{0.75}$ alaşımında bulunan Pd’nin erime noktası civarındaki ortalama kare yer değiştirme grafiği (Üsteki çizgi T=1810K’deki sıvı hali, alttaki çizgi T= 1780 K’deki katı hali gösterir.)

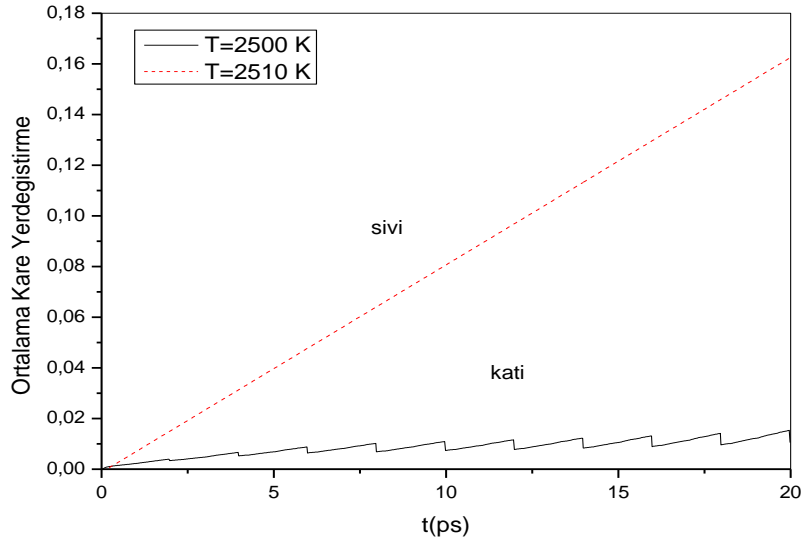


Şekil 6.2. Pd_{0,25}Pt_{0,75} alaşımında bulunan Pt'nin erime noktası civarındaki ortalama kare yer değişim grafiği (Üsteki çizgi T=1810 K'deki sıvı hali, alttaki çizgi T= 1780 K'deki katı hali gösterir.)

Şekil 6.1 ve Şekil 6.2, Pd_{0,25}Pt_{0,75} alaşımındaki, Pd ve Pt saf metallerinin ortalama kare yer değişim eğrilerini göstermektedir. Grafikler incelendiğinde Pd_{0,25}Pt_{0,75} alaşımındaki Pd ve Pt, 1780 K'de katı hale iken 1810 K'de sıvı hale geçmişlerdir. Bu sonuca göre, Pd_{0,25}Pt_{0,75} alaşımının 1810 K'de eridiği görülmektedir.

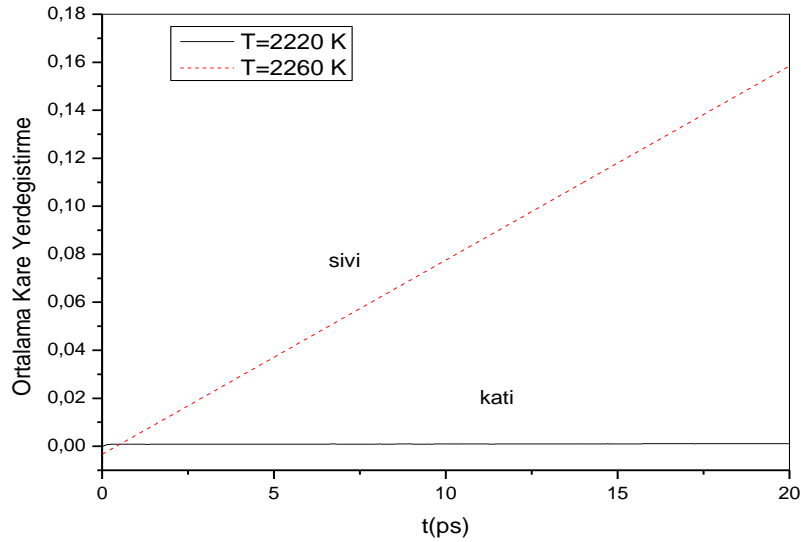


Şekil 6.3. Pd_{0,25}Rh_{0,75} alaşımında bulunan Pd'nin erime noktası civarındaki ortalama kare yer değişim grafiği (Üsteki çizgi T=2510 K'deki sıvı hali, alttaki çizgi T= 2500 K'deki katı hali gösterir.)

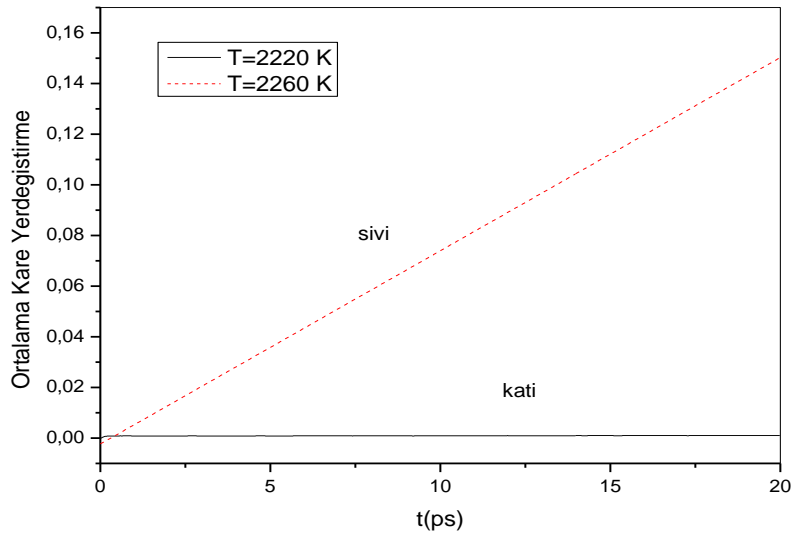


Şekil 6.4. Pd_{0,25}Rh_{0,75} alaşımında bulunan Rh'nin erime noktası civarındaki ortalama kare yer değiştirme grafiği (Üsteki çizgi T=2510K'deki sıvı hali, alttaki çizgi T= 2500 K'deki katı hali gösterir.)

Şekil 6.3 ve Şekil 6.4, Pd_{0,25}Rh_{0,75} alaşımındaki, Pd ve Rh saf metallerinin ortalama kare yer değiştirme eğrilerini göstermektedir. Grafikler incelendiğinde Pd_{0,25}Rh_{0,75} alaşımındaki Pd ve Rh, 2500 K'de katı hale iken, 2510 K'de sıvı hale geçmiştir. Bu sonuca göre, Pd_{0,25}Rh_{0,75} alaşımının 2510 K'de eridiği görülmektedir.

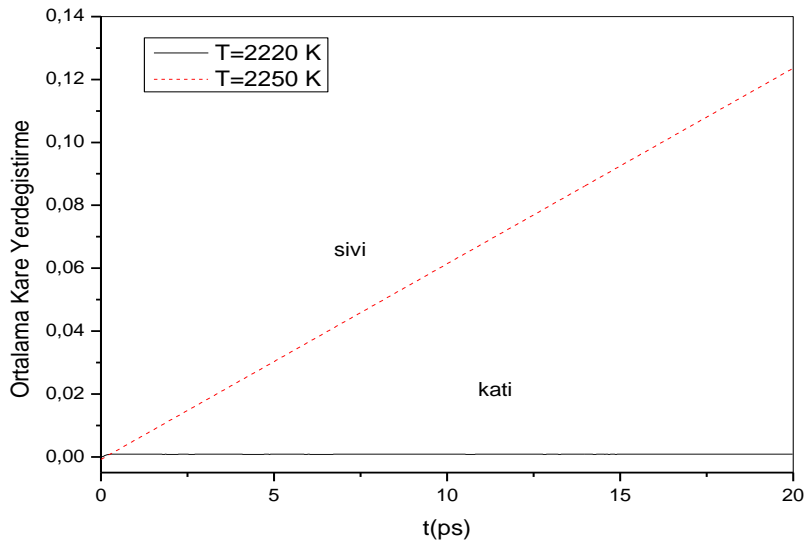


Şekil 6.5. Pd_{0,5}Rh_{0,5} alaşımında bulunan Pd'nin erime noktası civarındaki ortalama kare yer değiştirme grafiği (Üsteki çizgi T=2260 K'deki sıvı hali, alttaki çizgi T= 2220 K'deki katı hali gösterir.)

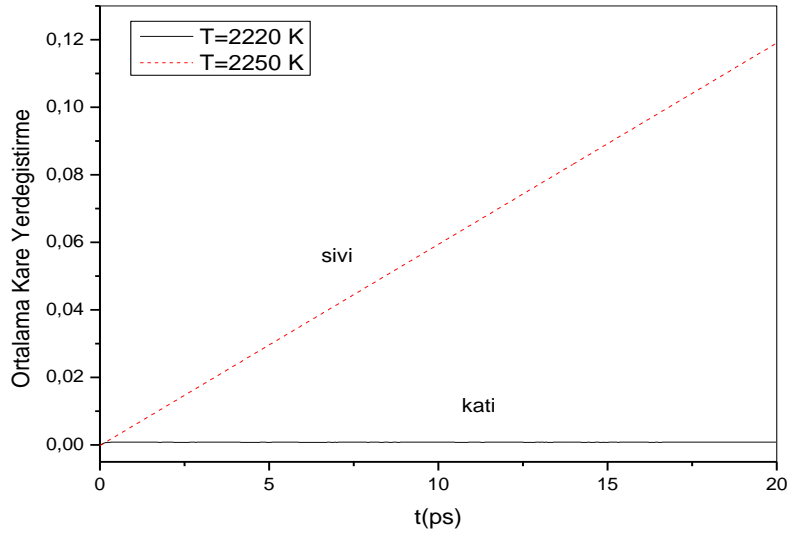


Şekil 6.6. Pd_{0,5}Rh_{0,5} alaşımında bulunan Rh'nin erime noktası civarındaki ortalama kare yer değiştirme grafiği (Üsteki çizgi T=2260 K'deki sıvı hali, alttaki çizgi T= 2220 K'deki katı hali gösterir.)

Şekil 6.5 ve Şekil 6.6, Pd_{0,5}Rh_{0,5} alaşımındaki, Pd ve Rh saf metallerinin ortalama kare yer değiştirme eğrilerini göstermektedir. Grafikler incelendiğinde Pd_{0,5}Rh_{0,5} alaşımındaki Pd ve Rh, 2220 K'de katı hale iken, 2260 K'de sıvı hale geçmiştir. Bu sonuca göre, Pd_{0,5}Rh_{0,5} alaşımının 2260 K'de eridiği görülmektedir.



Şekil 6.7. Pt_{0,5}Rh_{0,5} alaşımında bulunan Pt'nin erime noktası civarındaki ortalama kare yer değiştirme grafiği (Üsteki çizgi T=2250 K'deki sıvı hali, alttaki çizgi T= 2220 K'deki katı hali gösterir.)



Şekil 6.8. $Pt_{0.5}Rh_{0.5}$ alaşımında bulunan Rh'nin erime noktası civarındaki ortalama kare yer değiştirme grafiği (Üstteki çizgi T=2250 K'deki sıvı hali, alttaki çizgi T= 2220 K'deki katı hali gösterir.)

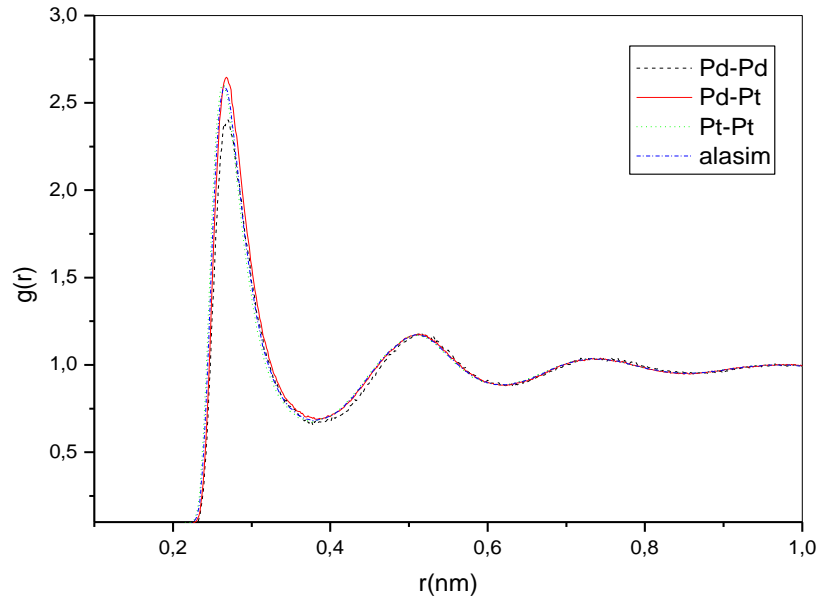
Şekil 6.7 ve Şekil 6.8, $Pt_{0.5}Rh_{0.5}$ alaşımındaki, Pt ve Rh saf metallerinin ortalama kare yer değiştirme eğrilerini göstermektedir. Grafikler incelendiğinde $Pt_{0.5}Rh_{0.5}$ alaşımındaki Pt ve Rh, 2220 K'de katı hale iken, 2250 K'de sıvı hale geçmiştir. Bu sonuca göre, $Pt_{0.5}Rh_{0.5}$ alaşımının 2250 K'de eridiği görülmektedir.

6.2.2. Çift dağılım fonksiyonu

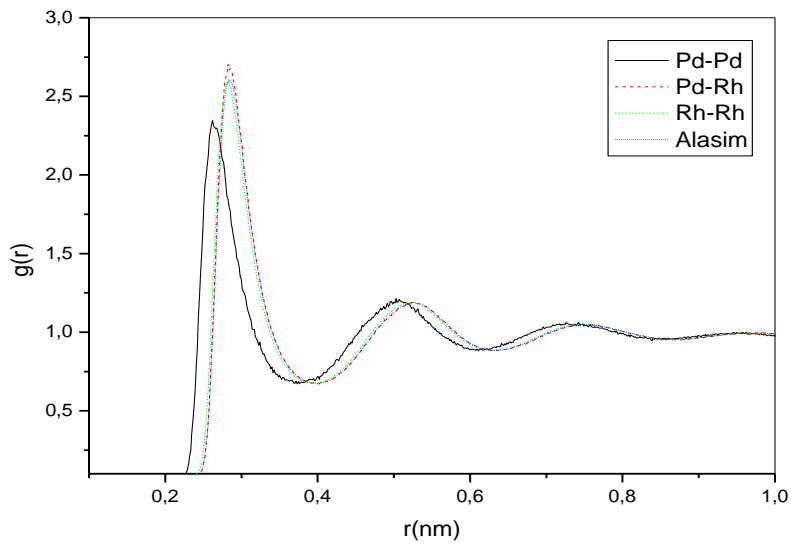
Çift dağılım fonksiyonu $g(r)$, merkezi olarak seçilen bir atomdan, herhangi bir r uzaklığında diğer atomların bulunma olasılığıdır. Çift dağılım fonksiyonunun belirlenmesi, sıvı hal durumlarının incelenmesinde, önemli bir yer tutmaktadır. Bu fonksiyon, simülasyon tarafından üretilmiş konumların izlerinden doğrudan hesaplanabilir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$g(r) = \rho^{-2} \langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r_i) \delta(r_j - r) \rangle = \frac{V}{N^2} \langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \rangle \quad (6.1)$$

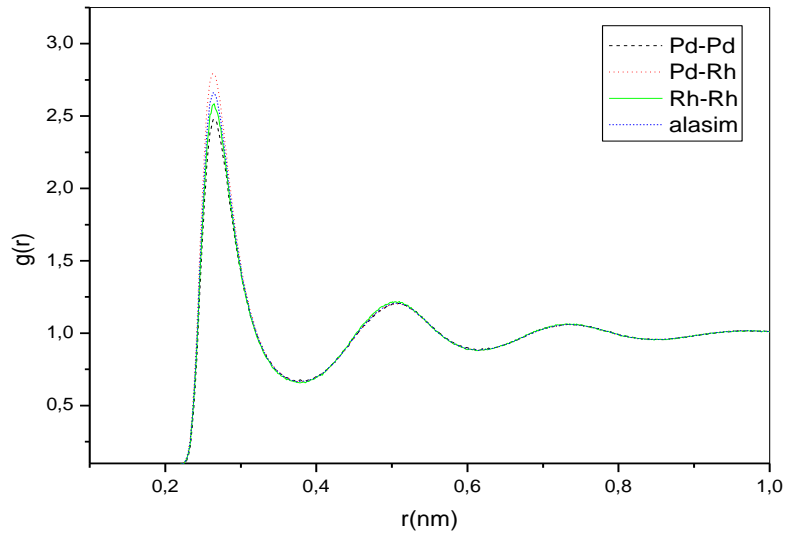
Burada deneysel datalar saf metaller için elde edilebilir fakat alaşımlar için elde edilmiş datalar mevcut değildir. Aşağıdaki grafiklerde, sırasıyla $Pd_{0.25}Pt_{0.75}$, $Pd_{0.25}Rh_{0.75}$, $Pd_{0.5}Rh_{0.5}$ ve $Pt_{0.5}Rh_{0.5}$ alaşımları için elde edilmiş, erimiş fazların çift dağılım fonksiyonları gösterilmektedir.



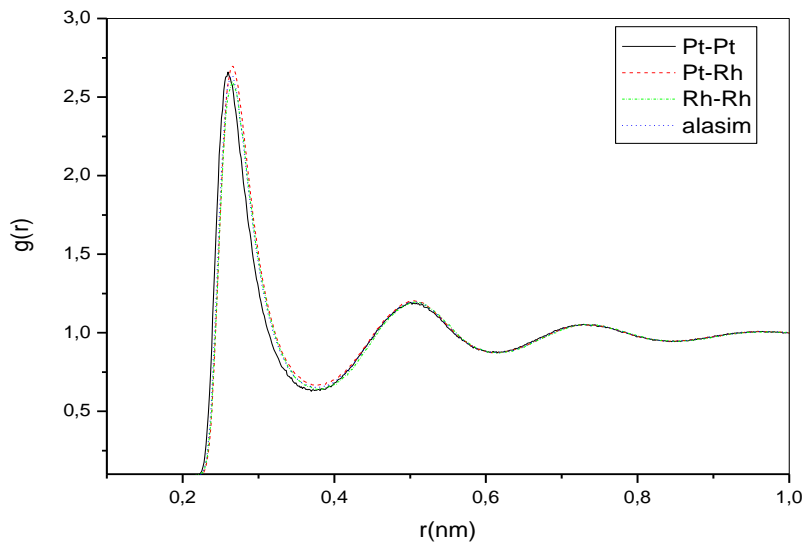
Şekil 6.9. $\text{Pd}_{0.25}\text{Pt}_{0.75}$ alaşımının 1810 K sıcaklığındaki çift dağılım fonksiyonları



Şekil 6.10. $\text{Pd}_{0.25}\text{Rh}_{0.75}$ alaşımının 2510 K sıcaklığındaki çift dağılım fonksiyonları



Şekil 6.11. Pd_{0,5}Rh_{0,5} alaşımının 2260 K sıcaklığındaki çift dağılım fonksiyonları



Şekil 6.12. Pt_{0,5}Rh_{0,5} alaşımının 2250 K sıcaklığındaki çift dağılım fonksiyonları

Şekil 6.9, Şekil 6.10, Şekil 6.11 ve Şekil 6.12 incelendiğinde; sırasıyla Pd_{0,25}Pt_{0,75}, Pd_{0,25}Rh_{0,75}, Pd_{0,5}Rh_{0,5} ve Pt_{0,5}Rh_{0,5} alaşımları ve bu alaşımları oluşturan metallerin birbirleriyle etkileşimleri görülmektedir. Örneğin, Şekil 6.9 ele alındığında; Pd_{0,25}Pt_{0,75} alaşımı ve bu alaşımı oluşturan Pd ve Pt saf metallerinin belirli konumlardaki Pd-Pd, Pt-Pt ve Pd-Pt bulunma olasılıkları görülür. Şekillerde görülen ilk pik, birincil komşulukları, ikinci pik ikincil komşulukları, üçüncü pik ise üçüncül komşulukları göstermektedir.

Şekil 6.9, Şekil 6.10, Şekil 6.11 ve Şekil 6.12’ de görülen eğriler malzemelerin sıvı halde olduğunu gösterir. Malzeme katı halde iken, düzgün dağılmayan keskin pikler görülür. Malzemenin eriyip/erimeye tahmin edilen sıcaklıklardaki g(r) eğrilerine bakılarak karar verilebilir. Malzeme ilk hangi sıcaklıkta bu eğriyi veriyorsa, o sıcaklık malzemenin erime noktası olarak kabul edilir. Şekil 6.10, Şekil 6.11 ve Şekil 6.12’ de benzer şekilde yorumlanır.

Erime noktasının iki adımını belirleyen ortalama kare yer değiştirmeleri ve çift dağılım fonksiyonları incelendiğinde; Pd_{0.25}Pt_{0.75}, Pd_{0.25}Rh_{0.75}, Pd_{0.5}Rh_{0.5} ve Pt_{0.5}Rh_{0.5} alaşımları için, aşağıdaki tabloda belirtilen erime noktaları tespit edilmiştir.

Tablo 6.1. Q-SC potansiyel parametreleri kullanılarak hesaplanmış, sırasıyla Pd_{0.25}Pt_{0.75}, Pd_{0.25}Rh_{0.75}, Pd_{0.5}Rh_{0.5} ve Pt_{0.5}Rh_{0.5} alaşımlarının erime sıcaklıkları

Alaşım	Erime Sıcaklıkları T(K)
Pd _{0.25} Pt _{0.75}	1810
Pd _{0.25} Rh _{0.75}	2510
Pd _{0.5} Rh _{0.5}	2260
Pt _{0.5} Rh _{0.5}	2250

Pd_{0.25}Pt_{0.75} alaşımının erime sıcaklığı kendini oluşturan metallerin erime sıcaklıklarından daha düşük değerde çıkmıştır. Bu sonuç Pd_{0.25}Pt_{0.75} alaşımının Eutectic malzeme olduğu izlenimini vermektedir. Diğer alaşımlarda bu özellik gözlenmemiştir. Burada hesaplanan veriler bu alaşımlar için yapılan ilk çalışma olduğundan, sonuçlar karşılaştırma yapılmaksızın sunulmuştur.

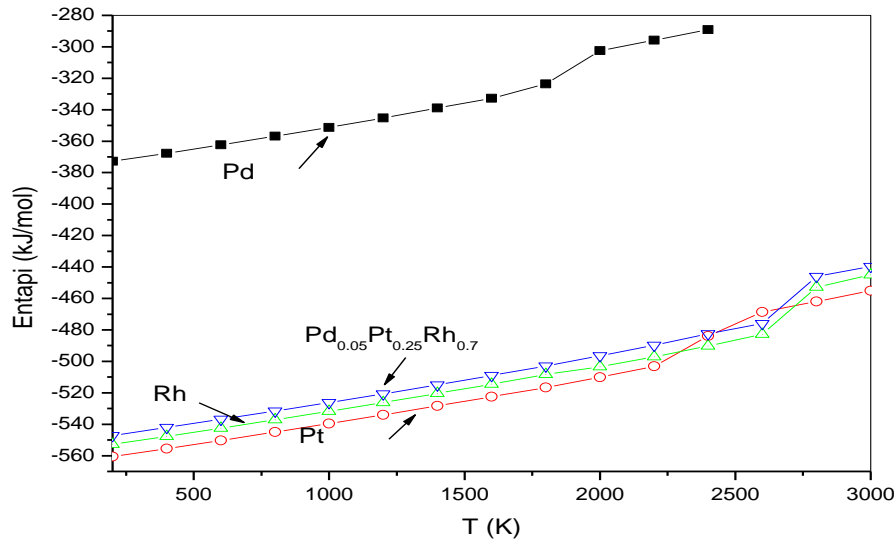
6.3. Üçlü Alaşımların Erime Noktaları

Üçlü alaşımlarda erime noktalarını tespit etmek için örgü parametresi-sıcaklık, yoğunluk-sıcaklık ve entalpi-sıcaklık eğrilerinin ani değişim gösterdiği noktalar araştırılmıştır. Pd_{0.15}Pt_{0.10}Rh_{0.75}, Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}, Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25} ve Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1}

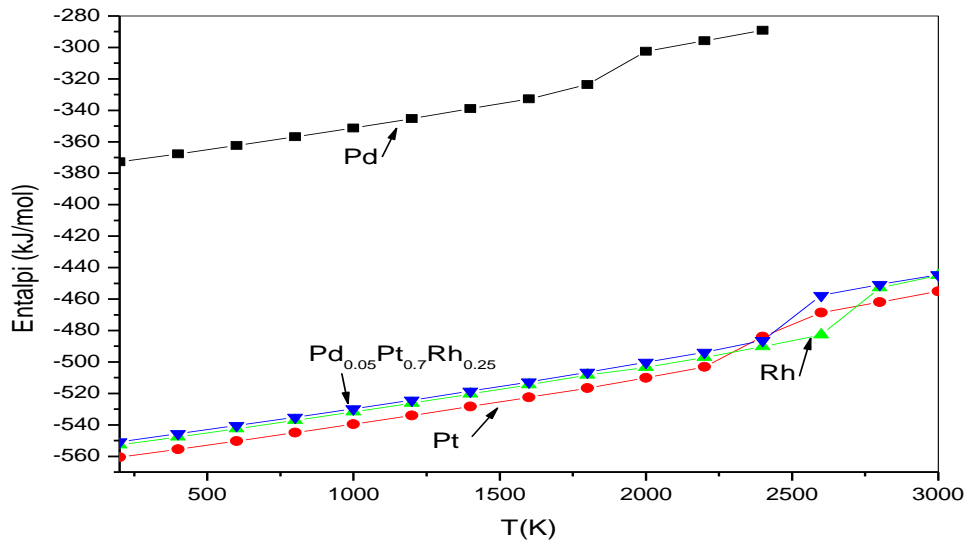
alaşımları için bu eğrilerden tespit edilen sonuçlar, aşağıdaki başlıklarda detaylandırılmıştır.

6.3.1. Entalpi-sıcaklık eğrileri

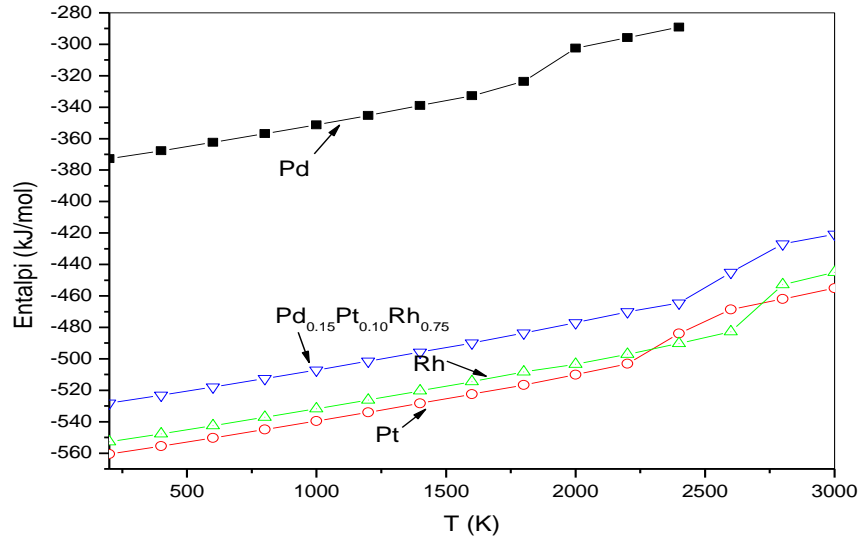
İncelenen alaşımların entalpi-sıcaklık eğrileri aşağıda verilmiştir.



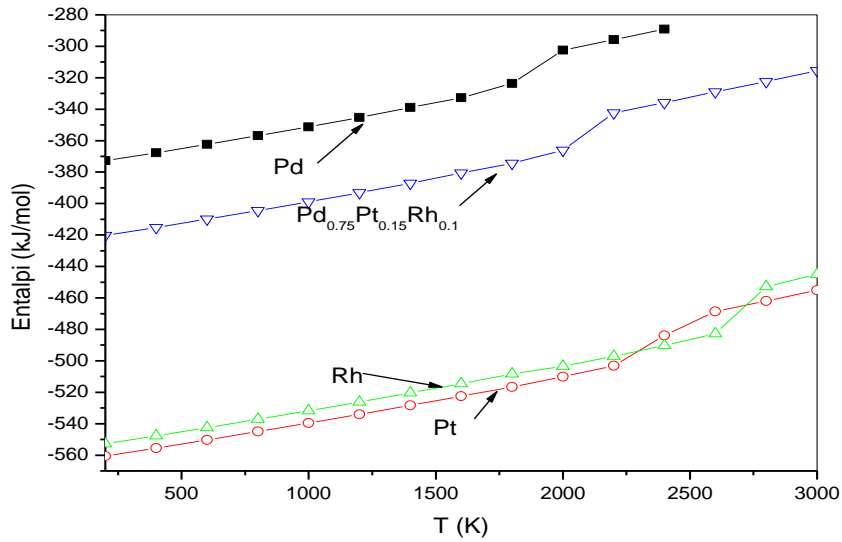
Şekil 6.13. Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7} alaşımının entalpilerinin sıcaklığa bağlı değişimleri



Şekil 6.14. Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25} alaşımının entalpilerinin sıcaklığa bağlı değişimleri



Şekil 6.15. Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve $Pd_{0.15}Pt_{0.10}Rh_{0.75}$ alaşımının entalpilerinin sıcaklığa bağlı değişimleri



Şekil 6.16. Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve $Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1}$ alaşımının entalpilerinin sıcaklığa bağlı değişimleri

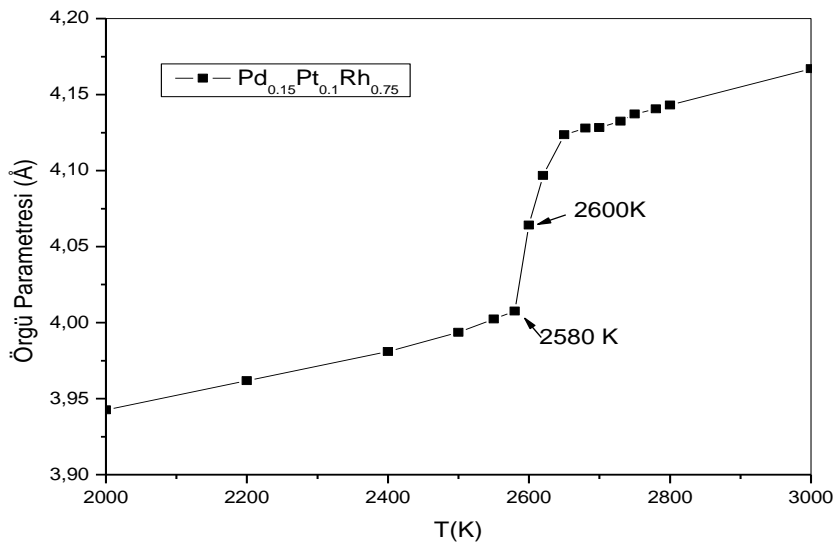
Şekil 6.13, Şekil 6.14, Şekil 6.15 ve Şekil 6.16 incelendiğinde; entalpi eğrilerinde ani değişimlerin gözlemlendiği sıcaklık bölgelerinde malzemelerin eridiği görülmüştür. Şekiller incelenirse; Şekil 6.13’de, $Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}$ alaşımı, Rh’ca zengin olması nedeniyle Rh’un erime bölgesine yakın bir bölgede erimeye başlamıştır. Şekil 6.14’te, $Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25}$ alaşımı, Pt ile paralel hareket etmektedir. Şekil 6.15’te, $Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}$ alaşımı, Rh yüzdesi fazla olması nedeniyle, Rh’un erime bölgesine benzer bir eğri çizmektedir. Son olarak, Şekil 6.16’da bulunan, $Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1}$

alaşımında, diğer metallere göre Pd oranı fazladır ve alaşım neredeyse Pd'un erime bölgesine yakın alanda erimeye başlamıştır. Çalışılan üçlü alaşımlar için, literatürde deneysel ya da teorik değerlere rastlamamıştır. Bu nedenle alaşımlar içerdikleri saf metallere göre karşılaştırılmışlardır.

6.3.2. Örgü parametresi-sıcaklık eğrileri

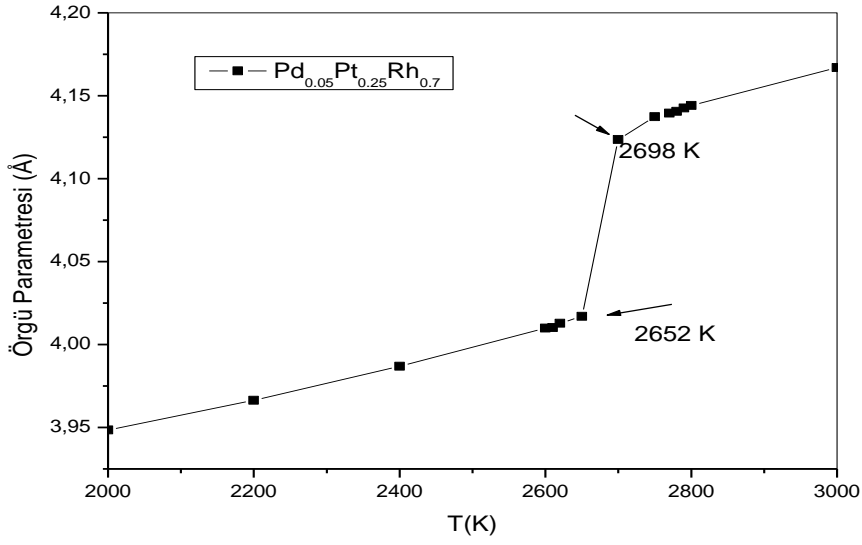
Örgü parametresi-sıcaklık eğrileri için elde edilen grafikler aşağıda verilmiştir. Grafiklerde ani değişimlerin olduğu bölgeler, alaşımların erimeye başladığı sıcaklığı ifade eder.

Şekil 6.17 incelendiğinde, Pd_{0.15}Pt_{0.10}Rh_{0.75} alaşımının yaklaşık 2590 K'de eridiği görülmektedir.



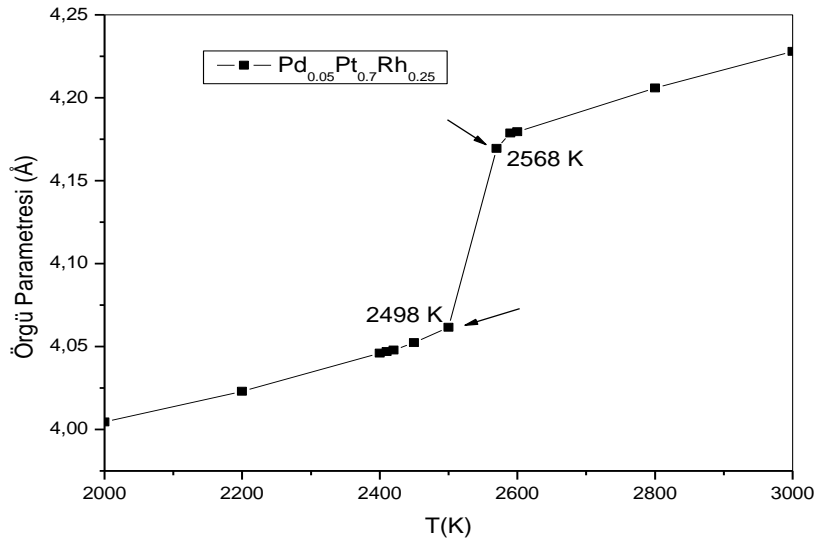
Şekil 6.17. Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75} alaşımının örgü parametresinin sıcaklığa bağlı değişimi

Şekil 6.18 incelendiğinde, Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7} alaşımının yaklaşık 2675 K'de eridiği görülmektedir.



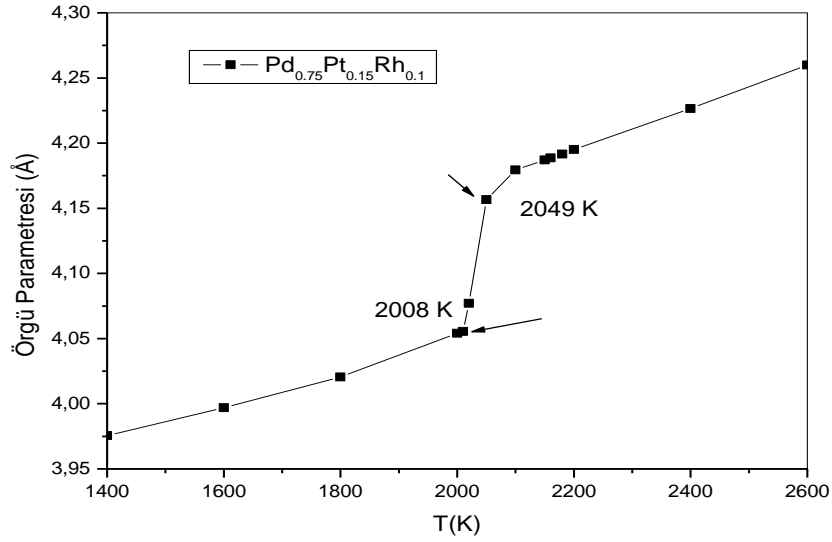
Şekil 6.18. Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7} alaşımının örgü parametresinin sıcaklığa bağlı değişimi

Şekil 6.19 incelendiğinde, Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25} alaşımının yaklaşık 2533 K'de eridiği görülmektedir.



Şekil 6.19. Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25} alaşımının örgü parametresinin sıcaklığa bağlı değişimi

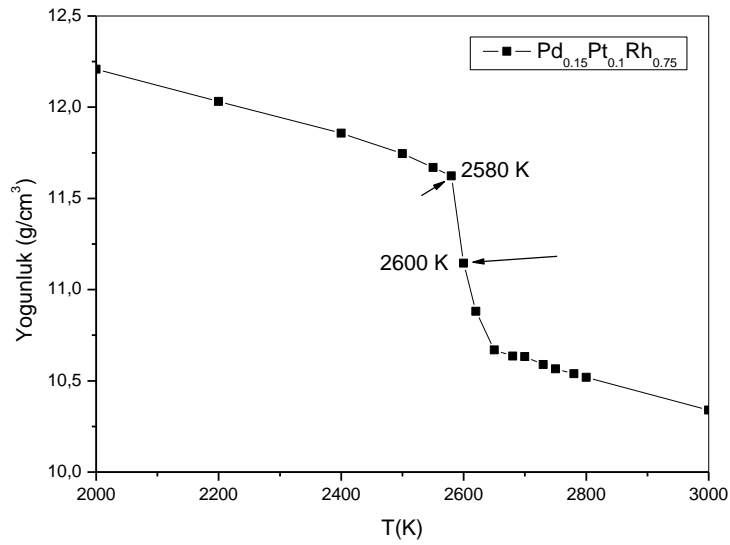
Şekil 6.20 incelendiğinde, Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1} alaşımının yaklaşık 2029 K'de eridiği görülmektedir.



Şekil 6.20. Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1} alaşımının örgü parametresinin sıcaklığa bağlı değişimi

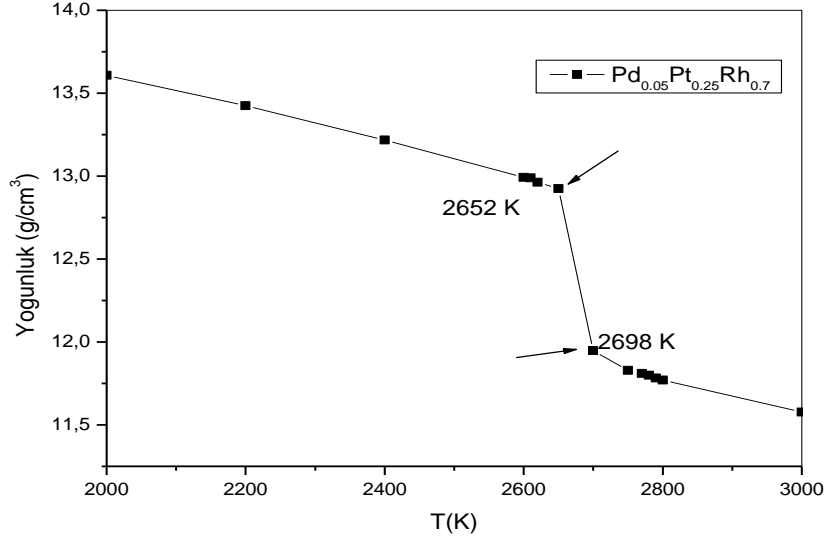
6.3.3. Yoğunluk- sıcaklık eğrileri

Pd, Pt ve Rh saf metallerin üçlü alaşımları için elde edilen yoğunluk-sıcaklık eğrileri aşağıda görülmektedir. Grafiklerde ani değişimlerin olduğu bölgeler, alaşımların erimeye başladığı sıcaklığı ifade eder.



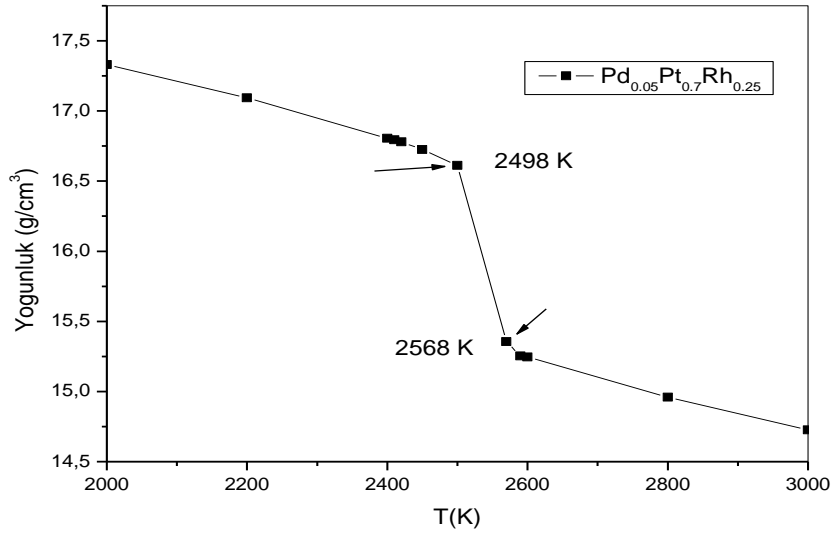
Şekil 6.21. Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75} alaşımının yoğunluğunun sıcaklığa bağlı değişimi

Şekil 6.21 incelendiğinde, $\text{Pd}_{0.15}\text{Pt}_{0.1}\text{Rh}_{0.75}$ alaşımının yaklaşık 2590 K'de eridiği görülmektedir.



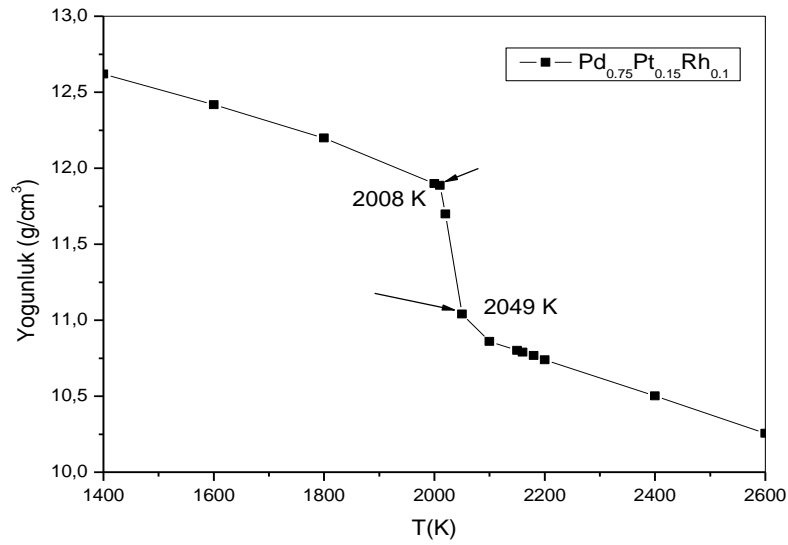
Şekil 6.22. $\text{Pd}_{0.05}\text{Pt}_{0.25}\text{Rh}_{0.7}$ alaşımının örgü parametresinin sıcaklığa bağlı değişimi

Şekil 6.22 incelendiğinde, $\text{Pd}_{0.05}\text{Pt}_{0.25}\text{Rh}_{0.7}$ alaşımının yaklaşık 2675 K'de eridiği görülmektedir.



Şekil 6.23. $\text{Pd}_{0.05}\text{Pt}_{0.7}\text{Rh}_{0.25}$ alaşımının örgü parametresinin sıcaklığa bağlı değişimi

Şekil 6.23 incelendiğinde, $\text{Pd}_{0.05}\text{Pt}_{0.7}\text{Rh}_{0.25}$ alaşımının yaklaşık 2533 K'de eridiği görülmektedir.



Şekil 6.24. Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1} alaşımlarının örgü parametresinin sıcaklığa bağlı değişimi

Şekil 6.24 incelendiğinde, Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1} alaşımlarının yaklaşık 2029 K’de eridiği görülmektedir.

Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}, Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}, Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25} ve Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1} üçlü alaşımlarının erime noktalarını tespit etmek için, örgü parametresi-sıcaklık, yoğunluk-sıcaklık ve entalpi-sıcaklık eğrileri incelenmiş ve belirlenen erime noktaları Tablo 6.2.’de gösterilmiştir.

Tablo 6.2. Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75}, Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7}, Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25} ve Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1} üçlü alaşımlarının erime sıcaklıkları

Alaşım	Erime Sıcaklıkları T(K)
Pd _{0.15} Pt _{0.1} Rh _{0.75}	2590
Pd _{0.05} Pt _{0.25} Rh _{0.7}	2675
Pd _{0.05} Pt _{0.7} Rh _{0.25}	2533
Pd _{0.75} Pt _{0.15} Rh _{0.1}	2029

Pd, Pt ve Rh saf metallere en yüksek erime noktasına sahip metal Rh, en düşük erime noktasına sahip olan metal ise, Pd’dur. Tablo 6.2’de verilen üçlü alaşımların

belirlenen erime sıcaklıklarına bakılırsa; Rh oranı yüksek olan malzemelerin erime sıcaklıkları yüksek, Pd oranı yüksek olan malzemelerin erime sıcaklıkları, diğerlerine kıyasla daha düşük çıkmıştır.

6.4. Difüzyon Katsayıları

Geçiş katsayıları, akışkan dinamiğinde, akışkanın malzeme özelliklerini tanımlar. Birçok problemde geçiş katsayılarının, akışkanın sadece sıcaklık ve yoğunluğuna bağlı olduğu düşünülür. Fakat, geçiş katsayıları, bölgesel davranışlara da bağlı olabilir. Örneğin, kesme viskozitesi, hızın yerel değişimine bağlıdır [63]. En çok bilinen geçiş özelliklerinin bazıları, difüzyon katsayıları, kesme viskozitesi ve dinamik yapı faktörüdür.

Difüzyon; sistemin farklı kısımları arasındaki dengesizlikten oluşan bir kuvvete bağlı bir süreç boyunca, moleküllerin sistemin bir ucundan diğerine hareketi olarak adlandırılabilir [64]. Difüzyon katsayısı D , sürekli bir sistemde kütle akışının yoğunluğa göre değişimiyle ilişkilendirilen,

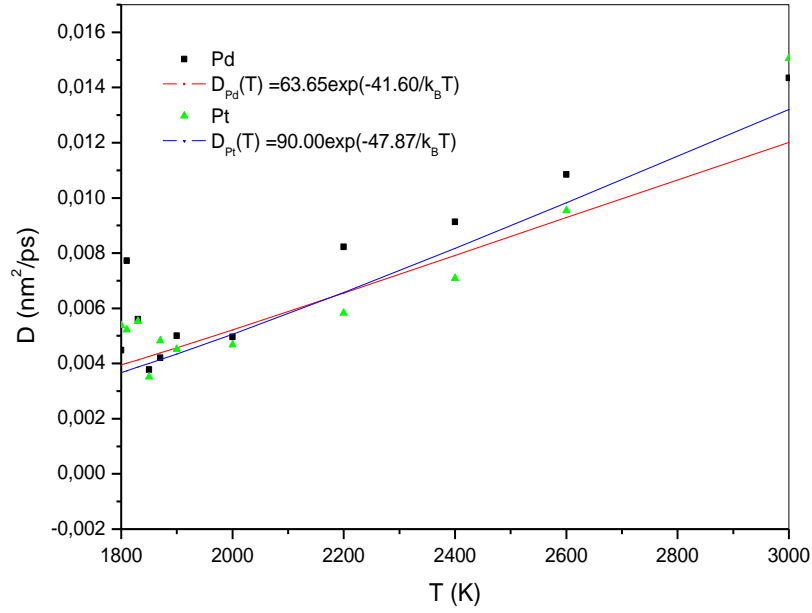
$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6Nt} \langle \sum_{j=1}^N [r_j(t) - r_j(0)]^2 \rangle \quad (6.2)$$

Einstein ifadesi ile verilir ve Fick's kanunu olarak bilinir [65]. Pd_{0.25}Pt_{0.75}, Pd_{0.25}Rh_{0.75}, Pd_{0.5}Rh_{0.5} ve Pt_{0.5}Rh_{0.5} sıvı alaşımları için, Q-SC potansiyeliyle Denklem (6.2)' ye göre hesaplanmış difüzyon katsayıları, Arrhenius denklemine göre fit edildiğinde, difüzyon aktivasyon enerjisi hesaplanabilir [66]. Sıvı metal ve alaşımların difüzyonlarını analiz etmekte kullanılan Arrhenius denklemi;

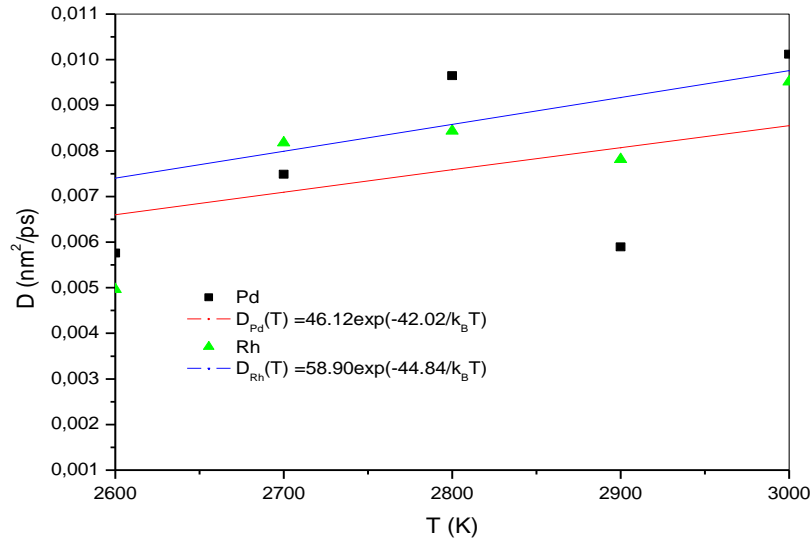
$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (6.3)$$

şeklinde verilir. Burada, E_a , difüzyon aktivasyon enerjisidir. Birimi kJ/mol olarak alınır. k_B , gaz sabitidir ve T sıcaklıktır. D_0 ve E_a değerler, difüzyon dataları fit edilerek elde edilen parametrelerdir. Şekil (6.25), Şekil (6.26), Şekil (6.27) ve Şekil (6.28) şekilleri, sırasıyla Pd_{0.25}Pt_{0.75}, Pd_{0.25}Rh_{0.75}, Pd_{0.5}Rh_{0.5} ve Pt_{0.5}Rh_{0.5} sıvı

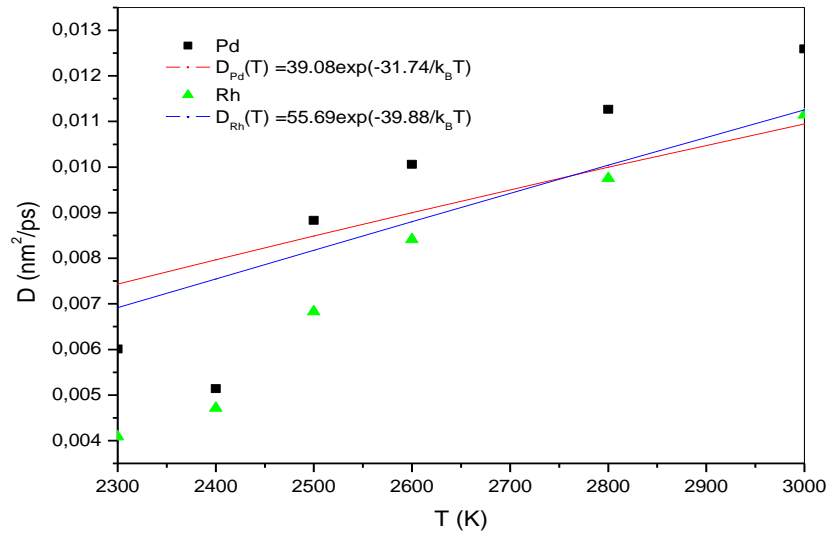
alaşımlarını oluşturan metallerin yarı-difüzyon katsayılarının ve Arrhenius fitlerinin sıcaklığa bağımlılığını gösterir.



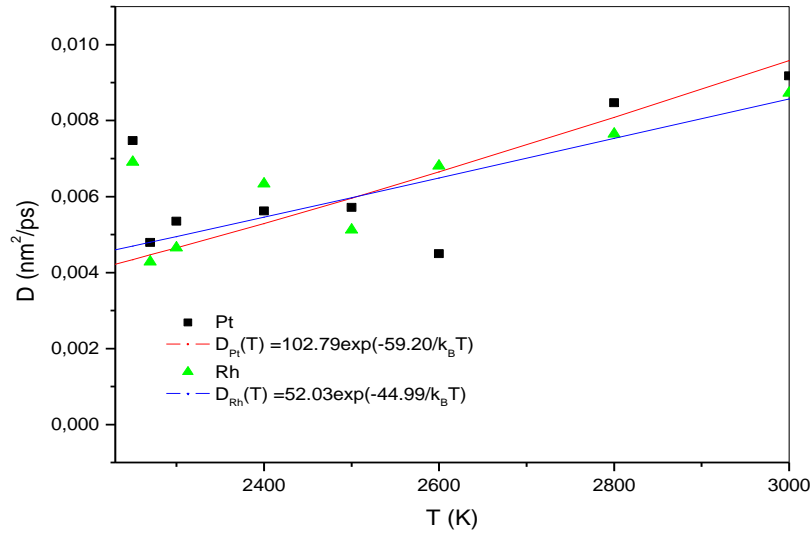
Şekil 6.25. Pd_{0,25}Pt_{0,75} alaşımında bulunan Pd ve Pt saf metallerinin difüzyonlarının sıcaklığa göre dağılımı



Şekil 6.26. Pd_{0,25}Rh_{0,75} alaşımında bulunan Pd ve Rh saf metallerinin difüzyonlarının sıcaklığa göre dağılımı



Şekil 6.27. Pd_{0,5}Rh_{0,5} alaşımında bulunan Pd ve Rh saf metallerinin difüzyonlarının sıcaklığa göre dağılımı



Şekil 6.28. Pt_{0,5}Rh_{0,5} alaşımında bulunan Pt ve Rh saf metallerinin difüzyonlarının sıcaklığa göre dağılımı

Şekiller incelendiğinde, Einstein ifadesinden elde edilen difüzyon değerleri ile Arrhenius denklemi kullanılarak elde edilen fit eğrilerin birbirine uyumlu olduğu görülür. Literatürde bu malzemeler için çalışılmış teorik ya da deneysel data bulunmadığından, bu değerler karşılaştırma yapılmadan verilmiştir.

Tablo 6.3. Pd, Pt ve Rh saf metallerinin ikili alaşımları için, Arrhenius denklemleri kullanılarak elde edilen D_o ve E_a fit parametreleri ve bu alaşımların belirlenen erime sıcaklıkları için hesaplanan difüzyon katsayıları (D_o ve D 'nin birimi nm^2/ps ve E_a 'nın birimi kJ/mol ' dür.)

	Pd		Pt		Rh		D (nm^2/ps)			
	D_o	E_a	D_o	E_a	D_o	E_a	T (K)	Pd	Pt	Rh
Pd _{0,25} Pt _{0,75}	63,66	41,60	90,00	47,87	-	-	1810	0,00401	0,00373	-
Pd _{0,25} Rh _{0,75}	46,12	42,02	-	-	58,90	44,84	2510	0,00615	-	0,00687
Pd _{0,5} Rh _{0,5}	39,08	31,74	-	-	55,69	39,88	2260	0,00722	-	0,00667
Pt _{0,5} Rh _{0,5}	-	-	102,79	59,20	52,03	44,99	2250	-	0,00434	0,00470

Tablo (6.3), Pd_{0,25}Pt_{0,75}, Pd_{0,25}Rh_{0,75}, Pd_{0,5}Rh_{0,5} ve Pt_{0,5}Rh_{0,5} sıvı alaşımlarının Arrhenius denklemleri kullanılarak elde edilen D_o ve E_a fit parametrelerini ve bu alaşımların belirlenen erime sıcaklıkları için hesaplanan difüzyon katsayılarını verilmektedir. Literatürde bu malzemeler için çalışılmış teorik ya da deneysel data bulunmadığından, bu değerler karşılaştırma yapılmadan verilmiştir.

6.5. Kesme Viskozitesi

Viskozite, akışa karşı direncin bir ölçüsüdür [64]. Basit bir akış alanı, bir sistem içine yerleştirilen iki plakanın ters yönde çekilmesiyle oluşturulabilir. Bu kuvvet kesme kuvveti olarak isimlendirilir. Kesme viskozitesi η "Navier-Stokes ile tanımlanır [65]. Sıvıların kesme viskozite hesabında iki yaygın ifade kullanılır. Bunlardan birincisi,

$$\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6k_B T v t} \langle \sum_{x < y} [\sum_j m_j r_{xj}(t) v_{yj}(t) - \sum_j m_j r_{xj}(0) v_{yj}(0)]^2 \rangle \quad (6.3)$$

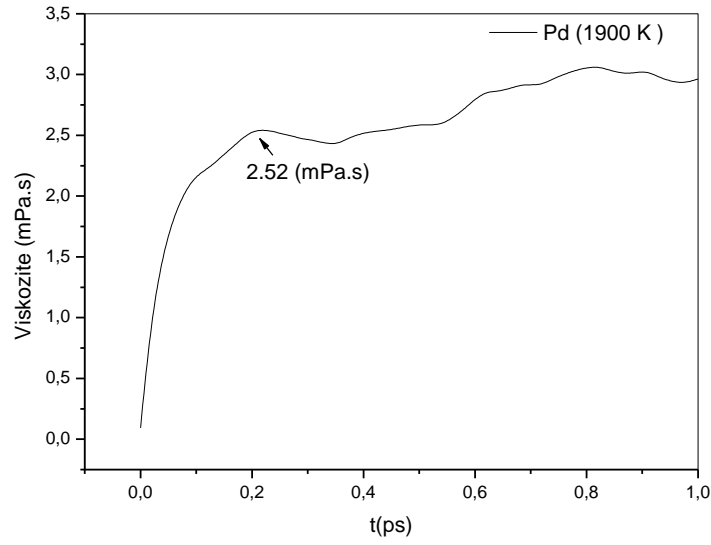
şeklinde ifade edilir. Burada, $\sum_{x < y}$; xy, yz ve zx vektör bileşenlerinin üç çifti üzerinden toplamı gösterir. Alternatif bir bağıntı, basınç tensörlerinin integre edilmiş oto-korelasyon fonksiyonlarını esas alan, Green- Kubo ifadesi ile verilir [65].

$$\eta = \frac{v}{3k_B T} \int_0^\infty \langle \sum_{\alpha < \beta} P_{\alpha\beta}(t) P_{\alpha\beta}(0) \rangle dt \quad (6.4)$$

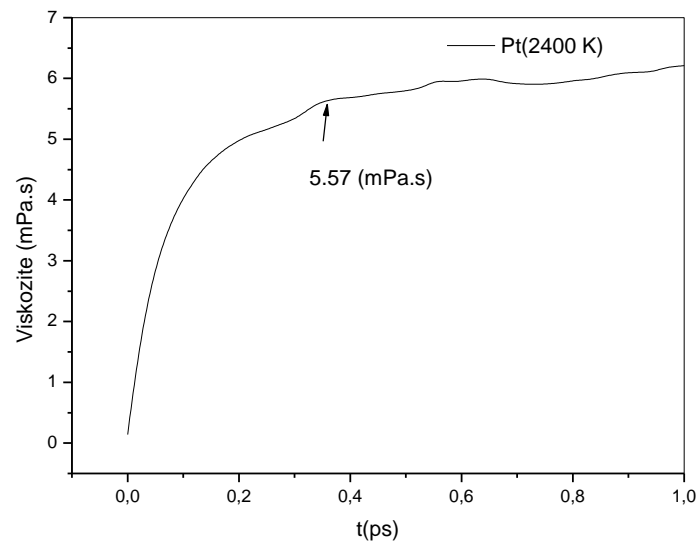
Burada $\alpha \beta = xy, yx, xz$ ve $\langle \sum_{\alpha < \beta} P_{\alpha\beta}(t) P_{\alpha\beta}(0) \rangle$ stres oto-korelasyon fonksiyonudur. Denklem (6.4)'deki $P_{\alpha\beta}$;

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} [\sum_j m_j v_{xj} v_{yj} - \sum_{i \neq j} r_{xij} f_{yij}] \quad (6.5)$$

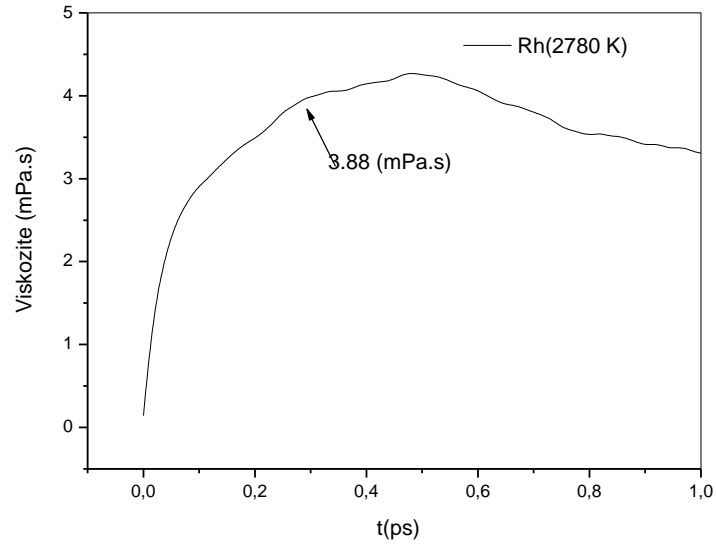
şeklinde yazılır. Burada, Green-Kubo ifadesi kullanılarak elde edilen, Pd, Pt ve Rh saf metallerinin ve onların ikili ve üçlü alaşımlarının, stres oto-korelasyon fonksiyonlarının zamana bağlı viskozite eğrileri aşağıda verilmiştir.



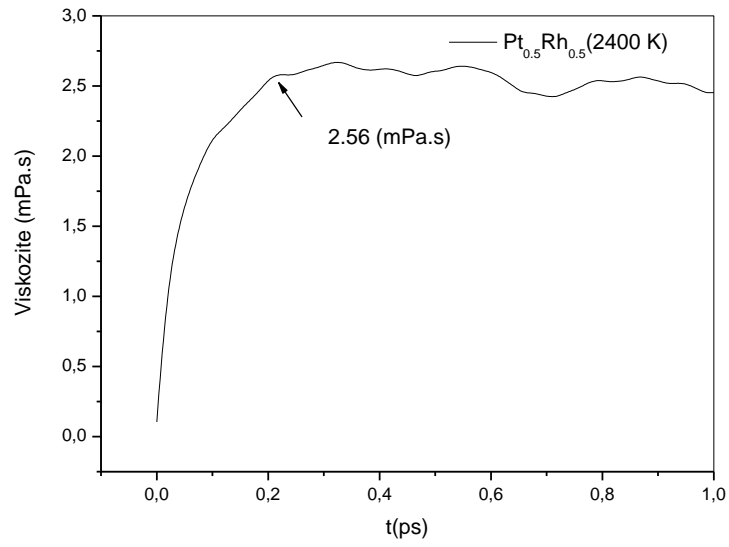
Şekil 6.29. Sıvı Pd için stres oto-korelasyon fonksiyonunun zamana bağlı viskozite eğrisi



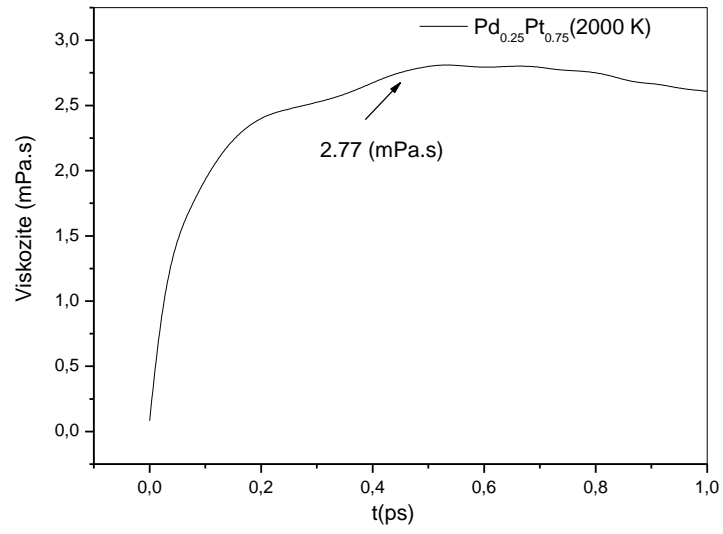
Şekil 6.30. Sıvı Pt için stres oto-korelasyon fonksiyonunun zamana bağlı viskozite eğrisi



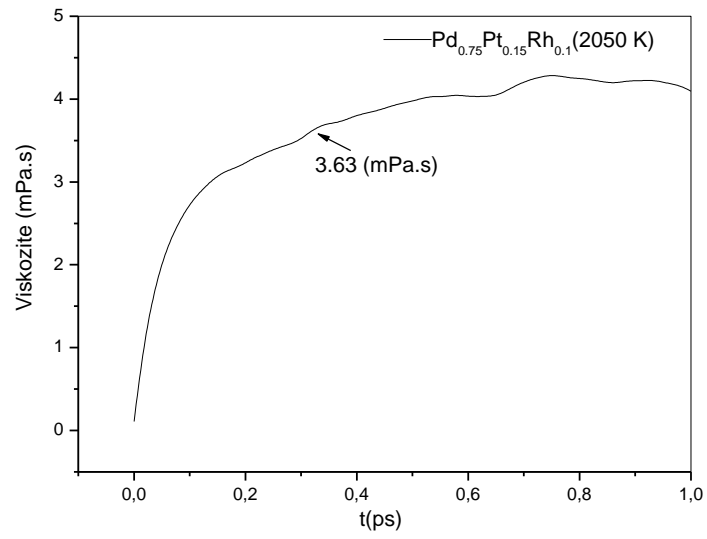
Şekil 6.31. Sıvı Rh için stres oto-korelasyon fonksiyonunun zamana bağlı viskozite eğrisi



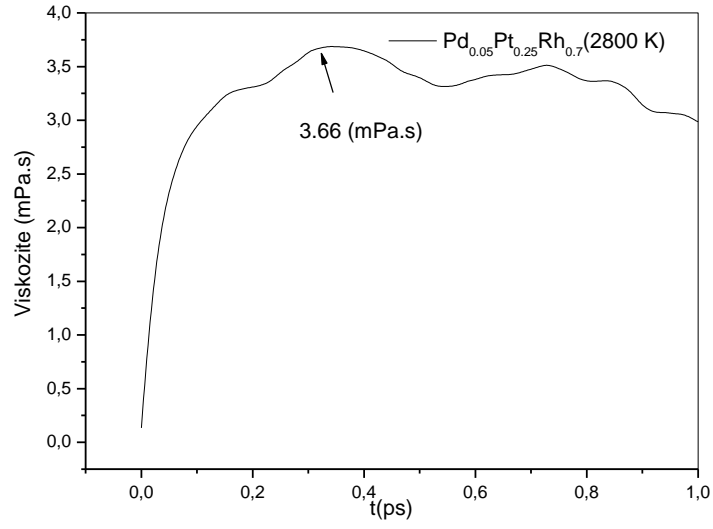
Şekil 6.32. Sıvı Pd_{0.5}Rh_{0.5} için stres oto-korelasyon fonksiyonunun zamana bağlı viskozite eğrisi



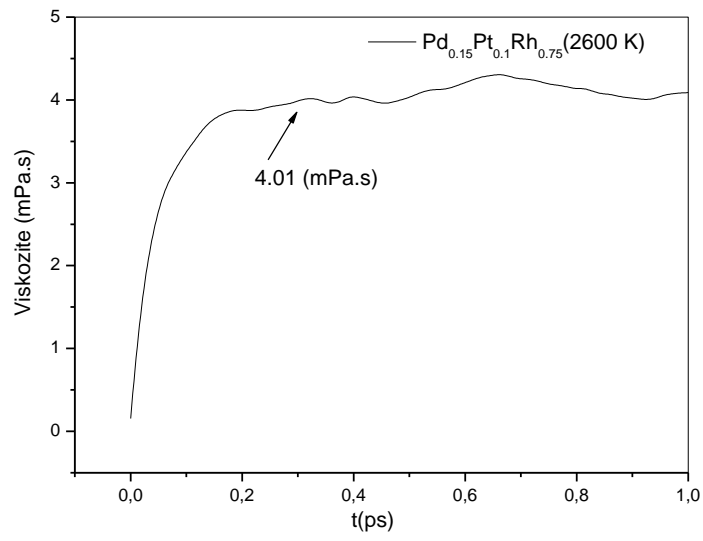
Şekil 6.33. Sıvı Pd_{0.25}Pt_{0.75} için stres oto-korelasyon fonksiyonunun zamana bağlı viskozite eğrisi



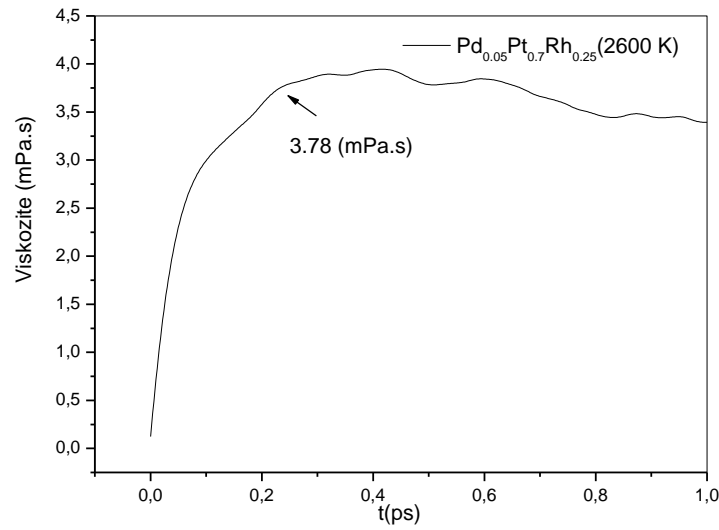
Şekil 6.34. Sıvı Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1} için stres oto-korelasyon fonksiyonunun zamana bağlı viskozite eğrisi



Şekil 6.35. Sıvı $\text{Pd}_{0.05}\text{Pt}_{0.25}\text{Rh}_{0.7}$ için stres oto-korelasyon fonksiyonunun zamana bağlı viskozite eğrisi



Şekil 6.36. Sıvı $\text{Pd}_{0.15}\text{Pt}_{0.1}\text{Rh}_{0.75}$ için stres oto-korelasyon fonksiyonunun zamana bağlı viskozite eğrisi



Şekil 6.37. Sıvı Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25} için stres oto-korelasyon fonksiyonunun zamana bağlı viskozite eğrisi

Şekil 6.29, Şekil 6.30, Şekil 6.31, Şekil 6.32, Şekil 6.33, Şekil 6.34, Şekil 6.35, Şekil 6.36 ve Şekil 6.37' de çalışılan bazı metal ve saf metallerin belirli sıcaklıklardaki stres oto korelasyon fonksiyonlarının zaman bağlı viskozite eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerden yararlanarak Tablo 6.3 elde edilir.

Tablo 6.4. İncelenen Pd, Pt ve Rh saf metalleri ve onların ikili ve üçlü alaşımlarının belirli sıcaklıklardaki viskozite değerleri.

Metal/Alaşım	Sıcaklık (K)	Viskozite Değeri (mPa.s)
Pd _{0.05} Pt _{0.7} Rh _{0.25}	2600	3,78
Pd _{0.15} Pt _{0.1} Rh _{0.75}	2600	4,01
Pd _{0.05} Pt _{0.25} Rh _{0.7}	2800	3,66
Pd _{0.75} Pt _{0.15} Rh _{0.1}	2050	3,66
Pd _{0.25} Pt _{0.75}	2000	2,77
Pd _{0.5} Rh _{0.5}	2400	2,66
Rh	2780	3,88
Pt	2400	5,57
Pd	1900	2,52

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Bu çalışma üç aşamada gerçekleşmiştir. Birinci aşamada; Pd, Pt ve Rh saf metallerinin Sutton-Chen ve Kuantum Sutton-Chen potansiyelleri kullanılarak, örgü parametresi, yoğunluk, bağlanma enerjisi, entalpi, elastik sabitler ve hacim modülü gibi temel fiziksel özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda, elde edilen veriler, deneysel veriler ile karşılaştırıldığında, Q-SC potansiyellerinden elde edilen sonuçların, SC potansiyellerine göre daha uyumlu olduğu görülmüştür.

Çalışılan saf metaller için, hem SC potansiyeli ile hem de Q-SC potansiyeli ile öz ısı kapasitesi ve termal genleşme katsayısı hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda elde edilen datalar, birbirleriyle ve var olan deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Her iki potansiyelle de hesaplanan sonucun, deneysel değerlere yakın çıktığı gözlemlenmiştir.

Bunlara ek olarak aynı saf metallerin, SC ve Q-SC potansiyelleri ile C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabitleri ve hacim modülleri hesaplanmıştır. SC potansiyelleri ile elde edilen sonuçlar ile Q-SC potansiyeli ile elde edilen sonuçlar birbirleri ile kıyaslanmış, bulunun sonuçlar mevcut olan deneysel datalar ve daha önce hesaplanmış teorik değerlerle birlikte ilgili tablolarda verilmiştir. Çalışılan saf metallerde, SC ve Q-SC potansiyelleri için C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabitleri ve hacim modülleri karşılaştırıldığında, bazı parametrelerde SC potansiyeli ile hesaplanan sonuçların, bazılarında ise Q-SC potansiyeli ile hesaplanan sonuçların var olan deneysel değerlere daha yakın çıktığı gözlemlenmiştir. Fakat sonuçlara genel itibari ile bakılırsa, SC potansiyeli ile elde edilen sonuçlar Q-SC ile elde edilen sonuçlardan daha iyidir.

Bunun nedeninin, Q-SC potansiyeli elde edilirken, parametrizasyon işlemine, sıfır nokta enerjisi ve X noktasındaki fonon frekansları gibi yeni parametrelerin katılması

olduğu düşünülmektedir. Çünkü bu parametre enerji ile ilişkili özellikleri düzeltirken, malzemenin elastikliği ile ilgili özellikleri bilinen doğrudan uzaklaştırmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, Q-SC potansiyelleri kullanılarak, Pd, Pt ve Rh saf metallere farklı konsantrasyondaki ikili ve üçlü alaşımlarının, fiziksel özellikleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda, örgü parametresi, yoğunluk, bağlanma enerjisi, entalpi, öz ısı kapasitesi termal genleşme katsayısı, C_{11} , C_{12} , C_{44} elastik sabitleri ve hacim modülleri gibi temel fiziksel özellikler hesaplanmıştır. Yapılan literatür taramasında, çalışılan alaşımlar için deneysel değer bulunmadığından, sonuçlar karşılaştırma yapılmadan verilmiştir.

Çalışılan alaşımların kopmaya karşı direncini belirleyen ve malzemenin ortalama bağ kuvvetinin ölçüsü olan hacim modülü sonuçları karşılaştırılmıştır. 300 K için ortalama bağ kuvvetleri, büyükten küçüğe $Pt > Pd_{0.05}Pt_{0.7}Rh_{0.25} > Pd_{0.1}Pt_{0.9} > Pd_{0.05}Pt_{0.25}Rh_{0.7} > Rh > Pd_{0.25}Pt_{0.75} > Pt_{0.5}Rh_{0.5} > Pd_{0.15}Pt_{0.1}Rh_{0.75} > Pd_{0.75}Pt_{0.15}Rh_{0.1} > Pd$ sırasını takip etmiştir. Bu sıralamaya bakıldığında Pt ve Rh' ce zengin olan alaşımların kopmaya daha dayanıklı oldukları görülmektedir. Ortalama bağ kuvvetleri sonuçlarına bakılarak, malzemelerin esneklikleri hakkında da bilgi sahibi olunabilir. Malzemenin ortalama bağ kuvveti ne kadar büyükse malzeme okadar esnek yapıdadır.

Çalışılan alaşımların plastik deformasyona karşı direncini ölçmek için, yani hangi malzemenin esnek hangi malzemenin kırılğan olduğunu belirlemek için, G/B oranı, Poisson oranı ve Cauchy basınçları incelenmiştir. Bu hesaplama sonuçları doğrultusunda, çalışılan tüm metal ve alaşımların esnek malzemeler olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında, Q-SC deneysel çok cisim potansiyeli kullanılarak $Pd_{0.25}Pt_{0.75}$, $Pd_{0.25}Rh_{0.75}$, $Pd_{0.5}Rh_{0.5}$ ve $Pt_{0.5}Rh_{0.5}$ ikili alaşımlarının bazı dinamik özellikleri araştırılmıştır. Bu kapsamda alaşımların erime noktaları, çift dağılım fonksiyonları ve difüzyon eğrileri incelenmiştir.

Alaşımların erime sıcaklıkları, kendilerini oluşturan metallerin erime sıcaklıkları ile kıyasladığında, $Pd_{0.25}Pt_{0.75}$ alaşımının erime sıcaklığının, kendini oluşturan elementlerin erime sıcaklıklarından dūřuk olduğu görülmektedir. Bu da $Pd_{0.25}Pt_{0.75}$ alaşımının Eutectic bölgeye sahip olduğunu göstermektedir. Dięer alaşımların hiç birinde Eutectic bölgeye rastlanmamıştır.

KAYNAKLAR

- [1] AKPINAR, S., Lityum mikroklastırların moleküler dinamik simülasyon metodu ile incelenmesi, Y.Lisans, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik 1996.
- [2] KART, H.H., TOMAK, M., ULUDOĞAN, M., ÇAĞIN, T., Thermodynamically and mechanical properties of Pd–Ag alloys, Computational Materials Science 32, 107–117, 2005.
- [3] ÖZDEMİR, KART, S., TOMAK, M., ULUDOĞAN, M., ÇAĞIN, T., Molecular dynamics studies on glass formation of Pd-Ni alloys by rapid quenching, Turk J. Phys., 30, 319-327, 2006.
- [4] DAVOODI, J., MORADI, J., Temperature effect on the mechanical properties of Pd₃Rh and PdRh₃ ordered alloys, World Academy of Science, Engineering and Technology 54, 354-358, 2011.
- [5] NING, Y., HU, X., Strengthening platinum-palladium-rhodium alloys by ruthenium and cerium additions, Platinum Metals Rev. 47, (3), 111-119, 2003.
- [6] LUYTEN, J., DE KEYZER, J., WOLLANTS, P., CREEMERS, C., Construction of modified embedded atom method potentials for the study of the bulk phase behaviour in binary Pt–Rh, Pt–Pd, Pd–Rh and ternary Pt–Pd–Rh alloys, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, Vol. 33, 370-376, 2009.
- [7] SAKAMOTO, Y., OHIRA, K., KOKUBU, M., FLANAGAN, T.B., Thermodynamic properties for solution of hydrogen in Pd-Pt-Rh ternary alloys, Journal of Alloys and Compounds 253-254, 212-215, 1997.
- [8] QI, L., ZHANG, H.F., HU, Z.Q., LIAW, P.K., Molecular dynamic simulation studies fo glass formation and atomic-level structures in Pd-Ni alloy, Phys. Lett., A 327, 506-511, 2004.
- [9] ÇORUH, A., SARİBEK, Y., TOMAK, M., ÇAĞIN, T., Structural properties of bulk Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} ternary alloy, Sixth International Conference of the Balkan Physical Union. AIP Conferece Proceedings, Volume 899, pp. 243-244, 2007.

- [10] SAVITSKIĬ, E.M., çeviri HAMMOND, R.E, Palladium alloys, Moskow, 1967.
- [11] MANCHESTER, F.D, SAN-MARTÍN, A., PÍTRE, J.M, The H-Pd (hydrogen-palladium) system, Journal of phase equilibria 1994, Volume 15, Issue 1, pp 62-83, 1994.
- [12] JEWELL, L.L, DAVIS, B.H., Review of absorption and adsorption in the hydrogen-palladium system, Applied Catalysis A:General, Volume 310, pp 1-15, 2006.
- [13] HESSE, R.W., “Palladium” Jewelry-making through history, an encyclopedia , Greenwood Publishing Group., pp.146, ISBN 978-0-313-33507-5, 2007.
- [14] CRAMER, S; Editor-HARDCOVER, Jr.C., Editor-BERNARD, S., Corrosion: Materials (ASM handbook), ASM International. pp. 393–396. ISBN 0-87170-707-1, 1990.
- [15] EMSLEY, J., Natures Building Blocks, ((Hardcover, First Edition) Ed.) Oxford University, Press.pp.363, ISBN 0198503407, 2001.
- [16] ROTH, J.F., Rhodium catalysed carbonylation of methanol, Platinum Metals Review 19, pp. 12–14, 1975.
- [17] WEISBERG, A.M., Rhodium Plating, Metal Finishing, Volume 97, Issue 1, pp 296-299, doi:10.1006/s0026, 1999.
- [18] SMITH, W.J., Reflectors, modern optical engineering: The design of optical systems, McGraw – Hill, pp. 247-248, ISBN 9780071476874, 2007.
- [19] MCDONAGH, C.P., et.al., Optimum x-ray spectra for mamography: choice of k edge filters for tungsten anode tubes, Phys.Mod.Biol., 29:249, doi:10.1088/0031-9155/29/3/004, 1984.
- [20] LOGOWSKI, J.J., Chemistry foundations and applications 3, Thomson Gale, pp. 267-268, ISBN 0-02-865724-1, 2004.
- [21] DAVID, R, CRC Handbook of chemistry and physics 4, New York, CRC Press. pp. 26, ISBN 978-0-8493-0488-0, 2007-2008.
- [22] PETRUCCI, R.H., general chemistry: principles & modern applications, (9th ed.). Prentice Hall, pp. 606, ISBN 0-13-149330-2, 2007.
- [23] HAILE, J.M., Molecular dynamics simulation elementary methods, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1992.

- [24] SWOPE, W.C. ve ANDERSEN, H.C., Particle molecular dynamics study of homogeneous nucleation of crystals in supercooled atomic liquid, *Phys. Rev. B*, 41, 7042, 1990.
- [25] HOOVER, W.G., Nonequilibrium Molecular Dynamics, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 34, 103-127, 1983.
- [26] RAHMAN, A., Correlations in the motion of atoms in liquid argon, *Phys. Rev.*, 136 (2A), 405, 1964.
- [27] GEAR, C.W., Numerical initial value problems in ordinary differential equations, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, Chapter 9, 1971.
- [28] PARINELLO, M., RAHMAN, A., Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method, *J. Appl. Phys.* Vol. 52, 7182-7190, 1981.
- [29] PARINELLO, M., RAHMAN, A., Crystal structure and pair potentials: a molecular-dynamics study, *Phy. Rev. Lett.*, 45, 1196, 1980.
- [30] ANDERSEN, H.C., Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature, *J. CHEM, Phys.* 72, 2384, 1980.
- [31] NOSE, S., A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Mol. Phys.* 52, 255-268, 1984a.
- [32] NOSE, S., A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *J. CHEM, Phys.* 81, 511-519, 1984b.
- [33] FINNIS, M.W., SINCLAIR, J.E., A simple empirical N body potential for transition metals, *Phil. Mag. A* 50, 45, 1984.
- [34] ACKLAND, G. J. ve FINNIS, M. W., Semi-empirical calculation of solid surface tension in body-centred cubic transition metals, *Philos. Mag. A*, Vol 54, No 2, 301-315, 1986.
- [35] ACKLAND, G.J., FINNIS, M.W. ve VITEK, V., Validity of the second-moment tight-binding model, *J.Phys.* F18, L153, 1988.
- [36] MASUDA, K. ve SATO, A., Electronic theory for screw dislocation motion in dilute b.c.c. transition metal alloys, *Phil. Mag. A* 44, 799-814, 1981.
- [37] SUTTON, A.P., CHEN, J., Long-range Finnis-Sinclair potential, *Phil. Mag. Lett.*, Vol. 61, No 3, 139-146, 1990.
- [38] PETHICA, J.B. ve SUTTON, A. P., On the stability of a tip and flat at very small separations, *J. Vac. Sci. Tech. A.* 6, 2490, 1988).

- [39] KOB, W., Computer simulations of supercooled liquids and glasses, *J. Phys.: Condens. Matter* 11, R85, 1999.
- [40] RAFII-TABAR, H. ve SUTTON, A.P., Long-range Finnis-Sinclair potentials for f.c.c. metallic alloys. *Philos. Mag. Lett.* 63. 217, 1991.
- [41] ÇAĞIN, T., QI, Y., LI, H., KIMURA, Y., İKEDA, H., JONSHON, W. L., GODDARD III, Calculation of thermal, mechanical and transport properties of model glass formers, in *Bulk Metallic Glasses*, eds. A. Inoue, JOHNSON, W. L., LIU, C. T., MRS Symp. Ser. 554, pp 43-48, 1999.
- [42] DOVE, M.T., *Introduction to lattice dynamics*, Cambridge New York, 1993.
- [43] KIMURA, Y., ÇAĞIN, T., QI, Y., ve GODDARD III, W.A., The Quantum Sutton Chen Many-Body Potentials for Properties of FCC Metals, *Phys. Rev. B*, (basılmadı)
- [44] HOOVER, W. G., Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A* 31, 1695-1697, 1985.
- [45] ÇAĞIN, T., PETTITT, B.M., Molecular dynamics with a variable number of molecules *Mol. Phys.*, 72, 169-175, 1991.
- [46] SIMMONS, G. ve WANG, H., *Single crystal elastic constants and calculated aggregated properties*, MIT Press, Cambridge, 1971.
- [47] KITTEL, C., *Introduction to solid state physics*, Wiley, NewYork, 1966.
- [48] MEHL, M.J. ve PAPACONSTANTOPOLOS, D.A., Applications of a tight-binding total-energy method or transition and noble metals: Elastic constants, vacancies, and surfaces of monatomic metals, *Phys. Rev. B*, vol. 54, No 7, 4519, 1996.
- [49] DERELI, G., ÇAĞIN, T., ULUDOĞAN, M., TOMAK, Thermal and mechanical properties of Pt-Rh alloys, *Philos. Mag. Lett.* 75, 209-217, 1997.
- [50] ÇAĞIN, T., RAY, J.R., Third order elastic constants from molecular dynamics: theory and an example calculation, *Phys. Rev. B* 38, 7940, 1988
- [51] ÇAĞIN, T., RAY, J.R., Elastic constants of sodium from molecular dynamics *Phys. Rev. B* 37, 699, 1988.
- [52] NAKAMURA, M., WESTBROOK, J.H., FLEISCHER, R.L. (Eds.), *Intermetallic Compounds*, vol. 1, Wiley, London, p.873, 1994.

- [53] LUO, F., CHEN, X.R., CAI, L.C., ve WU, Q., Thermoelastic properties of nickel from molecular dynamic simulations, *J. At. Mol. Sci.* 2, 10-19, 2011.
- [54] BARIA, J. K., Lattice mechanical properties of noble and transition metals *Czech. J. Phys.*, Vol 54, No 4, pp. 469-485, 2004.
- [55] CLERI, F. ve ROSATO, V., Tight-binding potentials for transition metals and alloys, *Phys. Rev. B* 48, 22, 1993.
- [56] WOLF, D., OKAMOTO, P.R., YIP, S., LUTSKO, J.F. ve KLUGE, M., J., Thermodynamic parallels between solid-state amorphization and melting *Matter. Res.* 5, Vol. 6, pp.286-301, 1990.
- [57] CHEN, K., ZHAO, L.R., TSE, J.S., RODGERS, J.R., Elastic properties of platinum Rh and Rh₃X compounds, *Phys. Letters A* 331, 400-403, 2004.
- [58] SINGH, N., Theoretical study of structural energy, phonon spectra, and elastic constants of Rh and Ir, *Pramana J. Phys.* 52, 511-523, 1999.
- [59] VITOS, L., KORZHAVYI, P.A. ve JOHANSSON B., Elastic Property Maps of Austenitic Stainless Steels, *Phys. Rev. Lett.* 88 155501-1, 2002.
- [60] PUGH, S.F., Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Philos. Mag.* 45, 823–843, 1954.
- [61] VINES, R.F., WISE, E.M., The platinum metals and their alloys, The International Nickel Comp., New York, 1941.
- [62] QI, Y., ÇAĞIN, T., KIMURA, Y. ve GODDARD III, W.A., Molecular-dynamics simulations of glass ormsation and crystallization in binary liquid metals: Cu-Ag and Cu-Ni, *Phys. Rev. B* 59, 3527, 1999.
- [63] RAPAPORT, D.C., The art of molecular dynamics simulation, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1995.
- [64] HEYES, D M., The liquid state: application of molecular simulations, (Wiley, West Sussex-England), 1998.
- [65] MCQUARRIE, D.A., Statistical mechanics, (Harper and Row, New York) 1976.
- [66] KART, H.H, TOMAK, M., ULUDOĞAN, M., ÇAĞIN, T., Structural and dynamical properties of liquid Pd-Ag alloys, *Int. Journal of Modern Physics B*, Vol.18, No.16, 2257-2269, 2004.

ÖZGEÇMİŞ

Yeşim SARİBEK, 17.01.1983 de Sivas' ta doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Kütahya' da tamamladı. 2000 yılında Kütahya Atatürk Lisesi' nden mezun oldu. 2001 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fizik bölümünü 2005 yılında bitirdi. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi fizik bölümü Katıhal fiziği bilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı ve 2007 yılında mezun oldu. 2007 yılında Sakarya Üniversitesi fizik bölümü Katıhal fiziği bilim dalında doktora öğrenimine başladı. 2007 – 2009 yılları arasında İzmir'de Egemet Kalibrasyon Tic. Ltd. Şti.nde “Kalibrasyon Mühendisi” olarak çalıştı. 2011-2014 yılları arasında Sakarya' da Neutec İlaç Sanayi Tic. Ltd. Şti.nde Mühendislik Destek Mühendisi olarak çalıştı. Aynı zamanda 2010-2013 yılları arasında Sakarya Üniversitesinde gece öğrenimleri için “Öğrenci Asistanlığı” yaptı. Şu anda Neutec İlaç Sanayi Tic. Ltd. Şti.nde “Kalibrasyon Mühendisi” olarak görev yapmaktadır.