

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} ALAŞIMININ KATI FAZ FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yeşim SARİBEK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr.Ali ÇORUH

Haziran 2007

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} ALAŞIMININ KATI FAZ FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yeşim SARİBEK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 18 / 06 /2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Ali ÇORUH

Jüri Başkanı

Prof. Dr. Cuma BİNDAL

Üye

Yrd. Doç. Dr. Erdoğan

ŞENTÜRK

Üye

ÖNSÖZ

Asil metaller ve bu metallerin alaşımları teknolojinin vazgeçilmez unsurlarıdır. Özellikle ileri teknoloji, uzay teknolojisi ve mikro teknoloji her geçen gün artan bir ihtiyaçla geçiş metallerinin özelliklerini daha yakından öğrenme ve bu özelliklerden daha iyi yararlanma yönelimindedir. Pd, Cu, Ag ve bunların değişik konsantrasyondaki alaşımları otomotiv, uzay endüstrisi ve diş hekimliğine kadar pek çok sahada kullanılmaktadır. Bu nedenle bu malzemelerin özelliklerinin çalışılması ve açığa çıkarılması bilim ve teknoloji için faydalı olacaktır.

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarım boyunca bana her tŸrlŸ yardım ve katkılarını esirgemeyen, değerli hocam Yrd.Doç.Dr.Ali oruh 'a ve benim bu yere gelmemde bŸyŸk emekleri geçen bŸlŸmŸmŸzŸn çok kıymetli hocalarına sonsuz teŐekkŸrŸ bir borç bilirim.

ÇalıŐmalarım sŸresince gŸstermiŐ oldukları sabır ve manevi desteklerinden dolayı anneme, babama ve kardeŐlerime ayrıca bana her tŸr yardımı esirgemeyen değerli arkadaŐım Ŗznur Arslan ve ailesine çok teŐekkŸr ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
1.1. Bakır ,gümüş ve paladyumun fiziksel özellikleri	4
BÖLÜM 2.	
SİMÜLASYON METOTLARI.....	
2.1. Moleküler Dinamik.....	6
2.2. Sabit Sıcaklık ve Basıncıdaki Moleküler Dinamik.Simülasyon.....	7
2.3. Mikrokanonik Çerçeve Moleküler Dinamiği	8
2.4. Sabit Dış Basıncı Altında Moleküler Dinamik (HPN Çerçeve)	8
2.5. Sabit Sıcaklık Altında Moleküler Dinamik (TPN Çerçeve).....	10
2.6. Moleküler Dinamik Algoritmalar.....	12
2.7. Simülasyon Metodları	14
2.8. Periyodik Sınır Şartları.....	14
2.9. Minimum Görüntü Kuralı ve Kesme Yarıçapı.....	15
BÖLÜM 3.	
ETKİLEŞİM POTANSİYELLERİ.....	16

3.1. Sutton-Chen Potansiyeli.....	16
3.2. Metal Alaşımları için Sutton-Chen ve Raffi-Tabar Katkısı.....	18
3.3. Rasgele Alaşım Modeli.....	21
3.4. Kuantum Sutton-Chen Parametrizasyonu.....	23
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR	26
4.1. Elastik sabitler.....	26
4.2. Yoğunluk, örgü parametresi ve bağlanma enerjisi	30
4.3. Isı sığası ve termal genleşme katsayısı.....	32
4.4. Erime sıcaklığı tayini.....	35
4.4.1. Yoğunluk-sıcaklık analizi.....	35
4.4.2. Entalpi-sıcaklık analizi.....	36
4.4.3. Ortalama-kare yer değiştirme.....	37
4.4.4. Çift dağılım fonksiyonu analizi.....	40
4.5. Tartışma	44
KAYNAKLAR.....	46
ÖZGEÇMİŞ.....	51

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

V	: Hacim
a	: Örgü parametresi
MD	: Moleküler Dinamik
N	: Atom sayısı
E	: Enerji
F_i	: i atomu üzerine uygulanan kuvvet
P	: Basınç
W	: Piston kütlesi
G	: Metrik tensör
H	: Entalpi
ΔH	: Karışımın entalpisi
s	: Serbestlik derecesi
p_v	: V' nin eşlenik momentumu
P_{ex}	: Dış basınç
R_c	: Kesme yarıçapı
$E_{tot.}$: Toplam enerji
ρ_i	: Yoğunluk
α	: Uzunluk ölçü parametresi
c	: Çekici terimlerin boyutsuz ölçü parametresi
ε	: Enerji boyutlu parametre
n , m	: Elastik kararlılığı sağlayan tamsayı parametreleri
$E_{coh.}$: Bağlanma enerjisi
f.c.c	: Yüzey merkezli kübik örgü yapısı
r_s	: s. kordinasyon kabuğunun yarıçapı
Z_s	: Kordinasyon sayısı
E^f	: Rasgele alaşımların enerjisi

S_m^{AA}, S_n^{AA}	: Boyutsuz parameter
Ω	: Atomik hacim
SC	: Sutton-Chen
Q-SC	: Kuantum Sutton-Chen
W_x^T, W_x^L	: Fonon frekansları
E^A, E^B	: Saf A ve B atomlarının bağlanma enerjisi
$U(r_{ij})$: i ve j atomları arasındaki potansiyel enerji

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 4.1.	C_{11} elastik sabitleri.....	27
Şekil 4.2.	C_{12} elastik sabitleri.....	27
Şekil 4.3.	C_{44} elastik sabitleri.....	28
Şekil 4.4.	Hacim modülünün sıcaklığa göre grafiği.....	28
Şekil 4.5.	Örgü parametresinin sıcaklığa göre grafiği.....	32
Şekil 4.6.	Entalpinin sıcaklığa göre grafiği.....	33
Şekil 4.7.	Yoğunluğun sıcaklığa bağlı grafiği.....	36
Şekil 4.8.	Entalpinin sıcaklığa göre grafiği.....	36
Şekil 4.9.	Pd için ortalama kare yer değiştirmenin zamana göre grafiği.....	37
Şekil 4.10.	Cu için ortalama kare yer değiştirmenin zamana göre grafiği.....	38
Şekil 4.11.	Ag için ortalama kare yer değiştirmenin zamana göre grafiği.....	38
Şekil 4.12.	$Pd_{0.25}Cu_{0.75}$ için ortalama kare yer değiştirmenin zamana göre grafiği.....	39
Şekil 4.13.	$Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475}$ için ortalama kare yer değiştirmenin zamana göre grafiği.....	39
Şekil 4.14.	Ag' ün çift dağılım fonksiyonunun grafiği.....	41
Şekil 4.15.	Cu' ın çift dağılım fonksiyonunun grafiği.....	41
Şekil 4.16.	Pd' un çift dağılım fonksiyonunun grafiği.....	42
Şekil 4.17.	$Pd_{0.25}Cu_{0.75}$ ' nun çift dağılım fonksiyonunun grafiği.....	42
Şekil 4.18.	$Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475}$ ' nin çift dağılım fonksiyonunun grafiği.....	43

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	Q-SC kuvvet alanı için parametreler	25
Tablo 4.1.	Pd, Ag ve Cu için C_{11} , C_{12} , C_{44} ve B değerleri.....	29
Tablo 4.2.	Pd, Ag ve Cu saf metalleri ve $Pd_{0.25}Cu_{0.75}$, $Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475}$ alaşimleri için, (a) örgü parametresi, (E_c) bağlanma enerjileri ve yoğunluk değerleri.....	31
Tablo 4.3.	Pd, Ag ve Cu saf metalleri ve $Pd_{0.25}Cu_{0.75}$ ve $Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475}$ alaşimleri için C_p ısı sığaları değerleri.....	34
Tablo 4.4.	Pd, Ag ve Cu saf metalleri ve $Pd_{0.25}Cu_{0.75}$ ve $Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475}$ alaşimleri için 300 K de $\alpha(T)$ termal genişleme katsayıları.....	35
Tablo 4.5.	Pd, Ag ve Cu saf metalleri ve $Pd_{0.25}Cu_{0.75}$ ve $Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475}$ alaşimleri için bazı sıcaklıklardaki $\alpha(T)$ termal genişleme katsayıları.....	35
Tablo 4.6.	Pd, Ag ve Cu saf metalleri ve $Pd_{0.25}Cu_{0.75}$ ve $Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475}$ alaşimleri için erime sıcaklıkları.....	44

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Moleküler dinamik, Quantum Sutton-Chen potansiyeli, alaşımlar ve soylu metaller.

Paladyum (Pd), Bakır (Cu) ve Gümüş (Ag)'ün ve bu metallerin farklı konsantrasyonda ki alaşımlarının ($\text{Pd}_{0.085}\text{Cu}_{0.44}\text{Ag}_{0.475}$, $\text{Pd}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}$) katı faz fiziksel özellikleri moleküler dinamik yöntemi ile Quantum Sutton-Chen (Q-SC) kuvvet alanı kullanılarak incelenmiştir.

Bu çalışmada ikili ve üçlü metal alaşımları $\text{Pd}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}$, $\text{Pd}_{0.085}\text{Cu}_{0.44}\text{Ag}_{0.475}$ birlikte incelenmiştir. Quantum Sutton-Chen potansiyel parametrelerinin ve model için gerekli bir özellik olan Rafei-Tabar birleştirme kuramının üçlü metal alaşımları içinde uygulanabilirliği tartışılmıştır. Ayrıca farklı konsantrasyondaki alaşımların sıcaklığa karşı davranışı da araştırılmıştır.

Birinci bölümde incelenen metallerin ve alaşımların endüstriyel ve bilimsel önemi üzerinde durulmuştur. İkinci bölümde bu çalışmada simülasyon programının izlediği temel yol hakkında gerekli bilgi sunulmuştur. Üçüncü bölümde simülasyon programının üzerine kurulduğu Sutton-Chen potansiyeli ve Quantum Sutton-Chen potansiyel parametreleri hakkında gerekli bilgi sunulmuştur. Dördüncü bölümde elde edilen sonuçlar sunulularak tartışılmıştır. Simülasyonla elde edilen sonuçların deneyle uyuşmasını kontrol etmek için elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırılmıştır.

MOLECULAR DYNAMICS INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES FOR SOLID PHASE Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} ALLOY

SUMMARY

Key Words: Molecular dynamics, Quantum Sutton-Chen potential, alloys ve noble metals.

The physical properties of palladium (Pd), copper (Cu) and silver (Ag) and the alloys in different concentrations of these metals (Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475}, Pd_{0.25}Cu_{0.75}) are studied in solid phase are studied by using Quantum Sutton-Chen (Q-SC) force field and molecular dynamics simulation method.

Binary and ternary metal alloys, Pd_{0.25}Cu_{0.75} and Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} are investigated. Validity of Quantum Sutton-Chen (Q-SC) potential and Rafii-Tabar sum rules for ternary alloys are discussed. Temperature dependet behaviors of metals and alloys are also discussed.

The endustrial and scientific importance of metals and metal alloys investigated are the subject of the first chapter. Second chapter includes the specifications of the simulation program and molecular dynamics method. Section three presents the interatomic potential, namely Quantum Sutton-Chen (Q-SC), parametrization. The results and dicussion section is the fourth section. The results produced by simulation is compared the published experimental and theoretical literature data in the fourth section too.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Bakır, Gümüş ve Paladyumun Fiziksel Özellikleri

Bakır periyodik tabloda Cu sembolü ile gösterilen ve atom numarası 29 olan kimyasal bir elementtir. Bakırın normal şartlar altındaki atomik ağırlığı 63.546 gr/mol'dür. Yoğunluğu 8.93 gr/cm³, atomik konsantrasyonu 8.45×10²² 1/cm³ ve en yakın komşu uzaklığı 2.56 Å'dur. Bakır 1358° K'de erir. (erime noktası 1358° K'dir)

İyi bir elektriksel iletkenliği ile kullanışlı bir metal olan bakır, elektriksel iletkenliği nedeniyle, değişik alaşımların elemanı olarak malzemelerin yapımında kullanılır.

Bakır, yüksek elektrikselliği ve termal iletkenliğiyle kırmızımsı bir renge sahiptir. (sadece saf bir metal olan, oda sıcaklığında yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir.) Bakır karakteristik bir renge sahiptir. Çünkü kırmızı ve turuncu renkleri yansıtır ve onun bant yapısına uygun olan görünür bölgedeki diğer frekansları absorbe eder. Bu altın, gümüş ve alüminyumun optiksel özelliğiyle ters düşebilir.

Bakır genellikle elektromanyetik indüksiyonda kullanılan elektriksel enerjiyi, mekaniksel enerjiye çeviren bir alet olarak bilinen elektriksel jeneratörlerde kullanılır. Ayrıca elektronikte vakum tüpleri olarak kullanılırlar. Katot ışını tüpleri, bilgisayar monitörlerinde ve televizyonların görüntülenmesinde ayrıca mikrodalga fırınlarda kullanılırlar[1].

Gümüş, periyodik cetveldeki Ag sembolü ile gösterilir. Atom numarası 47'dir. Gümüşün normal şartlar altındaki, atom ağırlığı, 107.87 gr/mol'dür. Yoğunluğu, 10.50 gr/cm³, atomik konsantrasyonu 5.85×10²² 1/cm³ ve en yakın komşu uzaklığı 2.89 Å'dur. Gümüş, 1235° K de erir.

Gümüş ışığı çok iyi yansıtan, dövülebilen genleşen bir metaldir. 1 gr gümüşten 2000 m uzunluğunda ince tel çekilebilir. Elektrik sistemde küp ve altıgen olarak çekilebilir. Elektrik sistemde küp ve altıgen olarak kristalleşir. Koordinasyon sayısı altı olduğu hallerde yaklaşık atom yarıçapı 1.444° A değerini alır.

Atmosferde oksitlenmeye karşı büyük bir mukavemet gösterilir. Bakırdan daha zor altından daha kolay oksitlenir. Standart elektrot potansiyeli 0.7978 V dur. Asitlere ve birkaç organik maddeye karşı aşınmaz. Fakat nitrik asit ve derişik sıcak sülfürik asitle kolayca eritilir. Ayrıca kükürt ve birçok kükürt bileşığıyle hemen birleşir. Gümüş eşya üzerinde kararmanın sebebi, havadaki hidrojen sülfür ve yumurta gibi bazı yiyeceklerde bulunan kükürttür.

Saf gümüş kolay paslanmaz. Elektrik ve ısıyı çok iyi iletir. Fakat çok yumuşak olup, mekanik kuvvete karşı direnci azdır. Ayrıca atmosferde parlaklığını kaybederek donuklaşır. Bu sebepten daha sert diğer metallerle alaşımlar halinde kullanılır.

Gümüş elektriğı çok iyi iletgenliğinden ve kolayca tel haline geldiğinden elektrik teli olarak kullanılmaktaydı. Fakat nadir bulunması ve kıymeti dolayısıyla şimdi bu iş için kullanılmamaktadır. Bugün daha ziyade, süs eşyası imalinde, ayna yapımında, fotoğrafçılıkta, bazı ilaçlar ve alaşımların hazırlanmasında kullanılır.

Saf gümüş aynı zamanda asetik asit, boyalar ve fotoğraf maddeleri elde etmede kullanılır. Keza toz halindeki gümüş, cam ve ahşabı elektrik iletkeni yapmak için yeni seramik tipi kaplama işlerinde kullanılmaktadır[2].

Paladyum periyodik tablonun 5. periyodunun 8. grubunda yer alır. Atom numarası 46 olan paladyum periyodik tabloda Pd sembolü ile gösterilir. Paladyumun normal şartlar altındaki atomik ağırlığı 106.7 gr/mol ve 12.00 gr/cm^3 , atomik konsantrasyonu $6.80 \times 10^{22} \text{ 1/cm}^3$ ve en yakın komşu uzaklığı 2.75 A° dur.

Paladyum erime noktası 1827° 'K dir. Paladyumun konumu 8. grubun son sütununda yatay düzlemde rohodyum ile gümüş arasında ve düşey düzlemde nikel ile platinyum

arasındadır. Pd' un fiziko-kimyasal özellikleri temel ve sentezlenmiş metallerin her ikisini de kapsar.

Paladyum yüzey merkezli kübik yapıya sahip monomerfik bir metaldir. Örgü parametresi $a = 3.8830 \text{ \AA}$, ara atomik uzaklığı 2.7455 \AA , iyon çapı 1.28 \AA dir. Paladyum, platinyum metalleri arasında en zayıf elastik karakteristiklere sahiptir. Uzatma karakteristiklerin, alan ve yüzdelere yüksek redüksiyonu ve düşük kuvvetleri karşılaştırılabilir.

Paladyum su ortamında ve nitrik asitle çözülmez fakat soğuk sülfürik asit ve hidroklorik asite direnç gösterir. Hidrolik asitler, eritilmiş alkaliler ve soda paladyumla tepkime göstermez. Paladyum bu özelliği nedeniyle, mücevher endüstrisinde kullanılır [3].

Paladyum iyi bir hidrojen tuzağıdır. Paladyum ve hidrojen katı çözeltileri iki grupta sınırlandırılır. Bunlardan biri olan α katı çözeltisi, paladyumun bir hacmi başına 30 civarında hidrojen hacmi içerir. Diğeri olan β katı çözeltisi, paladyumun bir hacmine karşılık 1023-1300 hidrojen hacmini içerir [3].

Paladyum önemli bir geçiş metalidir. Çünkü o, ilaç sanayide, nano-teknolojide, elektronikte, yarı iletken teknolojisinde, enerji ve kimya teknolojilerinde, mücevher, otomotiv ve uzay endüstrisinde geniş kullanım alanlarına sahiptir.

Paladyum izotopları, tıbbi ilaçlar için bir eleman veya katalizör olarak kullanılabilir. Çünkü onun hidrojenle ilgili yüksek kimyasallığı vardır [4]. Örneğin; paladyum tıbbi teknolojide, akciğer kanser ilaçları, hücre farklılaşması ve homeostaside genişçe kullanılır [5-7]. Paladyumun izotoplarının bir diğeri önemli kullanım alanı da radyoaktif prostat kanser tedavisidir [8-10].

Paladyum, hidrojenen arındırma yöntemlerinde genişçe kullanılmaktadır. Sonuç olarak, paladyumun hidrojenen arındırma özellikleriyle ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Zar yöntemleri farklı moleküler için ayırıcı zar materyallerinin dalga karakteristiklerinde kullanıldı. Bunlar çok etkili oldukları için oldukça pahalıdır. Bu

zarlar (Pd zarı) günümüzde kimya ve mikro elektronik endüstrilerinde büyük miktarda kullanılmaktadır. Paladyum temel zarları, yüksek performansta uygulanan hidrojen arındırma teknolojilerinde kullanılmaktadır [11-16].

Paladyum ayrıca kimyasal süreçlerin hızlandırılmasında hızlandırıcı olarak [17-21], kaplama ve mücevherat endüstrisinde, uzay endüstrisinde ve elektronik endüstrisinde nano tellerle iletimin sağlanmasında kullanılır. Bu çoğalan özellikler nadir bulunan bu elementin önemini artırır. Bu özellikler bu nadir elementin önemini artırır. Hidrojen sentezleme tavrı [15,22,23], çevre kirliliği [24], elektronik özellikleri [25], yüzey özellikleri [26,27], nano malzeme özellikleri [28] ve hacimsel özellikleri [29-31] nedeniyle Pd, birçok deneysel çalışmada incelenmiştir.

En güçlü simülasyon metotlarından biri olan moleküler dinamikler (MD) simülasyon metodu, Pd, Cu, Ag ve onların alaşımlarının sıvı ve katı haldeki fiziksel özelliklerinin incelenmelerinde kullanılmıştır.

Birçok araştırmacı çeşitli potansiyeller ile metal alaşımların ve birleşik moleküllerin [32-36] (örneğin; erime noktası, elastik sabitlerin hesaplanması, yörüngeler ve gerilime bağlı özellikler) fiziksel özelliklerinin analizlerinde, moleküler dinamik (MD) metodunu kullandı [37-44]. Moleküler dinamikler (MD) hakkında bilgi gelecek bölümlerde verilecektir.

BÖLÜM 2. SİMÜLASYON METOTLARI

Fiziksel bir sistemde, parçacıkların hareketlerinden bilgi edinebiliriz. Bu yüzden belirli fiziksel şartlar altında, çok parçacıklı bir sistemin hareket denklemlerini çözen bilgisayar simülasyonları üretildi. Simülasyon sistemlerinin bazı avantajları aşağıda listelenmiştir:

i- Çeşitli fiziksel özellikleri kapsamlı bir şekilde belirler. Örneğin; bir simülasyon sisteminde, tüm parçacıkların hızları ve pozisyonları hakkında bilgi edinebiliriz ve yer değiştirmelerin karelerinin ortalamaları, oto-korelasyon hızları ve farklı hallerin yoğunlukları gibi mikroskobik fiziksel nicelikler türetilebilir.

ii- Bir laboratuvar ortamında elde edilmesi zor veya pahalı olan (örneğin; çok düşük veya çok yüksek sıcaklıklar, çok yüksek basınç veya çok çabuk soğumalar v.b gibi) bazı sınır şartları simülasyon tarafından gerçekleştirilebilir.

iii- Sonuç olarak, giriş şartları kesinlikle kontrol altındadır. Giriş ve çıkış verileri arasındaki sebep ve sonuçlar kesin olarak incelenebilir.

Simülasyon metodu, sadece teoriksel yaklaşımlarda sınırlandırmalardan serbest olarak, bir problemde kullanıldı. İlk olarak, teoriksel yaklaşımlarda, her zaman mümkün olduğunca çok sadeleştirme yapıldı. Fakat bilgisayar simülasyonların da buna ihtiyaç duyulmadı. İkinci olarak, bilgisayar simülasyonları, yaklaşık olarak değerlendirilemeyen sonuçlarda, doğru çözümler elde edilmesi amacıyla tasarlandı.

2.1. Moleküler Dinamik

Moleküler dinamik, (MD) moleküllerin Newton yasalarına uyan faz uzayı izlerini hesaplar. İzler (r_i, V_i) Newton yasalarını kullanarak hesaplanır. Sistemin tanımlanması Newton denklemlerinin yani bir hamiltonyen veya lagranjiyen'in formülleştirilmesi ile sistem tanımlanabilir. Moleküler dinamik metodu, hareket denklemini bir bilgisayarda sayısal olarak çözer ve sistemin statik ve dinamik özelliklerini elde eder. Bu sebeple, uygun düzeltmeler yaparak denklemleri sayısal çözümler yapmaya hazırlamak gereklidir. Bilgisayarlı hesaplama metotlarının doğasının bir sonucu olarak, diferansiyel operatörlerin sonlu elamanlar yöntemiyle çözülmesinde bazı matematiksel hatalar çözümün içine girecektir. MD metodu, iki genel form içerir. Bunlardan biri denge durumundaki sistem için, diğeri ise denge durumundan uzak sistem içindir. Örneğin; mikrokronik çerçevede (EVN) denge durumu moleküler dinamiği sabit hacim (V) içindeki sabit sayıdaki (N) molekülden oluşan yalıtılmış bir sisteme uygulanır [45].

Sistem yalıtılmış olduğundan toplam enerji E sabittir. Dolayısıyla N, V ve E termodinamik durum oluşturur. Simülasyonlar boyut olarak kısa mesafeli kuvvetlerle etkileşen parçacıklar sistemini incelemede kullanılırlar. Hız sınırlaması nedeniyle simülasyonlar 100-1000 ps'den daha küçük etkileşim zamanlı çalışmalar yapmaya uygundur. Yani simülasyon pek çok relaksasyon zamanı içereceğinden, maddenin gevşeme zamanı yeterince küçük seçilmelidir.

MD simülasyonu, simülasyon işlemi süresince binlerce veri üretir. Örneğin; 100 atomluk bir moleküler dinamik simülasyon işlemi, her bir integrasyon adımında, 600 değer üretir. Integrasyon işleminin binlerce adımdan oluştuğu göz önüne alınırsa, öyle bir işlem sonucu oluşan yüksek miktardaki veriyi hesaplamak ya da depolamak kolay değildir.

Faz uzayı izleri, MD simülasyonunun ilk ürünleridir. İzler kinetik teoriye, istatistik mekaniğe ve örneklendirme teorisine başvurarak araştırılır. İzler periyodik sınır koşullarına ve korunum yasalarına uyarlanarak deneniirler. Tüm bu sonuçlar moleküler dinamik simülasyonunun temellerini oluşturur.

2.2. Sabit Sıcaklık ve Basıncıdaki Moleküler Dinamik Simülasyon

Şuana kadar tartıştığımız moleküler dinamik metotları N , V ve \dot{E} 'nin (toplam enerjinin) sabit değerleriyle tanımlanan, sistemlerin çalışmasıyla sınırlandırılmıştır. Bazı özel uygulamalarda hesabın sabit parametreleri olarak sıcaklık ve basıncı kabul etmekte fayda olabilir. Bu amaçla birçok uygun hesaplama yöntemi yapılmıştır. Bunlardan en çok kullanılanı Andersen 'in makalesinde yayınladığı yöntemdir [46]. Andersen 'in ve bunun ardından Nosé 'un çalışması bir dış kaynakla etkileşen genişletilmiş bir sistem konusu üzerine kurulmuştur [47].

Dış kaynak sistemin sabit basınçta veya sabit sıcaklıklarda (yada her ikisinde de birden) kalmasını sağlar. Bu durumu sağlamak için, bahsedilen sistemdeki parçacıklar için hareket denklemleri, uygun şekilde düzenlenmelidir. (EVD) moleküler dinamiğinde, $r \rightarrow m$ atom pozisyonları hareketin Newton denklemlerini çözerek bulunur.

$$F_i(t) = m\ddot{r}_i(t) = -\frac{\partial U(r^N)}{\partial r_i} \quad (2.1)$$

Burada F_i i . atom üzerine etki eden kuvvettir ve geri kalan $(N-1)$ tane atom tarafından uygulanır. (2.1) denkleminin birinci integrasyonu atomik momentumu, ikinci integrasyonu ise atomların yerlerini verir. Bu integraller peş peşe alınırsa, atomların faz uzayındaki izleri elde edilir. Burada alınan, bir zaman ortalaması integrali olduğu için, aşağıdaki bağıntı kullanılır.

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} A(\tau) d\tau \quad (2.2)$$

Denge durumunda bu ortalama başlangıç zamanına bağlı olmamalıdır. Pozisyonları verdiği için (2.2) ortalama integrali, zamana göre statik ve dinamik özellikleri temsil eder. Dinamik modelleme problemi, iki ana başlığa ayrılabilir. Bunlardan birincisi problem için uygun bir model geliştirmek, ikincisi ise moleküler dinamiği bu modele uygulamaktır. Simülasyon metodu iki başlıkta incelenebilir. Bunlar izleri oluşturmak

için hareket denklemini çözmek ve istenen özellikleri bulmak için bu izleri araştırmaktır[48].

1970 lerin başlarında ortaya çıkan, denge durumunda olmayan moleküler dinamik metotları [49,50], taşıma bileşenlerini hesaplamak için kullanılır. Bu yöntemde aranılan denge dışı durumu kurmak için, sisteme bir dış kuvvet uygulanır ve sistemin bu kuvvete verdiği cevap simülasyonla hesaplanır. Denge dışı moleküler dinamik, maddenin viskozite, ısıl iletkenlik ve difüzyon gibi özelliklerini [51] hesaplamada kullanılır. Bu özellikler daha çok sıvı hal için geçerli özelliklerdir.

MD simülasyon kendisine ait hesaplamaya dayalı sınırlamalara sahiptir. Bunlardan bir tanesi bilgisayar hızı, diğeri ise moleküler dinamik için gerekli olan depolama kapasitesidir. Bilgisayar sınırlamalarına bağlı olarak, moleküler dinamik simülasyonları 100 ile 1500 arasında parçacığı incelemeye uygundur. Buna rağmen 10^6 parçacık içeren hesaplamalarda yapılmıştır[52].

2.3. Mikrokanonik Çerçeve Moleküler Dinamiği (EVN Çerçeve)

Mikrokanonik çerçeveyi malzemenin elastik sabitlerini ve örgü parametrelerini elde etmede kullandık, çünkü yalıtılmış sistem moleküler dinamik izlerinin analizinde, temel metot mikrokanonik çerçevedir. Bu çerçevede saf bir numune için sabit N toplam molekül sayısı, V sistem hacimli ve E toplam enerjili yalıtılmış bir sistem kabul edilir. Bu değişkenler, termodinamik durumu sabitlemek için mikrokanonik çerçeve ortalaması kullanılarak aşağıdaki bağıntı ile verilir [53].

$$\langle F \rangle = \frac{1}{h^{3N} N! W} \int d_T^N d_P^N F(r^N, p^N) \delta[E - H] \quad (2.3)$$

2.4. Sabit Dış Basıncı Altında Moleküler Dinamik (HPN Çerçeve)

HPN çerçeveyi, sistemi ısıtmak ve dengelemek için kullandık. Bu çerçevede MD simülasyonunda genişletilmiş hamiltonyen formülasyonu Andersen' in çalışmasıyla

başladı [46]. Andersen sabit basınç simülasyon yöntemine yeni bir değişken olarak, hacim hareketli değişkenini kattı. Böylece hacimdeki değişim iç ve dış basınç arasındaki farklılık tarafından ayarlandı. İç basınç, kinetik enerjinin, Virial ve parçacıklar arası etkileşimin, ortalaması olarak hesaplanır. Dış basınç ise, iç basınç değişikliklerini dengeye getirir ve dışarıdan etki eden bir piston kütlesi tarafından kontrol edilir. Öyle ki iç basınç, dış basınçtan büyük olduğu zaman, hacim genişler ve iç basınç düşer. Hacim-basınç ilişkisinin mikroskobik olarak dengelenmesi, sabit basınç şartının sağlanmasının doğal yoludur.

Parinello ve Rahman sabit basınç yöntemini, basit bir moleküler dinamik birim hücresinin, şekil değişikliğini içerecek şekilde genişlettiler [54,55]. Bu genişletmenin katkısıyla, bir katıdan yapı değişikliğinin doğrudan simülasyonu mümkün oldu. Bu genişletme, parçacıkların kendilerinin sabit pozisyonlarını ayarlayabilecekleri şekilde formülleştirildi. Andersen' in formülasyonunda moleküler dinamik hücresinin sadece hacim değişiklikleri mümkün olup, şekil değişikliklerinin mümkün olmamasından dolayı bu genişletme, o formülasyon üzerine bir gelişme sağlar [46].

Bu çerçevede sistem uzayı doldurmak için, periyodik olarak tekrar eden, bir hücre içindeki N tane parçacığın oluşturduğu sistemden oluşur. Fakat bu çerçevede hücre rasgele bir şekle ve hacme sahip olabilir. \vec{a} , \vec{b} ve \vec{c} vektörleri farklı uzunluklar ve rasgele karşılıklı yer değiştirmelere sahip olabilirler. Vektörler, $h = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ şeklinde 3×3 lük bir matris oluşturacak şekilde düzenlenmiştir. Sonuç olarak hacim,

$$\Omega = \|\vec{h}\| = a.(b \times c) \quad (2.4)$$

ile verilir. Sadece hidrostatik basınç uygulandığında moleküler dinamik hücrelerinin büyüklük ve şeklindeki değişme, Parinello ve Rahman tarafından aşağıdaki gibi elde edilir [54]. N tane parçacığın yerlerini gösteren $3N$ dinamik değişkenin genel seti \vec{h} ün dokuz bileşeni tarafından artırılır. $3N+9$ değişken aşağıdaki Lagrange kullanılarak elde edilir [55].

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{s}_i' G \dot{s}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \phi(r_{ij}) + \frac{1}{2W} Tr[\dot{h}'\dot{h}] - P\Omega \quad (2.5)$$

Burada P, sistem üzerine uygulanan basınç, W piston kütlesi ve G ise metrik tensördür. ($G = h'h$) i parçacığının \vec{r}_i konumu h cinsinden ve ε_i , η_i ve ζ_i bileşenleri cinsinden aşağıdaki gibi yazılır.

$$r_i = h s_i = \varepsilon_i a + \eta_i b + \zeta_i c \quad (2.6)$$

Hamiltonyen (2.5) denkleminde, mekaniğin genel yasalarını takip ederek türetilir bilinir [55]. Dış kuvvetler olmadığından hamiltonyen aşağıdaki gibi yazılır.

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i v_i^2} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \phi(r_{ij}) + \frac{1}{2W} Tr[\dot{h}'\dot{h}] + p\Omega \quad (2.7)$$

denge durumunda H hamiltonyenin hareket sabiti H ise entalpiyi verir.

$$H = E + p\Omega \quad (2.8)$$

burada,

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i v_i^2} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \phi(r_{ij}) \quad (2.9)$$

Sonuç olarak (2.5) denklemindeki Lagrange HPN dinamiğini tanımlar. Detaylı bilgi Andersen [46], Parinello ve Uludoğan' ın ilgili çalışmalarından elde edilebilir [55,56].

2.5. Sabit Sıcaklık Altında Moleküler Dinamik (TPN Çerçeve)

Nosé [57,58] tarafından moleküler dinamiğe katılan TPN çerçeve bu çalışmada yoğunluk, bağlanma enerjisi ve entalpi hesaplamaları amacıyla üretim run' ları gerçekleştirmek için kullanıldı. Nosé fiziksel sisteme sabit sıcaklıkla ilişkili yeni bir

serbestlik derecesi ekledi. Bu serbestlik, ısı kaynağına karşılık gelir ve Andersen' in TVN çerçeve moleküler dinamik metodunu genişletir [46]. Sistem ısı kaynağıyla temasta olduğundan enerji dinamik olarak ısı kaynağından sisteme ve oradan da geriye akar. Sistemin hacmi bir piston kullanılarak kontrol edilir. Ek serbestlik derecesi "s" ile gösterilir ve dış bir sistem olarak etki eder. TPN çerçevede (q_i, p_i, s, V, t') sanal değişkenleri $V^{1/3}$ ve s ile bağlantılı olarak $(\dot{q}'_i, \dot{p}'_i, s, V, t')$ gerçek değişkenleriyle ilişkilendirilmiştir [58].

$$q'_i = V^{1/3} q_i \quad (2.10)$$

$$p'_i = \frac{p_i}{V^{1/3} s} \quad (2.11)$$

$$t' = \int_0^t \frac{dt}{s} \quad (2.12)$$

Burada \bar{q}_i bileşenleri 0-1 aralığında sınırlandırılmıştır. Genişletilmiş sistemin hamiltonyeni aşağıdaki gibidir [58].

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i V^{2/3} s^2} + \phi(V^{1/3} q) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s + \frac{p_v^2}{2W} + P_{ex} V \quad (2.13)$$

Burada p_v , V nin eşlenik momentumu, W hacim hareketi için bir kütle ve p_{ex} ise dış basınçtır. $g = 3N + 1$ ' li sanal zaman için, denge dağılım fonksiyonu aşağıdaki gibidir;

$$\rho(p', q', V) = \exp[-(H_0(p', q') + P_{ex} V) / kT] \quad (2.14)$$

p' , q' ve V izlerinden hesaplanan herhangi bir fonksiyonun ortalaması aşağıda verildiği gibi bunların TPN çerçevesindeki halleriyle özdeştir [58].

$$\lim_{t_0 \rightarrow \infty} \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} F(p/V^{1/3} s, V^{1/3} q, V) dt = \langle (p/V^{1/3} s, V^{1/3} q, V) \rangle \quad (2.15)$$

$$= \langle F(p', q', V) \rangle$$

$$= F_{TPN}(N, P_{ex}, T)$$

2.6. Moleküler Dinamik Algoritmalar

Moleküler dinamik simülasyonlarının çoğunda, etkileşimleri hesaplama süresi çok zaman alır ve bu işlemi yapabilmek için çok çaba sarf edilir. Etkileşimleri doğrudan değerlendirmek yerine kesin hesap yapabilmek için, bazı basit metodlar kullanılarak hesaplamalar yapılır.

Hareket denklemlerini tanımlamak için çok sayıda sayısal metodlar vardır. Bu metodların çoğu, bilgisayar hesaplamasının en zor kısmının kuvvet hesapları olması ve her bir zaman adımında bu tür bir hesabın yapılmasının işlemi çok zorlaştıracağı nedeniyle göz ardı edilmiştir. Kuvvet hesapları izlerin yerlerini daha kesin vermelerine rağmen, izlerin yerlerini net olarak bilmek, fazla önemli olmadığı için terkedilmiştir [59]. Bunun yerine bu hesaplamaları yapmak için üretici-düzenleyici (predictor-corrector) algoritmaları tercih edilmiştir. Bu algoritmalar çok iyi bilinen sayısal metodlardır ve ilk defa moleküler dinamikte Rahman tarafından kullanılmışlardır.

Biz aşağıdaki adımları takip eden, Gear üretici-düzenleyici algoritmasını [60,61] kullandık.

a-) t zamanında, konumlara ve onların türevlerine dayanan beşinci derece bir Taylor serisini kullanarak, $t + dt$ zamanında, r_i kristalindeki atomların konumlarını tahmin ettik. $\dot{r}_i, \ddot{r}_i, r_i^{iii}, r_i^{iv}$ ve r_i^v türevlerine her bir adımda ihtiyaç duyulur. Bu türevler t zamanında Taylor genişlemesini uygulayarak $t + dt$ zamanında tahmin edildi.

$$r_i(t + dt) = r_i(t) + \dot{r}_i(t)dt + \ddot{r}_i(t)\frac{(dt)^2}{2!} + \dots + r_i^{(v)}(t)\frac{(dt)^5}{5!}, \quad (2.16.a)$$

$$\ddot{r}_i(t+dt) = \ddot{r}_i(t) + r_i^{(iii)}(t)dt + r_i^{(iv)}(t)dt \frac{(dt)^2}{2!} + r_i^{(v)}(t) \frac{(dt)^3}{3!} \quad (2.16.b)$$

$$r_i^{(iii)}(t+dt) = r_i^{(iii)}(t) + r_i^{(iv)}(t)dt + r_i^{(v)}(t) \frac{(dt)^2}{2!} \quad (2.16.c)$$

$$r_i^{(iv)}(t+dt) = r_i^{(iv)}(t) + r_i^{(v)}(t)dt \quad (2.16.d)$$

$$r_i^{(v)}(t+dt) = r_i^{(v)}(t) \quad (2.16.e)$$

b-) Tahmin edilen konumlar kullanılarak $t + dt$ zamanında her bir molekülde, moleküller arası F_i kuvveti değerlendirilir. Sürekli potansiyel enerjiye sahip fonksiyonlar $U(r_{ij})$ için i ve j atomları arası bu hareketlerde her bir moleküldeki kuvvet aşağıdaki gibi verilir.

$$F_i = -\sum_{i \neq j} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \hat{r}_{ij} \quad (2.17)$$

Newton' un üçüncü kanunu uygulanırsa;

$$F(r_{ij}) = -F(r_{ji}) \quad (2.18)$$

Hesaplama süresi yarıya düşer.

c-) F_i kuvveti değerlendirilerek, tahmin edilen ivmeler ile $d\ddot{r}_i$ arası farklılıklar kullanılarak, konumların ve onların türevlerinin doğru tahminleri yapılır. (2.17) denkleminde $t + dt$ zamanında kuvvetler elde edilir ve $\ddot{r}(t+dt)$ ivmelerini belirlemede Newton' un ikinci kanunu kullanılabilir.

Hoover [51,62], Haile [60], Allen ve Tildesley [63], Rapaport [59], Evans ve Morris [64] sıvılarda MD simülasyonları için denge ve denge dışı uygulamalarını açıklamışlardır.

2.7. Simülasyon Detayları

Bu çalışmada simülasyon kutusunun sınırları, en yakın 7. atoma kadar genişletilmiştir. Böylece kübik sistem fcc örgü üzerine rasgele dağıtılmış, 1372 atomdan oluşmaktadır. HPN (sabit entalpi, sabit basınç) run' larında sistem 0.1°K 'den hedeflenen sıcaklığa $\sim 1\text{K}/\text{Adım}$ şeklinde ısıtıldı. Bu işlemi 5000 adımlık dengeleme run' ları takip etti. Denge run' ında ulaşılan hedef, sıcaklık sabit tutularak 5000 adımlık istatistik yaptırılmıştır. TPN tipi run' lar HPN tipi denge run' larının üzerine atılmıştır. TPN (sabit sıcaklık, sabit basınç) tipi run' lar 20000 adımlık işlem yaparlar ve bu çalışmada sistemin seçilen konsantrasyonda hacmini, yoğunluğunu ve entalpisini üretmede kullanılır. Sonuç olarak elde edilen $\langle H_0 \rangle$ ortalama zorlanma matrisi 50000 adımlık EVN (sabit enerji, sabit hacim) dinamiği sisteminin basınca bağlı özelliklerinin hesaplanmasında kullanılır. Matematik hesaplamalarda 5. dereceden Gear-üretici düzeltici algoritması $\Delta t = 0.0020 \text{ ps}$ aralıklarla kullanıldı. TPN run' ları için Parinello ve Rahman piston kütlesi parametresi $W = 400$ ve Nosé Hoover parametresi $Q = 100$ olarak uygulandı.

2.8. Periyodik Sınır Şartları

Bir simülasyon yönteminde, zaman sınırlamasına ve hafızaya bağlı numunenin büyüklüğü aşırı derecede küçük seçilir. Tipik bir çalışmada, atomlarının sayısı $N \sim 10^3$ mertebesinde veya daha küçüktür. Sonsuz bir sistemde simülasyon yaparken, yüzey etkilerini en aza indirmek için, periyodik sınır şartları kullanılmıştır. İlgilenilen parçacıklar merkezi hücrede bulunurlar ve bu temel birim her yanından kendisinin periyodik olarak tekrar eden kopyaları ile sarılmıştır.

Her bir görüntü hücresi, hücre merkezinde olduğu gibi, aynı göreceli konumlarda, N tane parçacık içerir. Bir parçacık, hücrenin duvarından içeriye girerse veya ayrılırsa, karşı hücre duvarından da bir parçacık dışarıya çıkar veya girer. Böylece hücre içindeki parçacık sayısı sürekli olarak sabit kalır. Merkezi hücredeki parçacıklar uygun şekilde ayarlandığında, N tane parçacık sayısının ve hücrenin şeklinin seçimi, periyodik sınır koşullarının uygulanmasında, fiziksel sisteme uygun mükemmel bir

örgü oluşturur. Pd, Ag ve Cu yüzey merkezli kübik yapıda kristalleşir ve $N = 4n^3$ değerini alan kübik hücre kullanılır. Burada n bir tamsayıdır. Sonuç olarak, yaygın kullanılan örnekler N= 32, 108, 256, 500, 864 tane parçacık içerir. Biz bu çalışmada, N= 1372 tane parçacık kullandık [53,65].

2.9. Minimum Görüntü Kuralı ve Kesme Yarıçapı

MD simülasyonunun en kritik noktalarından biri, bütün moleküllerin üzerine etki eden kuvvetlerin ve özel olarak türetilen konfigürasyonlar için potansiyel enerjilerin hesaplanmasıdır. Sistem ikili etkileşimlerinin bir toplamı olarak düşünülebilir. İkili etkileşimler özel olarak hesaplanmıştır fakat aralarında birçok etkileşimlerde vardır. Şöyle ki; 1 atomu başlangıç olarak seçilirse bu atomu çevreleyen i tane atomun, bu atomla ikili etkileşimleri hesaplanmalıdır. O zaman 2 atomu ve takibindeki (N-1) atom içinde aynı işlem sürdürülür. Bu işlem çok sayıda hesaplama gerektirdiği için, kısa mesafe potansiyel fonksiyonuna, uygun yaklaşımlar yaparak toplam işlem sınırlandırılır. Bu etkileşim bölgesinin merkezinde temel simülasyon kutusuyla aynı boy ve şekle sahip 1 atomunun bulunduğunu düşünelim. Bu atom merkezleri aynı bölgede bulunan diğer bütün atomlarla etkileşecektir. Bu etkileşme, diğer (N-1) tane atomdan en yakın olanları ile sınırlandırılmıştır. Etkileşme bölgesi, temel simülasyon kutusunun sınırları doğrultusunda genişletilirse, etkileşim bölgesinin kenarlarında bulunan diğer kutularda hesaba katılmış olur. Buna “minimum görüntü kuralı” denir. Minimum görüntü kuralının kullanılmasından kaynaklanan düşüşe rağmen, hala hesaplamaların sayısının çokluğu ile ilgili problemler vardır. Minimum görüntü konversiyonunda, çift katkı etkileşimlerinden kaynaklanan potansiyel enerji hesaplaması $\frac{1}{2}N(N-1)$ tane terim içerir. Bu sözgelimi 1000 parçacıklı bir sistem için çok sayıda hesap anlamına gelir.

Problem kesme yarıçap yaklaşımı kullanılarak çözümlenir. Kesme R_c yarıçapı kullanıldığı zaman, sadece i. parçacığın etrafında toplanmış R_c yarıçaplı kürenin içindeki komşular bu parçacık üzerine etki eden kuvvete katkı sağlar.

Kesme yarıçapı $R_c < L/2$ şartını sağlamalıdır. Burada L , L_x , L_y ve L_z ' nin boyutlarının en küçüğü ile aynı boydadır. Kesme yarıçapı içindeki parçacıkların sayısının hesaplanmasında i . parçacıkla etkileşen her bir parçacığın simülasyon hücresi içinde bulunduğundan emin olunmalıdır.

BÖLÜM 3. ETKİLEŞİM POTANSİYELLERİ

3.1. Sutton-Chen Potansiyeli

Bu çalışmada saf metal simülasyonları için, Sutton-Chen potansiyeli ile kuantum Sutton-Chen potansiyel parametreleri kullanıldı [66-69]. Sutton ve Chen, uzun mesafe Finnis-Sinclair deneysel potansiyellerinde daha iyi bilgisayar simülasyon sonuçları elde etmekle ilgilendiler ve atom kümeleri arasındaki mekanik etkileşimleri modellediler.

Pethica ve Sutton atom kümeleri arasındaki etkileşimleri Lennard-Jones potansiyeli kullanarak modellediler. Materyal tabakaları bir araya getirildiğinde mekanik dengesizlik oluştuğunu gördüler [70]. Böylece potansiyelin mesafesine, kritik olarak bağlı tabakalar arası etkileşimleri keşfedildi. Pethica ve Sutton, Lennard-Jones potansiyelini tercih etti. Çünkü bu potansiyel, tabakalar arasındaki uzun mesafelerde Van der Walls etkileşimlerini doğru olarak tanımlar.

Bununla birlikte, Lennard-Jones potansiyeli, metallerde yüzey genişlemesinin zayıf bir tanımını verir. Sutton ve Chen, Finnis-Sinclair potansiyeli ile uzun mesafe etkileşmesini geliştirdi.

$$E_{tot} = \sum_i \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \epsilon_{ij} V(r_{ij}) - c_i \sum_i \epsilon_{ii} \sqrt{\rho_i} \right] \quad (3.1)$$

Burada

$$V(r_{ij}) = \left(\frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \right)^{n_{ij}} \quad (3.2)$$

ve

$$\rho_i = \sum_{i \neq j} \left(\frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \right)^{m_{ij}} \quad (3.3)$$

Burada $V(r)$, i ve j atomik merkezleri arasındaki geri tepkimeyi açıklayan bir çift potansiyel ve ρ_i i atomuyla uyum içindeki ilişkisini açıklayan yerel yoğunluktur. r_{ij} i ve j atomları arasındaki mesafe, α bir uzunluk ölçü parametresi, c çekici terimlerin boyutsuz ölçü parametresi, ε enerji boyutlu parametre ve n ile m ise ($n > m$) elastik kararlılık sağlayan tamsayı parametrelerdir.

Alaşımın için kombinasyon yasaları aşağıdaki bağıntılarla verilir.

$$m_{ij} = \frac{1}{2}(m_i + m_j) \quad (3.4.a)$$

$$n^{ij} = \frac{1}{2}(n_i + n_j) \quad (3.4.b)$$

$$a_{ij} = \frac{1}{2}(a^i + a^j) \quad (3.4.c)$$

$$\varepsilon_{ij} = (e^i e^j)^{1/2} \quad (3.4.d)$$

(n, m), c üstleri, dengedeki alaşımların her bir eşleniği için i ve j merkez atomlarının elementleri tarafından tayin edildi. ε_{ij} , toplam bağlanma enerjisi (E_{coh}) tarafından belirlendi. Sutton ve Chen m yi 6' dan daha büyük olacak şekilde sınırladı.

3.2. Metal Alaşımları için Sutton-Chen ve Rafii-Tabar Katkısı

Sutton ve Chen' in bu çalışmasında, saf bir metalin toplam iç enerjisi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$E^{FS} = \varepsilon \left[\frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} V(r_{ij}) - c \sum_i \rho_i^{1/2} \right] \quad (3.5)$$

Burada

$$V(r) = \left(\frac{a}{r} \right)^n \quad (3.6)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \left[\frac{a}{r_{ij}} \right]^m \quad (3.7)$$

Burada n ve m pozitif tamsayılar, a fcc örgü sabiti ve ε ise enerji boyutuna bağlı bir parametredir. ε, c, n ve m parametreleri Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Pb ve Al gibi on tane f.c metali için Sutton ve Chen tarafından verildi.

(3.7) denklemini, aşağıda FS biçiminde gösterilen Hamiltonyenle ifade edilerek, ikili A-B alaşımları tanımına kolaylıkla genelleştirildi.

$$H = \frac{1}{2} \left[\sum_i \sum_{i \neq j} \hat{p}_i \hat{p}_j V^{AA}(r_{ij}) + (1 - \hat{p}_i)(1 - \hat{p}_j) V^{BB}(r_{ij}) + [\hat{p}_i(1 - \hat{p}_j) + \hat{p}_j(1 - \hat{p}_i)] V^{AB}(r_{ij}) \right] \\ - d^{AA} \sum_i \hat{p}_i \left[\sum_{j \neq i} \hat{p}_j \phi^{AA}(r_{ij}) + (1 - \hat{p}_j) \phi^{AB}(r_{ij}) \right]^{1/2} \quad (3.8) \\ - d^{BB} \sum_i (1 - \hat{p}_i) \left[\sum_{j \neq i} (1 - \hat{p}_j) \phi^{BB}(r_{ij}) + \hat{p}_j \phi^{AB}(r_{ij}) \right]^{1/2}$$

\hat{p}_i paylaşma operatörleri aşağıdaki gibi tanımlandı.

$$\hat{p}_i = \begin{cases} 1, & \text{eğer } i \text{ yeri bir A atomu tarafından işgal edilirse} \\ 2, & \text{eğer } i \text{ yeri bir B atomu tarafından işgal edilirse} \end{cases} \quad (3.9)$$

$V^{AA}, V^{BB}, V^{AB}, \phi^{AA}, \phi^{BB}$ ve ϕ^{AB} fonksiyonları aşağıdaki gibi tanımlandı.

$$V^{AA}(r) = \varepsilon^{AA} \left[\frac{a^{AA}}{r} \right]^{n^{AA}} \quad V^{BB}(r) = \varepsilon^{BB} \left[\frac{a^{BB}}{r} \right]^{n^{BB}} \quad V^{AB}(r) = \varepsilon^{AB} \left[\frac{a^{AB}}{r} \right]^{n^{AB}} \quad (3.10)$$

$$\phi^{AA}(r) = \left[\frac{a^{AA}}{r} \right]^{m^{AA}} \quad \phi^{BB}(r) = \left[\frac{a^{BB}}{r} \right]^{m^{BB}} \quad \phi^{AB}(r) = \left[\frac{a^{AB}}{r} \right]^{m^{AB}} \quad (3.11)$$

d^{AA} ve d^{BB} sabitleri aşağıdaki gibi tanımlandı.

$$d^{AA} = \varepsilon^{AA} c^{AA} \quad \text{ve} \quad d^{BB} = \varepsilon^{BB} c^{BB} \quad (3.12)$$

ε^{AA} , c^{AA} , a^{AA} , m^{AA} ve n^{AA} lar ile eşit sayılan A saf metalinin ε , c , s , m ve n parametreleri, (1990) Sutton ve Chen tarafından tablolandı. Benzer şekilde ε^{BB} , c^{BB} , a^{BB} , m^{BB} ve n^{BB} ler ile eşit sayılan B saf metalinin ε , c , a , m ve n parametreleride tablolandı. Bu yüzden sadece ε^{AB} , a^{AB} , m^{AB} , ve n^{AB} parametreleri tayin edilir. Bu parametreler aşağıda ifade edilen V^{AB} ve ϕ^{AB} fonksiyonları göz önüne alınarak tayin edildi.

$$V^{AB} = (V^{AA} V^{BB})^{1/2} \quad \text{ve} \quad \phi^{AB} = (\phi^{AA} \phi^{BB})^{1/2} \quad (3.13)$$

Bu bağıntılar aşağıdaki ifadelerin yazılabılmesini sağlar.

$$m^{AB} = \frac{1}{2}(m^{AA} + m^{BB}) \quad (3.14.a)$$

$$n^{AB} = \frac{1}{2}(n^{AA} + n^{BB}) \quad (3.14.b)$$

$$a^{AB} = (a^{AA} a^{BB})^{1/2} \quad (3.14.c)$$

$$\varepsilon^{AB} = (\varepsilon^{AA} \varepsilon^{BB})^{1/2} \quad (3.14.d)$$

Böylece saf metaller için, Sutton ve Chen tarafından (1990) tablolanmış olan tüm parametreler denklem (3.8)'deki hamiltonyendeki parametrelerden elde edilebilir. Bizim varsayımımıza göre denklem (3.13)'de verilen V^{AB} ve ϕ^{AB} sadece deneysel yerlerde yapıldı. Örneğin, alaşımların örgü parametreleri için önceden tahmin edilemeyen $\varepsilon^{AB} = (\varepsilon^{AA} + \varepsilon^{BB}) / 2$ şeklinde bulunur. Calvin ve Reed (1971a,b) tarafından verilen A-B etkileşimleri için aritmetik ve geometrik ortalamaların teoriksel bir tartışması diğerlerinin arasındadır.

3.3. Rasgele Alaşım Modeli

Bu çalışmada A ve B atomları tarafından gerekli ortalama konsantrasyonu sağlayacak şekilde tesadüfi paylaşılma özelliğini sağlayan rasgele yüzey merkezli kübik (fcc) alaşım modeli uygulanmaktadır. Atomik konumların genişlemediği ve entalpinin sadece 0° K de hesaplandığı göz önünde tutulmaktadır.

Bir $A_{c_A}B_{c_B}$ rasgele alaşımının denklem (3.8) için verilen hamiltonyeninin atom başına beklenen değeri E^r , aşağıdaki gibi verilir. Burada $c_A + c_B = 1$ dir [48].

$$\begin{aligned}
 E^r = & \frac{1}{2} \left\{ \sum_s Z_s \left[c_A^2 V^{AA}(r_s) + c_B^2 V^{BB}(r_s) + 2c_A c_B V^{AB}(r_s) \right] \right\} \\
 & - c_A d^{AA} \left\{ \sum_s Z_s \left[c_A \phi^{AA}(r_s) + c_B \phi^{AB}(r_s) \right] \right\}^{1/2} \\
 & - c_B d^{BB} \left\{ \sum_s Z_s \left[c_B \phi^{BB}(r_s) + c_A \phi^{AB}(r_s) \right] \right\}^{1/2} \quad (3.15)
 \end{aligned}$$

r_s , s. koordinasyon kabuğunun yarıçapıdır ve Z_s koordinasyon sayısına karşılık gelir. a^{AA} , a^{BB} ve a^{AB} parametreleri ve her bir r_s , aynı uzunluk ölçüsünde ifade edilmelidir. Biz rasgele alaşımların a^* denge örgü parametresinde, evrensel uzunluk ölçüsünü

kullandık. Bu yolla, rasgele alaşımların enerjisi E^r , a^* cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\begin{aligned}
E^r = & \frac{1}{2} c_A^2 S_{n^{AA}} \left[\frac{a^{AA}}{a^*} \right]^{n^{AA}} + \frac{1}{2} c_B^2 S_{n^{BB}} \left[\frac{a^{BB}}{a^*} \right]^{n^{BB}} + c_A c_B S_{n^{AB}} \left[\frac{a^{AB}}{a^*} \right]^{n^{AB}} \\
& - c_A d^{AA} \left(c_A S_{m^{AA}} \left[\frac{a^{AA}}{a^*} \right]^{m^{AA}} + c_B S_{m^{AB}} \left[\frac{a^{AB}}{a^*} \right]^{m^{AB}} \right)^{1/2} \\
& - c_B d^{BB} \left(c_B S_{m^{BB}} \left[\frac{a^{BB}}{a^*} \right]^{m^{BB}} + c_A S_{m^{AB}} \left[\frac{a^{AB}}{a^*} \right]^{m^{AB}} \right)^{1/2}. \tag{3.16}
\end{aligned}$$

S_n^{AA} ve S_m^{BB} v.b gibi parametreler, fcc örgü toplamında boyutsuzdur ve aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$S_{n^{AA}} = \sum_s Z_s \left[\frac{a^*}{r_s} \right]^{n^{AA}} \tag{3.17}$$

Her bir alaşım konsantrasyonunda a^* değişim şartı sağlanarak tespit edilir.

$$\frac{\partial E^r}{\partial a^*} = 0 \tag{3.18}$$

Rasgele alaşımlar için denge örgü parametrelerini tespit ederek, c_{11}^r , c_{12}^r ve c_{44}^r elastik sabitlerini hesaplayabiliriz. Bu sabitler aşağıdaki gibi gösterilir.

$$c_{11}^r = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial^2 E^r}{\partial e_{11}^2}, \quad c_{12}^r = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial^2 E^r}{\partial e_{11} \partial e_{22}} \quad \text{ve} \quad c_{44}^r = \frac{1}{4\Omega} \frac{\partial^2 E^r}{\partial e_{12}^2} \tag{3.19}$$

Burada Ω atomik hacim, $(a^*)^{3/4}$ ve e_{11} , e_{22} ve e_{12} kuvvet tensörünün elemanlarıdır [48].

0° K de, atom başına karışımın entalpisi ΔH^a hesaplandıktan sonra kolayca hesaplanabilir.

$$\Delta H = E^r - c_A E^A - c_B E^B \quad (3.20)$$

Burada E^A ve E^B , saf A ve B metallerinin bağlanma enerjisidir [48].

3.4. Kuantum Sutton -Chen Parametrizasyonu

Bu çalışmada fcc metaller için kullanılmış olan Sutton-Chen (SC) deneysel çok cisimli kuvvet alanları (FF), Kimura ve arkadaşları tarafından yoğunluk, bağlanma enerjisi, fonon frekansı, hacim modülü gibi deneysel özelliklere, 0° K sıcaklığını da kapsanacak şekilde fit edildi ve Kuantum Sutton-Chen parametrizasyonu (Q-SC) olarak adlandırıldı [68,69]. Bu çalışmada incelenen metaller için parametreler Tablo 3.1 de gösterilmiştir.

Sutton-Chen potansiyeli yalnızca deneysel örgü parametresine, bağlanma enerjisine ve hacim modülüne bağlıdır [71]. Kimura ve arkadaşları orijinal parametrelili Sutton-Chen potansiyeli ile yeterince tanımlanamayan yüzeyler, ara yüzeyler ve örgü kusurlarını içeren özellikleri çalıştılar. Ayrıca kuantum düzeltmeleri yapabilmek içinde 0 noktası enerjisini hesaplamalara eklediler. Bu özellik potansiyele kristalin sıcaklığa bağlı özelliklerini daha iyi hesaplayabilme kabiliyeti verir. Bu potansiyel hazırlanırken X noktasındaki fonon frekansları, boşluk oluşturma enerjileri ve yüzey enerjileri de hesaba katılmıştır [68,69]. Bu ek özellikler Sutton–Chen potansiyeli için, özellikle örgü kusuru, yüzey ve elastik özelliklerin hesaplanmasında daha güçlü bir parametre seti oluşturur.

Sutton-Chen n ile m' yi altıdan büyük değerlerle sınırlandırdılar ve hacim modülü ile elastik sabitlerin en yakın uyumunu veren kuvvet indislerini kullanmışlardır.

Kimura ve arkadaşları (3.1) denklemi ile verilen Sutton-Chen potansiyelinin ϵ , c , n ve m parametrelerini çalıştırmışlar ve bunlar için yeni değerler üretmişlerdir. Bu değerleri aşağıdaki gibi bulmuşlardır.

$$n = \sqrt[3]{\left(\frac{\Omega B}{E_{coh.}}\right)\left(\frac{B}{2P_c} + 1\right)} \quad (3.21.a)$$

$$m = \sqrt[6]{\frac{\left(\frac{\Omega B}{E_{coh.}}\right)}{\left(\frac{B}{2P_c} + 1\right)}} \quad (3.21.b)$$

Burada Ω , her bir atomun hacmidir. Kimura ve arkadaşları [68] SC potansiyelinin ϵ , c , n ve m parametrelerini türetmek için aşağıdaki adımları takip eden işlemleri yapmışlardır.

- i- a, 0° K 'de deneysel örgü parametresinden alındı. (Sutton ve Chen oda sıcaklığındaki deneysel a parametresini kullandılar). c parametresi $U_{tot.} = -E_{coh.}$ olacak şekilde seçildi. Burada $E_{coh.}$ 0° K 'de deneysel bağlanma enerjisidir.
- ii- 0° K 'de B hacim modülü ve (c_{11}, c_{12}, c_{44}) elastik sabitleri deneysel değerlere fit edildi.
- iii- Brillouin bölgesinde ki X noktasında, (W_x^T, W_x^L) fonon frekansları ve fonon dağılım eğrilerini hesaplamak için oda sıcaklığında deneysel örgü yerleşimleri kullanıldı ve bunlar fit edildi.
- iv- Önceki adımlar (n,m) üstellerinin geniş bir aralığı için ve birçok farklı n , m setleri seçilerek deney ile hesaplama arasında en iyi uyum sağlanacak şekilde yapıldı.
- v- Dördüncü adımdan c , ϵ , n ve m 'nin her bir seti için boşluk oluşturma enerjisi, yüzey enerjisi veya hal denklemi elde edildi ve sonuç özelliklerin, bu parametreler seçildiğinde en iyi uyumu sağladığı görüldü.
- vi- a parametresi, 0° K 'deki deneysel a parametresi olarak seçildi.
- vii- Fonon modları 0° K 'deki örgü parametreleri için hesaplandı ve toplam 0 noktası enerjisi, Brillouin bölgesi üzerinden toplama işlemi yapılarak hesaplandı. c ve ϵ parametreleri

$$F_{0K} = -E_{coh}. \quad (3.22)$$

Denklemine göre bulundu.

- viii- Oda sıcaklığı için örgü parametreleri kullanılarak fonon dağılım eğrileri elde edildi. Elde edilen sonuçlar üçüncü adımdaki gibi deneyle karşılaştırıldı.
- ix- Boşluk oluşturma enerjisi, yüzey enerjisi, durum denklemi, ısıl genleşme ve öz ısı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bir önceki adımdaki fonon düzeltmeleri kullanılarak hesaplandı.
- x- Özellikleri veren en iyi parametre seti seçildi. (3.1) tablosu Pd, Cu ve Ag için Q-SC parametrelerini sergilemektedir.

Tablo3.1. Q-SC kuvvet alanı için parametreler [68,69]

Metal	n	m	ϵ (eV)	c	a (Å)
Pd	12	6	3.2864e-3	148.205	3.8813
Cu	10	5	5.7921e-3	84.843	3.6030
Ag	11	6	3.9450e-3	96.524	4.0691

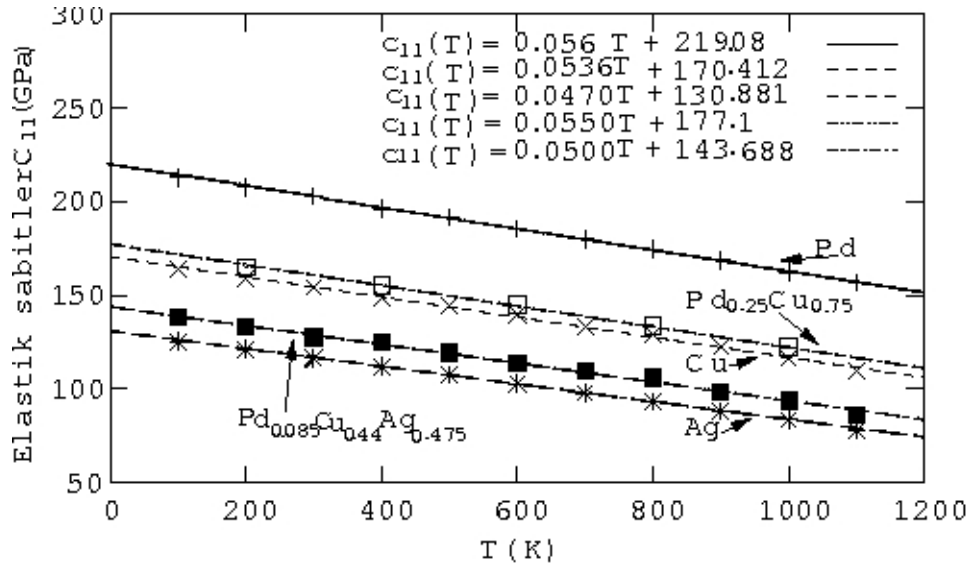
BÖLÜM 4. SONUÇLAR

4.1. Elastik Sabitler

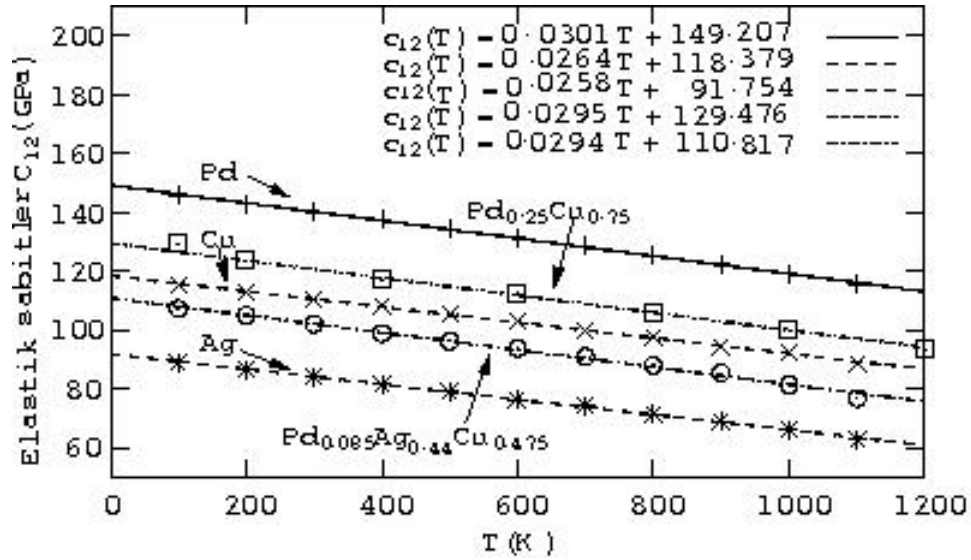
Elastik sabitler, katıların sertlikleri, kırılmalıkları hakkında bilgi sahibi olmamıza ve maddenin farklı mekanik ve dinamik özellikleri açısından incelenmesinde değerli bilgiler sunarlar. Bu çalışmada, elastik sabitler 1372 atomlu bir süper hücre kullanılarak mikrokronik çerçevede (EVN) 50000 zaman adımında aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı [74,75].

$$C_{ijkl}^T = -\frac{\Omega_0}{k_B T} \left(\langle P_{ij} P_{kl} \rangle - \langle P_{ij} \rangle \langle P_{kl} \rangle \right) + \frac{2Nk_B T (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})}{\Omega_0} + \langle \chi_{ijkl} \rangle \quad (4.1)$$

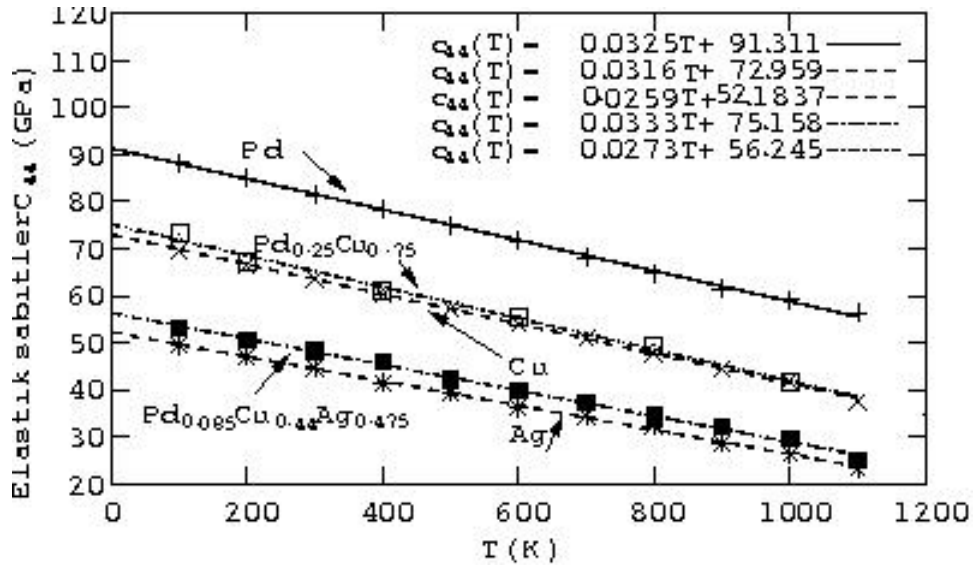
Pd, Ag, Cu, Pd_{0.25}Cu_{0.75} ve Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} için elde edilen C₁₁, C₁₂ ve C₄₄ elastik sabitleri aşağıda sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Burada görüldüğü gibi, elastik sabiti en yüksek olan Pd’ dur. Ag’ ün elastik sabiti de en düşüktür. Bu sonuç bize Pd’ un Ag’ e kıyasla daha sert bir metal, Ag’ ün ise yumuşak bir metal olduğunu göstermektedir. Pd_{0.25}Cu_{0.75} alaşımı Cu’ dan daha yüksek bir C₁₁ elastik sabitine sahip fcc bir malzemedir. Fakat aradaki fark çok büyük değildir. Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} alaşımı ise daha çok Ag’ ün C₁₁ elastik sabitine yakındır. Bu sonuca göre Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} alaşımının göreceli olarak Pd_{0.25}Cu_{0.75} alaşımına oranla daha yumuşak bir malzeme olduğu söylenebilir.



Şekil 4.1. Pd, Ag, Cu, Pd_{0.25}Cu_{0.75} ve Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} için C₁₁ Elastik sabitleri ve fit parametreleri

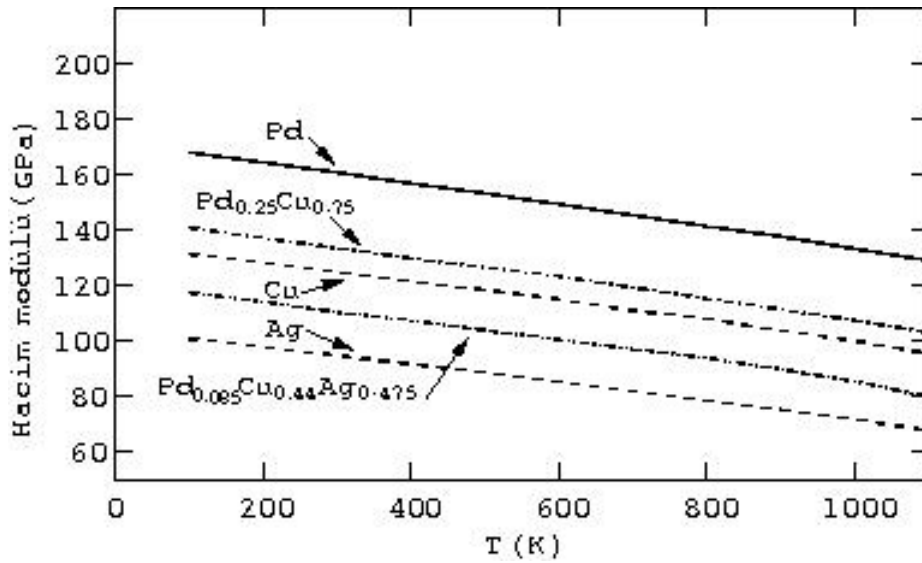


Şekil 4.2. Pd, Ag, Cu, Pd_{0.25}Cu_{0.75} ve Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} için C₁₂ Elastik sabitleri ve fit parametreleri



Şekil 4.3. Pd, Ag, Cu, Pd_{0.25}Cu_{0.75} ve Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} için C₄₄ Elastik sabitleri ve fit parametreleri

Pd, Ag, Cu, Pd_{0.25}Cu_{0.75} ve Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} için elde edilen (B) hacim modülünün sıcaklığa bağlı grafiği aşağıda Şekil 4.4’de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Pd, Ag, Cu, Pd_{0.25}Cu_{0.75} ve Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} için (B) hacim modülleri ve fit parametreleri

Yukarıdaki Şekil 4.4’de görüldüğü gibi, Pd sert bir malzeme olduğundan dolayı hacim modülü en yüksek olan Pd’ dur. Ag ise daha yumuşak bir malzemedir. Bu yüzden hacim modülü en düşüktür. Şekilden Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} alaşımının Ag metaline, Pd_{0.25}Cu_{0.75} alaşımının da Pd saf metaline yakın çıktığı görülmektedir. Buradan şu sonuç çıkarılabilir. Pd_{0.25}Cu_{0.75} alaşımı, Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} alaşımına göre daha sert bir yapıya sahiptir.

Pd, Cu ve Ag metalleri için, elastik sabitler ve hacim modüllerinin sonuçları aşağıdaki Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Tablo 4.1’de 0° K ve 300° K ile verilen iki farklı sıcaklıkta elde edinebilir deneysel değerlerle karşılaştırılan Q-SC parametrelerinden, Pd, Cu ve Ag saf metallerinin elastik sabitleri ve hacim modülleri tahmin edildi. Ag’ ün teorik değerleri, Q-SC hesaplamaları için verilen sıcaklıklardaki deneysel değerlerle uydu. 0° K’ de Q-SC için Ag’ ün C_{11} , C_{12} , C_{44} ve B’ lerinin, deneysel değerlere göre simülasyon değerlerinin yüzde bağıl hatası aşağıda hesaplanmıştır. Bunlar sırasıyla % 2.12, % 6.06, % 1.17 ve % 4.5 dir. Cu’ nun 0 K deki yüzde bağıl hataları sırasıyla % 20.8, % 24.5, % 22.2 ve % 22.8 dir. Pd ‘ nin ise % 7.17, % 14.9, % 28.6 ve % 11.8 dir. Bulduğumuz sonuçlara göre en az hatanın Ag de çıktığı görülmüştür.

Tablo 4.1. Pd., Ag ve Cu için, 0 K ve 300 K deki sıcaklıklarda, Q-SC kuvvet alanı kullanılarak C_{11} , C_{22} , C_{44} ve B ler için hesaplanmış teoriksel değerler ve deneysel değerler

		T(K)	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B
Pd	0	Q-SC	217.3	149.7	91.6	172.2
	300	Q-SC	202.7	140.7	82.0	161.0
	0	Den.[72]	234.1	176.1	71.2	195.4
	300	Den.[72]	227.1	176.1	71.7	180.8
		Ref.[66]	248.3	176.2	92.9	200.2
		Ref.[73]	232.0	178.0	74.0	196.0
Ag	0	Q-SC	128.7	91.4	52.0	103.8
	300	Q-SC	116.3	83.9	44.4	94.4
	0	Den.[72]	131.5	97.3	51.1	108.7
	300	Den.[72]	124.0	93.7	46.1	100.7
		Ref.[66]	141.0	96.1	59.3	110.5
		Ref.[73]	132.0	97.0	51.0	108.0
Cu	0	Q-SC	158.9	121.2	72.7	133.5
	300	Q-SC	154.2	110.4	63.2	124.7
	0	Den.[72]	131.5	97.3	51.1	108.7
	300	Den.[72]	124.0	93.7	46.1	100.4
		Ref.[66]	141.0	96.1	59.3	110.5
		Ref.[73]	132.0	97.0	51.0	108.0

300° K’de Q-SC için Ag’ ün C_{11} , C_{12} , C_{44} ve B hacim modüllerinin, deneysel değerlere göre simülasyon değerlerinin yüzde bağıl hatası hesaplanmıştır. Bunlar sırasıyla % 6.2, % 10.4, % 3.68 ve % 6.25 dir. Cu’ ın 300° K’deki yüzde bağıl hataları

sırasıyla % 24.3, % 17.8, % 37.0 ve % 24.2 dir. Pd' un ise % 10.7, % 20.1, % 14.3 ve % 10.9 dir.

4.2. Yoğunluk, Örgü parametresi ve Bağlanma enerjisi

Bir bilgisayar simülasyonu için yoğunluğun doğru olarak hesaplanması çok önemlidir. Yoğunluk (ρ), simülasyonun tutarlılığının kanıtlanması ve ayrıca malzemenin bilimsel ve endüstriyel özellikleri için de önemlidir. Bu çalışmada yoğunluğu belirlemek için TPN çerçevede her bir sıcaklıkta 20000 zaman adımı, hacmi belirlemek için ise EVN çerçevede her bir sıcaklıkta 50000 zaman adımı kullanıldı. Çalışmamızda Q-SC potansiyelinin Pd, Ag, Cu metallerinin ve Pd_{0.25}Cu_{0.75}, Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} alaşımlarının yoğunluklarının hesaplanmasında deneysel değerlerle uyumlu sonuçlar elde ettiği, Tablo 4.2'de gösterilmiştir. Yoğunluk 0° K ve 300° K için hesaplanmış ve Tablo 4.2'de deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Sonuçların uygunluğu dikkat çekicidir. Pd, Ag ve Cu için deneysel değerleri, bulunabilen metaller ve alaşımların deneysel değerlere göre simülasyon değerlerinin, yüzde bağıl hatası hesaplanmıştır. Bunların 0° K' deki yüzde bağıl hataları sırasıyla, % 0.32, % 0.70 ve % 0.87 dir. 300° K' dekiler ise sırasıyla % 0.41, % 0.47 ve % 0.13 dür. Görüldüğü gibi Q-SC potansiyeli, Pd, Ag ve Cu metallerinin yoğunluklarında, deneysel değerlerle gayet iyi uyuşan sonuçlar vermektedir.

Yoğunluk erime noktasının belirlenmesinde de bir ölçü olarak kullanılabilir. Burada, metallerde katı-sıvı faz geçişlerinde yoğunluktaki ani değişimden yararlanılır. Bu konu erime noktasının belirlenmesi başlığında incelenecektir.

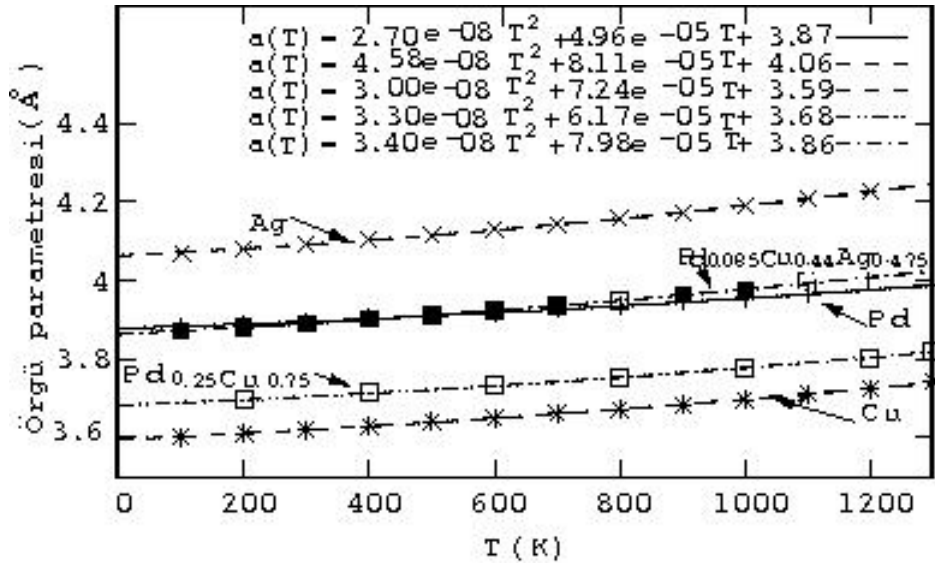
Örgü sabitlerinin (a) ve bağlanma enerjilerinin (E_c) hesaplanmasında ortalama 20000 zaman adımlı TPN çerçeveden yararlanılmıştır.

Tablo 4.2. Pd., Ag ve Cu saf metalleri ve Pd_{0.25}Cu_{0.75}, Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} alaşımları için 0° K ve 300° K deki sıcaklıklarda, Q-SC kuvvet alanı kullanılarak hesaplanmış (a) örgü parametresi, (E_c) bağlanma enerjileri ve yoğunluk için teoriksel değerler ve deneysel değerler

	T(K)	Kaynak	a(Å)	E_c (eV/mole)	ρ (g/cm ³)	
Pd	0	Q-SC	3.87	376.01	12.17	
	300	Q-SC	3.89	384.30	11.95	
	0	Den.[72]		376.00	12.13	
	300	Den.[72]		389.00	12.00	
			Ref.[68]	3.89	380.15	
			Ref.[66]	3.89	379.77	
Ag	0	Q-SC	4.06	286.55	10.71	
	300	Q-SC	4.09	289.51	10.45	
	0	Den.[72]		284.00	10.63	
	300	Den.[72]	4.06		10.50	
			Ref.[72]	4.09	285.60	
			Ref.[66]	4.09	285.60	
Cu	0	Q-SC	3.59	339.56	9.09	
	300	Q-SC	3.61	344.41	8.92	
	0	Den.[72]		336.10	9.02	
	300	Den.[72]	3.61		8.93	
Pd _{0.085} Cu _{0.44} Ag _{0.475}	0	Q-SC	3.86		10.21	
Pd _{0.085} Cu _{0.44} Ag _{0.475}	300	Q-SC	3.89	318.50	9.94	
Pd _{0.25} Cu _{0.75}	0	Q-SC	3.67	346.60	9.88	
Pd _{0.25} Cu _{0.75}	300	Q-SC	3.70	338.89	9.60	

Sıcaklıktaki artış ve deneysel değerlerdeki artış nedeniyle sapmaların olabileceği söylenir. Pd, Ag ve Cu' ın bazı sıcaklıklardaki yüzde bağıl hataları şöyledir. Pd' un 300° K'deki bağlanma enerjilerinin yüzde bağıl hatası % 1.2, 0° K'deki bağlanma enerjisinin yüzde bağıl hatası % 0.002, Ag' ün 0° K' deki bağlanma enerjisinin yüzde bağıl hatası % 0.7, Cu' ın 0° K' deki bağlanma enerjisinin yüzde bağıl hatası da % 1.02 dir. Ag' ün 300° K' deki örgü parametresi için yüzde bağıl hatası hesaplanmıştır. Bunun değeri de % 0.81 dir. Görüldüğü gibi sonuçlar deneysel değerlerle uyumlu çıkmıştır. Bu da çalıştığımız programın iyi sonuçlar verdiğini göstermektedir.

Pd, Ag, Cu, Pd_{0.25}Cu_{0.75} ve Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} için elde edilen örgü parametresinin sıcaklığa bağlı grafiği Şekil 4.5' de gösterilmiştir.

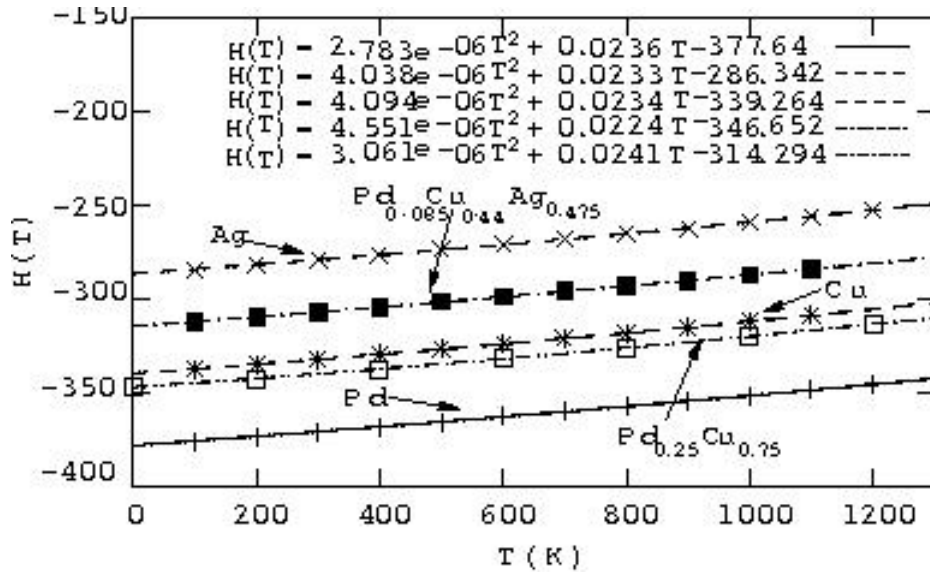


Şekil 4.5. Pd, Ag, Cu, Pd_{0.25}Cu_{0.75} ve Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} için (a) örgü parametreleri ve fit parametreleri

Şekil 4.5' de de görülebileceği gibi örgü parametresinin sıcaklığa bağlı değişimi quadratik bir şekil sergilemektedir. Burada Pd ile Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} alaşımlarının yaklaşık özdeş değişim göstermeleri özellikle dikkat çekicidir.

4.3. Isı Sığası ve Termal Genleşme Katsayısı

Pd-Cu-Ag alaşımlarının sıcaklığa bağlı entalpisi aşağıdaki Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Şekil 4.6'da da görüldüğü gibi entalpisi en yüksek olan Ag, en düşük olan ise Pd dur. Cu saf metali ile Pd_{0.25}Cu_{0.75} alaşımı, birbirine çok yakın çıkmıştır. Bu sonuca göre en sıkı bağlı atomun Pd olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6. Pd, Ag, Cu, Pd_{0.25}Cu_{0.75} ve Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} için entalpinin sıcaklıkla değişimi

Pd-Cu-Ag alaşımlarının entalpi, sıcaklık ve konsantrasyon fonksiyonu olan, ısı sığasının analiziyle erime sıcaklığı altındaki datalar kullanılarak, bir kuadratik polinom olarak fit edildi. Bu kuadratik fonksiyon şu şekilde seçilebilir.

$$H(T) = a + bT + cT^2 \quad (4.2)$$

Burada T sıcaklıktır. Isı sığası aşağıdaki (4.3) denkleme göre (4.2) denklemindeki polinomik fonksiyonun türevi alınarak bulunabilir.

$$c_p(T) = \left(\frac{\partial H(T)}{\partial T} \right)_p \quad (4.3)$$

(4.3) denkleme göre hesaplanmış ifadenin katsayıları aşağıdaki Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Pd., Ag ve Cu saf metalleri ve Pd_{0.25}Cu_{0.75} ve Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} alaşımları için 300° K deki sıcaklıklarda, Q-SC kuvvet alanı kullanılarak elde edilen C_p ısı sığaları değerleri [76]

Metel	a.	b×10 ⁻⁵	c×10 ⁻⁸	c _p (kJmol ⁻¹ K ⁻¹)
Pd	-377.64	236.973	2.783	0.025130 (0.025995)
Ag	-286.342	233.364	4.038	0.025718 (0.025367)
Cu	-339.264	234.814	4.094	0.025854 (0.024446)
Pd _{0.085} Cu _{0.44} Ag _{0.475}	-314.294	241.197	3.061	0.025936
Pd _{0.25} Cu _{0.75}	-346.652	224.243	4.551	0.025130

Tablo 4.3'de, [76] ile gösterilen deneysel datalar ve simülasyon sonuçları arasındaki uyumun çok iyi olduğu görülmüştür. Burada Pd, Cu ve Ag metallerinin ısı sığaları sırasıyla 0.025130 kJmol⁻¹K⁻¹, 0.025854 kJmol⁻¹K⁻¹ ve 0,025718 kJmol⁻¹K⁻¹ dir. Buradaki deneysel değerlere göre, Pd, Cu ve Ag metalleri için yüzde bağıl hataları sırasıyla, % 3,32, % 1,38 ve % 5,75 dir.

Ayrıca örgü parametresinin sıcaklığa göre değişim eğrileri ısı sığasında da iyi sonuç veren kuadratik polinom fonksiyonuyla fit edildi. Bu kuadratik foksion şu şekildedir.

$$a(T) = a + bT + cT^2 \quad (4.4)$$

Burada T sıcaklıktır. Isıl genleşme katsayısı aşağıdaki (4.5) denkleme göre (4.4) denklemindeki polinomik fonksiyonun türevi alınarak bulunabilir.

$$\alpha(T) = \frac{1}{a_0} \left(\frac{\partial a(T)}{\partial T} \right)_{p=0} \quad (4.5)$$

(4.5) denkleme göre hesaplanmış ifadenin katsayıları aşağıdaki Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Pd., Ag ve Cu saf metalleri ve Pd_{0.25}Cu_{0.75} ve Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} alaşımları için 300° K deki sıcaklıklarda, Q-SC kuvvet alanı kullanılarak elde edilen $\alpha(T)$ termal genişleme katsayıları

Metal	a	$b \times 10^{-5}$	$c \times 10^{-8}$	$\alpha(T) \times 10^{-5}$
Pd	3.87	4.96	2.70	1.69 (1.16)
Ag	4.06	8.11	4.58	2.65 (1.90)
Cu	3.59	7.24	3.00	2.50 (1.67)
Pd _{0.085} Cu _{0.44} Ag _{0.475}	3.86	7.98	3.40	2.58
Pd _{0.25} Cu _{0.75}	3.68	6.17	3.30	2.20

Burada Pd, Cu ve Ag metallerinin ısı genleşme katsayılarının 300° K' deki değerleri sırasıyla $1.69 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $2.50 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ve $2.65 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ dir. Bu saf metallerin bazı sıcaklıklardaki $\alpha(t) \text{ K}^{-1}$ ısı genleşme katsayıları aşağıdaki Tablo 4.5'de gösterilmiştir.

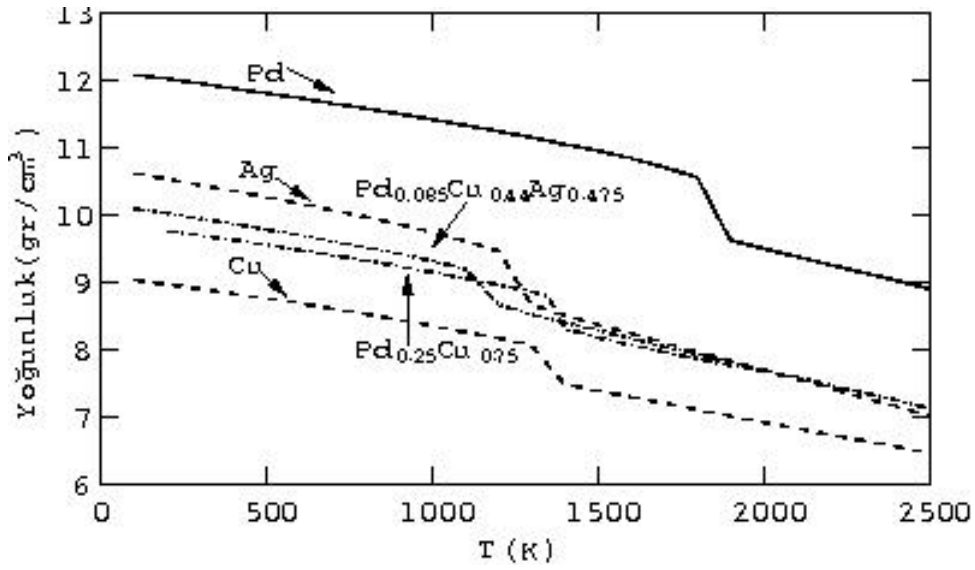
Tablo 4.5. Pd., Ag ve Cu saf metalleri ve Pd_{0.25}Cu_{0.75} ve Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} alaşımları için bazı sıcaklıklarda, Q-SC kuvvet alanı kullanılarak elde edilen $\alpha(T)$ termal genişleme katsayıları

T(K)	$\alpha(T) \times 10^{-5}$				
	Pd	Ag	Cu	Pd _{0.25} Cu _{0.75}	Pd _{0.085} Cu _{0.44} Ag _{0.475}
300	1.69(1.16)	2.65(1.90)	2.50(1.67)	2.20	2.58
400	1.82(1.21)	2.88(1.99)	2.67(1.76)	2.37	2.76
500	1.96(1.26)	3.10(2.07)	2.83(1.83)	2.55	2.93
600	2.10(1.31)	3.33(2.15)	3.00(1.89)	2.73	3.11
700	2.24(1.35)	3.55(2.24)	3.16(1.96)	2.91	3.28
800	2.38(1.40)	3.78(2.34)	3.33(2.04)	3.09	3.46

4.4. Erime Sıcaklığı Tayini

4.4.1. Yoğunluk-sıcaklık analizi

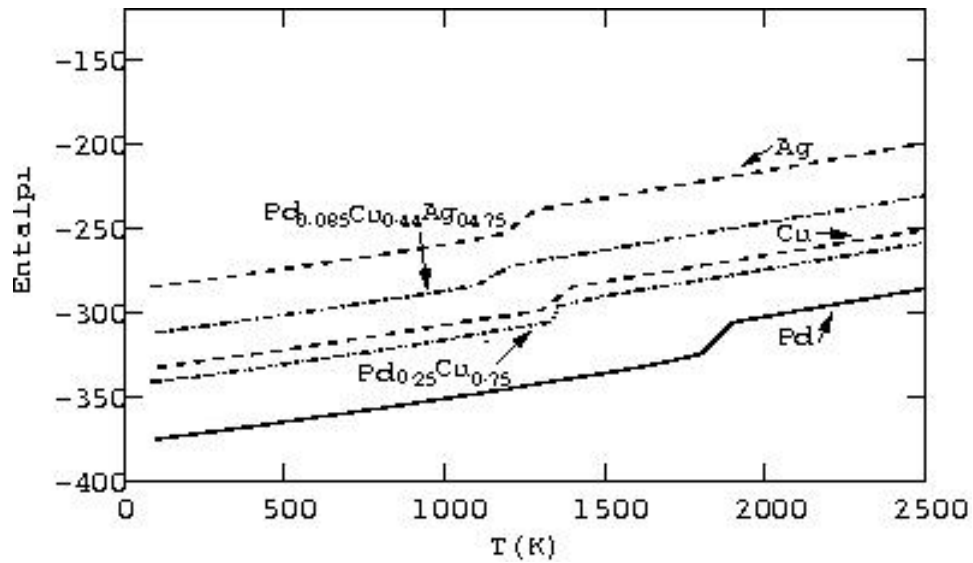
Yoğunluğun (ρ), Pd, Ag, Cu, Pd_{0.25}Cu_{0.75} ve Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} için elde edilen sıcaklığa bağlı grafiği aşağıda Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Grafikteki ani düşme noktası katı-sıvı faz geçişini göstermektedir. Böylece metalin ya da alaşımın eridiği sıcaklık bölgesini, bir aralık olarak göstermektedir. Daha kesin ve destekleyici bilgi Entalpi-sıcaklık değişimi ve ortalama-kare yer değiştirme de incelenecektir.



Şekil 4.7. Pd, Ag, Cu, Pd_{0,25}Cu_{0,75} ve Pd_{0,085}Cu_{0,44}Ag_{0,475} için (ρ) yoğunluk

4.4.2. Entalpi-sıcaklık analizi

Entalpi-sıcaklık grafiği Şekil 4.8’de verilmiştir. Burada entalpi de görülen ani sıçrama bölgesi, malzemenin bu bölgede eridiğine işaret etmektedir. Ancak bu bölge de 20° K genişliğinde olduğundan malzemenin bu aralıkta eridiğini söyleyebiliriz. Bu nedenle tam bir erime noktası tayini yapabilmek için ortalama kare yer değiştirmenin zamana göre grafiği de yorumlanmalıdır.

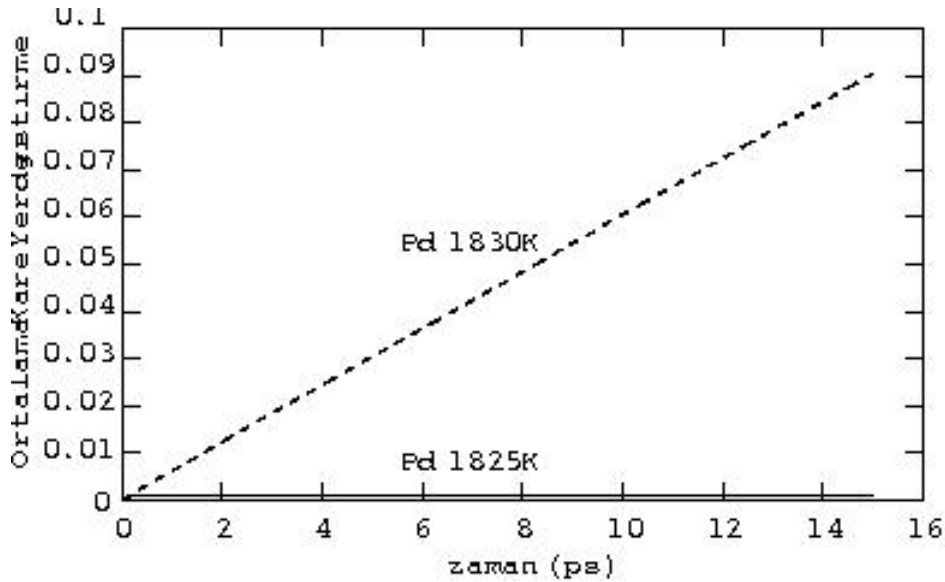


Şekil 4.8. Pd, Ag, Cu, Pd_{0,25}Cu_{0,75} ve Pd_{0,085}Cu_{0,44}Ag_{0,475} için entalpinin sıcaklıkla değişimi

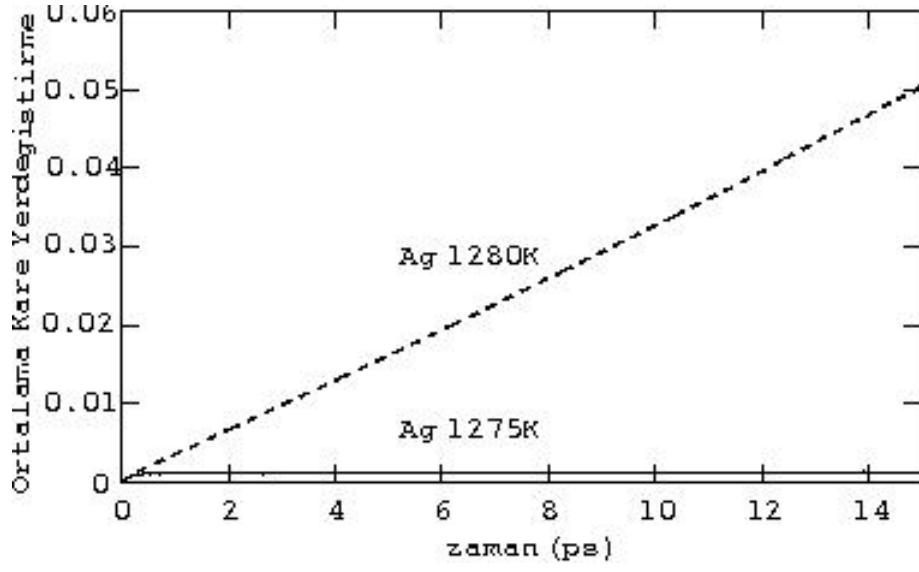
Şekil 4.8’de Pd, Ag, Cu saf metalleri ve $Pd_{0.25}Cu_{0.75}$, $Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475}$ alaşımlarının entalpilerinin sırasıyla 1820-1840° K, 1260-1280° K, 1320-1340° K, 1350-1370° K ve 1140-1160° K sıcaklık aralıklarında ani değişiklik gösterdiği görülmektedir. Bu durum bize malzemelerin verilen sıcaklık aralığında eridiğini işaret eder.

4.4.3. Ortalama-Kare Yer Değişirme

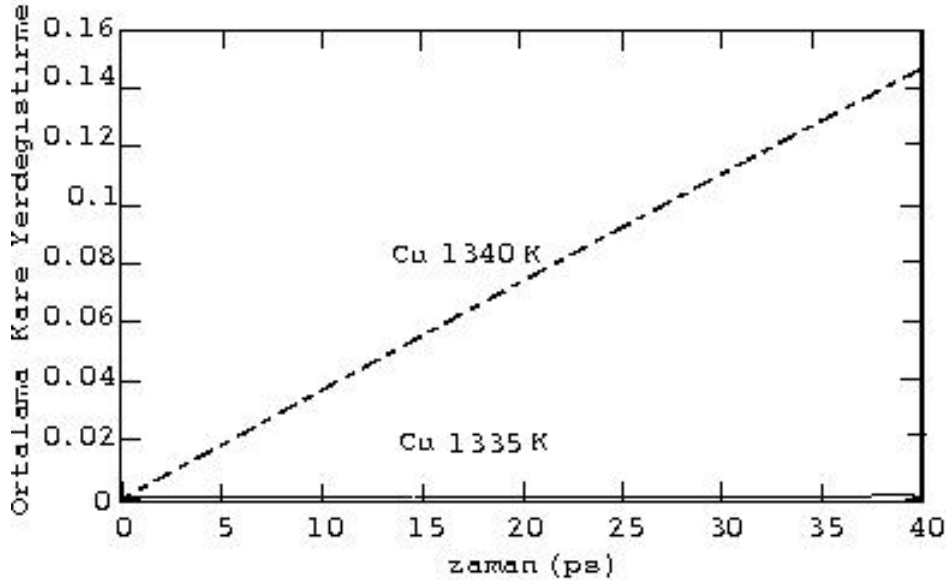
Erime sıcaklıkları ortalama kare yer değiştirmelerin sürekliliğinden ve sıvılaşma ile birlikte giderek artan difüzyon katsayılarındaki büyük değişikliklerden belirlenir. Pd, Ag, Cu, $Pd_{0.25}Cu_{0.75}$ ve $Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475}$ için elde edilen ortalama kare yer değiştirmenin zamana göre grafiği sırasıyla Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11 Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de gösterilmiştir. Şekillerde de görüleceği gibi 5° K sıcaklık farklılığıyla ortalama kare yer değiştirme eğrisi istatistiksel artma ve azalmalar durumundan sürekli artma durumuna geçmektedir. Ortalama kare yer değiştirmelerin hesaplanması TPN çerçeve MD yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Şekillerde görülen eğimli düz çizgi difüzyon’un sürekli arttığını göstermektedir.



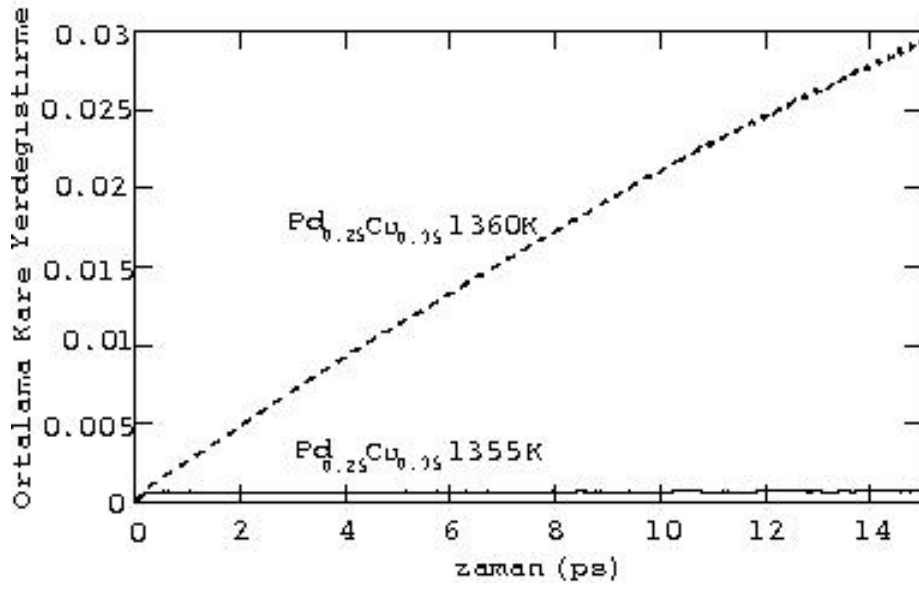
Şekil 4.9. Pd 'un simüle edilen erime noktası civarındaki yerel ortalama kare yer değiştirme



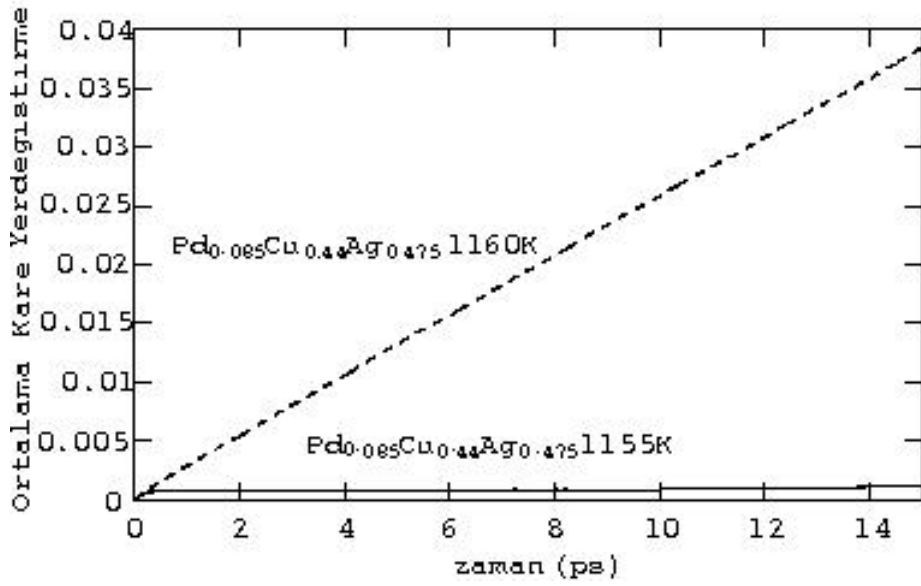
Şekil 4.10. Ag 'ün simüle edilen erime noktası civarındaki yerel ortalama kare yer değiştirme



Şekil 4.11. Cu 'ın simüle edilen erime noktası civarındaki yerel ortalama kare yer değiştirme



Şekil 4.12. Pd_{0.25}Cu_{0.75} 'un simüle edilen erime noktası civarındaki yerel ortalama kare yer değıştirme



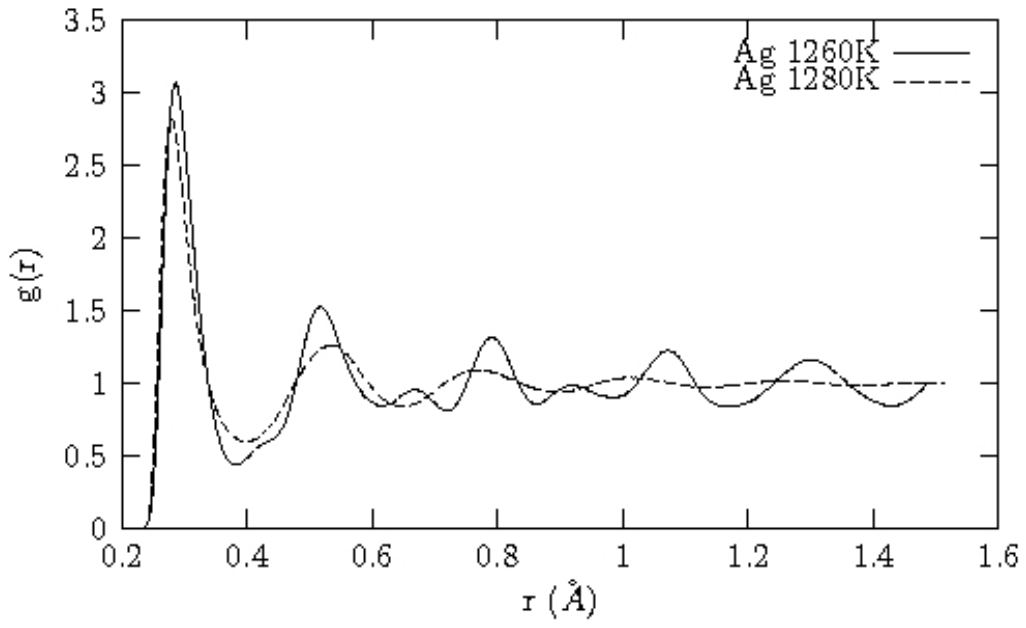
Şekil 4.13. Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} 'ün simüle edilen erime noktası civarındaki yerel ortalama kare yer değıştirme

4.4.4. Çift dağılım fonksiyonu analizi

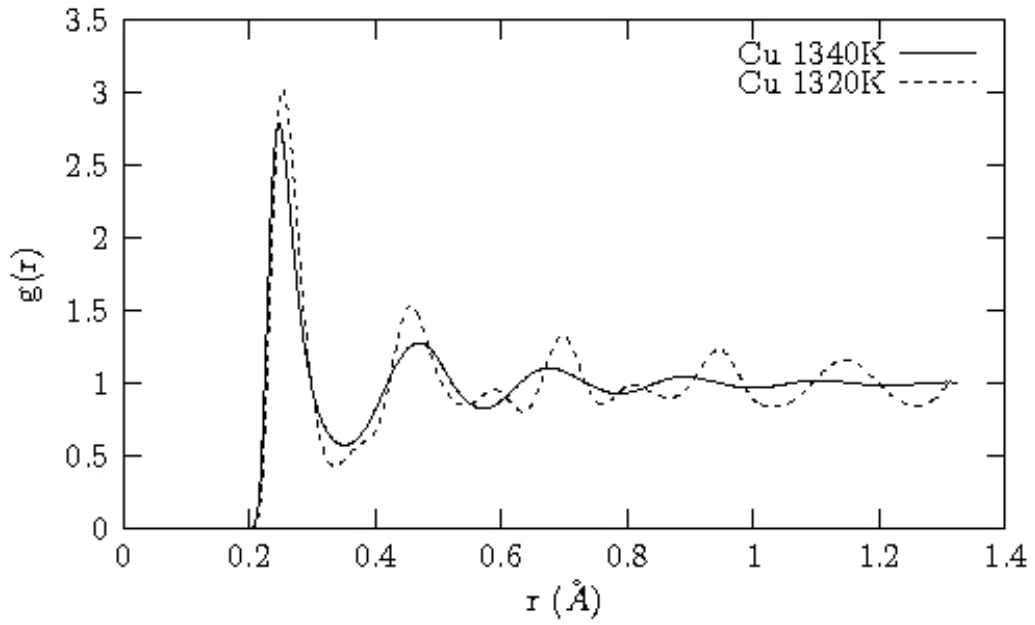
Erime sıcaklıklarının tahmin edilmesinde kullanılan diğer bir özellik çift dağılım fonksiyonundaki tepe noktalarının yok olmasıdır. Çift dağılım fonksiyonu ($g(r)$) aşağıdaki formülden hesaplanır.

$$g(r) = \rho^{-2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(bfr_i) \delta(r_j - r) \right\rangle = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (4.6)$$

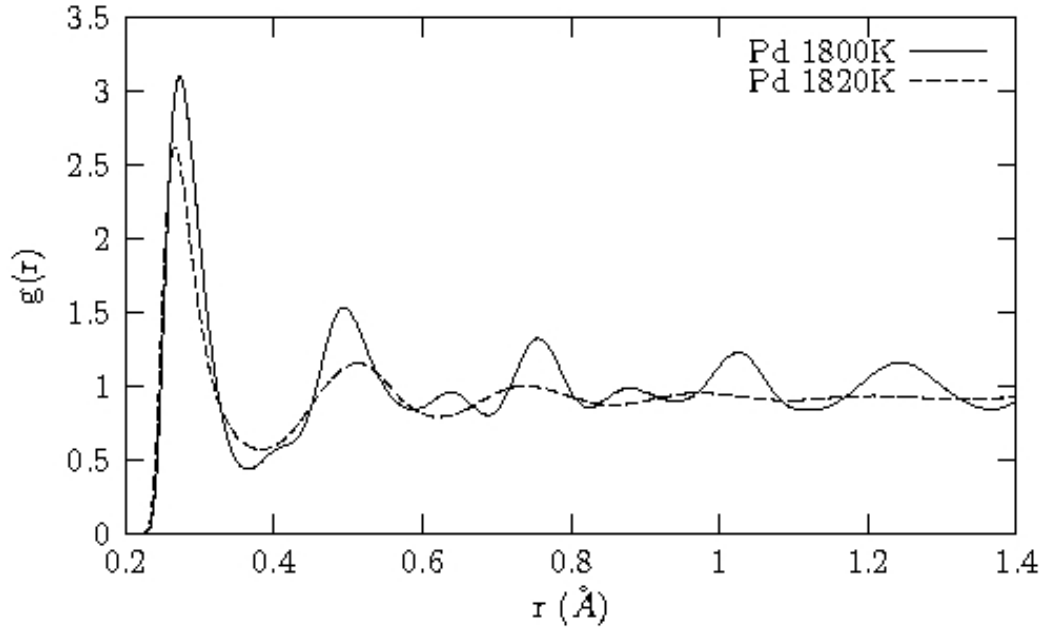
Denklemden de görülebileceği gibi çift dağılım fonksiyonu, seçilen başlangıç noktasından itibaren atomların uzaklığına bağlı bulunma olasılıklarını verir. Aşağıdaki Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'den de görülebileceği gibi, katı durumda çift dağılım fonksiyonu, belirgin tepe noktaları üretmektedir. Her bir tepe noktası, ona karşılık gelen uzaklıkta bir atom grubu komşuluğunun varlığını gösterir. Örneğin; Şekil 4.14'de Ag için 1260° K deki çift dağılım fonksiyonunda, 0.3 Å 1. tepe noktasını, 0.55 Å 2.tepe noktasını ve 0.8 Å' da 3. tepe noktasını vermektedir. Bu durumda bu uzaklıklarda atomlar geometrik olarak yerleşmişlerdir. Aradaki mesafeler ise tamamen boştur. Bu ancak kristaldeki gibi düzenli yapılarda, karşılaşılabilecek bir durumdur. O halde Ag 1260° K' de kristal yapıdadır. Yani katı haldedir. 1280° K'i ifade eden çift dağılım fonksiyonunu incelediğimizde ise, 1. ve 2. tepe noktaları belirgin durumdadır diğer tepe noktaları ise yok olmuştur. Buralarda en yakın komşuluklar fark edilmekte, ikinci yakın komşuluktan itibaren olan atomlar ise, rasgele dağılmış özellik göstermişlerdir. Yani kümelenme yoktur. Bu durum ise sıvıların çift dağılım fonksiyonunun genel bir özelliğidir. O halde Ag, 1280° K' de erimiş haldedir. Aynı durum diğer grafiklerde de görülmektedir. Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 şekilleri, sırasıyla Cu, Pd, Pd_{0.25}Cu_{0.75} ve Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} metal ve alaşımları için çift dağılım fonksiyonların erime noktasını, erimenin olmadığı en yakın sıcaklıkla birlikte temsil eder.



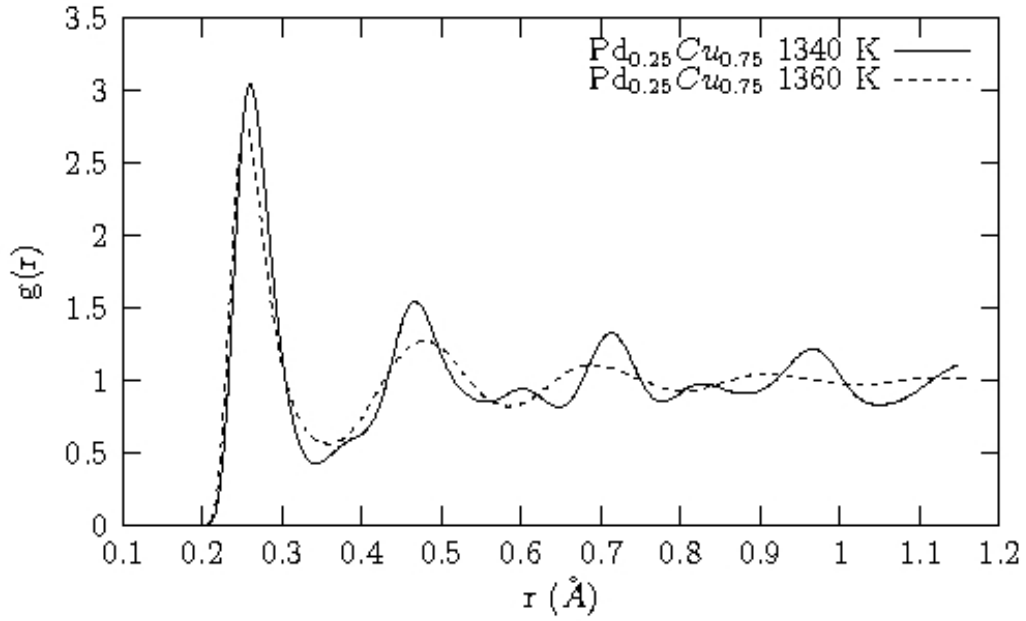
Şekil 4.14. Ag' ün simüle edilen erime noktası civarındaki ve erimeden önceki en yakın sıcaklıktaki çift dağılım fonksiyonunun grafiği



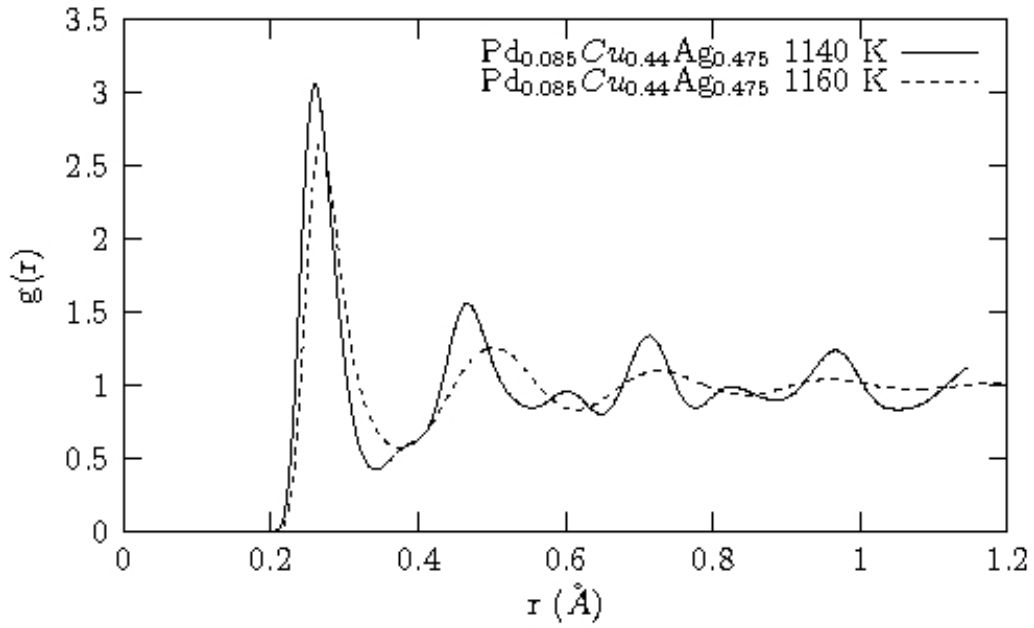
Şekil 4.15. Cu' ın simüle edilen erime noktası civarındaki ve erimeden önceki en yakın sıcaklıktaki çift dağılım fonksiyonunun grafiği



Şekil 4.16. Pd'un simüle edilen erime noktası civarındaki ve erimeden önceki en yakın sıcaklıktaki çift dağılım fonksiyonunun grafiği



Şekil 4.17. Pd_{0.25}Cu_{0.75}'un simüle edilen erime noktası civarındaki ve erimeden önceki en yakın sıcaklıktaki çift dağılım fonksiyonunun grafiği



Şekil 4.18. $\text{Pd}_{0.085}\text{Cu}_{0.44}\text{Ag}_{0.475}$ 'in simüle edilen erime noktası civarındaki ve erimeden önceki en yakın sıcaklıktaki çift dağılım fonksiyonunun grafiği

Çift dağılım fonksiyonları, sadece erime noktasının kestirilmesinde kullanılmazlar. Bunun yanında maddenin hangi yapıda kristalleştiğini de gösterirler. Ayrıca çift dağılım fonksiyonları, gerçek uzayda olasılık yoğunluğu olarak malzemenin anlık bir fotoğrafı gibidirler. Faz değişimleri ve sıcaklığa bağlı değişimlerde, çift dağılım fonksiyonunun yardımıyla incelenebilir.

Böylece yukarıda bahsedilen dört yöntem; Yoğunluktaki ani azalma aralığı, entalpide ki ani artma aralığı, ortalama kare yer değiştirmelerin sürekliliği ve çift dağılım fonksiyonunda 2. pikten sonraki piklerin yok olması ile birleştirilerek Pd, Ag, Cu saf metalleri ve $\text{Pd}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}$, $\text{Pd}_{0.085}\text{Cu}_{0.44}\text{Ag}_{0.475}$ alaşımlarının erime sıcaklığı hesaplanabilmektedir. Bu metal ve alaşımların değerleri deneysel değerleriyle birlikte aşağıda Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6. Pd, Ag ve Cu saf metalleri ve Pd_{0.25}Cu_{0.75} ve Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} alaşımları için erime sıcaklıkları

<i>Materyal</i>	$T_m(K)$ (<i>sim.</i>)	$T_m(K)$ (<i>den.</i>)
Pd	1820±5	1825 ¹
Cu	1360±5	1358 ¹
Ag	1230±5	1235 ¹
Pd _{0.25} Cu _{0.75}	1380±5	
Pd _{0.085} Cu _{0.44} Ag _{0.475}	1150±5	

Tabloda da görüldügü gibi Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} alaşımı en düşük sıcaklıkta erimektedir. Bu özelliği nedeniyle Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} alaşımı eutektik alaşımdır yani kendini oluşturan bütün bileşenlerden daha düşük sıcaklıkta erir. Eutektiklik teknolojik öneme sahip bir özelliktir. Bu özelliği sayesinde bu alaşım, özellikle erime noktası civarında detaylı bir biçimde incelenmelidir.

4.5. Tartışma

Günümüzde teknolojinin ilerlemesi ile birçok geçiş metaline yer verilmektedir. Biz bu çalışmada geçiş metallereinden Pd, Cu ve Ag saf metalleri ile onların farklı iki alaşımının fiziksel incelemesini yaptık. Bu saf metal ve alaşımları incelememizin önemli bir nedeni; bunların diş hekimliğinde, teknolojinin bazı alanlarında ve hidrojen kabı yapımında gelecek vaat etmesidir.

Biz bu metal ve alaşımları incelerken moleküler dinamik metodunu kullandık. Simülasyon sonucunda da deneysel değerlerle uyumlu sonuçlar yakaladık.

İlk olarak EVN ereve moleküler dinamiğini kullanarak C₁₁, C₁₂, C₄₄ elastik sabitleri ve B hacim modüllerini bulduk. Bunlar bize malzemenin sertlikleri ve kırılganlıkları hakkında bilgi verdi. Daha sonra, bu saf metal ve alaşımların yoğunluklarını, örgü sabitlerini, bağlanma enerjilerini ve entalpilerini hesapladık. Bunlar bize malzemelerin erime noktalarını tayin etmede önemli bilgiler sundular. Örgü sabitlerinin ve entalpinin kuadratik polinomlarından yararlanarak, ısıl genleşme katsayılarını ve malzemeler için önemli bir özellik olan ısı sığalarını hesapladık.

Ayrıca malzemelerin erime sıcaklıklarını daha iyi tespit edebilmek için, ortalama kare yer değişimleri ve çift dağılım fonksiyonlarını inceledik.

KAYNAKLAR

- [1] Copper Technology& Competitiveness (Summary) Chapter 6; Copper Production Technology, autor: office of technology Assessment 2005
- [2] HODDESON L., HENRIKSEN P.W., MEADE R.a. and WESTFALL C. , 'critical Assembly : A Technical History of Los Alamos during the oppenheimer 1993-1995
- [3] *SAVITSKI, E.M.I.* (1969) Palladium Alloys, (Monument Press, New York)
- [4] MONG, T.K.K., LEE, H.K., et al. , Pnas 100, 797 (2003).
- [5] CHAMBON, P., Faseb J. 10, 940 (1996).
- [6] DE LUCA, L. M., Faseb J. 5, 2924 (1991)
- [7] KASTNER, P., MARK, M. and CHAMBON, P., Cell 83, 859 (1995)
- [8] WALLNER, K., ROY, J., HARRISON, L., J. Clin. Oncol. 14, 449 (1996)
- [9] D'AMICO, A.V., COLEMAN, C. N., J.Clin. Oncol. 14, 304 (1996)
- [10] RADGE, H., BLASKO, J.C., GRIMM, P.D., et al., Cancer 80, 442 (1997)
- [11] ZHANG, Y., OZAKI, T., OMAKI, M.,et al., Mater. Sci. Forum 426, 3365 (2003)
- [12] ABE, H.,UCHIDA, H., AZUMA, Y., et al., Nucl. Instr. Met. B 206, 224 (2003)
- [13] FUKUHARA, C., IGARASHI, A., J. Chem.Eng.Jpn. 36, 530 (2003)
- [14] HAROLD, M.P., NAIR, B., KOLIOS, G., Chem.Eng. Sci. 58, 2551 (2003)
- [15] EVANS, B.R., O'NEILL, H.M., MALYVANH, V.P., LEE, I., WOODWARD, J., Biosensors and Bioelectronics 18, 917 (2003)
- [16] HUANG, T.C., WIE, M.C., CHEN, H.I., Separ.Sci. Technol. 36, 199 (2001)
- [17] ROUSSET, V. et al. Nanotechnology 7, 144 (1996)

- [18] ADAMATZKY, A., *Int. J. Theor. Phys.* 37, 3069 (1998)
- [19] ADAMATZKY, A., *Adv. Mater. Opt. Electr.* 7, 263 (1997)
- [20] TOLMACHEV, D. and ADAMATZKY, A., *Adv. Mater. Opt. Electr.* 6, 191 (1996)
- [21] ADAMATZKY, A. and TOLMACHEV, D., *Adv. Mater. Opt. Electr.* 7, 135 (1997)
- [22] CARRADO, A., SPRAUEL, J.M., BARRALLIER, L., et. Al., *Mater. Sci. Forum* 426, 3963 (2003)
- [23] MOC, J., MUSAEV, D.G., MOROKUMA, K., *J. Phys. Condens. Mater. A* 107, 4929 (2003)
- [24] DJINGOVA, R., KOVACHEVA, P., G. WAGNER, G., MARKERT, B. *Sc. Total Environ.* 308, 235 (2003)
- [25] SAMBÌ, M., PETUKHOV, M., DOMANICHINI, B. et al., *Surf.Sci.* 529, L234 (2003)
- [26] DEMARCO, G., GARCES, J.E., BOZZOLO, G., *Surf.Sci.* 526, 309 (2003)
- [27] TAHER, N.M., AL JABAB, S.S., *Dent. Mater.* 19, 54 (2003)
- [28] MASSEN, C., MORTIMER-JONES, T.V., JOHNSTON, R.L., *J. Chem. Soc. Dalton* 23, 4375 (2002)
- [29] LÖFFLER, Jörg F., *Intermetallics* 11, 507-623 (2003)
- [30] MATOLIN, V., JOHANEK, V., STARA, I., TSUT, N., VELTRUSKA, K., *Surf. Sci.* 507, 803 (2002)
- [31] HIRSCHL, R., JEANVOÏNE, Y. and HAFNER, J., *J. Phys. Cond. Mat.* 13, 3545 (2001)
- [32] BANDYOPADHYAY, S., VENKATESH, R. and GOPALA RAO, R.V., *Indian J. Pure Ap. Phy.* 40, 32 (2002)
- [33] ALEMANY, M.M.G., REY, C., GALLEGO, L.J., *J. Chem. Phys.* 109, 5175 (1998)
- [34] MUNRO, L.J., WALES, D.J., *Faraday Discuss* 106, 409 (1997)
- [35] DARLING, G.R., KAY, M., HOLLOWAY, S., *Surf. Sci.* 400, 314 (1998)
- [36] KEBLINSKI, P., WOLF, D., Phillpot SR, et. al., *Philos. Mag. A* 79, 2735 (1999)

- [37] BALETTO, F., FERRANDO, R., FORTUNELLI, A., et al., J. Chem. Phys. 116, 3856 (2002)
- [38] SASAJIMA, Y., TAYA, S., YAMAMATO, R., Mater. T. Jim.34, 882 (1993)
- [39] KARABACAK, M., OZÇELİK, S., GUVENÇ, Z.B., Surf. Sci.532, 306 (2003)
- [40] GROSS, A., Phys. Rev. B 57, 2493 (1998)
- [41] KUMAR, P.V., RAUNT, J.S., WARAKOMSKI, S.J., et al., J. Chem. Phys. 105, 686 (1996)
- [42] HOLIAN, B.L., VOTER, A.F., WAGNER, N.J., et al., Phys. Rev. A 43, 2655 (1991)
- [43] CELİNO, M., DAGSTİNO, G., ROSATO, V., Mat. Sci. Eng. A-Struct. 204, 101 (1995)
- [44] HEİNO, P., HOLLOWAY P., RİSTOLAİNEN E., J. Vac. Sci. Technol. A 18, 1202 (2000)
- [45] ALDER, B.J. and WAINWRİIGHT, T.E., J. Chem. Phys. 31, 459 (1959)
- [46] ANDERSEN, H.C., J. Chem. Phys. 72, 2384 (1980)
- [47] NOSÉ, S., Mol. Phys. 52, 255 (1984a)
- [48] ÇORUH, A., "Molecular-Dynamics investigation of the dynamics properties of Pd and Al metals and their alloys,, doktora tezi (Orta doğu teknik üniversitesi ANKARA)
- [49] ADAMS, D. and HİLLS, G., (1981) The Computer Simulation of Ionic Liquids (Plenum, New York)
- [50] ALLEN, M.P., FRENKEL, D. and TALBOT, J., Comp.Phys. Repts. 9, 301 (1989)
- [51] HOOVER, W.G., (1986) Molecular Dynamics, Lecture notes in Physics, (p-258) (Springer-Verlag. Berlin)
- [52] SWOPE, W.C. and ANDERSEN, H.C., Phys. Rev. B 41, 7042 (1990)
- [53] HANSEN, J.P., MCDONALD, I.R., (1986) Theory of Simple Liquids, (Academic Press, London)
- [54] PARİNELLO, M. and RAHMAN, A., Phys. Rev.lett. 45, 1196 (1980)

- [55] PARINELLO, M. and RAHMAN, A., J. Appl. Phys. 52, 7182 (1981)
- [56] ULUDOĞAN, M., (1996) ‘ Molecular-Dynamics Computer Simulations of Pure Metals and Metal Alloys’, M. Sc. Thesis, (Middle East Technical University ANKARA)
- [57] NOSÉ, S., Mol. Phys. 52, 255 (1984a)
- [58] NOSÉ, S., J. Chem. Phys. 81 511 (1984b)
- [59] RAPORT, D.C., (1995) The art of Molecular Dynamics Simulation, Cambridge Univ. Press, Cambridge
- [60] HAILE, J.M., (1992) Molecular Dynamics Simulation, John Wiley and Sons, Inc., New York
- [61] GEAR, C.W., (1971) Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations:Chapter 9, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ
- [62] HOOVER, W.G., (1991) Computational Statistical Mechanics, Elsevier, Amsterdam
- [63] ALLEN, M.P., DESLEY, D.J., (1997) Computer Simulation of Liquids, (Clarendon Press – Oxford)
- [64] EVANS, D.J. and MORRIS, G., (1990) Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids, Academic, New York
- [65] ADAMS, D.J., Chem. Phys. Lett. 62, 629 (1979)
- [66] SUTTON, A.P., CHEN, J., Phil. Mag. Lett. 61, 139 (1990)
- [67] RAFIÏ-TABAR, H. and SUTTON, A.P., Phil. Mag. Lett. 63, 217 (1991)
- [68] KIMURA, Y., ÇAĞIN, T. and GODDARD, W.A. III (unpublished)
- [69] QI, Yue, ÇAĞIN, T., KIMURA, Y. and GODDARD, W.A. III, Phys. Rev. B 59, 3527 (1999)
- [70] PETHICA, J.B. and SUTTON, A.P., J. Vac. Sci. Technol. A. 6, 2490 (1988)
- [71] DOVE, M.T., (1993) Introduction to Lattice Dynamics, (Cambridge, New York)
- [72] KITTEL, C. “Introduction to Solid State Physics” 7.th edition, WILEY J. and sons, Inc., NY 1996
- [73] CLERÏ, F. and ROSATO, V., Phys. Rev. B 48,42 (1993)

- [74] ÇAĞIN, T., DERELİ, G., ULUDOĞAN, M. ve TOMAK, M. Phys. Rev. B Volume 59, number 5 (1999)-I
- [75] ÇAĞIN, T. and RAY, J.R., Phys. Rev. A 37, 247 (1988)
- [76] RAZNJEVIĆ, K. Handbook of Thermodynamic Tablos and Charts (MC Graw Hill Company) (1976)

ÖZGEÇMİŞ

Yeşim Sarıbek, 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 Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı. 2005 yılında fizik bölümünü başarıyla tamamladı. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fizik bölümü Katıhal anabilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. Şuan hala yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.