

**PLATİN VE İRİDYUM ELEMENTLERİNİN BAZI TERMO-ELASTİK  
ÖZELLİKLERİNİN BASINÇ VE SICAKLIĞA BAĞLI OLARAK  
MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

**Gülen FERAH**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2006**

**ANKARA**

**PLATİN VE İRİDYUM ELEMENTLERİNİN BAZI TERMO-ELASTİK  
ÖZELLİKLERİNİN BASINÇ VE SICAKLIĞA BAĞLI OLARAK  
MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

**Gülen FERAH**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2006  
ANKARA**

Gülen FERAH tarafından hazırlanan PLATİN VE İRİDYUM ELEMENTLERİNİN BAZI TERMO - ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN BASINÇ VE SICAKLIĞA BAĞLI OLARAK MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMLE İNCELENMESİ adlı bu tezin .Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

*Prof. Dr. Kemal Gökçekoğlu*  
Prof. Dr. Kemal Gökçekoğlu  
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : *Prof. Dr. Basri Ünal*  
Üye : *Prof. Dr. Kemal Gökçekoğlu*  
Üye : *Doç. Dr. Mehmet Givi*  
Üye : *Doç. Dr. Bülent Kutlu*  
Üye : *Doç. Dr. Mehmet Balınal*

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazını kurallarına uygundur.

**PLATİN VE İRİDYUM ELEMENTLERİNİN BAZI TERMO - ELASTİK  
ÖZELLİKLERİNİN BASINÇ VE SICAKLIĞA BAĞLI OLARAK  
MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

**(Yüksek Lisans Tezi)**

**Gülen FERAH**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ocak 2006**

**ÖZET**

**Bu çalışmada, Platin ve İridyum elementlerinin bazı Termo-Elastik özellikleri Gömülmüş Atom (Embedded Atom Method, EAM) Metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Her iki elementin kohesif enerjileri, ergime sıcaklıkları, bulk modülleri, ısı kapasiteleri, lineer genleşme katsayıları ve elastik sabitleri farklı basınç ve sıcaklıklarda hesaplanarak mevcut deneysel sonuçlarla kıyaslanmıştır. Kullandığımız potansiyel enerji fonksiyonunun, Platin ve İridyumun bu özelliklerini oldukça güzel bir şekilde tahmin ettiği görülmüştür.**

**Bilim Kodu : 202.1.073**  
**Anahtar Kelimeler : Moleküler Dinamik, Platin, İridyum, Gömülmüş Atom Metodu**  
**Sayfa Adedi : 100**  
**Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU**

**THE INVESTIGATION OF THE TEMPERATURE AND PRESSURE  
DEPENDENT BEHAVIOURS OF SOME THERMO-ELASTIC PROPERTIES  
OF PLATINUM AND IRIDIUM BY MOLECULAR DYNAMICS METHODS  
(M.Sc. Thesis)**

**Gülen FERAH**

**GAZI UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY  
January 2006**

**ABSTRACT**

**In this work, some thermo-elastic properties of Iridium and Platinum are calculated by using the Embedded Atom Method (EAM). For both elements, at different temperatures and pressures, the cohesive energies, melting points, bulk moduli, heat capacities, linear-thermal expansion coefficients and elastic constants are calculated using various methods. The obtained results are compared with the available experimental datas. The present potential function predicts, quite well, these properties for Iridium and Platinum**

**Science Code : 202.1.073**

**Key Words : Molecular Dynamics, Platinum, Iridium, Embedded Atom  
Method**

**Page Number: 100**

**Adviser : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU**

## TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın hazırlanmasında bana yol gösteren ve hiçbir konuda yardımını esirgemeyen, saygı değer danıőman hocam Prof.Dr. Kemal OLAKOğLU' na teőekkürlerimi sunarım.

Yardımlarını bir an bile esirgemeyen Yard. Doç. Dr. Yasemin ÇİFTÇİ hocama, Fırat Üniversitesi'nden Dr.Soner zgen ve Dr.Sefa Kazanç'a çalıőmalarım sırasında sorunlarıma ani çözümler bulan sevgili arkadaşım Arő. Gör. Sezgin AYDIN' a teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalıőmamı, beni bu günlere getiren her zaman destek ve ilgilerini üzerimde hissettiğim canım Annem, Babam ve Ablama sonsuz teőekkürlerimi borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ .....	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xi
1.GİRİŞ .....	1
2. MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON .....	6
2.1. Bilgisayar Deneylerinin Önemi.....	6
2.1.1. Simülasyonun deney ile teori arasındaki ilişkisi.....	7
2.2. Moleküler Dinamik Tanımı.....	9
2.3. MD Simülasyon Yönteminin Bazı Uygulama Alanları .....	11
2.4. MD Simülasyonunda Ortalamaların Hesaplanması .....	12
2.4.1 Bazı zaman ortalaması örnekleri.....	14
2.5. İntegrasyon Algoritmaları .....	14
2.5.1. Verlet algoritması.....	15
2.5.2. Leap-frog(sıçrama) algoritması.....	16
2.5.3. Verlet hız algoritması.....	17
2.5.4. Beeman algoritması.....	17
2.6. MD Hesaplama Yöntemi.....	17
2.6.1. NVE topluluğu için Moleküler Dinamik yöntemi .....	19

	<b>Sayfa</b>
2.6.2. Parrinello-Rahman Moleküler Dinamik yöntemi.....	21
2.6.3. Gömülmüş Atom Metodu (EAM).....	22
<b>3. MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON ADIMLARI.....</b>	<b>25</b>
3.1. Hazırlık Aşaması.....	25
3.2. Dengeleme Aşaması.....	26
3.3. Sonuç Analizi .....	27
3.3.1. Potansiyel enerji fonksiyonu .....	28
3.3.2. Termodinamik analizler .....	30
3.3.3. Radyal dağılım fonksiyonları.....	32
3.3.4. Kare ortalama yerdeğiştirmeler.....	34
3.4. Ergime Sıcaklığının Ölçümü.....	35
3.5. Elastik Sabitlerin Hesaplanması.....	36
<b>4. BULGULAR VE TARTIşMA .....</b>	<b>39</b>
4.1. Pt ve Ir Metallerinin İncelenmesi.....	39
4.2. Termodinamik Niceliklerin Adım Sayısına Göre Değişimleri .....	43
4.3. Pt ve Ir Sistemlerinin Ergime Sıcaklığının Basınçla Değişimi .....	46
4.4. Ir ve Pt Sistemlerinin Katı- Sıvı Faz Yapılarının Belirlenmesi.....	52
<b>5. PLATİN VE İRİDYUM SİSTEMLERİNİN TERMO – ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN BASINÇLA OLAN DEğİşİMLERİ .....</b>	<b>58</b>
5.1. Hacim Basınç Değişimi .....	61
5.2. Molar Hacmin Basınçla Değişimi.....	62
5.3. Örgü Sabiti Basınç Değişimi.....	64
5.4. Entalpi Basınç Değişimi.....	65

	<b>Sayfa</b>
5.5. Bulk Modülünün Basınçla Değişimi.....	66
5.6. Elastik Sabitlerin Basınçla Değişimi.....	68
5.7. Isıl Genleşme Katsayısının Basınçla Değişimi .....	71
6. Pt VE Ir SİSTEMLERİNİN TERMO - ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN SICAKLIKLA OLAN DEĞİŞİMLERİ .....	73
6.1. Hacim Sıcaklık Değişimi .....	76
6.2. Örgü Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi .....	77
6.3. Entalpi Sıcaklık Değişimi .....	79
6.4. Bulk Modülünün Sıcaklıkla Değişimi.....	80
6.5. Elastik Sabitlerin Sıcaklıkla Değişimi .....	83
6.6. Isıl Genleşme Katsayısının Sıcaklıkla Değişimi .....	90
6.7. Molar Hacmin Sıcaklıkla Değişimi.....	92
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	93
KAYNAKLAR .....	95
ÖZGEÇMİŞ .....	100

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 3 .1. Elastik sabiti tensörünün matris şeklinde gösterimi.....	38
Çizelge 4.1. Saf Pt ve Ir metallerinin potansiyel parametreleri ve bazı madde özellikleri .....	40
Çizelge 5.1. Saf Pt için T=300K sıcaklıkta basit termodinamik niceliklerin basınçla değişimi.....	59
Çizelge 5.2. Saf Ir için T=300K sıcaklıkta basit termodinamik niceliklerin basınçla değişimi.....	60
Çizelge 5.3. Pt için NPT topluluğunda T=300K de 0, 2, 5, 10 ve 20GPa'da elastic sabit ve bulk modülü dataları.....	69
Çizelge 5.4. Ir için NPT topluluğunda T=300K de 0, 2, 8, 10 ve 20GPa'da elastic sabit ve bulk modülü dataları.....	69
Çizelge 6.1. Saf Pt için sabit basınçta sıcaklığa bağlı elde edilen basit termodinamik nicelikler.....	73
Çizelge 6.2. Saf Pt için sabit basınçta sıcaklığa bağlı hesaplanan termodinamik nicelikler .....	74
Çizelge 6.3. Saf Ir için sabit basınçta sıcaklığa bağlı elde edilen basit termodinamik nicelikler.....	74
Çizelge 6.4. Saf Ir için sabit basınçta sıcaklığa bağlı hesaplanan termodinamik nicelikler .....	75
Çizelge 6.5. Pt için NPT topluluğunda P=0.0GPa; 0.0, 300,500,700 ve 900 K'de elastic sabit ve bulk modülü dataları.....	84
Çizelge 6.6. Ir için NPT topluluğu için P=0.0GPa; 300, 500, 700, 900 ve 1000K'de elastic sabit ve bulk modülü dataları .....	84

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 3.1. Fcc birim hücreye sahip 32 atomlu bir MD Kübik hücrenin kuruluşu.....	26
Şekil 3.2. Maddenin çeşitli fazları için radyal dağılım fonksiyonları.....	34
Şekil 3.3. Kübik kristaldeki $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{44}$ elastik sabitlerinin etkin doğrultuları.....	37
Şekil 4.1. Potansiyel enerjisi ve Rose enerjisinin örgü sabitine göre değişimleri. Saf a) Pt elementi b) Ir elementi için .....	40
Şekil 4.2. Saf Pt için termodinamik niceliklerin adım sayısına göre değişimleri.....	43
Şekil 4.3. Saf Ir için termodinamik niceliklerin adım sayısına göre değişimleri.....	44
Şekil 4.4. Sıcaklığa karşı kohesif enerji değişimleri. a) Pt ve b) Ir için 0,0; 0,5; 2,5; 5,0; 7,5 ve 10 GPa basınç değerleri .....	47
Şekil 4.5. Sabit basınçta Toplam enerjinin Potansiyel enerjiye karşı değişimleri.....	48
Şekil 4.6. Sabit basınçta, değişik sıcaklıkların log MSD'ye karşı değişimleri .....	49
Şekil 4.7. Sabit basınçta değişik sıcaklıkların entalpiye karşı değişimleri .....	50
Şekil 4.8. Saf Pt için $P=0.0\text{GPa}$ sabit basınçta radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi.....	52
Şekil 4.9. Saf Pt için $T = 300\text{ K}$ sabit sıcaklıkta radyal dağılım fonksiyonunun basınçla değişimi.....	53
Şekil 4.10. Saf Ir için $P=0.0\text{GPa}$ sabit basınçta radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi.....	54
Şekil 4.11. Saf Ir için $T = 300\text{ K}$ sabit sıcaklıkta radyal dağılım fonksiyonunun basınçla değişimi.....	54

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.12. P–T diyagramları Saf a) Pt ve b) Ir için.....	55
Şekil 4.13. Sabit basınçta MSD değerlerinin sıcaklıkla değişimleri. Saf a) Pt ve b) Ir için .....	56
Şekil 5.1. P–V diyagramları. Saf a) Pt b) Ir için .....	60
Şekil 5.2. Sabit sıcaklıkta molar hacmin basınçla değişimi .....	62
Şekil 5.3. Sabit sıcaklıkta örgü sabitinin basınçla değişimi .....	63
Şekil 5.4. Sabit sıcaklıkta entalpinin basınçla değişimi .....	64
Şekil 5.5. Sabit sıcaklıkta bulk modülünün basınç ile değişimi.....	66
Şekil 5.6. Sabit sıcaklıkta elastik sabitlerin basınç ile değişimleri .....	69
Şekil 5.7. Sabit sıcaklıklarda genleşme katsayısının basınç ile değişimleri .....	70
Şekil 6.1. Sabit basınçta hacmin sıcaklıkla değişimi .....	75
Şekil 6.2. Sabit basınçta sıcaklığa bağlı örgü sabiti değişimleri.....	77
Şekil 6.3. Sabit basınçta entalpi değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.....	78
Şekil 6.4. Sabit basınçta bulk modülünün sıcaklıkla değişimleri.....	80
Şekil 6.5. Sabit basınçta 10GPa, 20 GPa, 40 GPa ve 60 GPa'da Bulk modülünün sıcaklık ile değişimleri.....	81
Şekil 6.6. Saf Pt elementi için 0 GPa, 10GPa, 20 GPa, 40 GPa ve 60 GPa değerlerinde elastik sabitlerin sıcaklıkla değişimi .....	84
Şekil 6.7. Saf Ir elementi için 0 GPa, 10GPa, 20 GPa, 40 GPa ve 60 GPa değerlerinde elastik sabitlerin sıcaklıkla değişimi .....	86
Şekil 6.8. Saf Pt elementi için 0 GPa, 10GPa, 20 GPa, 40 GPa ve 60 GPa değerlerinde genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi .....	90
Şekil 6.9. Saf Ir elementi için 0 GPa, 10GPa, 20 GPa, 40 GPa ve 60 GPa değerlerinde ısı genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi .....	90
Şekil 6.10. Saf Pt ve Ir için sabit basınçlarda molar hacmin sıcaklıkla değişimi .....	91

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
$A(t), B(t)$ ve $C(t)$	Moleküler dinamik hücresinin zamana bağlı eksen vektörleri
$m, n$	Potansiyel fonksiyonu üst parametreleri
$a_0$	Denge örgü sabiti
$B_m$	Hacim modülü
$c_p$	Sabit basınçta ısı kapasitesi
$c_v$	Sabit hacimde ısı kapasitesi
$E_{kin}$	Kinetik enerji
$F_i$	$i$ atomu üzerine etkiyen toplam kuvvet
$G_i^e$	Gömülmüş atom metodunda gömme enerjisi
$g(r)$	Radyal dağılım fonksiyonu
$H$	Entalpi
$h$	Parrinello-Rahman moleküler dinamik hücre matrisi
$k_B$	Boltzman sabiti
$L$	Lagrange fonksiyonu
$m_i$	$i$ atomunun kütlesi
$N$	Atom sayısı
$n(r)$	Koordinasyon sayısı
$P$	Basınç
$\langle R^2 \rangle$	Kare ortalama yerdeğiştirme
$r_0$	Denge bağ uzunluğu

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$\mathbf{r}$	Konum vektörü
$\dot{r}_i$	i atomunun hızı
$\ddot{r}_i$	i atomunun ivmesi
$\mathbf{r}_{ij}$	i ve j atomları arasındaki vektörün birim vektörü
$S$	Entropi
$\mathbf{s}_i$	Parrinello-Rahman MD hücresinde konum skala vektörü
$T$	Sıcaklık
$T_m$	Erime sıcaklığı
$T_{ref}$	Moleküler dinamikte referans sıcaklığı
$U$	İç enerji
$V$	Hacim
$v$	Atomik hız
$X_A$	A elementinin molar miktarı
$\Phi(\mathbf{r}_{ij})$	i ve j atomları arasındaki etkileşme potansiyel enerjisi
$\alpha$	Lineer termal genleşme katsayısı
$\beta$	Termostat işleminde hız skalalama faktörü
$\Delta t$	İntegrasyon adım büyüklüğü
$\bar{\rho}_i$	i atomunun bulunduğu konumdaki elektron yoğunluğu
$\rho^a(\mathbf{r}_{ij})$	j atomunun i atomu konumunda oluşturduğu elektronik yoğunluk fonksiyonu
$\Pi$	Mikroskobik zor tensörü
$\Sigma$	Moleküler dinamik hücrenin yüzey tensörü
$\Omega$	Fonon titreşim frekansı

**Kısaltmalar****Açıklama**

<b>bcc</b>	Cisim merkezli kübik birim hücre
<b>EAM</b>	Gömülmüş atom metodu
<b>FS</b>	Finnis–Sinclair
<b>fcc</b>	Yüzey merkezli kübik birim hücre
<b>LJ</b>	Lennard-Jones
<b>MD</b>	Moleküler dinamik
<b>MDH</b>	Moleküler dinamik hücresi
<b>MSD</b>	Kare ortalama yerdeğiştirme
<b>NPH</b>	Parçacık sayısı, basınç ve entalpinin sabit olduğu bir istatistik topluluk
<b>NPT</b>	Parçacık sayısı, basınç ve sıcaklığın sabit olduğu bir istatistik topluluk
<b>NVE</b>	Parçacık sayısı, hacim ve enerjinin sabit olduğu bir istatistik topluluk
<b>PEF</b>	Potansiyel enerji fonksiyonu
<b>PR</b>	Parinello ve Rahman
<b>RDF</b>	Radyal dağılım fonksiyonu
<b>SC</b>	Sutton-Chen

## 1. GİRİŞ

Bilgisayar benzetim ( simülasyon ) yöntemleri, genellikle analitik çözümü tam olarak yapılamayan problemlerin sayısal çözümlerini elde etmeyi ve belirli sistemler için kurulan modellerin deneyler ile karşılaştırılması gibi bilimsel çalışmalarda kullanılmaktadır. Ayrıca, iyi kurulmuş modellerden yararlanarak, deneysel olarak gözlenmesi zor veya imkânsız olan sistem davranışlarını ve parametrelerini belirlemeyi de amaçlar. Katı, sıvı ve gaz gibi değişik fazlarda bulunan maddelerin birçok fiziksel özelliğinin deneysel olarak belirlenmesinin yanında, son yıllarda benzetim tekniklerinin gelişmesine paralel olarak teorik çalışmaların sayısı da hız kazanmıştır. Moleküler Dinamik (MD), Monte Carlo (MC), Enerji Minimizasyonu (EM) gibi atomistik benzetim teknikleri, değişik kristal kusurlarının (boşluklar, dislokasyonlar, tane sınırları) yapı ve enerjilerinin belirlenmesinden anharmonik davranış gösteren yapısal faz dönüşümlerine kadar malzeme doğasının geniş bir alanında kullanılmaktadır (1, 2). MD yöntemi, çalışılan sistemdeki parçacıkların zamana bağlı davranışı diğerlerine göre üstün özelliklere sahiptir. Bu yöntem, sistemdeki parçacıkların Newton hareket denklemlerinin sayısal integrasyonu yapılarak uygulanır. Buna göre, sisteme ait başlangıç şartlarının tanımlanması ve uygun bir sayısal integrasyon algoritmasının seçilmesi gereklidir. Daha sonra, sistemin faz uzayındaki yörüngesi üzerinde bulunan minimum enerjili bir nokta elde edilir ve buradan, sistemin çeşitli fiziksel özellikleri belirlenir. MD yöntemlerinin doğru sonuçlar üretmesi, sistemdeki atomlar arası fiziksel etkileşmeleri tanımlayan model potansiyel enerji fonksiyonlarının çalışılan sisteme uygun seçilmesine bağlıdır. İkili ve çok cisim etkileşmeleri ifade eden ve farklı sistemlerin çeşitli özelliklerini belirlemek için kullanılan birçok potansiyel enerji fonksiyonu (PEF) geliştirilmiştir (3). Son yıllarda metalik sistemlerin MD benzetimleri ile incelenmesinde kullanılan en önemli PEF uygulamalarından birisi, 1984 yılında Daw ve Baskes (4-6) tarafından geliştirilmiş olan gömülmüş atom metodudur. ( Embedded atom method - EAM) Gömülmüş atom metodu; itici bir PEF ve buna eklenen, çekici ve sistemin yoğunluğuna bağlı çok cisim etkileşme fonksiyonundan oluşmaktadır. Özellikle geçiş metallerinin modellenmesinde oldukça başarılı sonuçlar kaydetmiş olan EAM günümüze kadar farklı bakış açıları ile geliştirilmiştir (7-9). Bu gelişmeler

genel olarak itici ve çekici etkileşme fonksiyonlarının yapısındaki değişikliği içermektedir. İtici ve çekici fonksiyonların en sade biçimde kullanıldığı EAM yapısı Sutton ve Chen tarafından önerilmiştir. (SC- EAM ) (9) SC- EAM ile modellenen çeşitli metalik alaşım sistemlerinden başarılı sonuçlar elde edilmiştir (10).

Bugüne kadarki MD benzetimi ve EAM çalışmalarında kullanılan parçacık sayısı birkaç taneden birkaç milyona kadar değişmektedir. Bununla birlikte, faz dönüşümlerinin genel olarak çalışılması ve katı – katı faz dönüşümlerinde atomik mekanizmaların anlaşılması amacıyla yapılan çalışmalarda 2000 ile 10000 parçacık sayısının kullanılması yeterli olmaktadır (11). 10000 den daha fazla parçacıkla yapılan çalışmalarda paralel işlemcili bilgisayarlara ihtiyaç duyulmakta ve bunlarla yapılan çalışmalar günlerce sürmektedir.

Metalik sistemlerde dengelenme, büyük ölçekte deneysel yöntemlerle elde edilmeye çalışılmaktadır. Herhangibir saf metalin bütün bir faz diyagramını tamamen teorik elde etmek için kesin bir yöntem bulunmamaktadır. Geniş bir faz diyagramı bölgesinde geçerli olabilecek yaklaşım arayışları devam etmektedir. Faz diyagramlarının teorik hesaplanmasında büyük ölçüde serbest enerji kavramından yararlanılır ve bu amaçla en yaygın kullanılan serbest enerji türleri Gibbs ve Helmolts serbest enerjilerdir (12, 13). Bu enerjilerin doğrudan hesaplanmasına bir alternatif olarak Moleküler Dinamik (MD) benzetimlerinden yararlanılabilir.

Fiziksel bir sistem üzerine uygulanan sıcaklık, basınç ve zor gibi dış etkilerin sonuçlarını atomik boyutlarda gözlemek veya termodinamik hesaplamalar yapmak amacıyla MD benzetim yöntemi kullanılabilir (14, 15). Bu metotta atomlar arasındaki etkileşmeler uygun bir matematik fonksiyon ile modellenir. Potansiyel enerji fonksiyonu (PEF) olarak bilinen bu fonksiyonun gradyentinden atomlar arasındaki kuvvetler hesaplanır ve böylece Newton'un ikinci hareket kanunu sayısal çözümlenerek, sistemin faz uzayında minimum enerjili denge noktasına ilerlemesi sağlanır. Böyle bir benzetim sonucunda, sisteme ait pek çok termodinamik nicelik doğrudan hesaplanabilirken, serbest enerjinin belirlenmesinde gerekli olan entropi niceliği doğrudan hesaplanamaz ve bazı yaklaşımların yapılması gerekir. Yapılan

yaklaşımları harmonik ve anharmonik olmak üzere iki gruba ayırmak mümkündür. Bu tür yaklaşımlar kullanılarak yapılan MD benzetim çalışmalarına şu örnekler verilebilir. Nikelin fcc ve hcp yapıları arasındaki serbest enerji farkının (16, 17), birinci derece faz geçişlerinin incelenmesi (18), faz diyagramlarının çekici moleküler kuvvetlere bağlılığının incelenmesi (19), metal ve alaşımlarda harmonik örgü dinamiğinin incelenmesi ve entropi hesapları (20), Mg-RE (RE=Sc, Y,Pr) alaşımlarının termodinamik özelliklerinin belirlenmesi (21), hafniumun P-T faz diyagramının (22) ve termodinamik parametrelerin ilk prensipler yöntemiyle belirlenmesi (23) gibi çalışmalar örnek gösterilebilir. MD yöntemiyle yapılan diğer serbest enerji hesaplama çalışmalarına; III-V grubu bileşenli yarıiletkenler için Gibbs serbest enerjisi tanımlanarak yapısal faz geçişleri ve yüksek basınç elastik sabitlerinin incelenmesi (24), CuAu katı çözeltilisinde bölgesel örgü distorsiyonu incelemesi(25) gibi örnekler verilebilir. Bu çalışmaların bir kısmında, Morse ve benzeri iki cisim etkileşmeleri kullanılırken diğerlerinde, çok cisim etkileşmelerini temsil eden gömülmüş atom metodu (Embeddet Atom Method-EAM) gibi PEF türleri kullanılmıştır (3). Sonuçta, faz diyagramlarının MD yöntemiyle hesaplanmasında PEF seçimi büyük önem taşımaktadır. Çalışmalarda, potansiyel fonksiyonunun hem doğru sonuçlar üretmesi hem de hızlı çalışma imkânı vermesi arzu edilir. Bununla birlikte, bilinen iyi modeller uzun süreli hesaplamalar gerektirmekte, hızlı çalışan modeller ise nispeten kötü sonuçlar üretmektedir. Hızlı ve daha doğru sonuçlar üretecek potansiyel fonksiyonu arayışları halen devam etmektedir.

Biz bu çalışmamızda Pt ve Ir elementi için bazı Termo- Elastik özelliklerin MD yöntemle hesaplamaya çalıştık. İlk önce Pt ve Ir elementlerini tanıttığımız olursak, sırası ile Pt elementi için oda koşullarında Gri – Beyaz renkli katı bir metaldir. Periyodik Çizelgede d blok elementi olarak adlandırılır. Platinin ilk keşfi 1735 yılında Antonio de Ullao tarafından gerçekleştirilmiştir. Sperrylit ( $PtAs_2$ ) bilinen en yaygın mineraldir. Mineralin Nitrik Asit, Hidroklorik asit ile çözdürülmesi sonucu altın, platin  $H_2PtCl_4$  kompleks leri oluşur. Çözeltideki altın  $FeCl_2$  ile çöktürülerek, platin ise  $NH_4Cl$  ile  $(NH_4)_2PtCl_6$  şeklinde çöktürülerek çözeltiden uzaklaştırılır. Daha sonra bu bileşiğin yanması ile saf Pt elementi elde edilir. Saf Pt elementi yüksek

sıcaklıktan etkilenmediği için çeşitli laboratuvar cihazlarının yapımında kullanılır. Cu, Au, Ir, Pd ve W gibi metallerle yaptığı alaşımlarda saf Pt yumuşak olduğu için elektrik malzemelerinin yapımında kullanılır. İlaç yapımında ve kanser tedavisinde kullanılır. Platinin rezistans telleri yüksek sıcaklıklara dayanıklı oldukları için elektrikli fırınların yapımı, arabaların hava kirliliğini önleyici donanımların yapımı, diş protezlerinin yapımı, kuyumculuk kullanım alanları arasındadır (26).

Ir elementi ise, oda koşullarında beyaz renkli katı bir metaldir. Periyodik Çizelgede d blok elementi olarak adlandırılır. İridyum metali 1803 yılında Smithson Tennant tarafından keşfedilmiştir. Palladyum, Rodyum, İridyum, Osmiyum, Rutenyum, Platin elementleri, Platin elementleri olarak adlandırılır. İridyum metalinin kendi minerali olmayıp Platin elementleri birlikte az miktarda bulunur. Çözeltide çözünmeden kalan kısım İridyum içerir. Bu kalıntının  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ile eritilip su ile çözdürülmesi ile  $\text{IrO}_2$  elde edilir. Oluşan oksidin kral suyunda ( $\text{HNO}_3:\text{HCl}$  1:3) çözünmesi ile saf  $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$  çözeltisi elde edilir. Çözücünün kuruluğa kadar evaporatör ile uzaklaştırılması ile geriye kalan kalıntının hidrojen gazı altında yakılması sonucunda saf İridyum elde edilir. Kullanım alanlarını sıralarsak, elektrik kontaklarında, Platin sertleştirici ajan olarak, yüksek sıcaklığa dayanıklılığı nedeniyle laboratuvar aletlerinin yapımında, deri altı iğnelerinde kullanılmaktadır (27).

Çalışmada kullandığımız Pt ve Ir elementleri hakkında yapılan bilimsel çalışmalardan bazıları şunlardır:

Stephan M., ve arkadaşları (28), bazı fcc metallerin termal genleşme katsayısını EAM yöntemini kullanarak hesaplamış ve bu bulunan değer ile deneysel değer arasında kıyaslama yapmıştır.

Masuda K., ve arkadaşları (29), Analitik Moment Metodunu kullanarak Pt elementi için 250 K sıcaklık aralığında Bulk modülü, Termal genleşme katsayısını hesaplamış ve aynı sıcaklıkta verilen deneysel değerlerle kıyaslamışlardır.

Heid R., ve arkadaşları (30), Ab İnitio yöntemle Ir elementinin elastik sabitleri ve fonon dispersiyon eğrisi üzerine çalışma yapmıştır.

Andres K. ve Jensenj., M.A. (31), Süper iletken yüzey üzerindeki çalışmalarında, Pt ve Ir elementleri için ısı kapasitesi hesaplamıştır.

Andersen Krogh O. (32), fcc metallerin elektronik yapıları hakkında yaptığı çalışmasında Pt ve Ir için örgü sabiti ve ısı kapasitesi değerlerini deneysel değerlerle kıyaslamıştır.

Çağın, T., ve arkadaşları (33, 34), MD yöntemle SC. Potansiyeli kullanarak Pt için değişen sıcaklıklarda entalpi, bulk modülü ve elastik sabitlerini hesaplamıştır.

J.K., Baria (35-37), Pseudo potansiyeli kullanarak Pt ve Ir metallerin sıcaklığa bağlı termal özellikleri yani ısı kapasitesi, bulk modülü, Termal genleşme katsayısı ve MSD değerlerinin sıcaklığa bağlılığını hesaplamıştır.

Lee B.J., ve arkadaşları (38), MEAM yöntemi ile Pt'in elastik sabitlerini, ergime sıcaklığını ve ısı kapasitesini hesaplamışlar ve deneysel değerlerle kıyaslamışlardır.

F. C., Nix ve D., MacNair (39), Pt için 0 – 400 K aralığında termal genleşme katsayısını hesaplamış ve şu sonuca varmıştır. 0 ile 250 K aralığına kadar ısı genleşme katsayılarının daha doğru hesaplandığını göstermişlerdir.

## 2. MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON

### 2.1. Bilgisayar Deneylerinin Önemi

Bugünkü bilim hayatında bilgisayar deneyleri çok önemli bir rol oynar. Geçmişte fiziksel bilimler sadece deney ve teoriyle karakterize edilirdi. Deneyde sistem ölçümlere maruz bırakılır, nümerik biçimde ifade edilen sonuçlar elde edilir. Teori ekseriya matematik denklem takımları ile sistemin bir modeli kurulur. Daha sonra model kabiliyetine göre seçilen birkaç durumda sistemin davranışını tasvir etmek için çeşitli denklemlerin çözümünü yeterince kolaylaştıracak şekilde geçerli hale getirilir. Birçok durumda burada karmaşıklıkları elemek için kaçınılmaz olarak gerçek problemlerle ilgili çok fazla sadeleştirmeler yapılır ve problem çözülebilir hale getirilir.

Geçmişte teorik modeller sadece birkaç basit “ özel şart altında“ test edilebilirdi. Yoğun madde fiziğinde belirli bir malzemedeki moleküller arası (intermolecular) kuvvetlere ait bir model iki atomlu bir molekül üzerinde veya kusursuz bir kristalde doğrulanırdı. Hatta hesaplamalarda çok fazla yaklaşımlar yapılması gerekirdi. Maalesef çok ilginç pek çok problem ( hem akademik hem pratik açıdan ) bu “özel şartlar“ alanının dışında kalır. Bunlar arasında kusur (defect) ların fizik ve kimyası, yüzeyler, atom toprakları (clusters ); bir cluster, en yakın komşu uzaklıkları ile birleştirilen işgal edilmiş örgü konumları topluluğudur (40 - 44). Organik moleküller, çok serbestlik derecesi içerenler; sıcaklık etkilerinin doğru olarak incelenmesi, anharmonik etkiler, faz geçişleri genel olarak işlemleri sadeleştirecek simetriye sahip olmadıklarından düzensiz (disordered) sistemler vs. sayılabilir.

Yüksek hızlı bilgisayarların gelişimi ile birlikte teori ile deney arasına yeni bir yöntem girerek manzara değişti. Bu unsur bilgisayar deneyidir. Bilgisayar deneyinde modeli hala teorikçiler kurar, hesaplamaları bir “ reçete“ yi izleyen makine yapar (bu reçete uygun bir programlama dilinde icra edilen bir algoritmadır). Bu yolla gerçek deneylerin daha iyi anlaşılmasına bir kapı açılarak karmaşık sistemlere girilebiliyor ve daha gerçekçi sistemler incelenebiliyor.

Bilgisayar deneylerinin gelişimi esas itibari ile deney ve teori arasındaki geleneksel ilişkiyi değiştirdi. Bir yandan bilgisayar simülasyonları modellerin doğruluğunu arttırdı; örneğin MD simülasyonu belirli bir etkileşim kanunu vasıtası ile modellenen bir maddenin ergime sıcaklığının hesaplanmasını mümkün kılar. Teorik bir modelle bu başarıyı test etmek MD yöntemlerin gelişmesine kadar çok zordu. Bu nedenle simülasyon modellere hayat verir yeni kritik araştırma alanları açar ve daha da gelişmeleri için öneriler getirir.

Öte yandan simülasyon çoğu kez deneysel şartlara çok yaklaşır; öyle ki bazen deney sonuçları ile kıyaslanabilecek ölçüde bilgisayar sonuçları elde edilir. Böyle sonuçlar elde edildiğinde simülasyon sadece mikroskobik düzeyde deneyleri anlatan ve açıklayan bir aygıt olmaz, aynı zamanda deneysel olarak ulaşılamayan bölgeleri de incelemeye veya çok yüksek basınç altında yapılabilen pahalı deneyleri anlamaya da olanak verir.

Yine bilgisayar simülasyonları düşünce deneyleri (gerçekte olması tam olarak mümkün olmayan fakat sonuçları olayları anlamamıza büyük ölçüde kolaylaştıran şeyler ) gerçekleştirilebilmesine de izin verir.

### **2.1.1. Simülasyonun deney ile teori arasındaki ilişkisi**

Simülasyon bazen bir deney bazen de bir teori olarak görülür. Bir tarafta hala modellerle uğraşıyoruz, gerçek bir şeyle değil; bu açıdan bakılınca hiç tereddütsüz teorik modellerin içinde ve o sınıfa ait görünür. Öte yandan bilgisayar simülasyonu ile bir modeli tahkik etme süreci deneyle çok yakın benzerlikler gösterir; çünkü önce çalıştırıyoruz (running) sonrada deneysel fizikçinin yaptığı gibi sonuçları güzelce analiz ediyoruz.

Teori, geleneksel olarak indirgenmeci (reductionitic) bir yaklaşımdır: Karmaşık bir sistem daha basit alt sistemlere indirgenir, bu indirgenmeler çözülebilir modellerle temsil edilebilecek kadar basitleşinceye kadar devam eder. Simülasyona basit bir

pratik araç olarak “tahkik ve test“ için baktığımızda açıkça model “ teorik düzeyde“ bir ilginin yoğunlaşmasını temsil eder.

Aslında simülasyonu daha önemli ve ilginç rol oynadığını kavramak önemlidir. Simülasyonu indirgenmeye yardımcı olarak değil, bir dereceye kadar onun alternatifi gibi düşünebiliriz. Simülasyon “çözülebilir“ ve “çözülemez“ modeller olarak ayrımı yapılan karmaşıklığın eşiğini de yükseltir. Bu eşik kaymasına avantaj olarak alıp bir fiziksel sistemin tasvirini daha bir üst seviyeye de çekebiliriz. Bu durumda geçmişte kullanılanlar gibi basit modellerle çalışmaya ihtiyacımız kalmamış olur. Bu da bize yeni keşifler yapmak ve yeni imkânlar yaratmak gibi ilave “serbestlik dereceleri“ sağlamıştır.

Bu bakış açısından atomlar arası potansiyeller örnek olarak verilebilir. Eskiden etkileşimler Morse ve Lennard - Jones gibi two body potansiyellerle elde edilirdi. Bu günkü “doğru“ potansiyeller, many- body terimleri içermekte ve ab – initio (45) metotla öngörülenlere yakın değerlerde kuvvetleri yeniden üreterek bir takım etkileşen atomun nümerik olarak tayin edilmesidir. Böylece potansiyeller için indirgenebilirliğin derecesini bir basamak yukarı çekmiş olduk, sadece potansiyelin analitik biçiminin seçimi ile sınırlıyız. Buradaki avantaj çok daha gerçekçi olmakta ve daha önceleri başarısız olan modelin doğruluk seviyesinin gerektirdiği fizik problemlerinin incelenmesine olarak vermektedir. Bu yeni potansiyeller simülasyonsuz var olamazlardı: simülasyon sadece deneyle teori arasında bir link değil, aynı zamanda yeni alanlarda gelişimini sürdüren güçlü bir araçtır. Yani bilgisayar simülasyonu, sistemin mikroskobik detaylarından (atomların kütleleri, atomlar arası etkileşim, moleküler geometri vs. ) deneyin makroskobik verilerine (durum denklemi, yapısal düzen parametresi vs.) doğru bir geçiş sağlar (46).

Metalik sistemlerde denge, büyük ölçekte deneysel yöntemlerle elde edilmeye çalışılmaktadır. Herhangi bir saf metalin bütün bir faz diyagramını tamamen teorik elde etmek için kesin bir yöntem bulunmamaktadır. Geniş bir faz diyagramı bölgesinde geçerli olabilecek yaklaşım arayışları devam etmektedir. Faz diyagramlarının teorik hesaplanmasında büyük ölçüde serbest enerji kavramından

yararlanılır ve bu amaçla en yaygın kullanılan serbest enerji türleri Gibbs ve Helmolts serbest enerjilerdir (47). Bu enerjilerin doğrudan hesaplanmasına bir alternatif olarak Moleküler Dinamik(MD) benzetimlerinden yararlanılabilir.

## 2.2. Moleküler Dinamik Tanımı

İlk bilgisayarlar, istatistik mekaniğin özel problemleri için kullanılmıştır. Metropolis ve arkadaşları (48) bilgisayar simülasyonu ile yoğun madde araştırmalarında bu konuda öncü olmuşlardır. Bunların ilk çalışmaları “ Metropolis Monte Carlo “ olarak bilinir ve bu metod “ Monte Carlo “ (MC) metodu olarak isimlendirilir. Bu metod büyük bir faz uzayından ziyade konfigirasyon uzayı üzerinde çalışmıştır. Zamana bağlı nicelikler hakkında herhangi bir ipucu olmadığından dinamik özellikler hakkında bilgi MC metodu ile elde edilememiştir.

Diğer bir önemli metod ise Moleküler dinamik ( MD ) tekniğidir. Faz uzayında gösterilen noktalar boyunca hareket denklemlerinin çözümlerinin yapılabilmesini sağlamaktadır. İlk MD hesaplamalar Alder ve Wainwright (46) tarafından yapılmıştır. Aynı hızda fakat farklı yönelimli 100 hard spheres (bilya)’nın hareketini, iki veya iç boyutlu çözümler getirdiler. Yaptıkları çalışmada bu yöntemle termodinamik özelliklerin hesaplanabilirliğini gösterdiler. Vineyard ve arkadaşları (45) MD yöntemini kullanarak itici kısa erişimli potansiyel ve buna ek olarak seçilen kristale ait sabit bir iç kuvvet eklenmesi ile elde edilen potansiyel kullanılarak, yüksek kinetik enerjili tek atomun kristal üzerine olan etkisine bakıldı. Anees Rahman (50) ise sürekli bir potansiyel kullanarak periyodik sınır şartındaki 864 atomlu sıvı argon sistemi üzerinde çalışmıştır. Bu yöntemle termal özelliklerin hesaplanabileceğini göstermişlerdir. MD yöntemi çok parçacıklı sistemlerin hareket denklemlerini numerik olarak çözer. Burada etkileşen atomların zaman içinde gelişimi, bunların hareket denklemlerinin integrasyon vasıtası ile izlenir.

Buradaki MD’de klasik mekanik yasaları kullanılıyor; bunlardan en önde geleni, N tane atomdan oluşan bir sistemdeki her bir atom için yazılan Newton’un

$$F_i = m_i a_i \quad [2.1]$$

yasasıdır. Burada  $m_i$  atomun kütlesi,  $a_i = d^2 r_i / dt^2$  ivmesi,  $F_i$  ise o atom üzerine öteki atomlarla olan etkileşme yüzünden etkiyen kuvvettir. O halde, Monte Carlo (45) metodunun tersine, moleküler dinamik deterministik bir tekniktir: ilk konumlarla hızlar verildiğinde daha sonraki zaman içindeki gelişimi prensip olarak belirlenebilir. Daha tasviri bir söyleyişle, atomlar bilgisayarın içine doğru “hareket edecekler“ birbiriyle çarpışacaklar çevrelerini merak edecekler (sistem sıvı ise), komşuları ile uyum halinde dalga içinde sallanacaklar, serbest bir yüzey varsa belkide buharlaşarak sistemden uzaklaşacaklar vs, gerçek bir maddedeki atomların yaptıklarını yapacaklar.

Bilgisayar, 6-N boyutlu faz uzayında (3N tanesi konumlar, 3N tanesi momentumlar için) bir yörünge hesaplar. Fakat böyle bir yörünge, ekseriya tek başına maksada uygun olmaz. MD istatistik mekaniksel bir metottur. Moleküler dinamik simülasyonu, atomik düzeyde (konumlar ve hızlar dahil) pek çok bilgi verir. Bu mikroskobik bilgilerin basınç, enerji, ısı kapasitesi v.s gibi mikroskobik gözlenebilirliğe çevrilmesi istatistik mekanik yasalarını kullanmayı gerektirir. Yani istatistik mekanik, MD'nin temelidir. Moleküler dinamik simülasyonunda, mikroskobik simülasyonlar ile bir sistemin makroskopik özellikleri keşfedilmeye çalışılır. Mikroskobik simülasyonla makroskopik özellikler arasındaki ilişki istatistik mekanik yardımı ile yapılır. MD Simülasyonunda parçacıkların hareket denklemleri çözülür. MD simülasyonu ile termodinamik özellikler, zamana bağlı (kinetik) veya zamandan bağımsız olarak incelenebilir (44).

### 2.3. MD Simülasyon Yönteminin Bazı Uygulama Alanları (50)

Temel araştırmalar: Dengelenme(equilibration), Moleküler kaos(chaos) un denenmesi, testi, kinetik teori, difüzyon, transport özellikleri, boyuta (size) bağlılık, modellerin ve potansiyel fonksiyonlarının test edilmesi.

Faz geçişleri: Birinci-ve ikinci-mertebeden faz geçişleri, aynı anda (bir arada /coexistence) olan fazlar, düzen (order ) parametreleri, kritik olaylar.

Kollektif davranışlar: Uzay-zaman – korelasyon fonksiyonunun bozunması (decay), dönme ve ötelemenin eşleşmesi (çiftlenmesi/coupling ), titreşim (vibration), spektroskopik ölçümler, Yönelme mertebesi (orientational order ), dielektrik özelliklerdir.

Karmaşık sıvılar (complex fluids) : Camların yapısı ve dinamiği, moleküler sıvılar, saf su ve sulu çözeltiler, sıvı kristaller (liquid crystals), iyonik sıvılar, sıvı arayüzeyleri (interfaces), filmler ve çok ince tabakalar(monolayers ).

Polimerler: Zincirler, halkalar ve dallanmış moleküller, zarlar (membrans), denge konfigürasyonları, rölaksasyon ve taşınma süreçleri.

Katılar: Kristal kusuru oluşumu ve hareketi (defect formation and migration ), kırılma (fracture), tane sınırları (grain boundaries ), yapısal dönüşümler (structural transformations), radyasyon zararları (radiation damages), elastik ve plastik mekaniksel özellikler, sürtünme (friction), şok dalgaları, moleküler kristaller, cluster'lar, epitaksiyel büyüme.

Biyomoleküller: Proteinlerin yapısı ve dinamiği.

Akışkan dinamiği: Laminer akış, sınır tabakaları (boundary layers ), Newtonian olmayan sıvıların reolojisi (rheology ), kararsız akış vs.

#### **2.4. MD Simülasyonunda Ortalamaların Hesaplanması**

Moleküler dinamikte genellikle fiziksel bir niceliği ölçmek demek, sistem trajektörü üzerinden fiziksel özelliklerin zaman ortalamalarını almak anlamına gelir. Fiziksel nicelikler genellikle konumlarla hızların fonksiyonu olurlar. O halde ortalamaların

hesaplanmasında yapılan deney genellikle çok sayıda atom veya molekül içeren makroskobik numuneler üzerinde olmalıdır.

İstatistik mekanik 'Ensemble' vasıtasıyla tanımlanan deneysel gözlenebilirler (enerji, hız, ivme v.s.) karşılık gelen ortalamaları verir. Doğruluğu, deneyle olan uyuma bağlıdır. Bu ensemble ortalaması eş-anlı olarak incelenen sistemin çok sayıda kopyası(benzerleri) üzerinden alınan ortalamadır. İstatistik mekanikte ortalama değerler, ensemble ortalamaları olarak tanımlanır.

Ensemble ortalaması aşağıdaki gibi verilir:

$$\langle A \rangle_{ensemble} = \iint dp^N dr^N A(p^N, r^N) \rho(p^N, r^N) \quad [2.2]$$

Burada  $A(p^N, r^N)$  ilgilenilen gözlenebilirdir ve sistemin konumları ( $r$ ), ve momentumları ( $p$ ) nın fonksiyonu olarak ifade edilir.

Ensemble ların olasılık yoğunluğu şöyle verilir:

$$\rho(p^N, r^N) = \frac{1}{Q} \exp\left[-H(p^N, r^N)/k_B T\right] \quad [2.3]$$

Burada  $H$  Hamiltonyen,  $T$  sıcaklık,  $k_B$  Boltzmann sabiti,  $Q$  bölüşüm (partition) fonksiyonudur; Yani

$$Q = \iint dp^N dr^N \exp\left[-H(p^N, r^N)/k_B T\right] \quad [2.4]$$

Bu integralin hesaplanması çok zordur. Çünkü integral sistemi mümkün olan bütün durumların üzerinden alınmalıdır. MD simülasyonunda ensemble içindeki noktalar ardışık zaman aralıklarında hesaplanır. Buna göre ensemble ortalamalarını

hesaplamak için MD simülasyonları özel bir termodinamik duruma karşılık gelen mümkün olan bütün durumlar üzerinden yapılmalıdır.

Başka bir yol, moleküler dinamikte yapıldığı gibi A'nın zaman ortalamasını belirlemektir. Bu zaman ortalaması şöyle verilir:

$$\bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(p^N(t), r^N(t)) dt \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(p^N, r^N) \quad [2.5]$$

Burada  $\tau$  simülasyon zamanı, M simülasyonundaki zaman adımı (time step) sayısı "1'den toplam adım sayısına kadar değer alır".  $A(p^N, r^N)$  ise A'nın ani değeridir. Şöyle bir terslik görünüyor gibi; Birileri MD simülasyonu ile zaman ortalamasını hesaplayabiliyor, fakat deneyci, gözlenebilirleri "ensemble ortalaması" olarak farz ediyor. Fakat istatistik mekaniğin "Ergodic hipotezi"ne göre "zaman ortalaması" ensemble ortalamasına eşittir:

$$\langle A \rangle_{ensemble} = \langle A \rangle_{time} \quad [2.6]$$

Burada temel düşünce şudur. Birileri sistemin süresiz olarak gelişimine izin verirse sistem eninde sonunda mümkün olan bütün durumlardan geçecektir. Buna göre MD simülasyonlarının amaçlarından biri bu eşitliği sağlayacak şekilde yeterince temsili parçacıklar oluşturmaktır. Bu durum sağlanırsa deneylerle uyuşan yapısal, dinamiksel ve termodinamik özellikler bilgisayar yardımıyla hesaplanabilir.

#### 2.4.1. Bazı zaman ortalaması örnekleri

Ortalama potansiyel enerji:

$$V = \langle V \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M V_i \quad [2.7]$$

Burada MD trajectory (iz)'deki konfigürasyon (şekillenim) sayısıdır.  $V_i$ , her bir konfigürasyonun potansiyel enerjisidir.

Ortalama kinetik enerji :

$$K = \langle K \rangle = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} v_i v_i \right\}_j \quad [2.8]$$

Burada MD simülasyondaki konfigürasyon sayısı,  $N$  sistemdeki atom sayısı,  $m_i$  parçacığın kütlesi,  $V_{ii}$  .nci parçacığın hızıdır.

## 2.5. İntegrasyon Algoritmaları

Potansiyel enerji sistemdeki bütün atomların atomik konumları ( $3N$  tane) nın fonksiyonudur. Bu fonksiyonun karmaşık yapısı yüzünden hareket denklemleri analitik olarak değil nümerik (sayısal) olarak çözümlenmelidir.

Hareket denklemlerinin çözümleri için çeşitli algoritmalar geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları:

- Verlet algoritması
- Leap Frog algoritması
- Hız Verlet algoritması
- Beeman algoritması

Bunlardan hangi algoritmanın kullanılacağı kriteri şunlardır.

- Algoritma, enerji ve momentumu korumalıdır.
- Hesaplaması kolay olmalıdır.

- İntegrasyon için uzun bir 'time step' e izin verilmelidir.

### 2.5.1. Verlet algoritması

Bütün algoritmalarda konumlar, hızlar ve ivmeler Taylor serisinde açılabilir (51).

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2 + \dots \quad [2.9]$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + a(t)\delta t + \frac{1}{2}b(t)\delta t^2 + \dots \quad [2.10]$$

$$a(t + \delta t) = a(t) + b(t)\delta t + \frac{1}{2}c(t)\delta t^2 + \dots \quad [2.11]$$

Burada r konum, v hız, a ivmedir. Verlet algoritmasını türetmek üzere aşağıdaki ifadeler yazılabilir:

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2 \quad [2.12]$$

$$r(t - \delta t) = r(t) - v(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2 \quad [2.13]$$

Bu iki denklem toplanırsa,

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + a(t)\delta t^2 \quad [2.14]$$

elde edilir. Verlet algoritması, t anındaki konumlarla hızları kullanır ve  $(t - \delta t)$  anındaki konumlardan  $(t + \delta t)$  anındaki yeni konumları hesaplanır. Verlet algoritması hızları açıkça değil, kapalı biçimde kullanır. Verlet algoritmalarının avantajları şunlardır:

- Formüller doğrudan kullanılabilir.

- Yüklenen şartlar basittir.
- Dezavantajı, sonuçların doğruluk derecesi çok çok iyi değildir.

### 2.5.2. Leap-frog(sıçrama) algoritması

$$r(t + \delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) \delta t \quad [2.15]$$

$$v\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) = v\left(t - \frac{1}{2} \delta t\right) + a(t) \delta t \quad [2.16]$$

gibidir. Bu algoritmalarda, önce  $(t + 1/2 \delta t)$  anında hızlar hesaplanır. Bu hızlardan da  $(t + \delta t)$  anındaki konumlar hesaplanır. Bu algoritma ile hızlar konumların üzerine sıçrar, sonrada konumlar hızların üzerine “sıçrar” bu algoritmanın amacı hızların açık bir şekilde hesaplanabilmesidir. Dezavantajı ise, konumlarda olduğu gibi hızların aynı anda hesaplanamamasıdır. t anındaki hızlar aşağıdaki bağıntı ile yaklaşık olarak hesaplanır (43):

$$v(t) = \frac{1}{2} \left[ v\left(t - \frac{1}{2} \delta t\right) + v\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) \right] \quad [2.17]$$

### 2.5.3. Verlet hız algoritması

Bu algoritma t anındaki konumları, hızları ve ivmeleri hesaplanır. Duyarlılığı konusunda bir uzlaşma olmamıştır. Burada,

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t) \delta t + \frac{1}{2} a(t) \delta t^2 \quad [2.18]$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + \frac{1}{2} (a(t) + a(t + \delta t)) \delta t \quad [2.19]$$

dır.

#### 2.5.4. Beeman algoritması

Bu algoritma Verlet algoritmasına çok benzer:

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{2}{3}a(t)\delta t^2 - \frac{1}{6}a(t - \delta t)\delta t^2 \quad [2.20]$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + v(t)\delta t + \frac{1}{3}a(t)\delta t + \frac{5}{6}a(t)\delta t + \frac{1}{3}a(t - \delta t)\delta t \quad [2.21]$$

Bu algoritmanın avantajı, hızlar için daha doğru ifadeler vermesi ve enerji korunumunu daha doğru tahmin edebilmesidir. Dezavantajı ise ifadelerin karmaşık olması ve hesaplamaların çok pahalıya mal olmasıdır (43).

#### 2.6. MD Hesaplama Yöntemi

Moleküler dinamik yöntemi, genellikle analitik çözümü tam olarak yapılamayan problemlerin sayısal çözümlerini elde etmeyi ve belirli sistemler için kurulan modellerin deneysel çalışmalar ile karşılaştırılmasını amaçlar. MD hesaplamalarında iyi tasarlanmış modeller kullanılarak, bir sistemin deneysel olarak gözlenmesi zor veya imkânsız davranışlarını incelemek de mümkündür.

Bir moleküler dinamik simülasyonu genel olarak üç adımda planlanır: i) hazırlık, ii) integrasyon ve dengeleme, iii) sonuçların alınması ve analizi (14). Birinci adımda, bir başlangıç değer problemi haline getirilmiş hareket denklemleri için; parçacıkların ilk konumları, ilk hızları tanımlanır ve sisteminin başlangıç şartları oluşturulur. İkinci adımda, çözülmeye hazır hareket denklemleri, çeşitli sayısal integrasyon algoritmaları yardımıyla bilgisayarda çözümlenerek, sistemin başlangıçta tanımlanan termodinamik şartları için faz uzayında minimum enerjili bir noktaya hareket etmesi ve orada durulması sağlanır. Üçüncü ve son adımda, dengelenmiş sistem üzerinde çeşitli ölçümler yapılarak veriler elde edilir.

Bir sistemin 'termodinamik durumu' genellikle, sıcaklık(T), basınç(P) ve parçacık sayısı (N) gibi parametreler ile tanımlanır. Diğer termodinamik özellikler 'hal denklemi' ve temel termodinamik denklem bağıntılarından türetilir.

Bir sistemin 'mekanik' veya 'mikroskobik durumu' atomik konumlar (q) ve momentumlar (p) yardımı ile tanımlanır. p ve q ya faz uzayı denilen çok boyutlu uzayda koordinatlar olarak da bakılır. N parçacıklı sistemde bu uzay 6N boyutlu olur.  $\Gamma$  ile belirtilebilen faz uzayında tek bir nokta, sistemin durumunu tasvir eder. Bir 'ensemble' belirli bir termodinamik durumu sağlayan faz uzayındaki noktalar topluluğudur. MD simülasyonları faz uzayında zamanın fonksiyonu olarak noktalar dizisi oluşturur. Bu noktalar aynı 'ensemble' e ait olur ve sistemin farklı yapılarına ve momentumlarına karşılık gelir. Aşağıda çeşitli 'ensemble' lar özetlenecektir.

Bir 'ensemble', farklı mikroskobik durumlara sahip olan fakat makroskobik veya termodinamik durumları özdeş olan sistemler topluluğudur. Farklı 'ensemble' lar farklı karakteristiklere sahip olur.

Mikroskobik ensemble (NVE): Termodinamik durum sabit sayıda atomu (N) sabit hacim (V), ve sabit enerjilidir (E). Bu izole bir sisteme karşılık gelir (43).

Kanonik ensemble (NVT): Bu termodinamik durumun sabit atom sayısı (N) sabit hacim (V) ve sabit sıcaklık (T) ile karakterize edilen bir sistemler topluluğudur.(43,49)

İzobarik- izotermal ensemble (NPT): Burada N, P ve T ler sabittir (43).

Grand Kanonik ensemble( $\mu VT$ ): Burada da termodinamik durum  $V=st$ ,  $T= st$   $\mu$ (kimyasal potansiyel) ile karakterize edilir.

### 2.6.1. NVE Topluluğu için Moleküler Dinamik yöntemi

Sabit V hacmi içinde bulunan N parçacıklı sabit E enerjili bir sistemin NVE

topluluğu atomlararası etkileşme enerjisi  $\Phi(r_{ij})$  ile modellenmek üzere (NVE) topluluğunun Lagrange fonksiyonu,

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{r}_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \Phi(r_{ij}) \quad [2.22]$$

şeklinde yazılır. Burada,  $i$  parçacığının hızı,  $r_{ij} = |r_{ij}| = |r_i - r_j|$  ise  $i$  ve  $j$  parçacıkları arasındaki uzaklıktır. Eş. 2.22'de verilen Lagrange fonksiyonunun çözülmesi sonucunda, herhangi bir  $i$  parçacığının hareket denklemi,

$$m_i \ddot{r}_i = F_i = - \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial \Phi(r_{ij})}{\partial r_i} \hat{r}_{ij} \quad [2.23]$$

olarak elde edilir. Burada,  $m_i$  ve  $\ddot{r}_i$ ,  $i$  parçacığının sırasıyla kütlesi ve ivmesi  $r_{ij}$  ise  $r_i - r_j$  yerdeğiştirme vektörünün birim vektörüdür. Fiziksel sistemin matematik modeli kurulup hareket denklemleri elde edildikten sonra sayısal çözüm yapılır. Eş. 2.23'de verilen denklemin sayısal olarak çözülmesinde; Euler, Runga-Kutta, Gear ve Verlet gibi çeşitli algoritmalar bulunmaktadır (51, 52). Bunlardan en yaygın kullanılan Verlet algoritmasının hız formudur:

$$x_i^{n+1} = x_i^n + h v_{ix}^n + \frac{h^2}{2m_i} F_{ix}^n \quad [2.24]$$

$$v_{ix}^{n+1} = v_{ix}^n + \frac{h^2}{2m_i} [F_{ix}^n + F_{ix}^{n+1}] \quad [2.25]$$

Burada, Verlet algoritması sadece hareket denklemlerinin  $x$  bileşenlerine uygulanmıştır. Aynı ifadeler konum ve hız vektörlerinin diğer bileşenlerine de uygulanarak çözüm yapılır. Burada  $F_{ix}$  kuvvetleri potansiyel enerji fonksiyonundan hesaplanır. Eş. 2.24 ve Eş. 2.25'de verilen bağıntılarla çözüme başlanabilmesi için başlangıç ( $n=0$ ) konum ve hızlarının tanımlanması gerekir. Bu işlem, sistemin içinde

bulunduğu fiziksel şartlar dikkate alınarak gerçekleştirilir. Bu nedenle, başlangıç şartlarının hazırlanması, incelenecek sisteme bağlı olarak değişiklik gösterebilir.

Başlangıç şartlarının hazırlanması durumunda Eş. 2.24 ve Eş. 2.25’de verilen denklemler aşağıdaki algoritma yardımıyla bilgisayarda çözülebilir:

Algoritma NVE

- 1)  $n = 0$  için,  $x_i^0$  ve  $v_i^0$  başlangıç değerlerini tanımla ve  $F_{ix}^0$  ifadesini hesapla.
- 2) (4.3) ifadesini kullanarak konumları  $h$  kadar ilerlet.
- 3)  $x_i^{n+1}$  konumlarını kullanarak  $F_{ix}^{n+1}$  kuvvetlerini hesapla.
- 4) (3.4) ifadesini kullanarak hızları  $h$  kadar ilerlet.
- 5)  $n \leftarrow n+1$  alarak (yani  $n$  yi 1 artırarak) 2. basamağa geri dön.

Algoritma NVE,  $h=\Delta t$  zaman adımı aralığına bağlı olarak konumları ve hızları istenilen süre ( $n$ ) boyunca hesaplayacaktır. Bu algoritmanın işleyebilmesi için doğru hesaplanmış bir  $\Delta t$  zaman adımı büyüklüğünün kullanılması gerekir. Bu değer, atomlar arasındaki çarpışma periyodunun 1/100 oranında bir değer olarak seçilir (14). Bunların dışında, hesaplamalarda sıcaklık kontrolü yapılacaksa, algoritma içinde kinetik enerji sınırlama işlemi tanımlanır.

### 2.6.2. Parrinello-Rahman Moleküler Dinamik yöntemi

1980 yılında Parinello ve Rahman (PR) (53, 54) tarafından anizotropik sistemlere uygulanabilecek bir MD yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde, yalıtılmış  $N$  parçacıklı sistem için toplam iç enerji ve MD hücre hacmi bağımsız değişkenler olarak alınır. Bu yöntemde korunumlu olan nicelik  $H=E+P_{dış} V$  şeklinde tanımlanan entalpidir ve MD hücresi (MDH) kenarları  $h=(A,B,C)$  şeklinde bir matris oluşturacak biçimde  $A(t)$ ,  $B(t)$  ve  $C(t)$  ile tanımlanan lineer bağımsız ve zamanın fonksiyonu olan üç vektörle ifade edilir. Böylece, MDH içindeki bir  $i$  atomunun konumu,

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{A}(t)\xi_i + \mathbf{B}(t)\eta_i + \mathbf{C}(t)\zeta_i \quad [2.26]$$

şeklinde yazılır.

$\mathbf{s}_i = (\xi_i, \eta_i, \zeta_i)^T$  ve  $0 \leq \xi_i, \eta_i, \zeta_i \leq 1$  olan bir skala vektörü kullanarak atom konumları  $\mathbf{r}_i = \mathbf{h}\mathbf{s}_i$  şeklinde ifade edilir. Buna göre (NPH) topluluğunun Lagrange fonksiyonu,

$$L_{\text{PR}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\dot{\mathbf{s}}_i^T \mathbf{G} \mathbf{s}_i) - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \phi(|\mathbf{h}\mathbf{s}_{ij}|) + \frac{1}{2} M \text{Tr}(\dot{\mathbf{h}}^T \dot{\mathbf{h}}) - P_{\text{dış}} V \quad [2.27]$$

şeklinde yazılır (53). Burada,  $m_i$   $i$  atomunun kütesidir.  $\mathbf{G} = \mathbf{h}^T \mathbf{h}$  şeklinde hesaplanan metrik bir tensördür.  $\text{Tr}(\dots)$  tensör izi anlamında kullanılmıştır.  $|\mathbf{h}\mathbf{s}_{ij}|$ ,  $i$  ve  $j$  atomları arasındaki uzaklıktır.  $M$  kütle boyutunda keyfi bir sabit,  $P_{\text{dış}}$  sisteme uygulanan dış basıncıdır. Böyle bir sistem için hareket denklemleri,

$$\ddot{\mathbf{s}}_i = -\frac{1}{m_i} \mathbf{F}_i - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{s}}_i \quad [2.28]$$

$$\ddot{\mathbf{h}} = M^{-1} (\mathbf{\Pi} - I P_{\text{dış}}) \sigma \quad [2.29]$$

ile tanımlanır (54). Burada  $\mathbf{F}_i$ ,  $i$  parçacığı üzerine etkiyen kuvvettir,  $I$  ise birim matristir.  $\sigma = (\mathbf{B} \times \mathbf{C}, \mathbf{C} \times \mathbf{A}, \mathbf{A} \times \mathbf{B})$  şeklinde bir matris tanımlar.  $\mathbf{\Pi}$  mikroskobik zor tensörü olarak adlandırılır ve diyardik formda

$$\mathbf{\Pi} = V^{-1} \left[ \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{d\phi(r_{ij})}{r_{ij} dr_{ij}} \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i \right] \quad [2.30]$$

şeklinde verilir. PR MD yönteminde Eş. 2.28 ve Eş. 2.29'da verilen hareket denklemleri Verlet algoritmasının hız formuyla çözülebilir (51).

### 2.6.3. Gömülmüş atom metodu (EAM)

Metalik sistemleri modellemek amacıyla kullanılan iki cisim etkileşme potansiyellerinin kolayca yorumlanabilme ve hızlı hesaplama avantajları yanında küresel simetrik etkileşmelere uygulanması gibi birtakım sınırlamaların olması, araştırmacıları çok cisim potansiyellerini kullanmaya yöneltmiştir. Son on beş yıl içinde geliştirilen ve pek çok metalik sistemin termodinamik ve yapısal özelliklerini doğru olarak belirleyen çok cisim potansiyelleri bulunmaktadır (3). Çok cisim potansiyelinin en büyük avantajı, metalik sistemlerin elastik sabitleri ve kohesif enerjisi gibi temel özelliklerini en iyi şekilde tanımlayabilmesidir. Bu çalışmadaki metalik sistemler, çok cisim potansiyeli olarak bilinen gömülmüş atom metodu ile modellenmiştir.

EAM yaklaşımında kristal içindeki bir atomun enerjisi, elektrostatik itici (merkezi etkileşmeler) enerjilerin toplamı ile atomun bulunduğu koordinattaki elektronik yük yoğunluğundan kaynaklanan gömme enerjisi terimlerinin toplamı olarak tanımlanır. Bu metoda göre,  $N$  atomlu bir kristalin toplam enerjisi,

$$E_T = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \phi(r_{ij}) + G_i^e(\bar{\rho}_i) \right] \quad [2.31]$$

şeklinde verilir (6). Burada,  $\phi(r_{ij})$  ikili etkileşme fonksiyonu,  $G_i^e(\bar{\rho}_i)$  ise gömme enerjisini tanımlayan bir fonksiyon olup çekici etkileşmeleri tanımlar. Bu iki tip etkileşmeleri tanımlayan fonksiyonlara bağlı olarak EAM yaklaşımının çeşitli kullanımlarını görmek mümkündür. Günümüzde EAM nin en yaygın kullanılan tipleri Finnis–Sinclair (FS) (8), Voter–Chen (VC) (55) ve Sutton–Chen (SC) (9) modelleridir. İkili etkileşmeleri tanımlamak için; Lennard–Jones (LJ), Mei, Morse veya Buckingham gibi ampirik fonksiyonlar kullanılabildiği gibi kuantum mekanik katkılı elektrostatik itici potansiyel fonksiyonları da kullanılabilmektedir (56). Gömme fonksiyonu için de ampirik ve teorik tanımlamalar bulunmaktadır. Ancak, bilgisayar benzetimlerinde ampirik tanımlamalar daha yaygın kullanılmaktadır. FS

tarafından yapılan yarı ampirik bir yaklaşıma göre, sıkı bağ teorisinde ikinci momentler kullanılarak elde edilen sonuçlar üzerine kurulu gömme fonksiyonu

$$G_i^e(\bar{\rho}_i) = -c\sqrt{\bar{\rho}_i} \quad [2.32]$$

şeklinde tanımlanır (8). Burada  $c$  kristal özelliklerinden elde edilen boyutsuz bir sabittir. Orijinal EAM yaklaşımında, gömme fonksiyonunun argümanı,  $\bar{\rho}_i$ ,  $i$  noktasındaki elektronik yük yoğunluğu olarak tanımlanır ve  $i$  atomunu çevreleyen komşu atomların atomik yük yoğunluklarının  $i$  noktasındaki toplamı şeklinde hesaplanır:

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i}^N \rho^a(r_{ij}) \quad [2.33]$$

Böylece, EAM yaklaşımında ikili PEF  $\varphi(r_{ij})$  ve yük yoğunluk fonksiyonu  $\rho^a(r_{ij})$  olmak üzere nükleer koordinatlara bağlı iki fonksiyonun tanımlanması gereklidir. Bu fonksiyonlar, FS yaklaşımı çerçevesinde SC tarafından LJ modeli ile tanımlanarak kristal toplam enerjisi,

$$E_T = \varepsilon \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^n - c\sqrt{\bar{\rho}_i} \right] \quad [2.34]$$

ve

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i}^N \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^m \quad [2.35]$$

şeklinde ifade edilmiştir (9). Burada;  $\varepsilon$  enerji boyutunda bir parametre,  $a$  kristalin örgü sabiti,  $c$  boyutsuz bir sayı,  $n$  ve  $m$  değerleri ise tamsayılardır. Bu dört potansiyel parametresi, maddenin deneysel örgü sabiti, kohesif enerjisi ve hacim modülü ( $B_m$ ) değerleri kullanılarak belirlenmektedir (9). Böylece, Eş. 2.34'de verilen ifadeden bir

$i$  atomu üzerine etkiyen kuvvet

$$\mathbf{F}_i = - \sum_{j \neq i} \left[ \frac{\partial G_i}{\partial \rho_i} \cdot \frac{\partial \rho_j}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial G_j}{\partial \rho_j} \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right] \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad [2.36]$$

şeklinde elde edilir.

### 3. MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON ADIMLARI

Bu bölümde MD programı ile nasıl çalışma yapılacağı gösterilecektir. Bunun için öncelikle şu soruları kendimize sormalıyız:

- Simülasyonu nasıl başlatacağız?
- Simülasyonu nasıl kontrol edeceğiz?
- Simülasyondan nasıl sonuçlar çıkaracağız?

Simülasyonu başlatmak için önce MD kutusunu tanımlamak ve parçacıkların konumlarına ve hızlarına ilk başlangıç değerleri atamak gerekir. Bunun için değişik yöntemlerde kullanılmaktadır. Burada programı çalıştırmak için gerekli adımları sırasıyla tanıtacağız.

#### 3.1. Hazırlık Aşaması

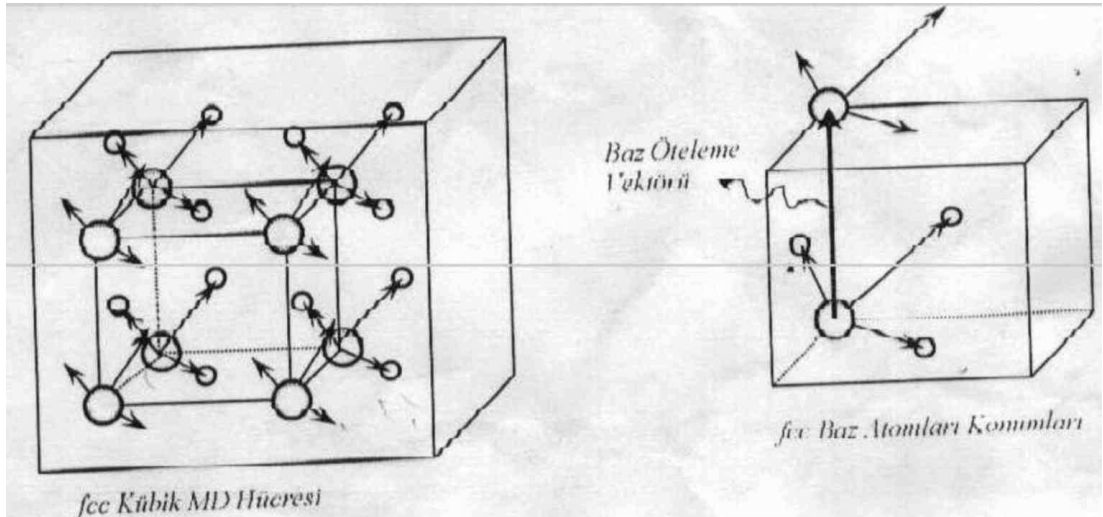
$N$  atomlu bir sistemde algoritma başlangıç konumlarının sayısı  $3N$  dir. Çok sayıda atom için yapılan çalışmalarda ( $N \sim 1000$ ), atom konumlarının elle programa girilmesi mümkün değildir. Bunun yerine, başlangıç değer olarak, atomların ideal kristal örgü noktalarında buldukları kabul edilebilir ve örgü noktaları, bir alt program yardımıyla bilgisayarla hesaplanabilir. Buna örnek olarak, 32 atomluk bir simülasyon çalışmasında, atomların kübik fcc örgü noktalarında buldukları düşünülürse, Şekil 3.1'deki gibi bir yapı oluşturulabilir. Oluşturulan hücre sistemin yoğunluğuna uygun kenar uzunluklarına sahip olmalıdır. Seçilen başlangıç durumunun uygun olmaması, simülasyon için büyük bir zaman kaybına sebep olur (57).

Başlangıç konum şartlarında olduğu gibi, başlangıç atom hızlarının tanımlanmasında da çeşitli yöntemler kullanılabilir.  $T$  sıcaklığında dengedeki bir parçacık topluluğu için parçacık hızlarının Maxwell hız dağılımına uyması, başlangıç atom hızlarının belirlenmesinde büyük kolaylık sağlar. Böyle bir topluluk için Maxwell hız dağılımı

ifadesi,

$$P(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \quad [3.1]$$

şeklinde verilir (40). Bu bağıntı,  $\langle v_x \rangle = 0$  ortalama değeri civarında  $\sigma = (k_B T/m)^{1/2}$  standart sapmaya sahip bir Gauss dağılımıdır. Böylece, başlangıç atom hızlarının türetilmesinde bu özel şartları sağlayan bir Gauss dağılımından yararlanılabilir.



Şekil 3.1. Fcc birim hücreye sahip 32 atomlu bir Moleküler Dinamik hücrenin kuruluşu (40)

### 3.2. Dengeleme Aşaması

Başlangıç şartları sistemin faz uzayındaki beklenen yörünge konumu civarında olabilir, fakat genellikle tam üzerinde olmaz. Sistemin istenilen enerji değerine (faz uzayındaki yörüngesine) ayarlanması, sisteme enerji vererek veya sistemden enerji alarak sağlanır. Bu işlemin yapıldığı süreç, MD'de Dengeleme Süreci (veya termalizasyon) olarak isimlendirilir ve bu bölgedeki sisteme Dengeleme Fazı denir (14). Enerji verme veya alma işlemi genellikle, termostat parametresi olarak tanımlanan bir değerle atom hızlarının çarpılmasıyla sağlanır. Hızların bu şekilde ayarlanması işlemine ise Hız Skalalama denilmektedir. Sistem enerjisini ölçmenin en

genel yolu sıcaklık ölçümüdür. Sıcaklığın ölçülmesinde eşbölüşüm teoreminden yararlanılabilir. Eşbölüşüm teoremine göre,

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad [3.2]$$

ve

$$\frac{\left( \frac{1}{2} \sum_i^N m_i v_i^2 \right)}{(2/3N)} = k_B T \quad [3.3]$$

Eğer  $T$  sıcaklığı  $T_{ref}$  sıcaklığına eşit değilse, bütün  $v_i$  hızları aynı termostat parametresiyle çarpılarak  $T=T_{ref}$  olması sağlanır. Buna göre, termostat parametresi  $\beta$  olmak üzere,

$$(\beta v_i)^2 = \overline{v_i^2} \quad \Rightarrow \quad \beta^2 \sum_i m_i v_i^2 = 3(N-1)k_B T_{ref} \quad [3.4]$$

$$\beta = \sqrt{\frac{3(N-1)k_B T_{ref}}{\sum_i m_i v_i^2}} \quad [3.5]$$

şeklinde elde edilir.

### 3.3. Sonuç Analizi

Herhangi bir MD benzetim çalışmasının sonuçları kullanılarak sistemin; i) Termodinamik nicelikleri, ii) Radyal dağılım fonksiyonu, iii) Kare ortalama yerdeğiştirmesi gibi temel özellikler hesaplanabilir.

### 3.3.1. Potansiyel enerji fonksiyonu

Bizim bu çalışmada kullandığımız EAM metodu ve potansiyel enerji fonksiyonunun özellikleri özetle aşağıda verilmiştir:

N atomdan oluşan bir sistemin toplamının verilmesi ile kohesif enerji değeri

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \sum_{i>j} \phi(r_{ij}) \quad [3.6]$$

$$\rho_i = \sum_{j(\neq i)} f(r_{ij}), \quad [3.7]$$

olarak verilir (4- 6).

Burada  $E_{\text{tot}}$ , toplam kohesif enerji,  $\rho_i$ , i. atomun ve diğer bütün atomların host elektron yoğunluğu,  $f(r_{ij})$  bir atomun elektronik yoğunluk fonksiyonu,  $r_{ij}$  i. ve j. atomları arasındaki yoğunluğu,  $F_i(\rho_i)$   $\rho_i$  elektron yoğunluğu içindeki bir i embed atomundaki embedded enerjisi ve  $\phi(r_{ij})$  i ve j atomları arasında ikili etkileşim (pairwise) potansiyel enerji fonksiyonudur.

Bu çalışma için, biz Cai (58) tarafından önerilen yapı çalışmalarında değişebilir bir ikili potansiyel fonksiyonu kullandık. m ve n sabitlerin esnekliğinden dolayı potansiyelin bu hali daha çok kullanışlıdır. Klasik Morse fonksiyonu içinde böyle bir faktör Verma ve Rathore (59) Th elementinin fonon frekansları hesabı için kullanılmıştır. Potansiyelin değiştirilmiş kısmı ve diğer terimler aşağıdaki gibidir.

$$f(r) = f_e e^{-\alpha(r-r_e)}, \quad [3.8]$$

$$F(\rho_i) = -F_0 \left[ 1 - \ln \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right)^n \right] \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right)^n + D_2 \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right), \quad [3.9]$$

$$\phi(r) = \frac{D_1}{m-1} \left[ \frac{e^{-m\beta\left(\frac{r}{r_e}\right)}}{\left(\beta\frac{r}{r_e}\right)^n} - \left(\beta\frac{r}{r_e}\right)^n e^{-\beta\left(\frac{r}{r_e}\right)} \right], \quad [3.10]$$

Burada  $\text{\AA}$  örgü parametresi,  $E_c$  kohesif enerji,  $E_v$  boşluk enerjisi,  $C_{ij}$  elastik sabitleri vasıtası ile  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $D_1$  ve  $D_2$  fitting parametreleri saptanıyor. Burada bulunan  $\rho_e$  denge durumunda host elektron yoğunluğu,  $r_e$  denge yoğunluğunda en yakın komşu uzaklık ve  $F_0 = E_c - E_v^f$  dir. Bu potansiyel model için, dört parametre vardır.  $\beta$  ve  $D_1$  ikili veya çoklu terimlerden,  $m$  ve  $n$  sabitleri ayarlanabiliyor.  $W = \sum [(X^{cal} - X^{exp}) / X^{exp}]^2$  değeri mümkün olduğu kadar küçültülerek uygun parametreler hesaplanıyor. Burada uygun metot için yoğunluğun kesim uzaklığının  $r_{cut} = 1,65 \text{\AA}$  alınmalıdır. Eş. 3.8' de verilen  $f_e$  parametresi, tek atomlu sistemler için uyumlu seçilmelidir. Çünkü  $f_e$ , bir alaşım modelinin parametrelerine uygun elektron yoğunluğunun tayin edilmesinde kullanılır.  $m$  ve  $n$  sabitlerinin değerinin seçimi için potansiyel parametreleri hesaplanıyor. Pt ve Ir için Çizelge 4.1 içerisinde deneysel datalar verilmiştir.

Pt ve Ir elementinin kohesif enerjilerinin örgü sabitleri ile değişimleri (3.6) dan hesaplanıyor. Bulunan kohesif enerji değeri, Rose (60) tarafından önerilen aşağıdaki denklemin sonuçları ile de Şekil 4.1 de karşılaştırılmıştır.

$$E_R(a^*) = -E_0(1 + a^*)e^{-a^*} \quad [3.11]$$

$$a^* = (a/a_0 - 1)/(E_c/9B_m\Omega)^{1/2} \quad [3.12]$$

Burada,  $E_0$  katının denge kohesif enerjisi ( $E_c$ ) olarak alınan bir sabit,  $\text{\AA}$  denge örgü sabiti ve  $\Omega$  denge atomik hacmi (fcc kristal için  $\Omega = a^3/4$ ) olarak tanımlanır.

Bir parçacık, temel hücre içinde  $N-1$  parçacıkla veya bunların hayali parçacıkları ile

etkileşir. Bu durumun bir etkisi olarak kübik sistemler için potansiyelin kesilme noktası  $r_{cut} \leq \frac{1}{2} L_{side}$  olmalıdır (43). Kesim uzaklığı, MD hücre kenar uzunluğundaki birim hücre sayısı olan  $L_{side}$  değerinden büyük olduğunda ise, her konum değeri için potansiyel enerji fonksiyonunun belli bir enerjisi vardır. Ancak belli bir konumdan sonra enerjideki değişim çok fazla olmamaktadır. Bu nedenle belli bir konumdan sonra potansiyele bakılmaz.

### 3.3.2. Termodinamik analizler

Fiziksel bir sisteme istatistik mekanik açısından bakıldığında, herhangi bir  $A$  gözlenebilir faz uzayı hacmi üzerinden topluluk ortalaması olarak değerlendirilir. Faz uzayındaki yolun yeterince uzun tutulması halinde topluluk ortalaması zaman ortalamasına eşit kabul edilebilir. MD benzetimlerinde kinetik enerji, potansiyel enerji, basınç, hacim, entalpi, sabit basınç veya sabit hacim altında ısı kapasiteleri gibi termodinamik nicelikler doğrudan hesaplanabilir. Ancak, entropi, serbest enerji ve kimyasal potansiyel enerji gibi nicelikler doğrudan hesaplanamaz. Bu niceliklerin elde edilmesinde çeşitli yaklaşımlar yapılmalıdır.

Dengedeki bir istatistik topluluğun basıncı, virial teoreminden hesaplanabilir (14):

$$P = \frac{2}{3V} \left[ \langle E_{kin} \rangle - \left\langle -\frac{1}{2} \sum_{i<j}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right\rangle \right], \quad E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3N}{2} k_B T(t) \quad [3.13]$$

Bir sistemin  $E$ ,  $P$ , ve  $V$  değerleri biliniyorsa,  $H = \langle E \rangle + P \langle V \rangle$  şeklinde entalpisi kolayca hesaplanabilir. Ayrıca, sabit hacim altında  $C_v$  öz ısısı (14),

$$C_v = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{kT^2} \langle (\delta E)^2 \rangle \quad \text{burada} \quad \delta E = E - \langle E \rangle \quad [3.14]$$

ve sabit basınç altında  $C_p$  öz ısı sayısal türev işlemiyle hesaplanabilir (61):

$$C_p(T) = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \approx \left[ \frac{H(T + \Delta T) - H(T)}{\Delta T} \right]_p \quad [3.15]$$

Benzer şekilde lineer termal genişleme katsayısı ve hacim modülü sırasıyla,

$$\alpha_p(T) = \frac{1}{3V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \approx \frac{1}{3V(T)} \left[ \frac{V(T + \Delta T) - V(T)}{\Delta T} \right]_p \quad [3.16]$$

$$B_{m,T}(T) = \frac{1}{\kappa_T} \quad , \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \approx -\frac{1}{V(T,P)} \left[ \frac{V(P + \Delta P) - V(P)}{\Delta P} \right]_T \quad [3.17]$$

şeklinde hesaplanabilir (61).

Burada öz ısı kavramı daha ayrıntılı olarak incelersek, bir katının mol başına  $C$  öz ısı, sıcaklık küçük bir  $\Delta T$  kadar arttırıldığında, katı tarafından yutulan  $\Delta Q$  ısı ölçülerek

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad [3.18]$$

bulunur. Buna göre, sıcaklığı arttırmak için bir katıya verilmesi gereken Kelvin başına ısı miktarına öz ısı denir.

Yaygın şekilde, sabit hacim altındaki öz ısı ve sabit basınç altındaki öz ısı kavramları kullanılmaktadır ve bunlar;

$$C_v = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v, \quad C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \quad [3.19]$$

dır. Deneysel ve teorik özısı değerlerini karşılaştırmak için

$$C_p - C_v = \frac{V_0 \alpha^2 T}{K} \quad [3.20]$$

eşitliği kullanılır.

Termodinamiğin birinci yasasına göre; bir cismin yuttuğu  $dQ$  ısı,  $dQ = dE_T + PdV$  eşitliği ile verilir. Burada, eşitliğin sağındaki ilk terim cismin toplam enerjisindeki artmayı ikinci terim ise cisim tarafından yapılan işi göstermektedir. Sabit hacim altındaki özısı, parçacıkların hareketlerine çok sabit bir şekilde bağlanabildiğinden, yukarıdaki eşitlikte son terim sıfır seçilerek, sabit hacim altında,

$$C_v = T \sum \left( \frac{dS}{dT} \right)_v = \left( \frac{dE}{dT} \right)_v \quad [3.21]$$

veya

$$C_v = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v = \left( \frac{dE}{dT} \right)_v \quad [3.22]$$

elde edilir. Burada  $S$  entropiyi,  $E$  sistemin iç enerjisini ve  $T$  Kelvin cinsinden sıcaklığı göstermektedir (62).

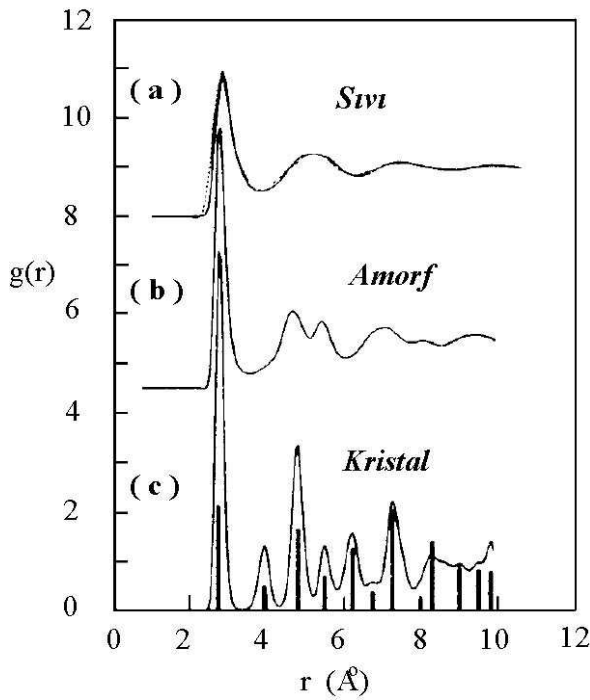
### 3.3.3. Radyal dağılım fonksiyonu

Maddelerin fazları, büyük ölçüde atomlarının uzayda sıralanışı ve birbirleri arasındaki korelasyonlar ile belirlenebilir. Kristal yapılı katıların atomları uzayda periyodik olarak dizilmiştir. Böyle bir katının herhangi bir atomu radyal doğrultularda periyodik uzaklıklı komşulara sahiptir. Referans noktası olarak seçilen bir atomdan  $r$  kadar uzakta ve  $\Delta r$  kalınlığında küresel bir hacim elemanı içindeki parçacık sayısı  $n(r)$  (koordinasyon sayısı) ile gösterilmek üzere,  $g(r)$  radyal dağılım

fonksiyonu (RDF) :

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \frac{\sum_i^N n_i(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad [3.23]$$

şeklinde tanımlanır.  $g(r)$ , aynı yoğunluktaki parçacıkların rastgele dağılımlarından beklenene göre, bir çiftin birbirinden  $r$  uzaklığında bulunma olasılığıdır. Bu fonksiyon sistemin yapısı hakkında bilgi verir. Numune bir kristal ise, verilen atomun etrafındaki tabakalara karşılık gelen konumlarda bir takım pikler sergiler. Piklerin konumları ve büyüklükleri, sistemin kristal yapısının (fcc, hcp, bcc...) hangi durumda olduğunu gösterir. Radyal dağılım fonksiyonu ideal bir fcc yapı için  $1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}$  , ... uzaklıklarda ve ideal bir bcc yapı için ise  $1, \sqrt{4/8}, \sqrt{8/3}, \sqrt{11/3}$  , ... uzaklıklarda keskin piklere sahiptir. Atomik titreşim genliklerinin artması halinde piklerin keskinliği kaybolur. Katı, sıvı ve amorf maddeler için radyal dağılım fonksiyonları da Şekil 3.2 de görülmektedir (63).



Şekil 3.2. Maddenin çeşitli fazları için radyal dağılım fonksiyonları (63)

### 3.3.4. Kare ortalama yerdeşiftirmeler

Atomik hareketliliğin incelenmesinde kullanılan bağıntılardan birisi kare ortalama yerdeşiftirme (MSD) dir. Özellikle sistemin dinamik yapısı hakkında bilgi veren bu bağıntı,

$$\langle R^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \quad [3.24]$$

ifadesiyle hesaplanır (40, 64). Burada  $r_i(0)$ ,  $i$  atomunun sistem dengeye yerleştikten sonraki konum vektörü ve  $r_i(t)$  aynı atomun zamana bağlı konum vektörüdür.

Konuyu biraz daha genişletecek olursak, bir simülasyonda atomların yer deşiftirmelerinin karelerinin ortalaması (MSD) aşağıdaki tanımından kolayca hesaplanabilir.

$$\text{MSD} = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad [3.25]$$

Buradaki  $\langle \dots \rangle$  işareti bütün atomlar üzerinden alınan ortalamayı temsil eder. Burada periyodik sınır şartını kullanırken parçacıkların tekrar kutu içine atlamalarının önlenmesine dikkat edilmelidir.

MSD atomik difüzyon hakkında bilgi verir, sistem bir katı ise, sistem sonlu bir değerde doyuma ulaşır fakat sıvı bir sistem ise MSD zamanla doğrusal olarak artar. Bu durumda sistemin davranışını eğim vasıtası ile karakterize etmek yararlı olur ki bu eğim bildiğimiz difüzyon katsayısı  $D$  olmuş olur.

### 3.4. Ergime Sıcaklığını Ölçümü

Toplam enerji  $E$  ve sıcaklık  $T$ , farklı termodinamik durumlara karşılık gelen farklı run'larda ölçüldüklerinde kalorik eğri  $E(T)$  elde edilebilir. Bu eğri, faz geçişini

ekrandan anında izlemek bakımından çok faydalı bir araçtır. Çünkü  $E(T)$  nin aniden artışı birinci mertebeden geçişin varlığını gösterir. Yani katıdan sıvıya geçiş gibi bir durum söz konusudur. Fakat bu yaklaşım ergime sıcaklığı  $T_m$  in güvenilir bir şekilde tahmin edilebilmesi için uygun değildir. En yaygın olan birinci mertebeden geçiş ergimedir. Bu simülasyon yolu ile kolayca gözlenebilir. Sistem kristalik yapıyı bırakıp sıvı hale geldiğinde  $E(T)$  bir sıçrama gözlenir ve bu durum hal değiştirme ısısına karşılık gelir. Bu olay ekseriya modelin gerçek ergime sıcaklığının daha üstünde bir sıcaklıkta ortaya çıkar. Sadece birkaç atom içeren sıvı çekirdeklenmesi oluştuğunda, daha genel ifade ile sıvılaşma başladığında katı kısımların hacmi azalarak sıvı faz büyümeye başlar. Tipik bir MD zaman skalasında ergime olayını görmek için, hedefin ötesine geçerek sıcaklık  $T_m$ ' nin %20–30 daha yukarisına ayarlanmalıdır.

MSD'nin zamanın fonksiyonu olarak davranışı katı ve sıvı faz arasındaki ayırımı kolayca izin verir. O halde simüle ettiğimiz bir sistemin ergime sıcaklığını bulmak istiyorsak kristalik sistemin sıcaklığını difüzyon görülene kadar arttırmamız gerekiyor. Ayrıca kalorik eğrinin de hal değiştirme ısısını arbsorbladığını gösteren bir artış sergilemesi gerekiyor. Bunlar gerçekten katıdan sıvıya olan geçişin göstergesi olmasına rağmen MD'de bunların ortaya çıktığı sıcaklık kaçınılmaz olarak ergime sıcaklığından daha yüksektir. Gerçekte ergime sıcaklığı tanıma göre katı ve sıvı fazın birlikte bulunduğu sıcaklıktır. Bu anda fazlar aynı serbest enerjiye sahip olurlar fakat sıvının çekirdeklenme ve büyümesinin başladığı yerdeki sıvı çekirdeklerinin azlığı yüzünden genellikle ergime beklenenin daha üstündeki bir sıcaklıkta oluşur. Bu bölgede sistem termodinamik olarak yarı kararlı durumdadır, buna rağmen simülasyon süresi içinde sistem kararlı görünür, aşırı derecede ısıtılmış bir kristalik numune mekaniksel kararsızlık noktasına ulaştığında bozular, çöker ve kırılır.

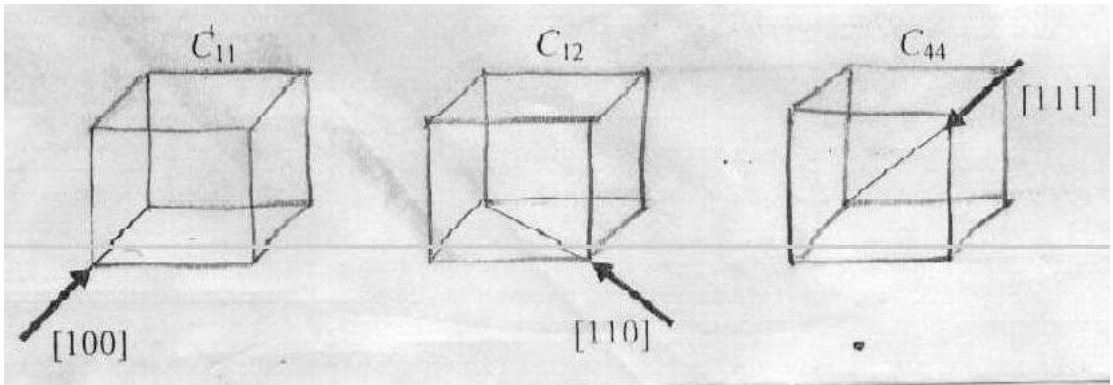
### 3.5. Elastik Sabitlerin Hesaplanması

Elastik sabiti, uygulanan zora karşı malzemenin gösterdiği direnç olarak bilinmektedir. Elastik sabitleri, katıların mekanik ve dinamik özellikleri hakkında

önemli bilgiler sağlar. Özellikle malzemenin kararlılığı ve sertliği hakkında bilgi verir. Katının değişik sıcaklıklardaki elastik sabitlerinin teorik ve deneysel değerlerinin karşılaştırılması model potansiyelin güvenilirliğinin testi için önemlidir. En genel şekilde elastik sabitleri,

$$C_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \quad [3.26]$$

ile hesaplanır (57). Buna göre, elastik sabitleri, maddenin birim esnemesi başına düşen enerji miktarı olarak yorumlanabilir. Kristal maddeler için belirli temel doğrultulardaki kristal esnekliklerin bilinmesi, maddenin teknolojik uygulaması açısından önemlidir. Kübik kristallerde en önemli elastik sabitleri Şekil 3.3'de gösterildiği gibi yüksek simetri doğrultuları ((100),(110),(111)) boyunca elde edilen  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  değerlidir.



Şekil 3.3. Kübik kristaldeki  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  elastik sabitlerinin etkin doğrultuları (40)

Parrinello ve Rahman MD yöntemiyle elastik sabitlerini hesaplamak için ortalama denge zorlanma dalgalanmaları ile ilişkili bir formül türetmiştir. (65,66)

$$C_{ijkl} = -\frac{V_0}{k_B T} \left( \langle P_{ij} P_{km} \rangle - \langle P_{ij} \rangle \langle P_{km} \rangle \right) + \frac{2Nk_B T}{V_0} (\delta_{ik} \delta_{jm} + \delta_{im} \delta_{jk}) + \langle B1_{ijkl} \rangle + \langle B2_{ijkl} \rangle + \langle B3_{ijkl} \rangle \quad [3.27]$$

Burada  $P_{ij}$  mikroskopik zor tensorüdür.  $\delta_{ij}$  dirac delta gösterimidir ve  $i=j$  için 1,  $i \neq j$  için 0 değerini almamaktadır. Eş. 3.27'de ki ilk terim dalgalanma terimi, ikinci terim ise sıcaklık düzeltme terimi ve son terim Born terimi olarak adlandırılmaktadır. İkili etkileşme katkıları B1 ve B2'den, çok cisim katkısı B3'ten gelmektedir. Born terimleri Eam fonksiyonları için

$$B1_{ijkm} = \frac{1}{V_0} \sum_{\substack{a,b=1 \\ a \neq b}} \left[ \phi''_{ab} - \frac{\phi'_{ab}}{r_{ab}} \right] \frac{x_{abi} x_{abj} x_{abk} x_{abm}}{r_{ab}^2} \quad [3.28]$$

$$B2_{ijkm} = \frac{1}{V_0} \sum_{\substack{a,b=1 \\ a \neq b}} F_a'' \left[ \rho''_{ab} - \frac{\rho'_{ab}}{r_{ab}} \right] \frac{x_{abi} x_{abj} x_{abk} x_{abm}}{r_{ab}^2} \quad [3.29]$$

$$B3_{ijkm} = \frac{1}{V_0} \sum_{a=1}^N F_a'' g_{aij} g_{akm} \quad [3.30]$$

$$g_{aij} = \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq a}} \frac{\rho'_b x_{abi} x_{abj}}{r_{ab}} \quad [3.31]$$

şeklinde ifade edilir (65).

Elastik sabit tensörü  $C_{ijklm}$  Voigt notasyonu kullanılarak matris şeklinde Çizelge 3.1' de gösterilmiştir

Çizelge 3.1. Elastik sabiti tensörünün matris şeklinde gösterimi (57,65).

Tensör gösterimi	11	22	33	23	13	21
Matris gösterimi	1	2	3	4	5	6

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Eş. 3.10'da belirtilen potansiyel ile EAM yaklaşımı kullanılarak ve Pt ve Ir için, ilk olarak, statik örgü enerjilerinin kristal örgü parametresiyle değişimleri hesaplanmış ve bu değişimler metalik sistemler için tanımlanan genel durum denkleminde elde edilen değerler ile karşılaştırılmıştır. İkinci olarak, 1372 atomlu ergime sıcaklığının beş farklı yoldan elde ettik. Pt ve Ir elementlerinin faz yapıları hakkında bilgi edinmeye çalıştık. Basınca bağlı ve sıcaklığa bağlı termodinamik nicelikleri inceledikten sonra yine basınca ve sıcaklığa bağlı elastik özelliklerin incelenmesi üzerine çalıştık. Yüksek basınçlarda elastik sabitleri ve termal genleşme katsayısı ve molar hacimlerin değişimlerini görmeye çalıştık. Ayrıca ideal fcc kristal örgü yapısı için, anizotropik bir MD benzetim yöntemi kullanılarak sistemlerin  $P-V$  diyagramları (300K de) ve  $P-T$  diyagramlarını hesapladık. Daha sonra, katı fazdaki sistemler için hacim modülleri ve termal genleşme katsayıları belirlendi ve bütün bu yaptığımız çalışmaların sonuçları literatür ile karşılaştırılarak tartışıldı. Son olarak, Pt ve Ir için 1372 atomlu MDH kullanılarak metallere ait basit termodinamik nicelikler belirlenmiş ve bu niceliklerin adım sayısına bağlı olarak değişimi incelemiştir. Sıcaklık, iç basınç, atomik hacim, potansiyel enerji, entalpi, örgü parametresi ve bütün atomlar üzerinden alınan kare ortalama yer değiştirme adım sayısına bağlı değişimleri incelenmiştir.

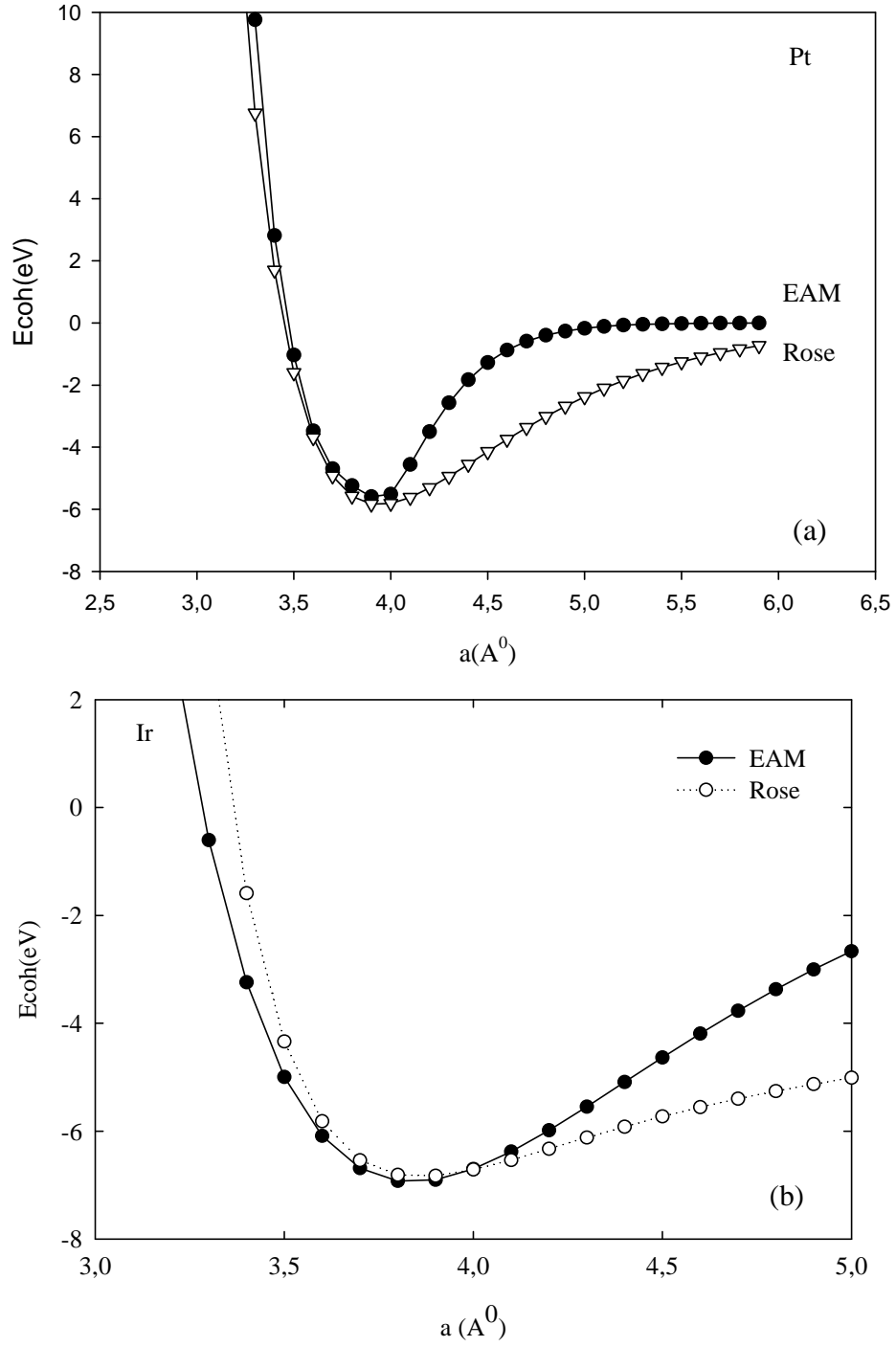
### 4.1. Pt ve Ir Elementlerinin Simülasyonu

Burada yapılan hesaplamalarda kullanılan EAM'ın PEF parametreleri ve Pt ile Ir için bazı madde özellikleri Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Pt ve Ir metallerinin potansiyel parametreleri ve bazı madde özellikleri. Pt ve Ir için oda sıcaklıklarında deneysel değerler;  $a_0$ (32, 67),  $r_0$ (68),  $B_m$  (29, 69),  $C_{ij}$  (30, 38),  $E_v^f$  (68),  $E_c$  (67),  $T_m$ (38,73),  $\alpha$  (28,29),  $C_p$  (38,71) verilmiştir.

Deneysel Değerler											
	$a^0$ (Å)	$r_0$ (Å)	$E_c$ (eV)	$E_v^f$ (eV)	$B_m$ (GPa)	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$T_m$ (K)	$\alpha$ $10^{-5}$ (K <sup>-1</sup> )	$C_p$ (J/mol.K)
Pt	3,92	2,77	5,84	1,3	278	358	254.0	77	2042	0.89	26,20
Ir	3,83	2,71	6,94	1,8	355	596	252.0	270	2683	0.67	25,14
Potansiyel Parametreleri											
	m	n	$\alpha$ (Å <sup>-1</sup> )	$\beta$	$D_1$ (eV)	$D_2$ (eV)					
					0,132080						
Pt	4,0	0,3	5,323623	4,42536	5	0,525816					
Ir	2,0	0,0	1,10075	8,4394	0,31644	0,174708					

Metalik bir kristalin örgü sabitine bağlı kristal toplam enerjisinin değişimi, deneysel verileri kullanarak Rose ve arkadaşları (60) tarafından verilmiştir. Şekil 4.1.a ve Şekil 4.1.b'deki Ecoh–a grafiğini inceleyecek olursak Pt elementi için Rose enerjisi ile EAM enerjisinin birleştiği noktada örgü sabit değeri 3,89 Å dur. Çizelge 4.1'e baktığımızda Pt için örgü sabiti değeri 3,92 Å dur. Burada % 0,76'lük bir hata olduğu görülmektedir. Ir ise Rose enerjisi ile EAM enerjisinin birleştiği noktada örgü sabit değeri 3,80 Å dur. Çizelge 4.1'e göre Ir için ortalama 3,84 alırsak % 1,04'lük bir hata oluşuyor. Bu hata oranları çok küçük olduğundan literatür ile uyumlu olduğunu söyleriz.



Şekil 4.1. Potansiyel enerjisi ve Rose enerjisinin örgü sabitine göre değişimleri.  
a) Pt elementi b) Ir elementi için

Benzetim çalışmalarının tamamında, Eş. 2.28 ve Eş. 2.29'da verilen sistemlerin hareket denklemleri Verlet algoritmasının hız formu (40) kullanılarak sayısal çözülmüştür. Bilgisayar çalışma zamanından kazanmak amacıyla PEF  $r_c=2,0\text{\AA}$  değerinde kesilmiştir. İki madde için de 1 integrasyon adımının büyüklüğü  $\Delta t=0,005t$  olarak seçilmiştir. Bu şartlar altında sistemlerin yaklaşık 10000 integrasyon adımında denge durumuna yerleştiği tespit edilmiştir. Her benzetim çalışması için denge özelliklerinin belirlenmesinde, sistemin dengede kaldığı 15000 integrasyon adımı üzerinden zaman ortalamaları alınmıştır. Sistemlerin katı faz yapıları atomik radyal dağılım fonksiyonları kullanılarak incelenmiştir. Katı-sıvı dönüşüm sıcaklıkları kohesif enerjinin sıcaklığa bağlı değişimleri çizilerek belirlenmiştir.

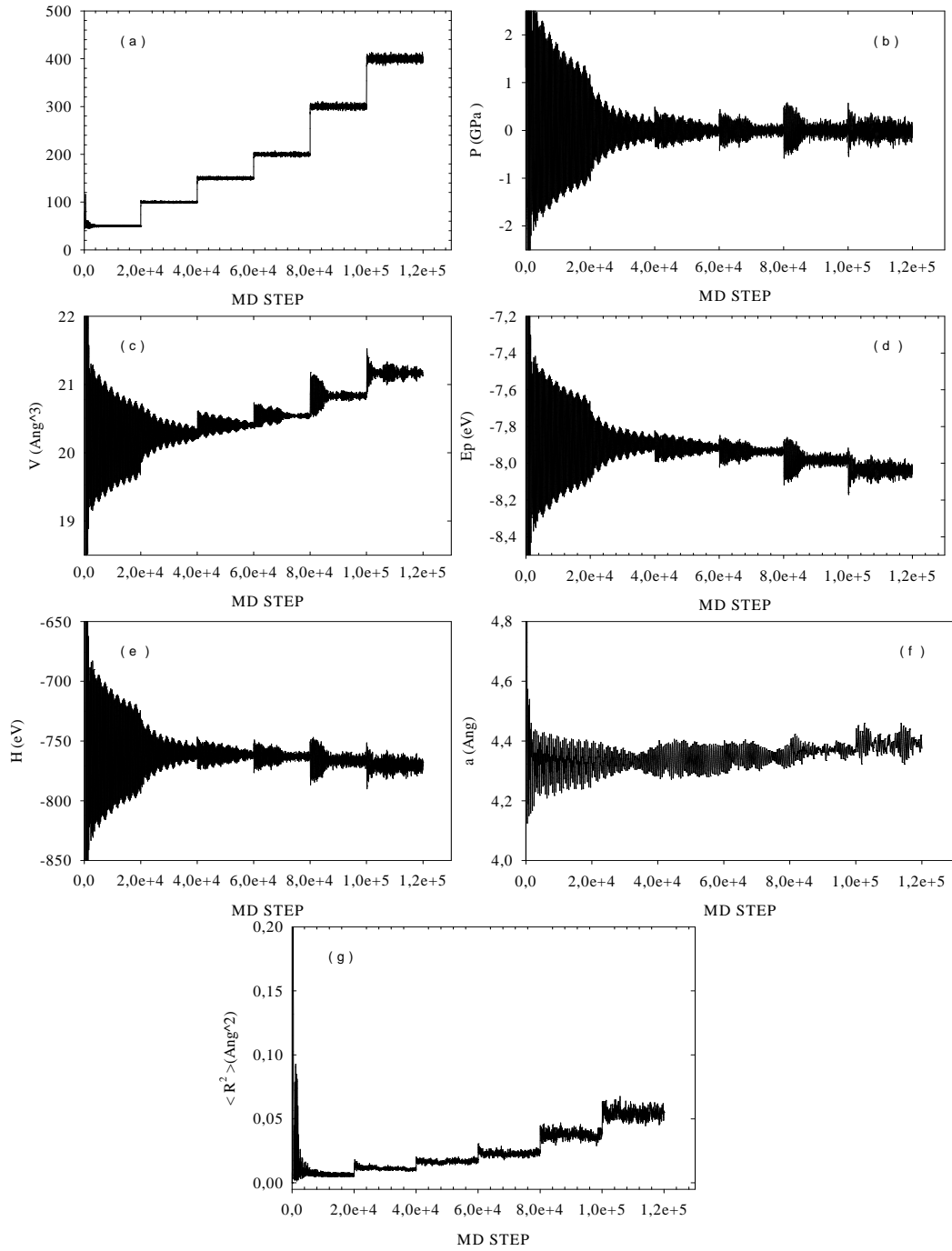
Buradaki benzetim çalışmalarını, sıcaklık uygulaması ve basınç uygulaması olarak iki grupta değerlendirdik. Her iki grupta da sistemler, (NPT) istatistik topluluğu olarak seçilmiş ve ideal fcc örgüsünde sabit sıcaklık ve sabit basınç altında incelenmeye başlanmıştır. Sıcaklık uygulaması, sıfır basınç altında 100K den başlanarak her 10000 integrasyon adımında 100K sıcaklık artışıyla Ir için 2600K sıcaklığına; Pt için 1800K ulaşılarak gerçekleştirilmiştir. Basınç uygulaması ise, sıcaklık uygulaması çalışmalarının  $P = 0,0; 0,5; 2,5; 5,0; 7,5$  ve  $10,0\text{GPa}$  basınç değerlerinde tekrarlanması şeklinde yapılmıştır. Böylece, tüm benzetim çalışmaları için toplam 150000 integrasyon adımından fazla çalışılmış olmaktadır.

Pt ve Ir elementi için beş farklı yöntemle ergime sıcaklığı hesapladık. 1372 atomlu Pt ve Ir elementinin faz yapıları hakkında bilgi sahibi olduktan sonra basınca bağlı termodinamik nicelikleri belirlemeye çalıştık. Hacim modüllerini belirlemek amacıyla elde edilen  $P-V$  diyagramlarını inceledik. Molar hacmin, örgü sabitinin, entalpinin basınçla ilişkisi incelendi. Basınca bağlı özellikleri inceledikten sonra, sıcaklığa bağlı niceliklerin hesaplanmasına geçildi. Burada öncelikle hacmin sıcaklıkla ilişkisine bakıldı. lineer termal genleşme katsayılarının belirlenmesinde kullanmak amacıyla çizilen sıcaklığa karşı örgü parametresinin değişiminin incelenmesi ve ısı kapasitelerinin belirlenmesinde kullanmak amacıyla entalpinin sıcaklık ilişkisi incelendi. Ayrıca termodinamik niceliklerin adım sayısına göre değişimleri incelendi. Termodinamik nicelikleri inceledikten sonra elastik özellikleri

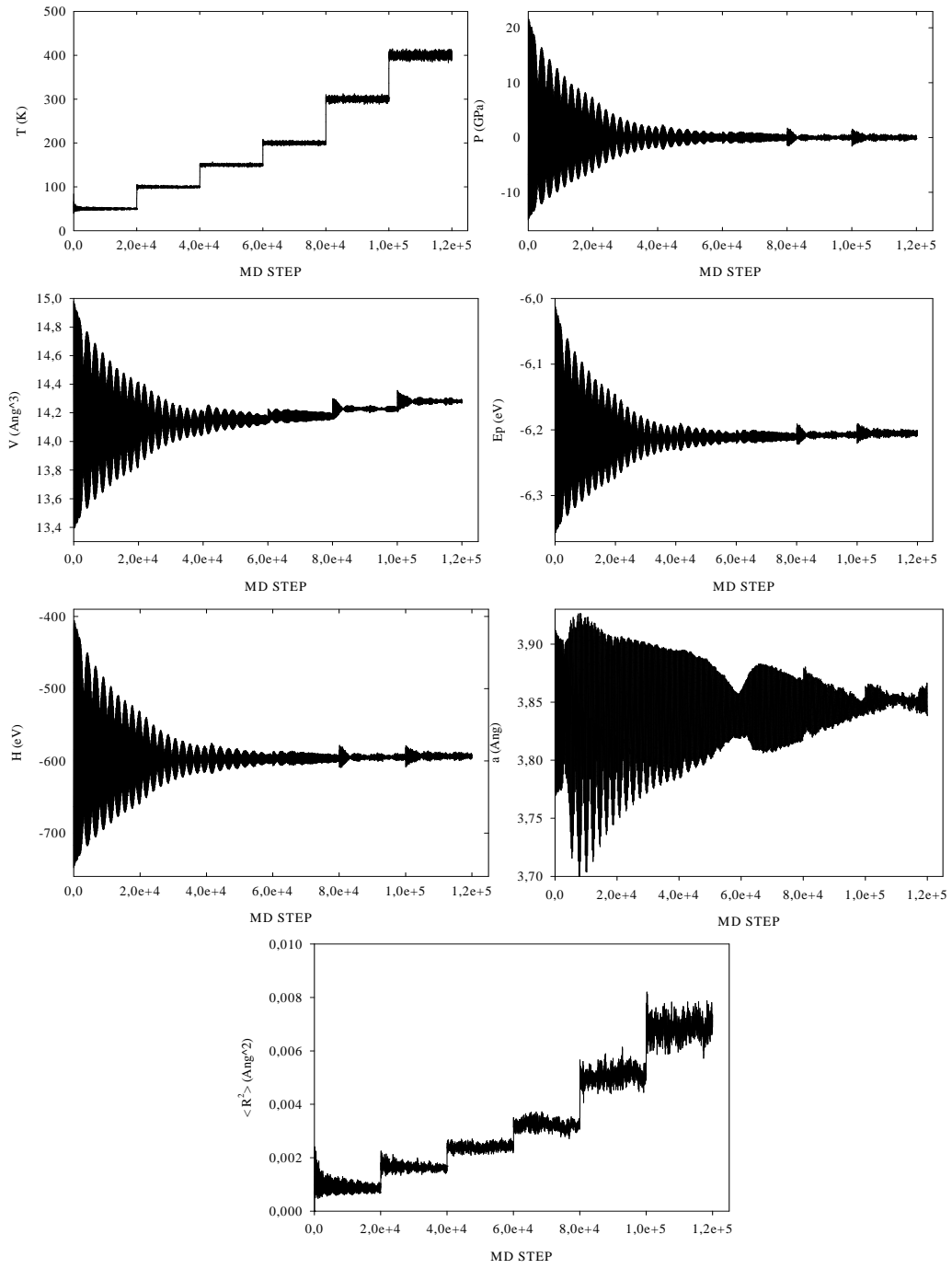
incelemeye başladık. Sırası ile bulk modülünün basınçla ilişkisi baktıktan sonra  $\frac{\partial B}{\partial P}$  değerini inceledik. Bunun literatür ile uyumuna baktık. Daha sonra elastik sabitlerin sıcaklığa bağlılığını görmek istedik. Burada sırası ile bulk modülünün, elastik sabitlerin ve termal genleşme katsayısı ve molar hacmin sıcaklığa bağlı değişimleri incelendi. Ayrıca 0,0; 10,0; 20,0; 40,0 ve 60,0 GPa sabit basınç altında bulk modülünün, elastik sabitlerin, ısıl genleşme katsayısının, molar hacmin sıcaklıkla ilişkisini inceledik

#### **4.2. Termodinamik Niceliklerin Adım Sayısına Göre Değişimleri**

Burada adım sayısına bağlı olarak termodinamik nicelikler hakkında bilgi sahibi olmaya çalışacağız. Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 incelersek, sırası ile Şekil 4.2.a'da sıcaklığa karşı adım sayısı grafiği çizilmiştir. Sıcaklığın artışı ile adım sayısında dalgalanmalar meydana getirmektedir. Sıcaklık yükseldikçe bu dalgalanmalar fazlalaşmaktadır. Buna bağlı olarak aynı dalgalanmalar diğer grafiklerde de belirgin şekilde görülmektedir. Bu durumun bütün grafiklerde birbiri ile uyumlu davranış gösterdiği anlaşılmaktadır. Aynı sonuçları Şekil 4.2'de İridyum içinde görmekteyiz. Bundan dolayı Pt için yapılan yorumlar Ir için de geçerlidir.



Şekil 4.2. Pt elementi için termodinamik niceliklerin md step adım sayısına göre değişimi. a) sıcaklık b) iç basınç c) atomik hacim d) potansiyel enerji e) entalpi f) örgü parametresi g) bütün atomlar üzerinden alınan kare ortalama yer değiştirme.



Şekil 4.3. Ir elementi için termodinamik niceliklerin md step adım sayısına göre değişimi. a) sıcaklık b) iç basınç c) atomik hacim d) potansiyel enerji e) entalpi f) örgü parametresi g) bütün atomlar üzerinden alınan kare ortalama yer değiştirme

### 4.3. Pt ve Ir Sistemlerinin Ergime Sıcaklığının Basınçla Değişimi

Bir kristalin ergime sıcaklığını belirlemenin çeşitli yolları bulunmaktadır. MD benzetimlerinde kullanılan en yaygın metot, çeşitli sıcaklıklarda model sistemin kohesif enerjisini sıcaklığın fonksiyonu olarak çizmekten ibarettir. Böylece, kohesif enerjinin süreksiz olduğu sıcaklık ergime sıcaklığı olarak alınır. Bazı çalışmalarda (72) ise, bu metoda benzer şekilde kalorik eğri (kinetik enerjiye karşı toplam enerji değişimi) kullanılmaktadır.

Biz ergime sıcaklığı hesabı yaparken beş farklı yoldan en uygun sonucu elde etmeye çalıştık. Bunlar sırası ile şunlardır:

Çeşitli basınç değeri için sıcaklığı değiştirerek elde ettiğimiz kohesif enerji değişimleri Şekil 4.4.a ve Şekil 4.4.b'de görülmektedir. Bu değişimlerden sıfır basınçta belirlenen ergime sıcaklığı değerleri Pt ve Ir için sırasıyla  $1710 \pm 20K$  ve  $2560 \pm 20K$  şeklindedir. Çizelge 4.1'de verilen Platinin deneysel ergime sıcaklığı  $2042K$  dikkate alındığında yapılan hatanın %16,25 olduğu görülür. İridyum için deneysel ergime sıcaklığı  $2683 K$  olup yapılan hata %4,58 civarındadır.

Benzetim çalışmalarında her ne kadar  $N > 256$  parçacık sayısı hacimsel madde gibi düşünülse de (14), PEF için kullanılan  $r_c$  yarıçaplı küre içinde etkileştiği kabul edilen parçacık sayısı 40–70 civarında kalmakta ve bu sayıda parçacığa sahip sistemler küçük kümeler olarak değerlendirilmektedir (3). Nano-kalorimetrik ölçümlerin geliştirilmesiyle birlikte, az sayıda parçacıktan oluşan kümeli yapıların ergime sıcaklıklarının hacimli yapılara göre önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir (72). Böylece, ergime olayının atomik ölçekte incelenmesinde, yüksek dereceden anharmonik etkiler yanında, artan sıcaklıkla birlikte atomlar arası bağların yönelime bağlı özellikler kazanmasının da dikkate alınması gerektiği sonucuna ulaşılmaktadır

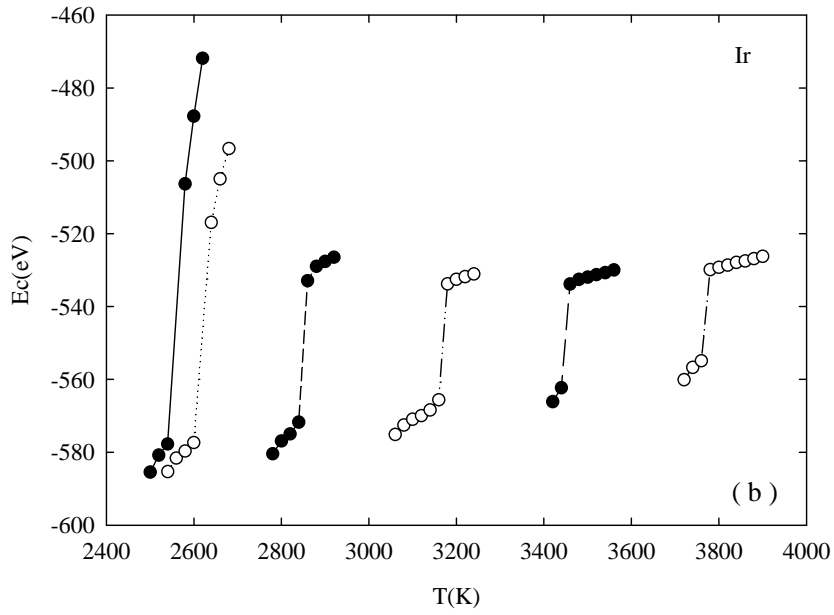
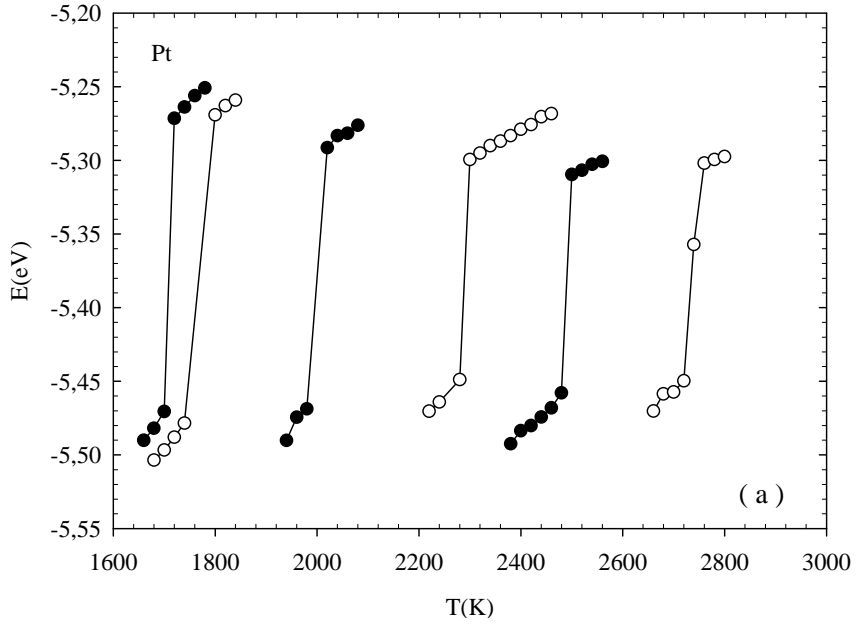
Ergime sıcaklığını belirlemede kullanılan diğer bir yol potansiyel enerjinin toplam enerjiye karşı çizilen grafiğidir (4). Burada Şekil 4.5.a ve Şekil 4.5.b'e bakıldığında

sıfır basınç altında Pt için toplam enerjinin  $-506,3$  kJ/mol olduğu değerde sıcaklık  $1700\text{K}$  dir, ve bu değerden sonra ergime geręekleştii görölmektedir. Ir için toplam enerjinin  $-577,72$  kJ/mol olduğu değer sıcaklığın  $2540$  K olduğu değerdir. Bu değerden sonra ergime geręekleşmiştir.

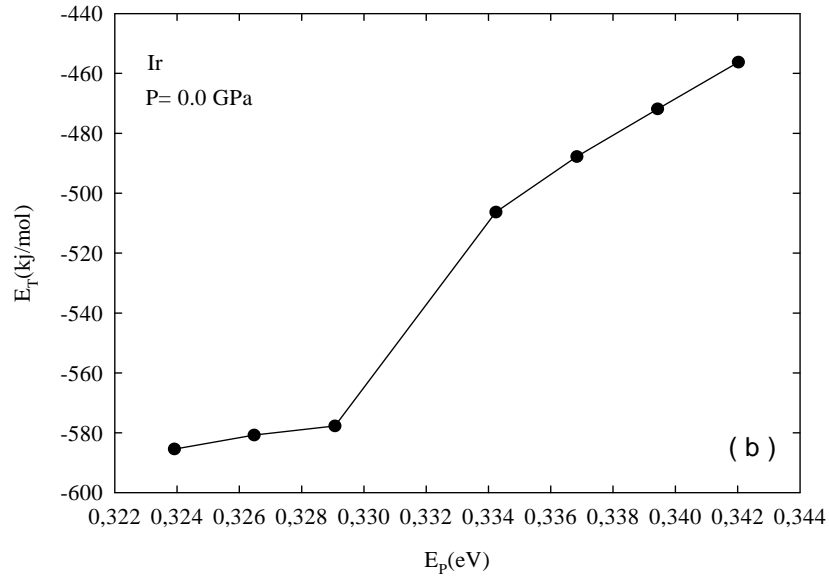
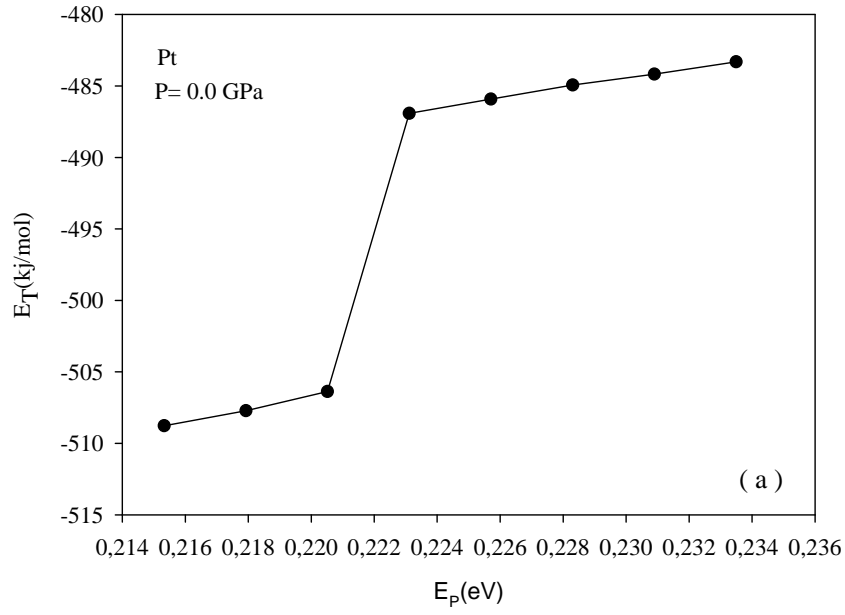
Ergime sıcaklığını belirlediğimiz üçüncü yol ise, yine  $0,0$  GPa sabit basınç altında değişen sıcaklık değerlerine karşı log MSD değerleri için çizilen grafiklerdir. Şekil 4.6.a ve Şekil 4.6.b dir. Bu yöntemle ergime sıcaklıkları Pt ve Ir için sırasıyla  $1710\pm 20\text{K}$  ve  $2550\pm 20\text{K}$  olarak bulunmuştur. Çizelge 4.1'de verilen Platinin deneysel ergime sıcaklığı dikkate alındığında yapılan hata  $\%16,4$ , Ir için ise yapılan hata  $\%6,3$  tür. Bu sonuçlar Şekil 4.6.a ve Şekil 4.6.b'de görölmektedir. Pt için bir değişiklik olmamış ancak Ir için çok küçük bir kötüleşme görölmektedir.

Ergime sıcaklığını belirlediğimiz dördüncü yol ise elastik sabiti  $C_{44}$ 'ün  $0,0$  Gpa'a yaklaştığı basınçtır. Hesaplamalarımızdan, yukarıda belirtilen ergime sıcaklıklarında  $0,0$  GPa değerine çok yaklaştığı görölmüştür.

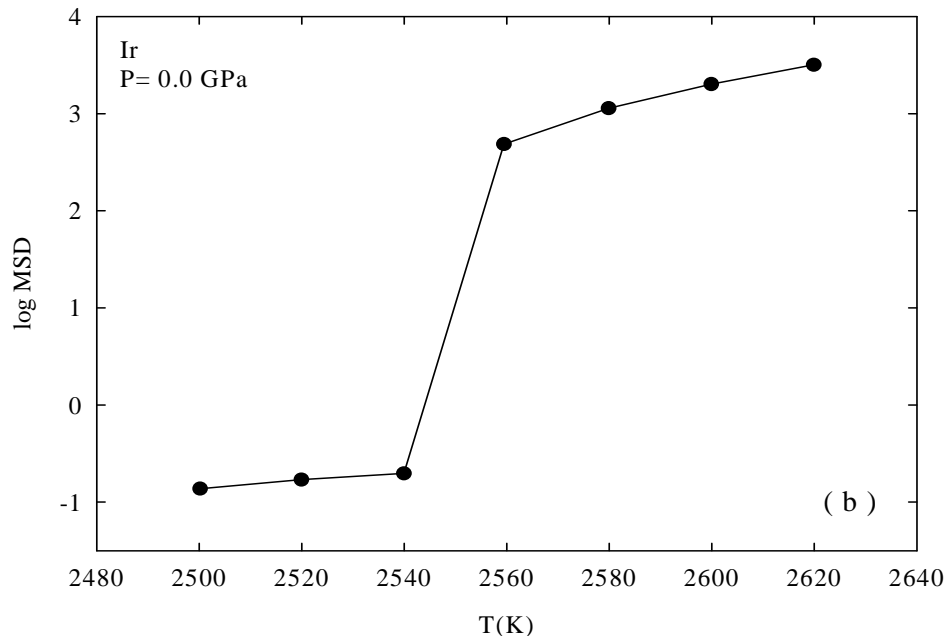
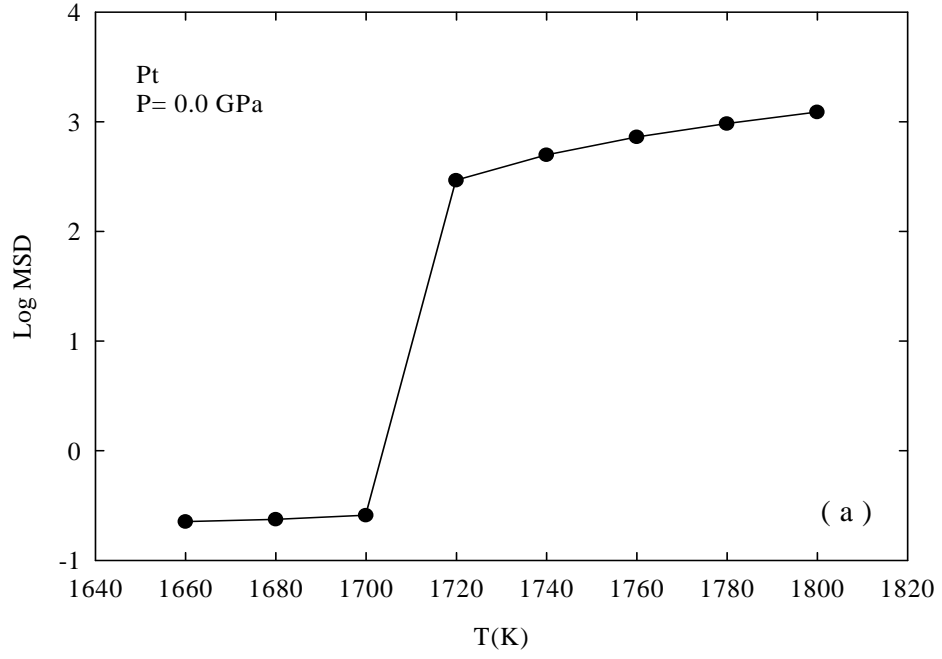
Ergime sıcaklıklarını belirlediğimiz beşinci yol ise, Şekil 4.7.a ve Şekil 4.7.b'de görülen sıcaklığa karşı entalpi değerleridir. Şekle bakıldığında Pt için  $1700\text{K}$ -  $1720\text{K}$  aralığında ergimenin başladığı görölmektedir. Ir için bu  $2540\text{K}$  –  $2560\text{K}$  aralığında ergimenin başladığı görölmektedir. Yaptığımız tüm bu çalışmalarda bütün ergime aralıkları hemen hemen aynı değerde çıkmaktadır.



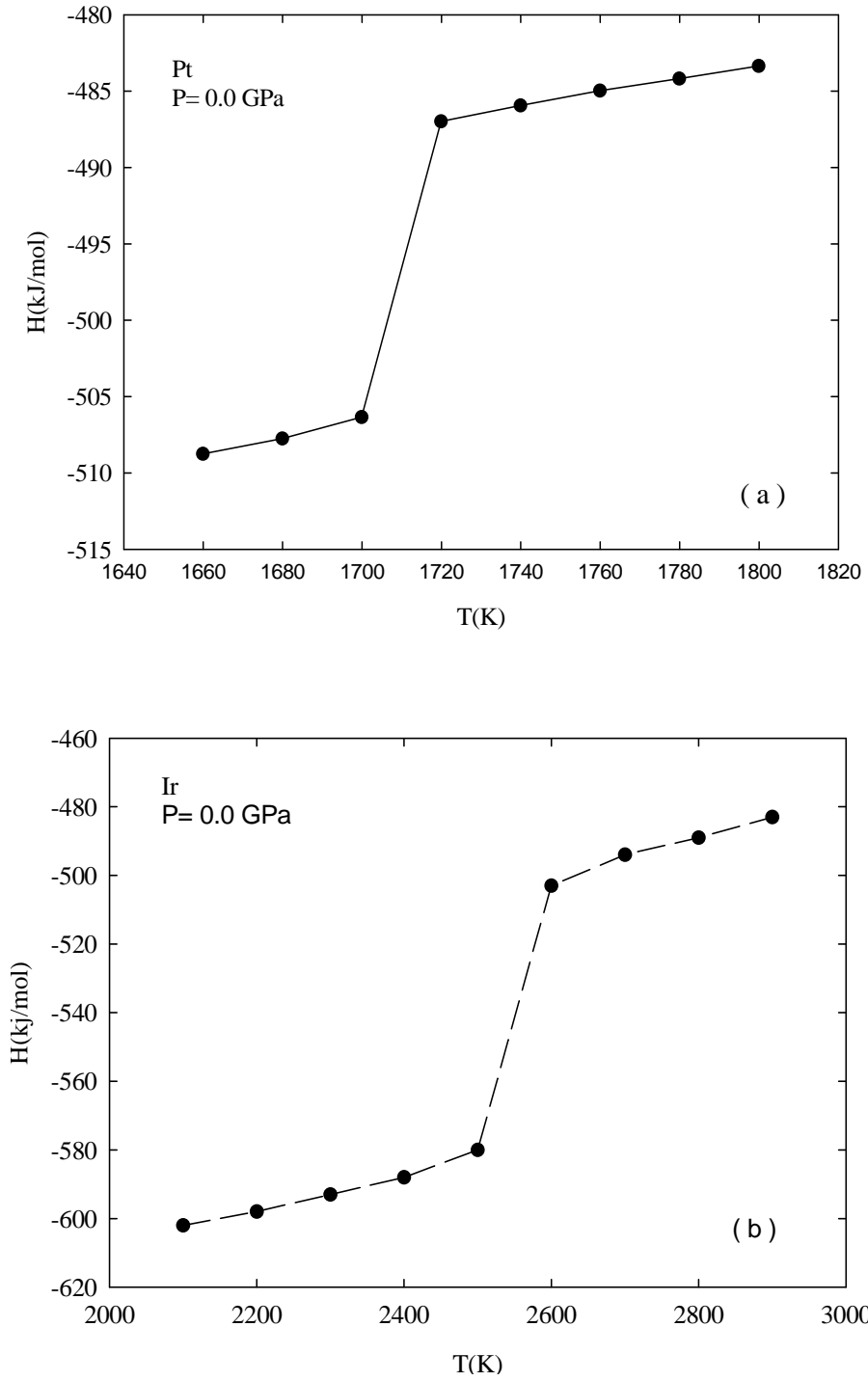
Şekil 4.4. Sıcaklığa karşı kohesif enerji değişimleri. a) Pt ve b) Ir için sırasıyla 0; 0,5; 2,5; 5,0; 7,5 ve 10 GPa basınç değerlerini göstermektedir.



Şekil 4.5. Sabit basınçta Toplam enerjinin Potansiyel enerjiye karşı değişimleri.  
a) Pt ve b) Ir için.



Şekil 4.6. Sabit basınçta değişik sıcaklıkların log MSD'ye karşı değişimleri.  
a) Pt ve b) Ir için.

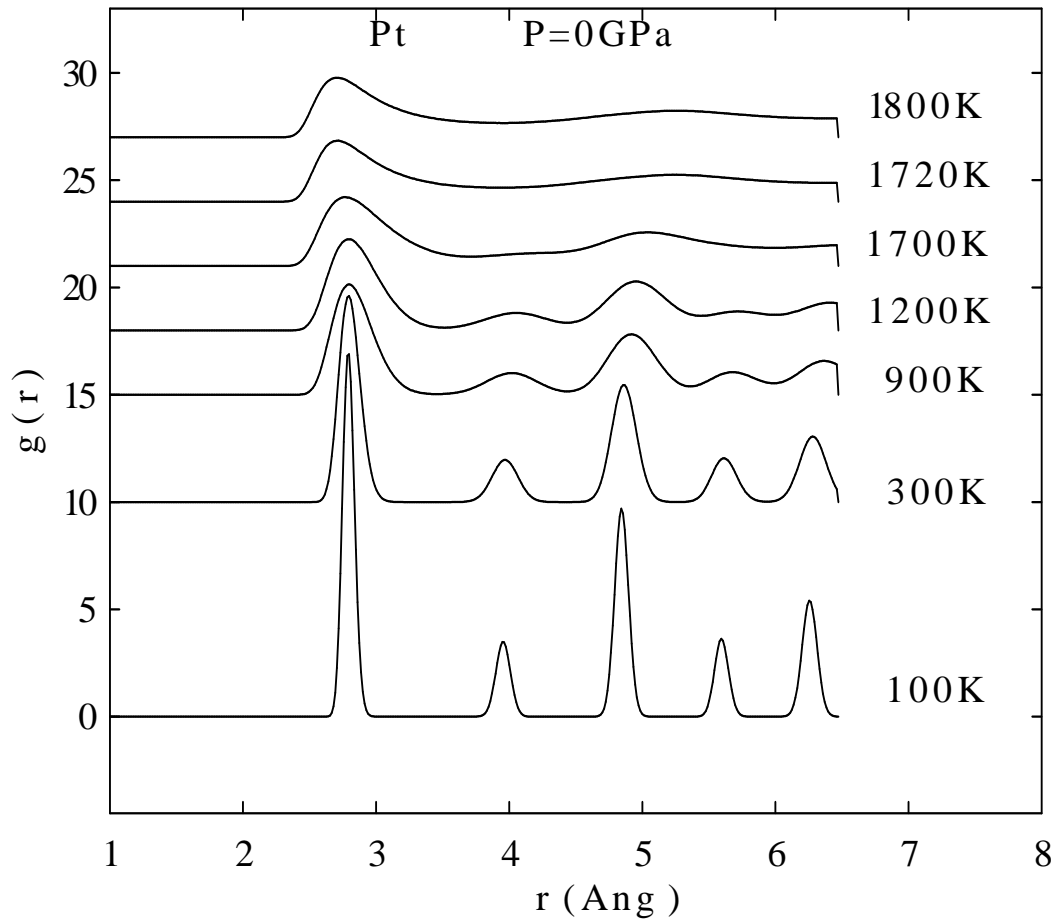


Şekil 4.7. Sabit basınçta değişik sıcaklıkların entalpiye karşı değişimleri.  
 a) Pt ve b) Ir için.

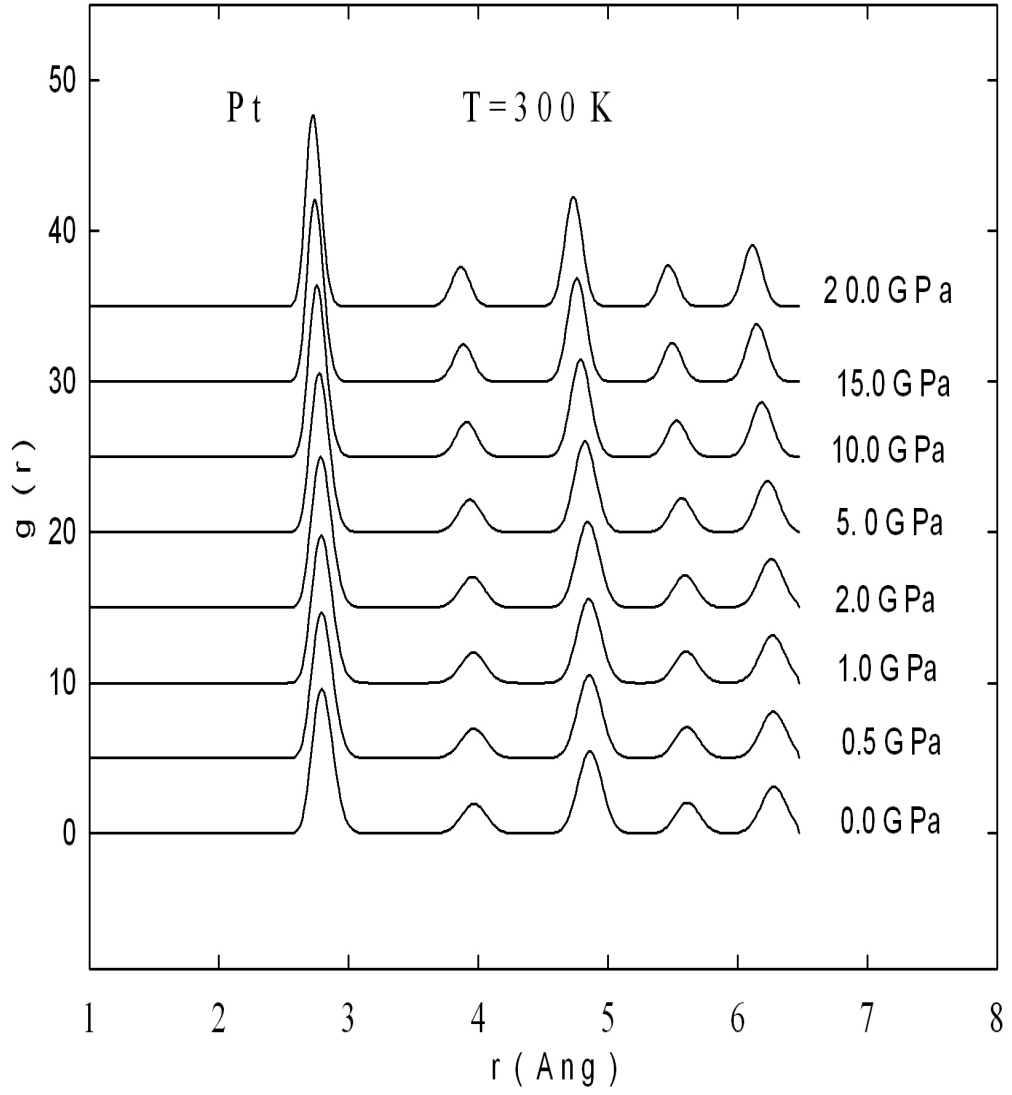
#### 4.4. Ir ve Pt Sistemlerinin Katı-Sıvı Faz Yapılarının Belirlenmesi

Katı ve sıvı fazların yapısal özelliklerinin, hatta ergime sıcaklığının incelenmesinde radyal dağılım fonksiyonlarından yararlanılmıştır. Saf Platin ve İridyum sisteminin sıcaklıkla RDF eğrilerindeki değişimler sırasıyla Şekil 4.8 ve Şekil 4.10'da verilmiştir. Bu değişimlerden Platin sistemi için 1700 K, İridyum sistemi için 2540 K sıcaklığına kadar RDF eğrileri üzerinde belirgin piklerin bulunduğu görülmektedir. Radyal dağılım eğrisinin ilk piki en yakın komşu atom uzaklığını verir. Bu piklerin yatay eksen üzerindeki konumları incelendiğinde, 300K sıcaklık değerinde Pt için, ilk pik konumu 2,79 Å, İridyum ilk pik konumu 2,71Å değerinde olduğu belirlenmiştir. Bu değer Çizelge 4.1 ile karşılaştırıldığında literatür değeri ile tam uyumludur (68). İkinci pik konumu ise fcc kristaller için örgü parametresine karşılık gelmektedir ve bunun değeri Platin için 3,9753 Å, İridyum için 3,8336 Å olarak belirlenmiştir. Bu değer Çizelge 4.1 ile karşılaştırıldığında, sırasıyla Pt için deneysel literatür değeri olan 3,9239Å ve Ir için 3,8389Å ile oldukça uyumludur. Sıcaklığın artmasıyla ilk pik konumunun önce sağa doğru ilerlediği ve ergime ile birlikte daha sola kaydığı görülmektedir. Bunun yanı sıra, ikinci pik konumu sıcaklıkla sola doğru belirgin bir kayma göstermiş ve sonra ergime ile birlikte ortadan kaybolmuştur. Bu durum, sıvı fazda atomların birbirleri etrafında kümelenildiğini, ancak ikinci komşulukların daha uzaklaştığını göstermektedir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.11'de RDF eğrilerinin basınçla değişimleri verilmiştir. 300K sabit sıcaklıkta elde edilen bu eğrilerden, düşük basınç değerlerinde RDF piklerinin daha geniş olduğu, fakat basıncın artmasıyla birlikte pik genişliklerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum, basıncın artmasıyla atomik hareketlerin daha dar bölgelerde gerçekleştiği, yani atomik hareketlerin kısıtlandığı anlamına gelmektedir. Ayrıca, basınç artışıyla birlikte bütün pik konumlarının sola doğru kaydığı da bu grafiklerden görülmektedir. Bunun nedeni, basınç artışıyla birlikte hacimde bir daralmanın olması olarak değerlendirilebilir. İdeal fcc örgüye sahip katı sistemler için radyal dağılım eğrisi,  $r_0$  değerinin katları olmak üzere  $1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{5}, \dots$  uzunluklarda keskin piklere sahiptir. Şekil 4.8 ve Şekil 4.10'da görülen pik konumları bu özelliğe tam olarak uyduğu için her iki sistemin fcc yapıda olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, sıcaklık

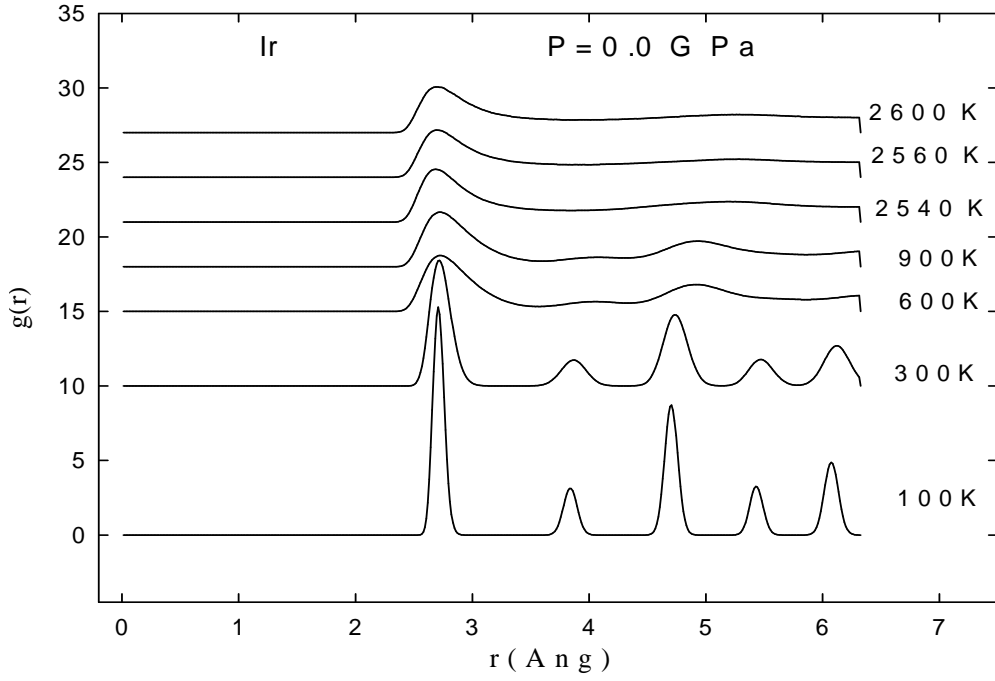
ve basınç değişimine karşı yaptığımız radyal dağılım analizlerinde fcc dışında bir faza rastlanmamıştır. Şekil 4.13’de görülen MSD değerlerinin sıcaklıkla değişimlerinden, katı bölgedeki atomik hareketlilikler hakkında bilgi sağlanabilir ve anharmonikliğin başladığı bölgeler tespit edilebilir. Buna göre, katı bölgede MSD değerlerinde ani değişimler olmadığından herhangi bir katı-katı faz dönüşümü olmadığı söylenebilir.



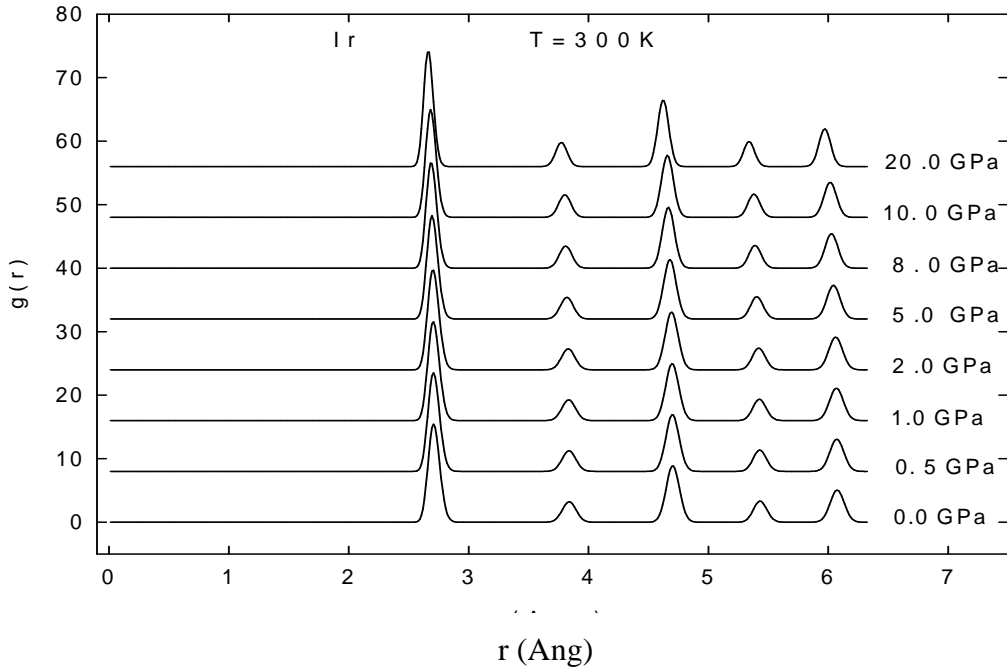
Şekil 4.8. Saf Pt için  $P=0.0\text{GPa}$  sabit basınçta radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.9. Saf Pt için  $T = 300 \text{ K}$  sabit sıcaklıkta radyal dağılım fonksiyonunun basınçla değişimi

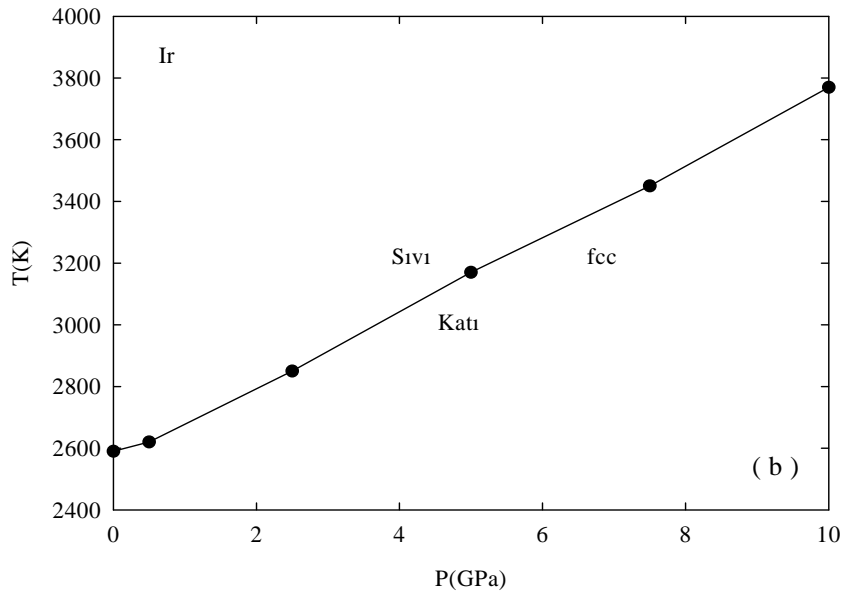
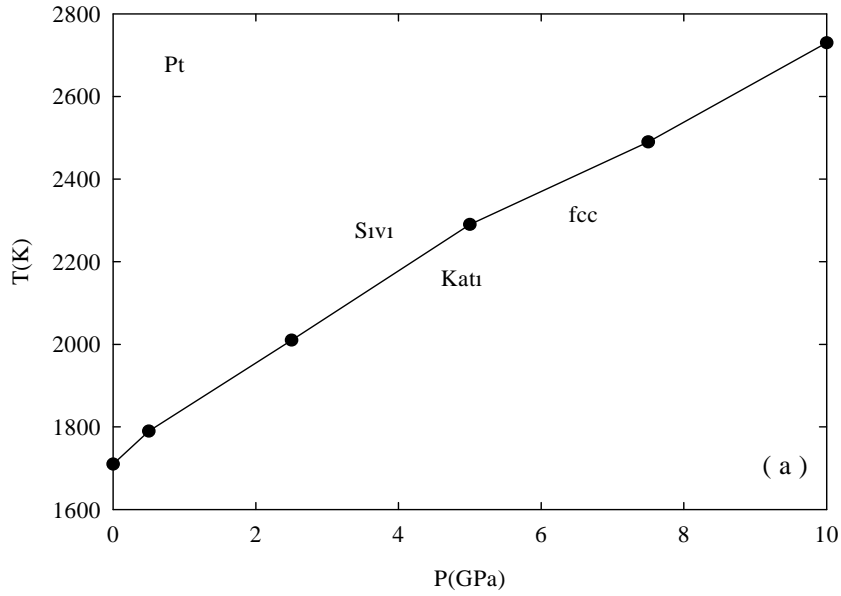


Şekil 4.10. Saf Ir için  $P = 0.0$  GPa sabit basınçta radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi

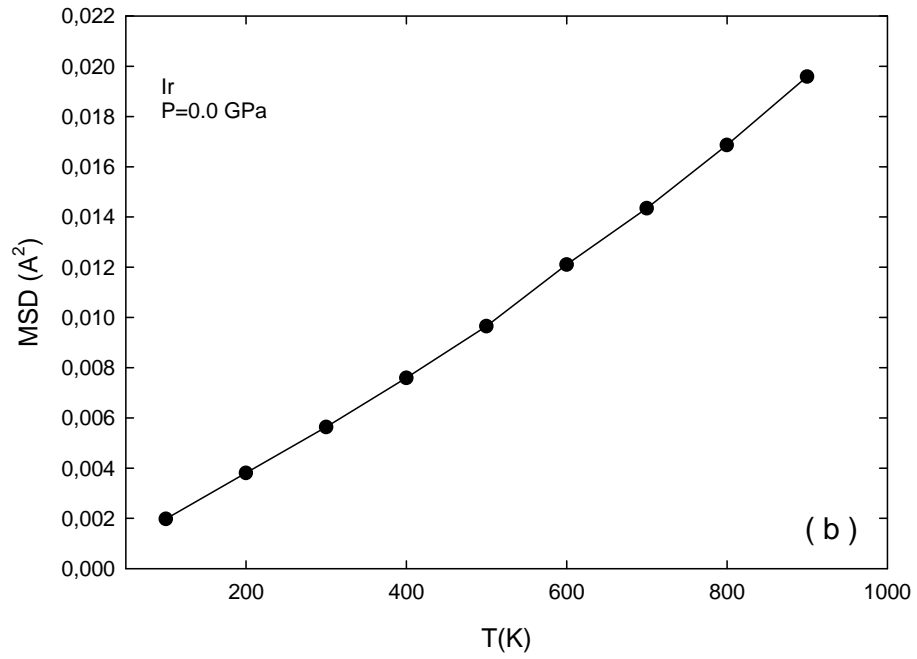
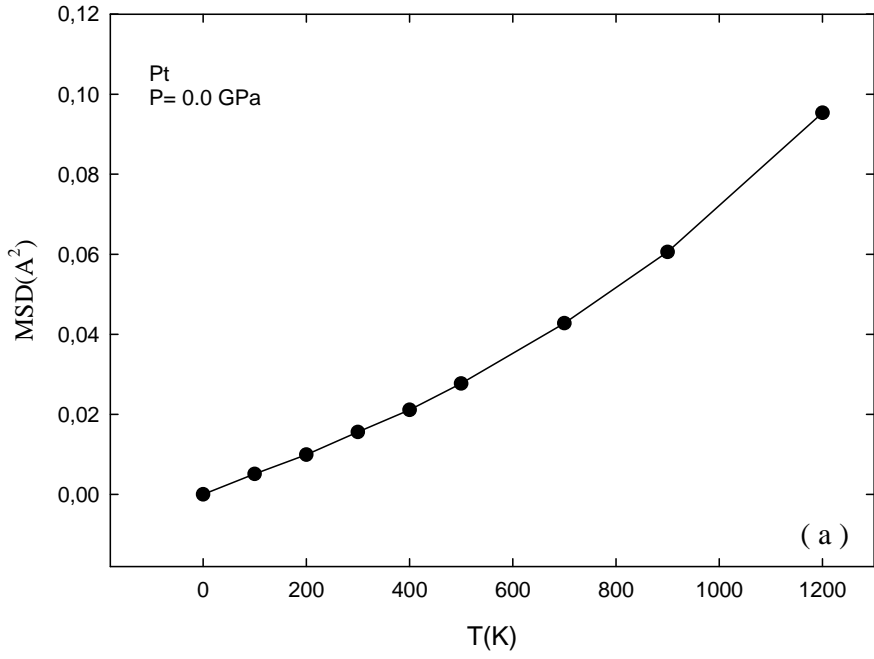


Şekil 4.11. Saf Ir için  $T = 300$  K sabit sıcaklıkta radyal dağılım fonksiyonunun basınçla değişimi

Katı faz analizlerinde fcc dışında farklı bir faza rastlanmadığından, P-T diyagramlarının çizilmesinde sadece Şekil 4.4'den elde edilen ergime sıcaklığı değerleri kullanılmıştır. Bu şekilde çizilen diyagramlar Şekil 4.12.a ve Şekil 4.12.b' de verilmiştir.



Şekil 4.12. Pt ve Ir için çizilen P-T eğrileri.



Şekil 4.13.  $P = 0$  şartlarında MSD değerinin sıcaklıkla değişimi.  
Saf a) Pt ve b) Ir için.

## 5. PLATİN VE İRİDYUM SİSTEMLERİNİN TERMO-ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN BASINÇLA OLAN DEĞİŞİMLERİ

1372 atomlu MD hücrelerinden elde edilen bulgular bu kısımda verilmiş ve tartışılmıştır. 300K sıcaklıkta Pt ve Ir için basit termodinamik niceliklerin basınçla değişimleri Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2’de verilmiştir. Bu çizelgedeki değerler kullanılarak çizilen grafikler sırasıyla Şekil 5.1, Şekil 5.2, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4’de verilmiştir. Şekil 5.1.a ve Şekil 5.1.b’yi incelediğimizde hacmin basınçla ilişkisi görülmektedir. Kesim 5.1’de bu konu ayrıntılı olarak anlatılmaktadır. Şekil 5.2.a ve Şekil 5.2.b’de 300K sabit sıcaklıkta, molar hacmin değişen basınç değerlerine karşılık grafikleri görülmektedir. Şekle baktığımızda molar hacmin basınçla ters orantılı olduğu bir kez daha gösterilmektedir. Şekil 5.3.a ve Şekil 5.3.b’yi incelendiğimizde; 300K sabit sıcaklık değerinde değişen basınca karşılık örgü sabiti grafiği çizilmiştir. 0,0 GPa değerinde Pt elementi için örgü sabit değeri 3,978 Å ve Ir elementi için 3.846Å bulunmuştur. Çizelge 4.1’deki deneysel değer ile kıyasladığımızda Pt elementi için hata oranı % 1,38, Ir elementi için hata oranı ise % 0,18 olup literatür ile uyumludur. Şekil 5.3.a ve Şekil 5.3.b’ye baktığımızda basıncın artışı örgü sabitinin azalışını göstermektedir. Şekil 5.4.a ve Şekil 5.4.b’de ise 300K sabit sıcaklıkta entalpinin değişen basınç değerlerine karşılık grafiği verilmektedir. Şekle göre, basınç arttıkça entalpi değeride artmaktadır. Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2’de 300K sabit sıcaklıkta saf Pt ve Ir elementleri için termodinamik niceliklerin değişen basınçla ilgili sonuçları görülmektedir. Bu değerlerin aynı zamanda grafiksel çizimleri de yapılmıştır.

Çizelge 5.1. Saf Pt için T=300K sıcaklıkta basit termodinamik niceliklerin basınçla değişimi

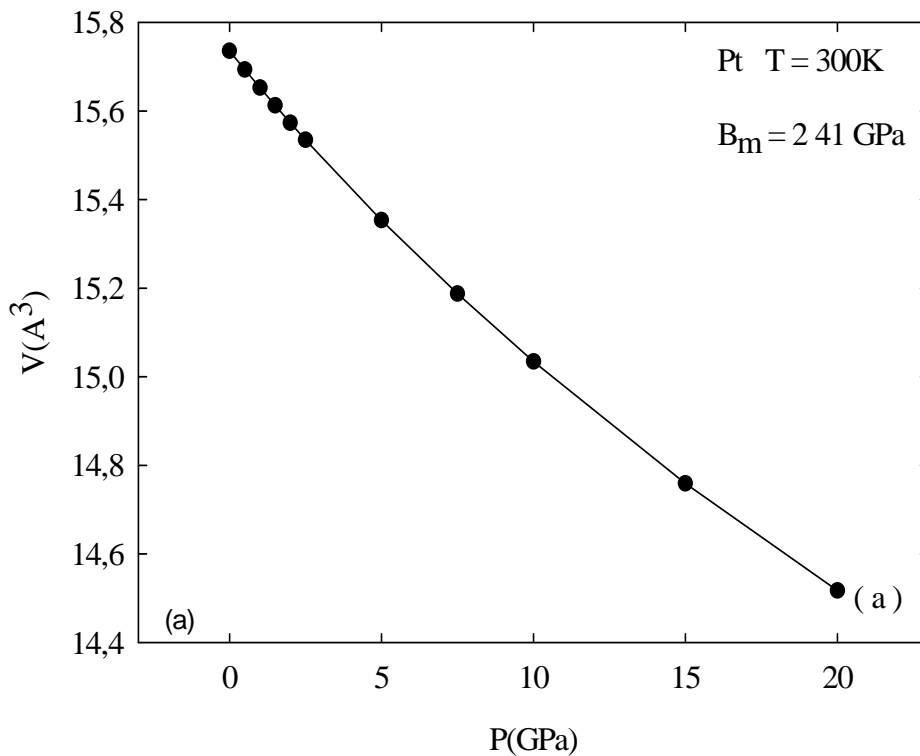
$P$ GPa	$E_p$ (eV)	$E_k$ (meV)	$E_t$ (kJ/mol)	$H$ (kJ/mol)	$a^0$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	MSD $\times 10^{-2}$ (Å <sup>2</sup> )	$B_m$ (GPa)
0,5	-5,79	38,91	-555,39	-550,67	3,97	15,69	1,48	216,54
1,0	-5,79	38,91	-555,55	-546,13	3,97	15,65	1,56	219,57
2,0	-5,80	38,91	-555,82	-537,07	3,96	15,57	1,44	225,53
5,0	-5,80	38,91	-556,08	-509,87	3,94	15,35	1,25	243,24
10,0	-5,79	38,91	-555,15	-469,64	3,91	15,03	1,10	271,44
15,0	-5,77	38,91	-552,91	-419,64	3,89	14,75	0,97	299,97
20,0	-5,73	38,91	-549,68	-374,89	3,87	14,51	0,85	327,48

Çizelge 5.2. Saf Ir için T=300K sıcaklıkta basit termodinamik niceliklerin basınçla değişimi

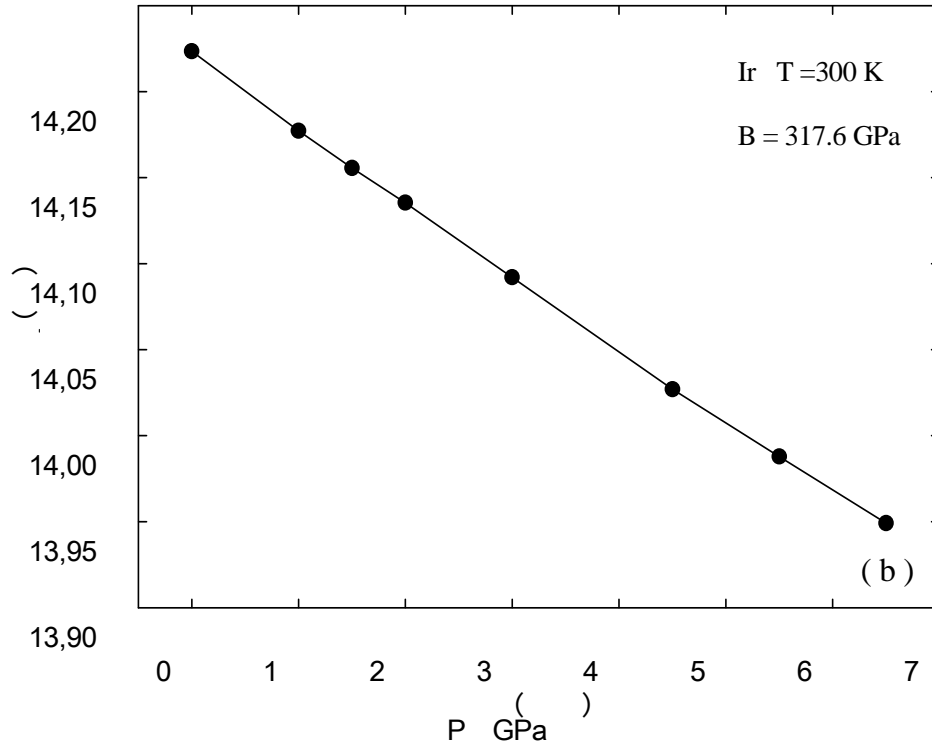
$P$ GPa	$E_p$ (eV)	$E_k$ (meV)	$E_t$ (kJ/mol)	$H$ (kJ/mol)	$a^0$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	MSD (x10 <sup>-2</sup> Å <sup>2</sup> )	$B_m$ (GPa)
0	-6,84	38,81	-656,53	-656,53	3,84	14,22	0,56	320,96
0,5	-6,84	38,81	-656,57	-652,29	3,84	14,20	0,56	325,66
1,0	-6,84	38,81	-656,60	-648,07	3,84	14,17	0,55	330,35
2,0	-6,84	38,81	-656,65	-639,64	3,83	14,13	0,54	339,65
5,0	-6,84	38,81	-656,64	-614,48	3,82	14,00	0,50	367,1
8,0	-6,84	38,81	-656,41	-589,51	3,81	13,89	0,47	393,92
10,0	-6,83	38,81	-656,16	-572,97	3,81	13,82	0,46	411,50
20,0	-6,82	38,81	-653,99	-491,36	3,78	13,50	0,40	496,54

### 5.1. Hacim - Basınç Değişimi

Pt ve Ir maddelerinin 300K sabit sıcaklıkta uygulanan çeşitli basınç değerlerine karşı hacim değişimleri Şekil 5.1.a ve Şekil 5.1.b'de verilmiştir. Şekil 5.1 a'da görülen Pt için P-V grafiğinden hesaplanan hacim modülü  $B_{mPt}=241$  GPa değerindedir. Çizelge 4.1'de Pt için verilen deneysel hacim modülü değerinin 278 GPa olduğu dikkate alındığında yapılan hesaplama hatasının %13,3 olduğu görülür ki bu sonuç literatürle uyumludur. Şekil 5.1 b'de Ir için verilen P-V grafiğinden elde edilen hacim modülü ise  $B_{mIr}=317,6$ GPa dir. Ir için Çizelge 4.1'de verilen deneysel değerle karşılaştırıldığında Ir için yapılan hatanın %10,5 olduğu görülür ki bu değer de uygun olduğu söylenebilir. PEF parametrelerinin belirlenmesinde, maddelerin hacim modüllerinden (veya elastik sabitlerinden) yararlanılmış olması sonuçların uygun olmasını sağlamaktadır.



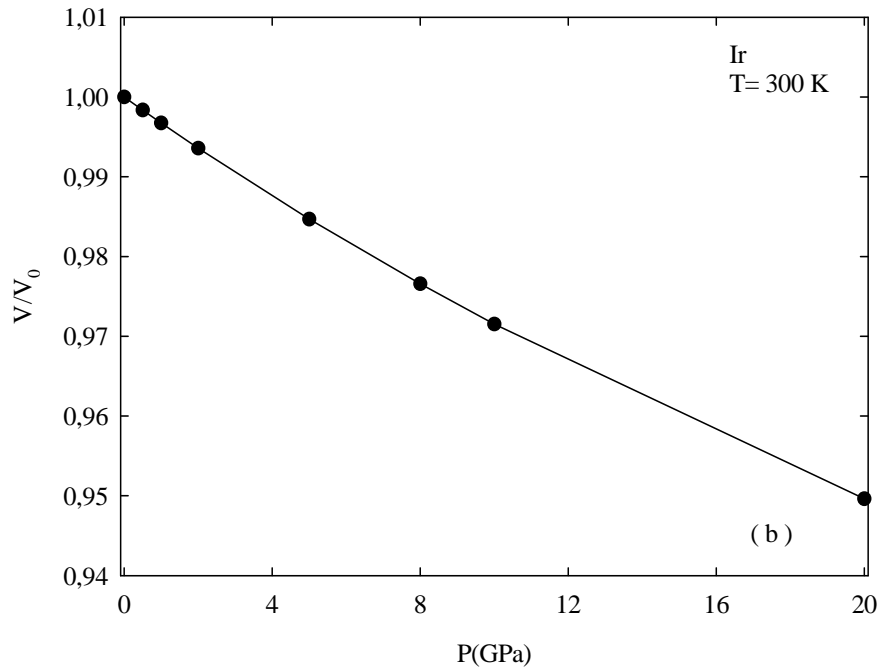
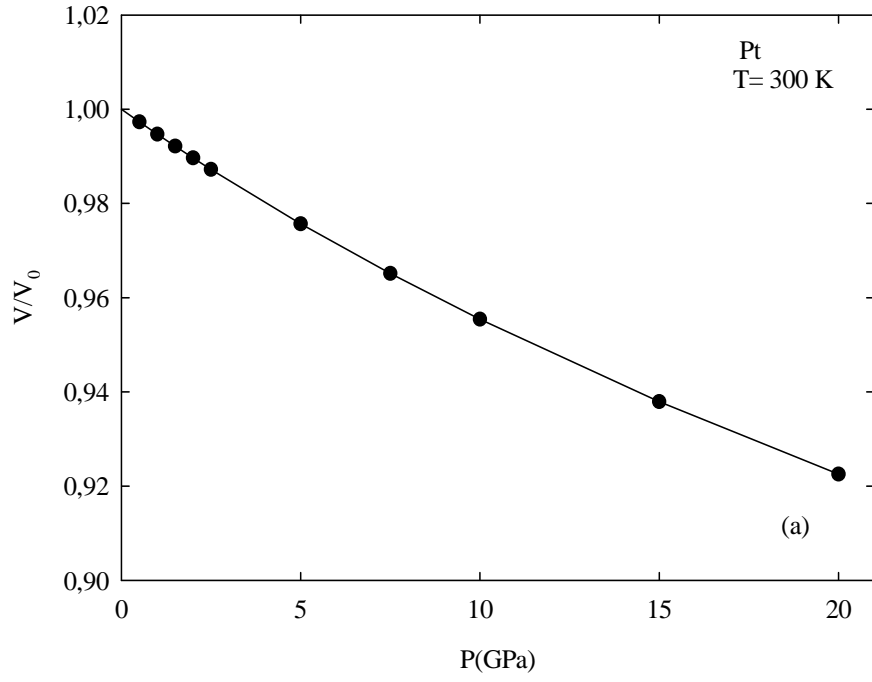
Şekil 5.1. Sabit sıcaklıkta basınca karşı hacim eğrisi. a) Pt b) Ir elementi için



Şekil 5.1. (Devam) Sabit sıcaklıkta basınca karşı hacim eğrisi. a) Pt b) Ir elementi için

## 5.2. Molar Hacmin Basınçla Değişimi

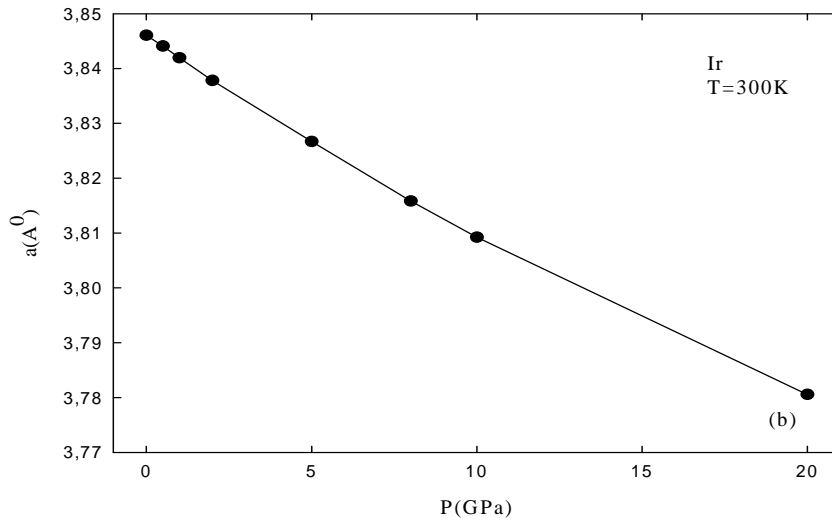
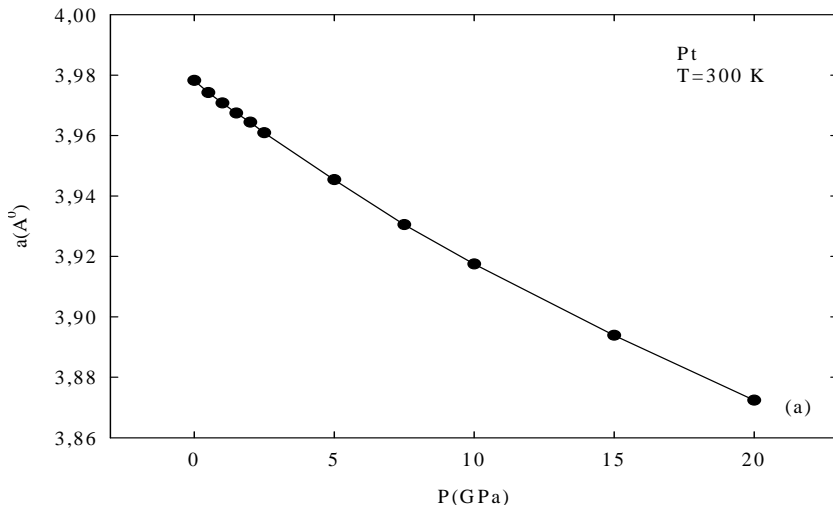
Burada molar hacmin basınçla ilişkisi görülmektedir. Şekil 5.2.a ve Şekil 5.2.b'ye bakıldığında 300 K sabit sıcaklıkta basıncın artması ile hacimde azalma meydana gelmektedir. Buda beklenen bir durumdur.



Şekil 5.2. Sabit sıcaklıklarda molar hacmin basınçla değişimi. Saf a) Pt ve b) Ir için

### 5.3. Örgü Sabitinin - Basınçla Değişimi

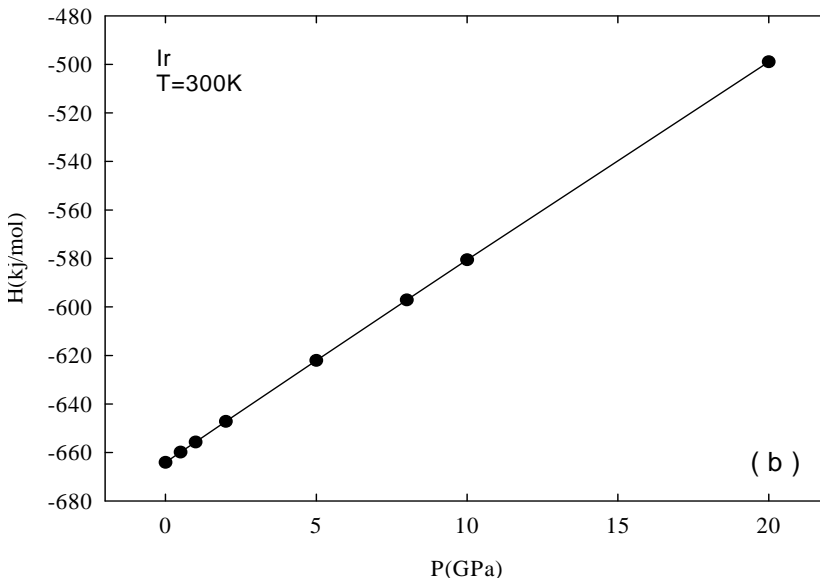
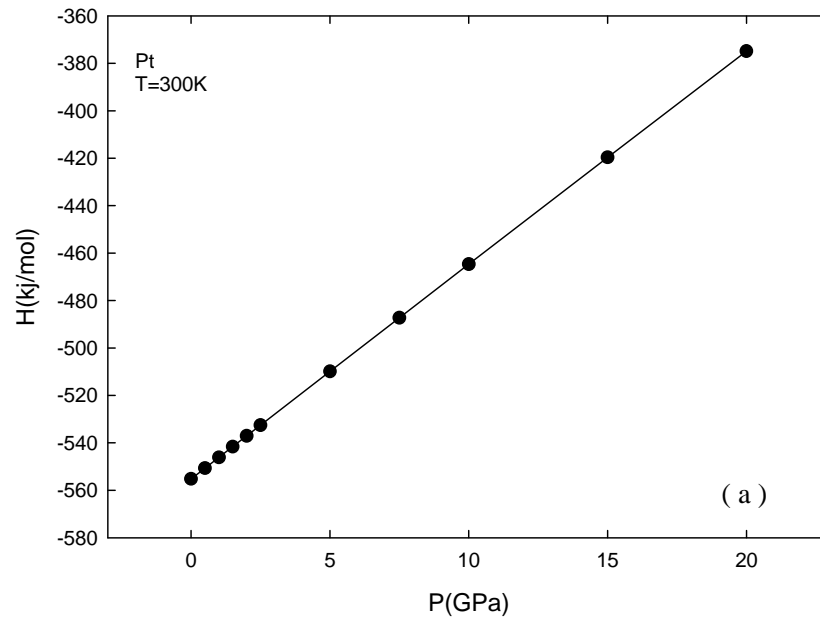
Burada örgü sabitinin basınçla olan değişimi verilmiştir. Şekil 5.3.a ve Şekil 5.3.b'ye göre 300 K sabit sıcaklıkta basıncın artması ile örgü sabitinde azalma meydana gelmektedir. Basınçla hacim ters orantılı olduklarına göre, basıncın artması hacmi azaltacağından ve hacmin azalması ise örgü sabitini azaltacağından gösterilen grafik bizim beklediğimiz sonuçla uyumludur.



Şekil 5.3. Sabit sıcaklıkta örgü sabitinin basınçla değişimi. Saf a) Pt ve b) Ir için

#### 5.4. Entalpi - Basınçla Değişimi

Burada Entalpi'nin basınçla olan değişimi verilmiştir. Şekil 5.4.a ve Şekil 5.4.b'yi inceleyecek olursak, 300 K sabit sıcaklıkta basınç arttıkça Entalpi'de doğru orantılı olarak artmaktadır.



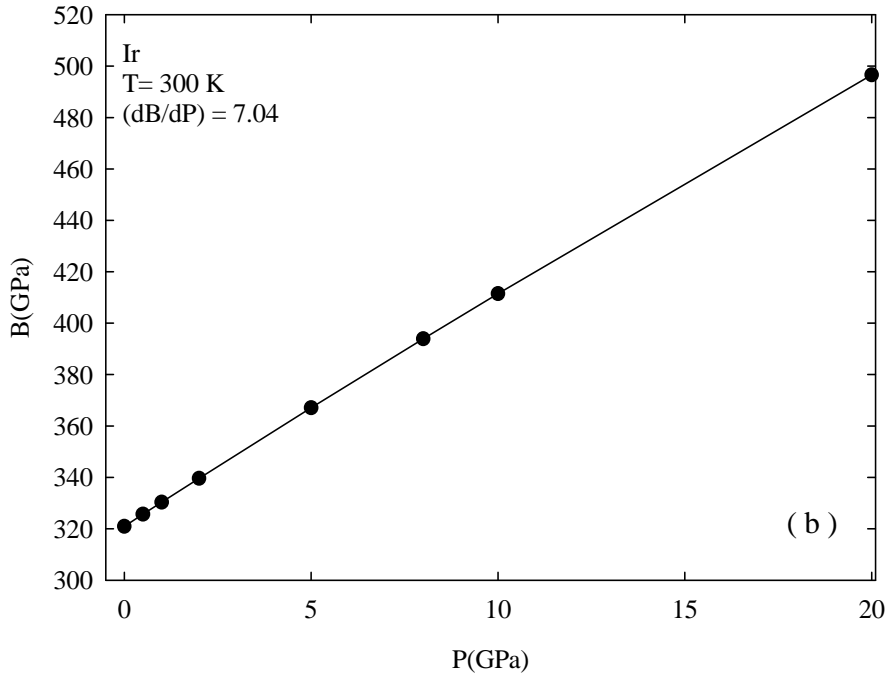
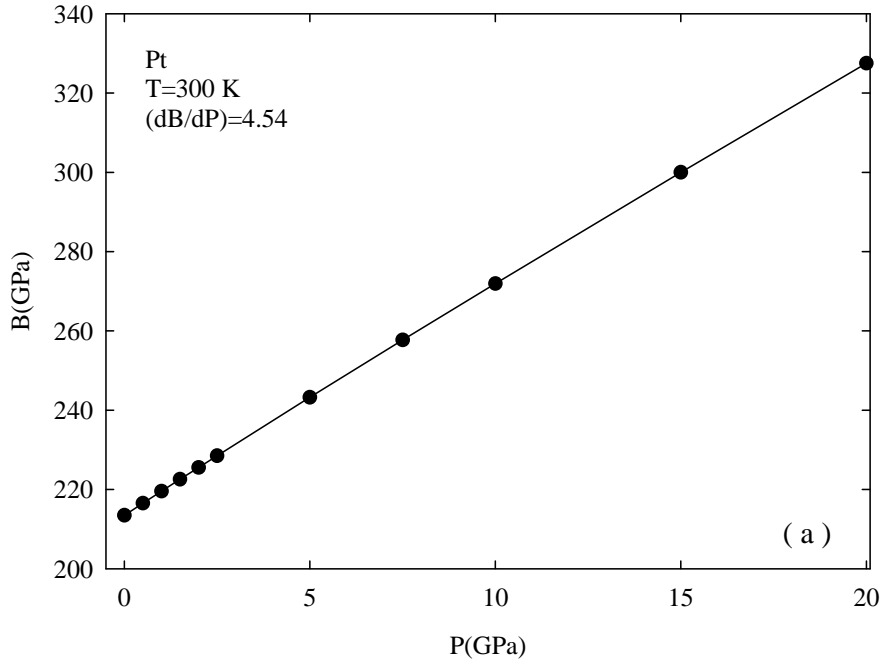
Şekil 5.4. Sabit sıcaklıkta Entalpinin basınçla değişimi. Saf a) Pt ve b) Ir için

### 5.5. Bulk Modülünün Basınçla Değişimi

Bulk modülü, kristalin sağlamlığının bir ölçüsüdür. Kristal yapının sertliği ile doğrudan ilişkilidir. Bu yüzden bulk modülünün basınç'a olan değişimi önemlidir. Sisteme etki eden basınç, önce sistemin hacmini etkileyecektir. Bu da belirgin bir şekilde bulk modülünün atmasına sebep olur. Böyle bir değişimi MD tekniikle hesaplamak üzere  $T=300$  K sabit sıcaklıkta değişik basınçlarda Pt ve Ir elementi için hesaplamalar yapılmıştır.

Pt ve Ir maddelerinin 300K sabit sıcaklıkta uygulanan çeşitli basınç değerlerine karşı hacim değişimleri Şekil 5.1.a ve Şekil 5.1.b'de gösterilmiştir. Çizelge 4.1'de verilen deneysel değeri ile kıyaslama yapılmıştır. Burada ise programın kendi verilerinden elde edilen bulk modülünün basınçla değişimi Şekil 5.5'de gösterilmiştir. Çizelge halinde ise Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4'de verilmiştir. 300K sıcaklıkta ve 0,0 GPa basınçtaki bulk modülü değeri Pt için 213,5 GPa, Ir için 320,8 GPa olup. Çizelge 4.1 de verilen Pt ve Ir için deneysel bulk modülü değerleri ile kıyaslandığında yapılan hata sırasıyla %23,2 ve, %9,6 dır. Buna göre hesaplanılan değer literatür ile uyumludur. Pt ve Ir için hesapladığımız  $\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_{T=0}$  değerleri 4,54 ve 7,04 bulunmuştur.

Pt ve Ir için deneysel değeri ise sırasıyla 5,96 ve 6,0 dır (60). Bu değerler birbiri ile kıyaslandığında sonuçlar uyumludur. Yapılan hata Pt elementi için %7,04, Ir elementi için %17,3'tür.



Şekil 5.5. Saf a) Pt ve b) Ir elementi için sabit sıcaklıkta bulk modülün basınç ile değişimi

## 5.6. Elastik Sabitlerin Basınçla Değişimi

Sisteme etki eden basınç, sistemin hacmine eki edeceğine göre, elastik sabitlerinin artması beklenmektedir.

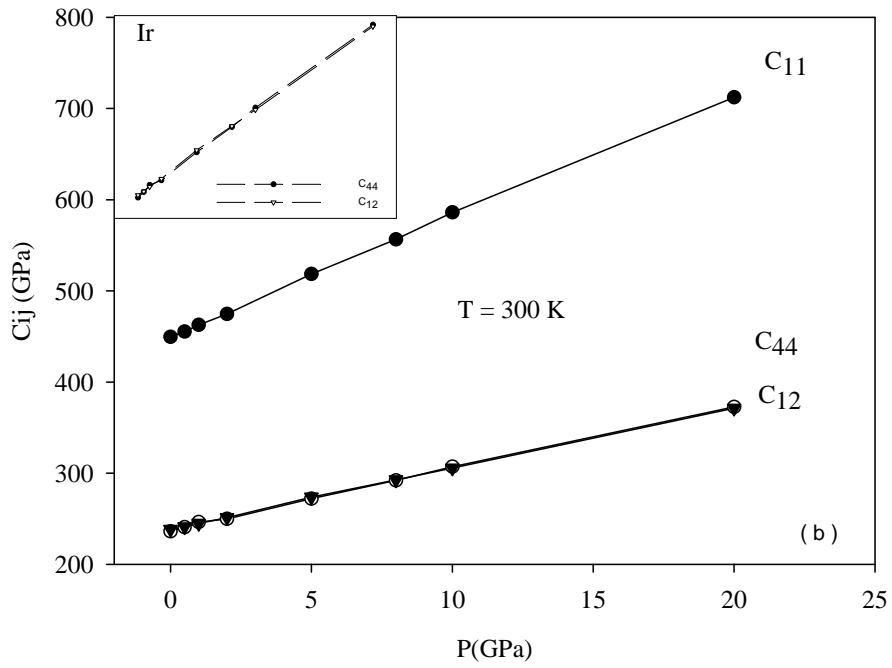
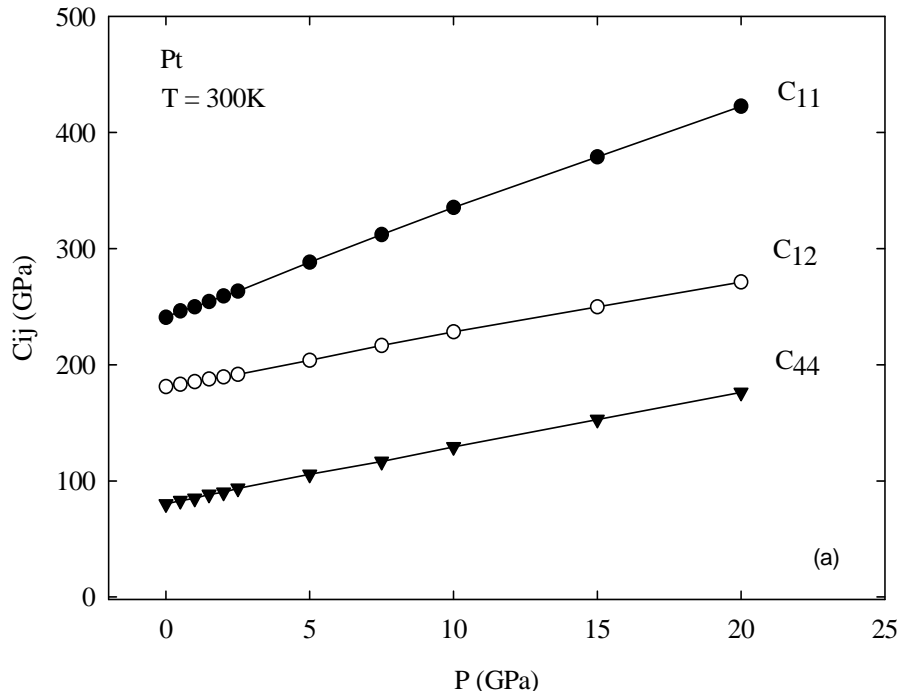
Burada Pt ve Ir un 300K sabit sıcaklıkta uygulanan çeşitli basınç değerlerine karşı  $C_{ij}$  elastik sabit değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge halinde Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4'de verilmiştir. Grafikleri ise Şekil 5.6.a ve Şekil 5.6.b'de gösterilmiştir. 300K sabit sıcaklıkta ve 0,0 GPa basınçta Pt için  $C_{11}= 240,71$  GPa,  $C_{12}=182,14$ GPa,  $C_{44}=80,13$ GPa bulunmuştur. Ir için  $C_{11}= 449,51$  GPa,  $C_{12}= 236,23$  GPa,  $C_{44}= 238,28$  GPa bulunmuştur. Bu elementlerin değişik basınçtaki değerleri ise Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4'de verilmiştir. Bu değerler Çizelge 4.1'de verilen Pt ve Ir'un deneysel elastik sabit değerleri ile kıyaslandığında yapılan hata Pt için  $C_{11}$  %32,7,  $C_{12}$ , %28,6,  $C_{44}$  %4,06 ve Ir için  $C_{11}$  %24,56,  $C_{12}$ , %6,25,  $C_{44}$  %11,74'dir. Buna göre hesaplanan değer literatür ile uyumludur.

Çizelge 5.3. Pt için MD nın NPT topluluğu için sabit sıcaklıkta 0; 2; 5; 10 ve 20GPa'da elastik sabiti ve bulk modülü değerleri

P(GPa)	C <sub>11</sub> (GPa)	C <sub>12</sub> (GPa)	C <sub>44</sub> (GPa)	B(GPa)
0	240,711	181,142	80,126	213,511
2	259,241	189,472	90,120	225,531
5	288,816	203,866	105,591	243,241
10	335,383	228,250	129,254	271,949
20	712,277	372,650	371,290	496,541

Çizelge 5.4. Ir için MD nın NPT topluluğu için sabit sıcaklıkta 0; 2; 8; 10 ve 20GPa da elastik sabit ve bulk modülü değerleri

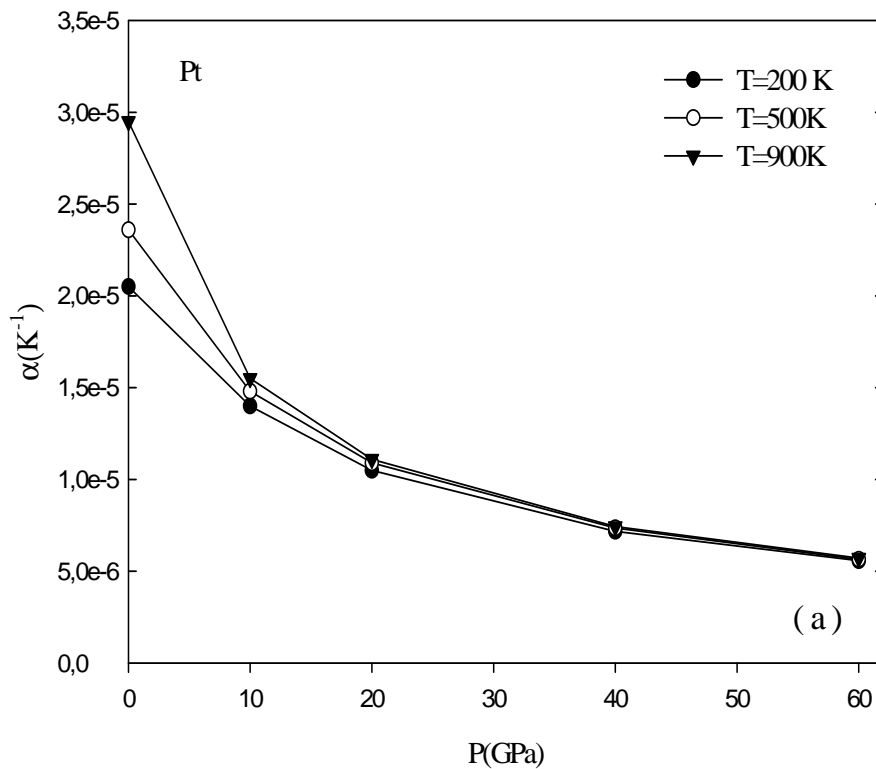
P(GPa)	C <sub>11</sub> (GPa)	C <sub>12</sub> (GPa)	C <sub>44</sub> (GPa)	B(GPa)
0	449,502	236,235	238,280	320,960
2	474,621	249,949	251,197	239,656
8	556,400	291,999	292,779	393,923
10	585,967	307,194	305,574	411,508
20	422,538	271,208	176,137	327,486



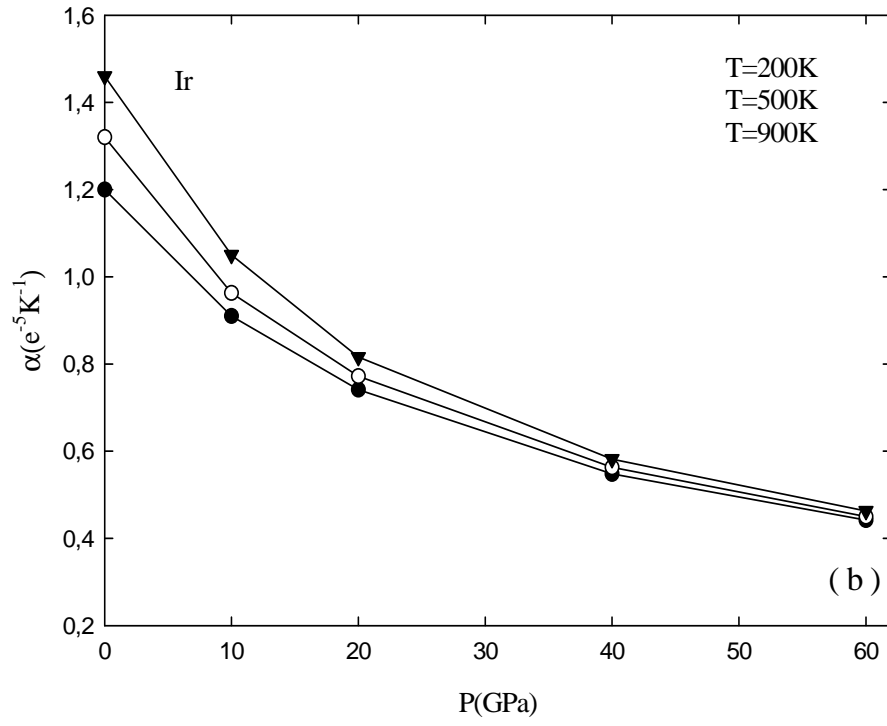
Şekil 5.6. Sabit sıcaklıkta elastik sabitlerin basınçla değişimi. Saf a)Pt ve b)Ir için

### 5.7. Isıl Genleşme Katsayısının Basınçla Değişimi

Aşağıdaki Şekil 5.7.a ve Şekil 5.7.b grafiklerinden görüleceği üzere, saf Pt ve Ir elementi için 200K, 500 K ve 900K gibi sabit sıcaklık değerlerinde ve 0GPa, 10 GPa, 20GPa, 40GPa, 60GPa gibi basınç değerlerinde ısıl genleşme katsayısına ait grafikler çizilmiştir. Görülüyor ki, 0,0Gpa'da sıcaklığın artışı termal genleşme katsayısını arttırmaktadır. Aynı sıcaklık değerleri için basıncı arttırdığımızda ise termal genleşme katsayısı değerlerinde düşüşler gözlenmektedir. Yüksek basınçlarda her üç sıcaklık için ısıl genleşme katsayısına ait değerler birbirine çok yaklaşmaktadır.  $\alpha$ 'nın en küçük değeri 0,0 GPa ve düşük sıcaklıklarda (burada 200K) gözlenmektedir.



Şekil 5.7. Sabit sıcaklık değerlerinde genleşme katsayısının basınçla değişimi. Saf a) Pt b) Ir için



Şekil 5.7. (Devam) Sabit sıcaklık değerlerinde genleşme katsayısının basınçla değişimi. Saf a) Pt b) Ir için

## 6. Pt VE Ir SİSTEMLERİNİN TERMO-ELASTİK ÖZELİKLERİNİN SICAKLIKLA OLAN DEĞİŞİMLERİ

Bu kısımda MD hücre içindeki atom sayısı yine 1372 alınmıştır. Elde edilen sonuçlar çizelgeler ve grafikler halinde verilmiş ve tartışılmıştır. Burada sıfır basınç altında Pt ve Ir elementi için basit termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimleri Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.3’de verilmektedir ve Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.4’de, bu niceliklerin değişimleri kullanılarak sabit basınçta ısı kapasitesi ve termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimleri verilmektedir.

Çizelge 6.1. Saf Pt için P=0GPa’da sıcaklığa bağlı elde edilen basit termodinamik nicelikler.

$T$ (K)	$E_p$ (eV)	$E_k$ (meV)	$E_t$ (kJ/mol)	$a$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	MSD (x10 <sup>-2</sup> Å <sup>2</sup> )	$\alpha$ (x10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup> )
100	-5,825	12,978	-560,627	3,962	15,542	0,510	-
200	-5,811	25,944	-557,952	3,970	15,640	0,994	1,91
300	-5,795	38,917	-555,205	3,977	15,736	1,560	1,97
400	-5,779	51,889	-552,393	3,986	15,836	2,111	2,05
500	-5,762	64,860	-549,517	3,994	15,942	2,772	2,12
700	-5,727	90,804	-543,599	4,015	15,167	4,279	2,36
900	-5,689	116,748	-537,426	4,034	15,417	6,059	2,95
1200	-5,625	155,664	-527,531	4,070	15,853	9,536	-

Çizelge 6.2. Saf Pt için P=0GPa’da sıcaklığa bağlı hesaplanan termodinamik nicelikler.

$T$ (K)	$H$ (kJ/mol)	$C_p$ (J/mol.K)	$\alpha$ ( $\times 10^{-5} K^{-1}$ )
300	-555,206	26,7	1,97
400	-552,392	27,1	2,05
500	-549,517	27,4	2,12
700	-543,599	27,7	2,36
900	-537,422	28,7	2,95

Çizelge 6.3. Saf Ir için P=0GPa’da sıcaklığa bağlı elde edilen basit termodinamik nicelikler.

$T$ (K)	$E_p$ (eV)	$E_k$ (meV)	$E_t$ (kJ/mol)	$a$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	MSD $\times 10^{-2} \text{Å}^2$	$\alpha \times 10^{-5}$ (K <sup>-1</sup> )
100	-6,873	12,935	-661,622	3,837	14,123	0,198	1,16
200	-6,860	25,870	-659,090	3,841	14,172	0,381	1,20
300	-6,846	38,807	-656,532	3,846	14,223	0,563	1,24
400	-6,832	51,743	-653,950	3,850	14,276	0,758	1,28
500	-6,818	64,681	-651,341	3,856	14,391	0,965	1,32
600	-6,803	77,618	-648,705	3,861	14,388	1,210	1,36
700	-6,789	90,555	-646,040	3,866	14,446	1,143	1,41
800	-6,774	103,493	-643,343	3,872	14,507	1,686	1,46
900	-6,758	116,429	-640,614	3,877	14,570	1,958	-

Çizelge 6.4. Saf Ir için P=0GPa’da sıcaklığa bağlı hesaplanan termodinamik nicelikler.

$T$ (K)	$H$ (kJ/mol)	$C_p$ (J/mol.K)	$\alpha$ ( $\times 10^{-5} K^{-1}$ )
300	-656,385	25,058	1,24
400	-653,798	25,385	1,28
500	-651,183	25,845	1,32
600	-648,543	25,925	1,36
700	-645,873	26,019	1,41

Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.3’ün sol sütununda verilen termal genişleme katsayıları 1372 atomlu sistem için elde edilen değer ile deneysel değer olan  $\alpha_{Pt} = 0,89 \times 10^{-5} K^{-1}$ ,  $\alpha_{Ir} = 0,67 \times 10^{-5} K^{-1}$  için kıyaslandığında Ir için %45, Pt için ise %32’lik bir hata göstermektedir. Burada Pt için 100K ile 1200K aralığında sabit basınçta ve Ir için 100K ve 900K aralığında çalışılmış termal genişleme katsayısı;

$$\alpha = \frac{1}{3V_0} \left[ \frac{\partial V_0}{\partial T} \right] \quad [6.1]$$

formülü kullanılarak elde edilmiştir. Çizelgeden de gözlenmektedir ki termal genişleme katsayısı sıcaklığın artışıyla birlikte artmaktadır. Bu durum, sıcaklıkla, atomik hareketlerin artmasından ve anharmonik etkileşmelerin baskın hale gelmesinden kaynaklanmaktadır. Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.3’ye göre sıcaklık arttıkça, potansiyel enerji de, kinetik enerji de ve toplam enerji de artış meydana gelmektedir. Hatta bu sıcaklık ergime sıcaklığına ulaşıncaya bu artış ani bir şekilde olmaktadır. Bu artış maddenin eridiğini göstermektedir. Çizelgedeki bu değerler kullanılarak çizilen grafikler sırasıyla Şekil 6.1, Şekil 6.2 ve Şekil 6.3’de verilmiştir. Buna göre, Şekil 6.1’de sabit basınçta, hacmin sıcaklıkla ilişkisi gösterilmiştir. Burada sıcaklığın artışı

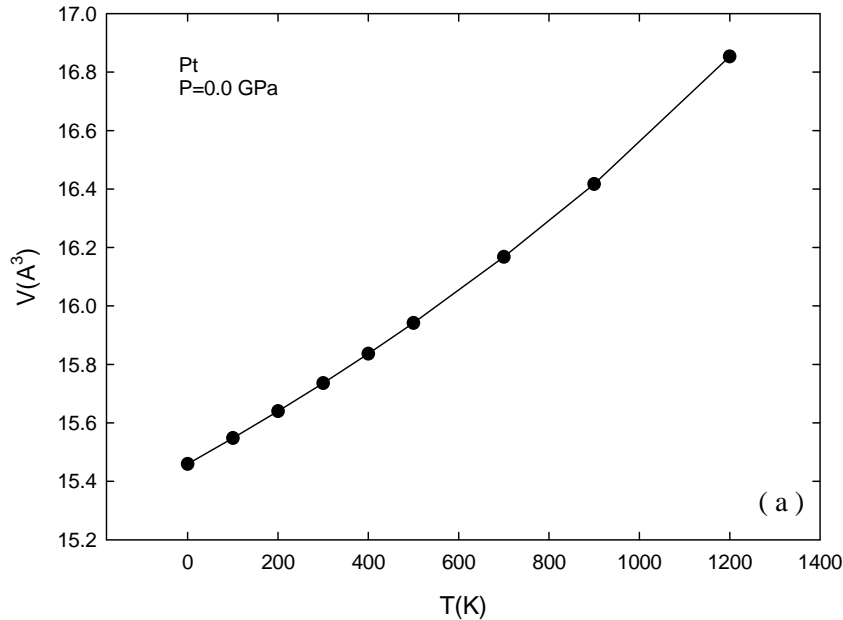
ile hacmin arttığı bir kez daha görülmektedir. Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.4’de verilen ısı kapasitesinin hesaplanmasında;

$$C_p = \left( \frac{\partial H(T)}{\partial T} \right)_p \quad [6.2]$$

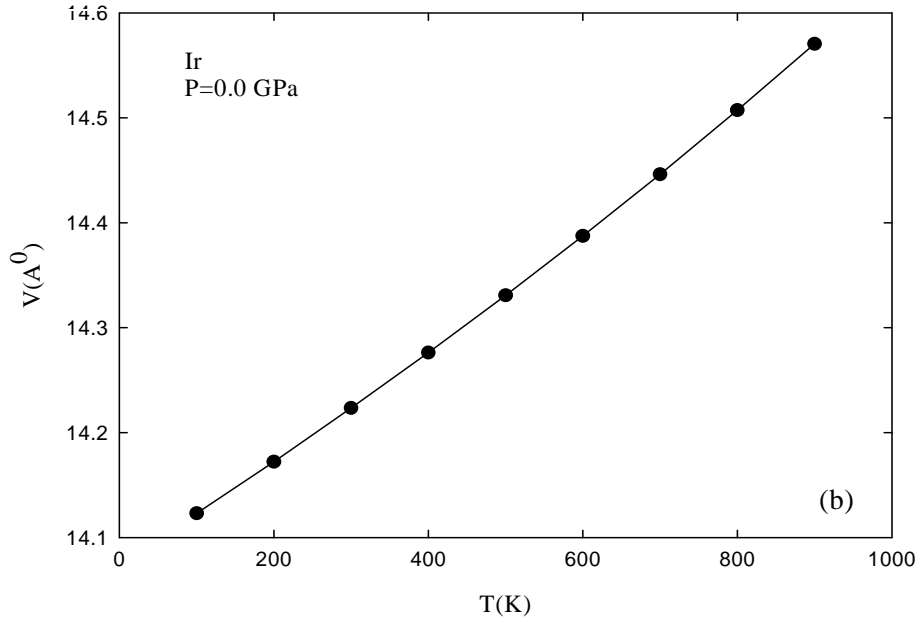
bağıntısı kullanılmıştır. Şekil 6.3.a ve Şekil 6.3.b’de incelendiğinde ısı kapasitesinin de sıcaklık artışıyla birlikte arttığı görülmektedir. Burada görmemiz gereken yaptığımız hesaplamaların literatür ile uyumlu olmasıdır.

### 6.1. Hacim - Sıcaklık Değişimi

Burada hacmin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekil 6.1.a ve Şekil 6.1.b’ye bakıldığında 0,0 GPa sabit basınçta, sıcaklığın artması ile hacimde artma meydana gelmektedir. Sıcaklıkla hacim doğru orantılıdır. Şekil 6.1.a ve Şekil 6.1.b grafiğinde gösterilen durum bizim hedeflediğimiz durumla uyumludur.



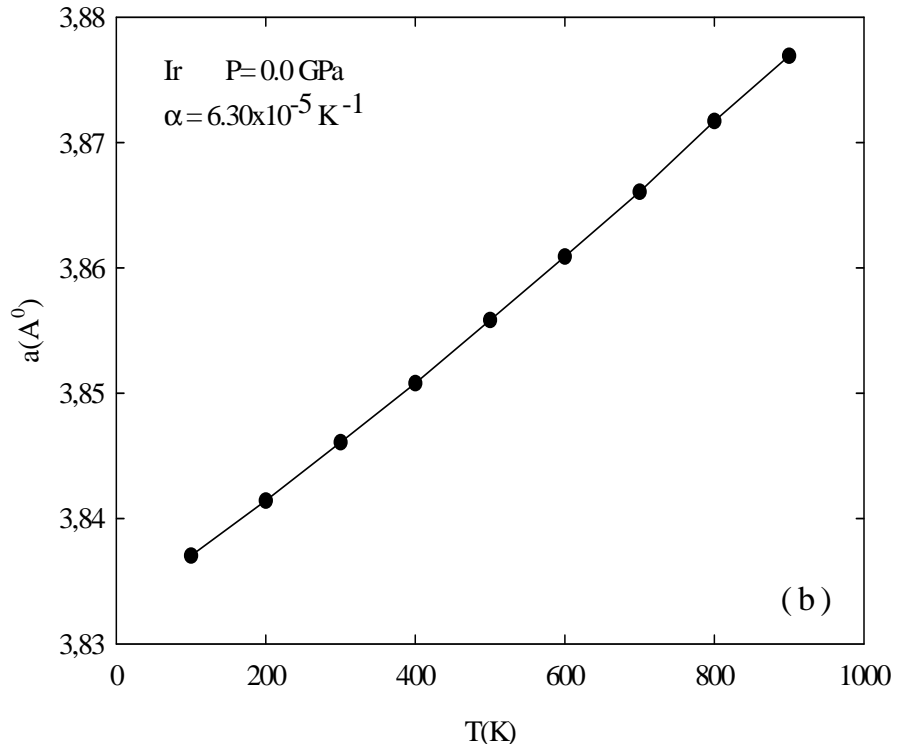
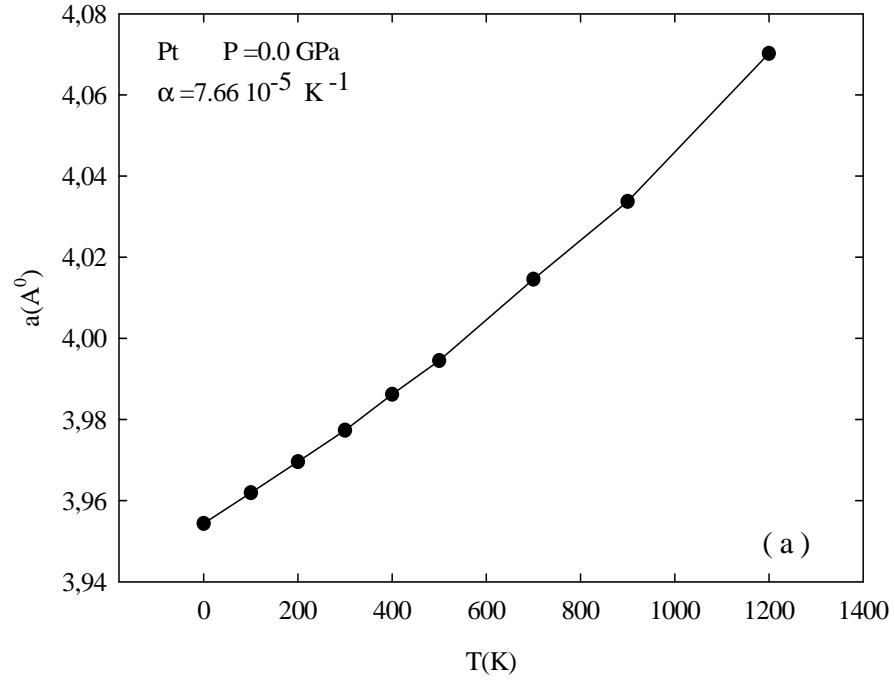
Şekil 6.1. Sabit basınçta hacmin sıcaklıkla değişimi. Saf a) Pt b) Ir için



Şekil 6.1. (Devam) Sabit basınçta hacmin sıcaklıkla değişimi. Saf a) Pt  
b) Ir için

## 6.2. Örgü Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi

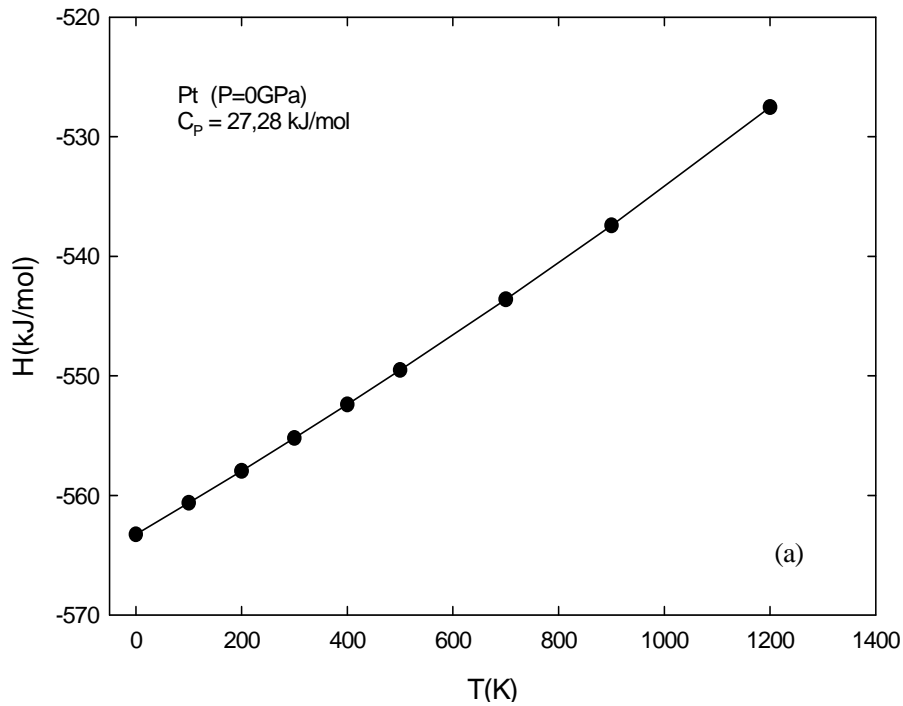
Burada örgü sabitinin sıcaklıkla ilişkisi Şekil 6.2.a ve Şekil 6.2.b'de gösterilmektedir. Platinin P=0GPa sabit basınç altında 0–1200K sıcaklık aralığındaki lineer termal genişleme katsayısını hesaplamak için kullanılan eğri Şekil 6.2 a'da görülmektedir. Eğrinin 100 – 300K aralığında belirlenen genişleme katsayısı ile 200–400K aralığında hesaplanan genişleme katsayısının aritmetik ortalaması  $\alpha_{Pt}=7,66 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.1'de Pt için verilen değer dikkate alındığında, genişleme katsayısında yapılan hata %13,9 civarında bulunmuştur. Aynı yöntem kullanılarak, Şekil 6.2 b'de verilen Ir sonuçlarından  $\alpha_{Ir}=6,30 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  değeri hesaplanmıştır. Çizelge 4.1'de Ir için verilen değer dikkate alındığında, genişleme katsayısında yapılan hata %5,97 civarındadır ki, sonuçumuz deneysel değere yakındır.



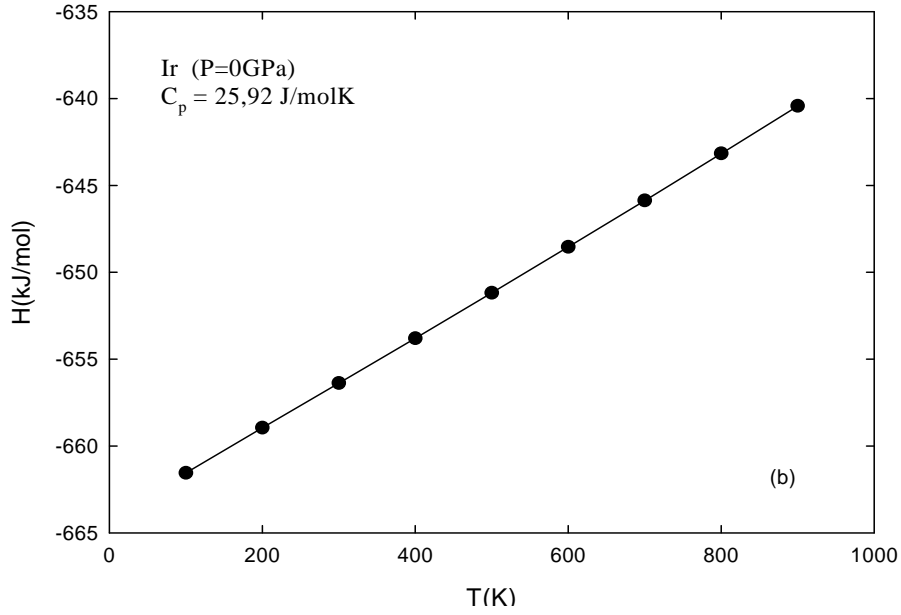
Şekil 6.2. Sabit basınç altında sıcaklığa bağlı örgü sabiti değişimleri. Saf a) Pt, b) Ir için.

### 6.3. Entalpinin Sıcaklıkla Değişimi

Burada Entalpinin sıcaklıkla ilişkisi Şekil 6.3.a ve Şekil 6.3.b’de verilmiştir. Platinin  $P=0\text{GPa}$  sabit basınç altında  $0 -1200\text{K}$  sıcaklık aralığındaki ısı kapasitesi değerini hesaplamak için kullanılan eğri Şekil 6.3.a’da görülmektedir. Eğrinin  $0-400\text{K}$  aralığında hesaplanan ısı kapasitesi  $C_p = 27,28 \text{ kJ/molK}$  dir. Çizelge 4.1’de Pt için verilen deneysel değer dikkate alındığında, ısı kapasitesi değerinde yapılan hata % 4,12 civarında bulunmaktadır. Aynı yöntem kullanılarak, Şekil 6.3’de verilen Ir sonuçlarından  $C_p= 25,92 \text{ kJ/molK}$  değeri hesaplanmıştır. Çizelge 4.1’de Ir için verilen değer dikkate alındığında, ısı kapasitesi değerinde yapılan hata %3,10 civarındadır ki, bulunan değer deneysel değere yakındır.



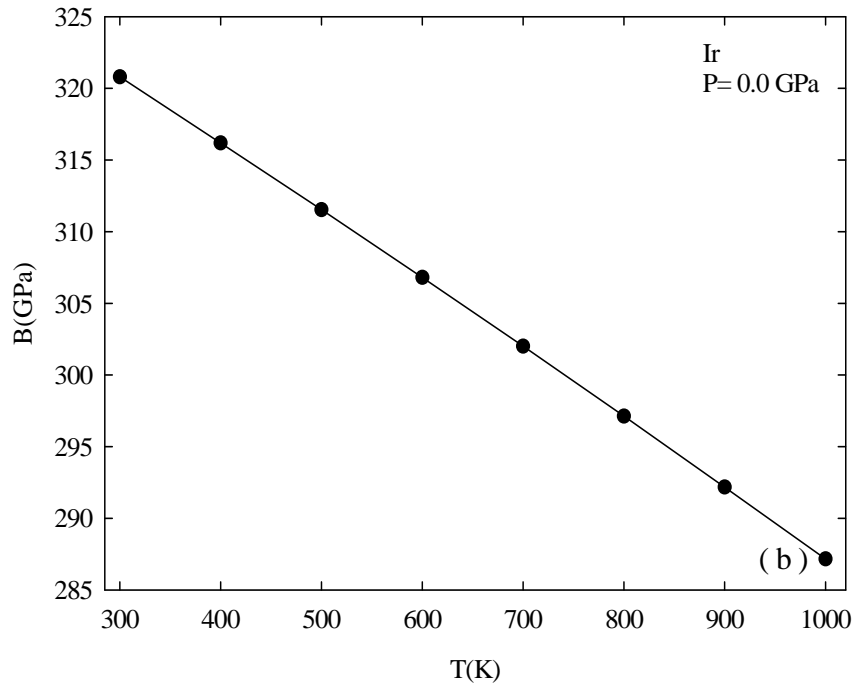
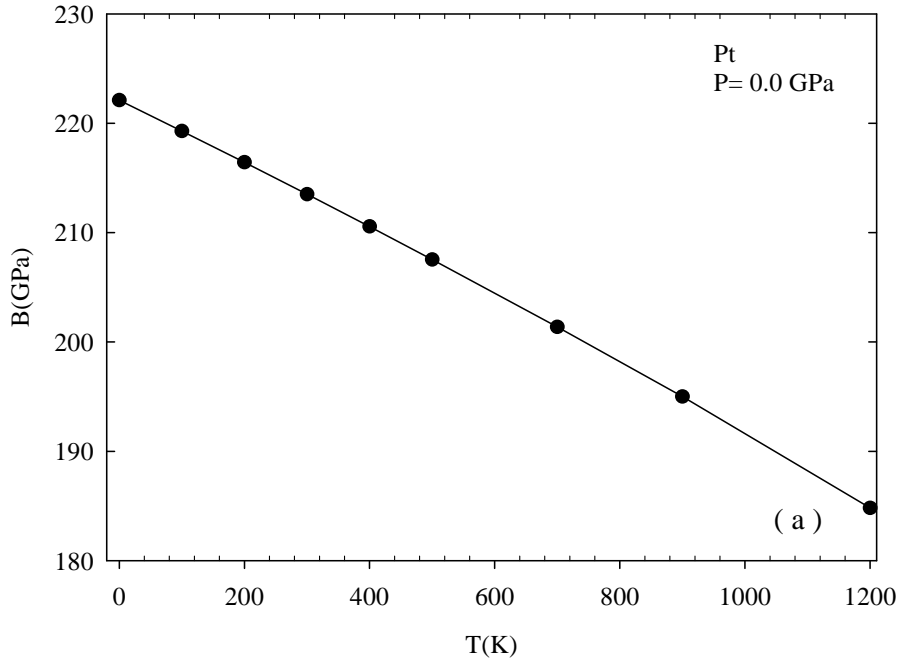
Şekil 6.3. Sabit basınçta entalpi değerlerinin değişen sıcaklıkla değişimi  
Saf a) Pt b) Ir için



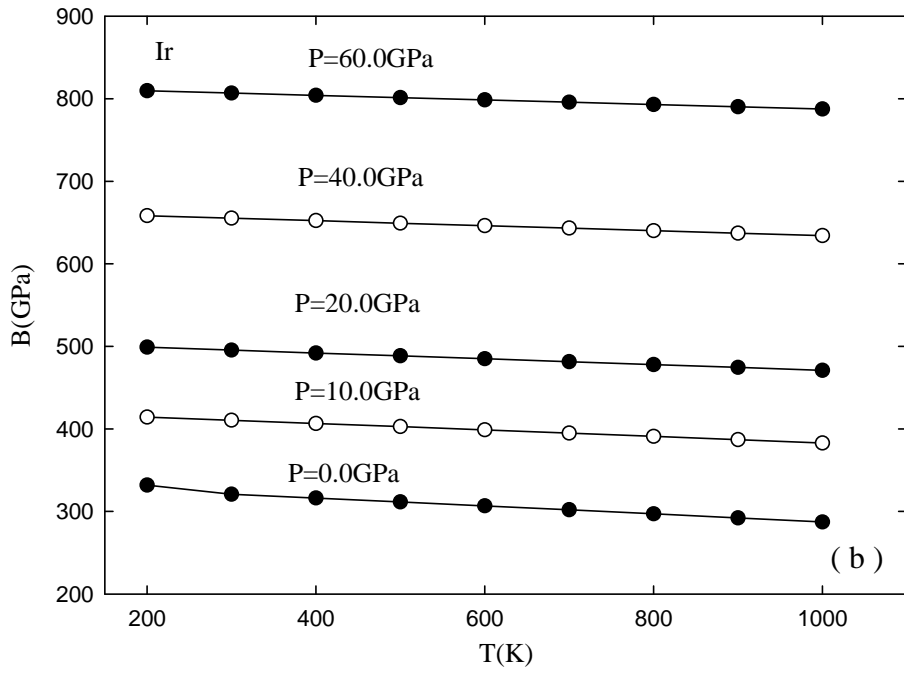
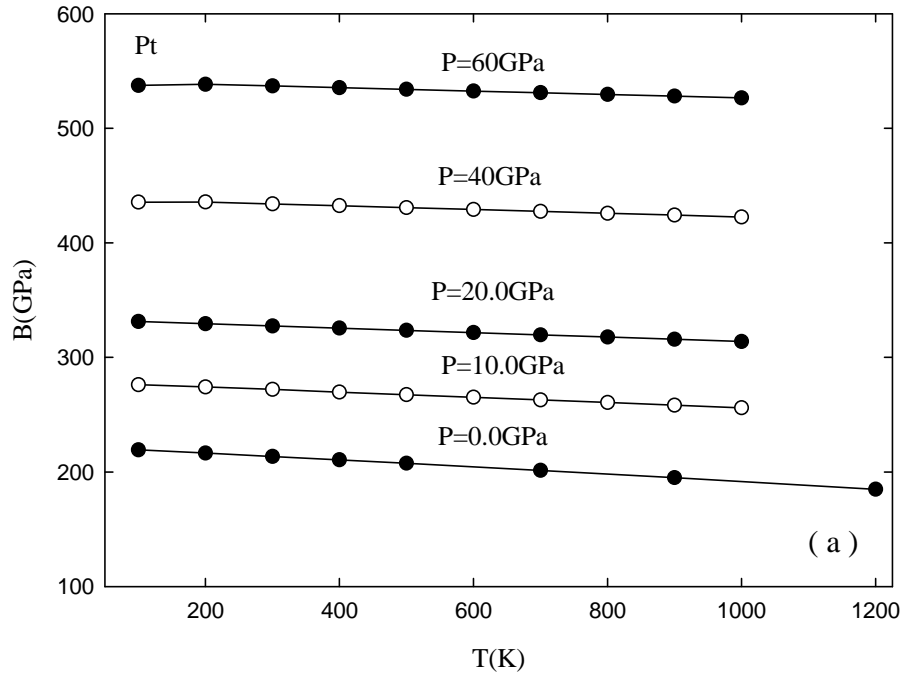
Şekil 6.3. (Devam) Sabit basınçta entalpi değerlerinin değişen sıcaklıkla değişimi  
Saf a) Pt b) Ir için

#### 6.4. Bulk Modülünün Sıcaklıkla Değişimi

Bulk modülünün sıcaklıkla değişimini MD tekniyle hesaplamak üzere 0,0 GPa sabit basınçta değişik sıcaklıklarda Pt ve Ir elementi için hesaplamalar yapılmıştır. Pt ve Ir maddeleri için programın kendi verilerinden bulk modülünün sıcaklıkla değişimi Şekil 6.4 gösterilmiştir. Buna göre sıcaklık arttıkça bulk modülü azaltmaktadır. Bulk modülü kristalin sağlamlığı hakkında bize bilgi verdiği göre bu sonuç beklenmelidir. 300K sıcaklıkta ve 0,0 GPa basınçtaki bulk modülü değeri Pt için 213,5 GPa, Ir için 320,8GPa hesaplanmış olup, Çizelge 4.1’de verilen Pt ve Ir için deneysel bulk modülü değerleri ile kıyaslandığında yapılan değeri sırasıyla %23,2 ve, %9,6 dır. Buna göre, Şekil 5.5 ve Şekil 6.4 incelendiğinde, iki grafik için de 300K ve 0,0 GPa da bulk modülü değerleri aynı çıkmaktadır. Buda yaptığımız çalışmanın tutarlılığını kanıtlamaktadır. Ayrıca burada 0,0; 10,0; 20,0; 40,0 ve 60,0 GPa değişik basınç değerlerine karşılık bulk modülünün sıcaklıkla değişim grafiği Pt ve Ir elementi için Şekil 6.5’de verilmiştir. Bu durumda, değişik sıcaklıklarda basıncın artışı bulk modülü değerini de arttırmaktadır ve basıncı artırdıkça bulk modülü değeri deneysel değerden uzaklaşmaktadır.



Şekil 6.4. Sabit basınçta bulk modülünün sıcaklıkla değişimi. a) Pt ve b) Ir için



Şekil 6.5. Sabit basınçlarda Bulk modülünün sıcaklıkla değişimi. Saf Pt ve Ir için

### 6.5. Elastik Sabitlerin Sıcaklıkla Değişimi

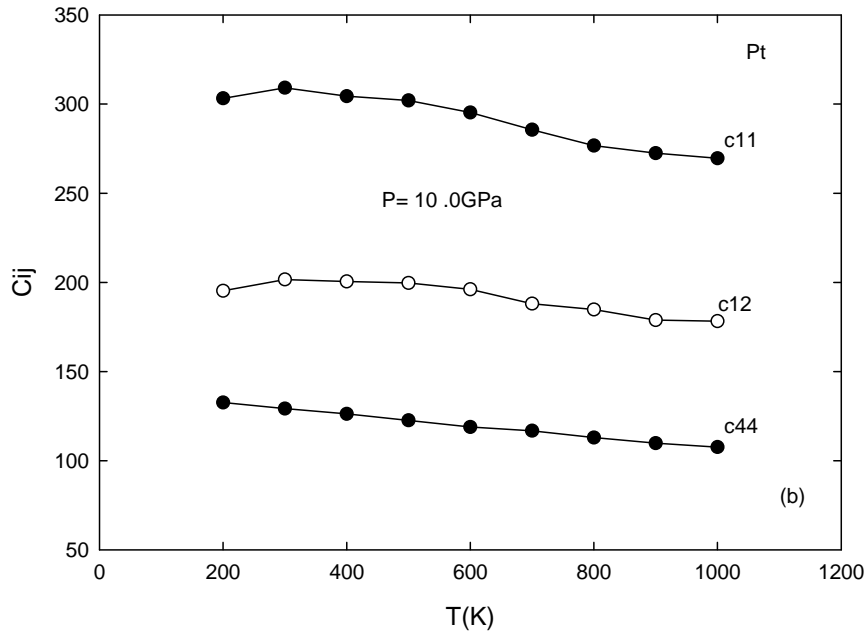
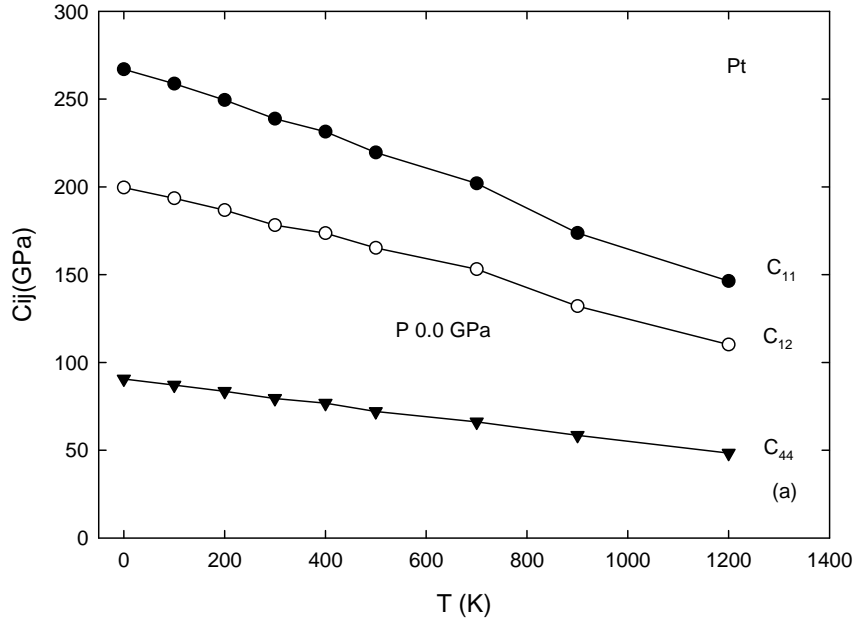
Bu kısımda Pt ve Ir elementinin çeşitli basınçlarda elastik sabitlerin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Şekle baktığımızda sıcaklık arttıkça elastik sabit değerlerinin düştüğü görülmektedir. Hesaplanan elastik sabit değerleri çizelge halinde Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4'de verilmiştir. Grafikleri ise Şekil 6.6 ve Şekil 6.7'de gösterilmiştir. 300K sabit sıcaklıkta ve 0,0 GPa basınçtaki elastik sabit değeri Pt için  $C_{11}= 238,56$  GPa,  $C_{12}=178,20$  GPa,  $C_{44}=79,42$  GPa bulunmuştur. Ir için  $C_{11}= 456,52$  GPa,  $C_{12}= 243,17$  GPa,  $C_{44}= 238,08$  GPa bulunmuştur. Bu elementlerin değişik sıcaklıktaki değerleri ise Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4'de verilmiştir. Bu değerler Çizelge 4.1'de verilen Pt ve Ir için deneysel elastik sabit değerleri ile kıyaslandığında yapılan hata değeri Pt için  $C_{11}$  %33,4,  $C_{12}$ , %29,8,  $C_{44}$  %43,14 ve Ir için  $C_{11}$  %23,4,  $C_{12}$ , %3,5,  $C_{44}$  %11,82 dir. Buna göre hesaplanılan değer literatür ile uyumlu sonuç verdiği görülmektedir. Ayrıca Şekil 5.6 ile kıyaslanırsa 300 K ve 0,0 GPa basınç altında elastik sabit değerleri birbirlerine önemsenmeyecek kadar yakın çıkmaktadır. Buda yaptığımız çalışmanın doğruluğunu bir kez daha kanıtlamaktadır. Ayrıca burada 0,0; 10,0; 20,0; 40,0 ve 60,0 GPa değişik basınç altında değişen sıcaklıklarda elastik sabit grafikleri Şekil 6.6 ve Şekil 6.7'de gösterilmektedir. Basınç değerlerini attığımızda elastik sabit değerleri deneysel değerden git gide uzaklaştığı görülmektedir. Bulk modülü grafiklerini incelediğimizde de aynı sonuca varmaktayız.

Çizelge 6.5. Pt için MD'nin NPT topluluğu için sabit basınçta 0,0; 300; 500; 700 ve 900 K'de elastik sabit ve bulk modülü dataları

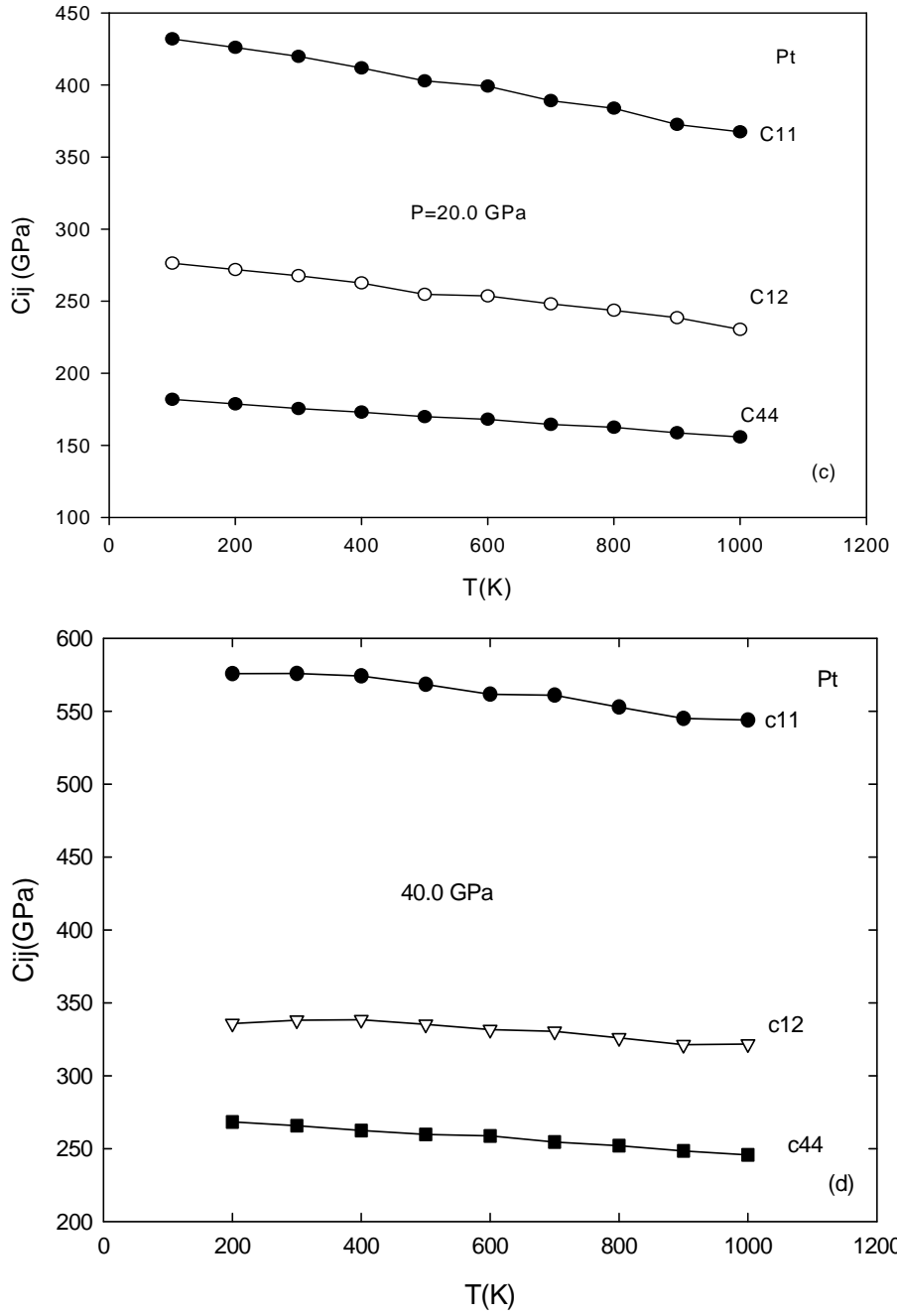
T(K)	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$B$ (GPa)
0	267,06	199,63	90,54	222,11
300	238,56	178,20	79,42	213,51
500	219,63	165,22	71,90	207,54
700	201,99	153,12	66,11	201,374
900	173,69	132,04	58,46	195,01

Çizelge 6.6. Ir için MD'nin NPT topluluğu için sabit basınçta 300; 500; 700; 900 ve 1000K'de elastik sabit ve bulk modülü dataları

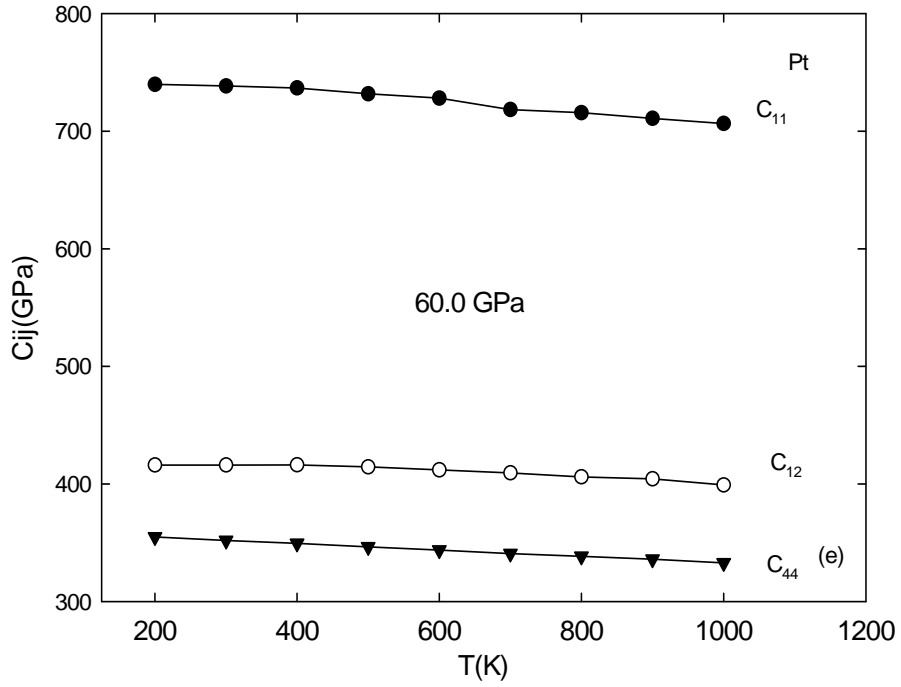
T(K)	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$B$ (GPa)
300	456,52	243,17	238,08	320,81
500	432,04	229,49	222,30	311,53
700	406,54	214,88	207,58	302,00
900	381,41	203,89	185,56	292,18
1000	362,86	192,35	185,53	287,18



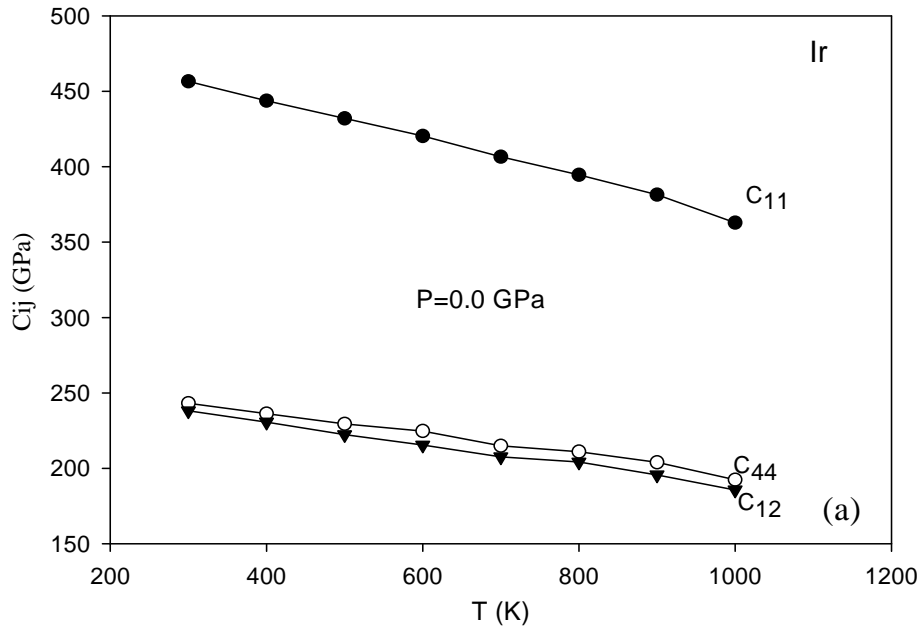
Şekil 6.6. Elastik sabitlerin sıcaklıkla değişimi. Saf Pt elementi için a) 0,0 GPa, b)10GPa, c) 20 GPa, d) 40 GPa, e) 60 GPa değerlerinde



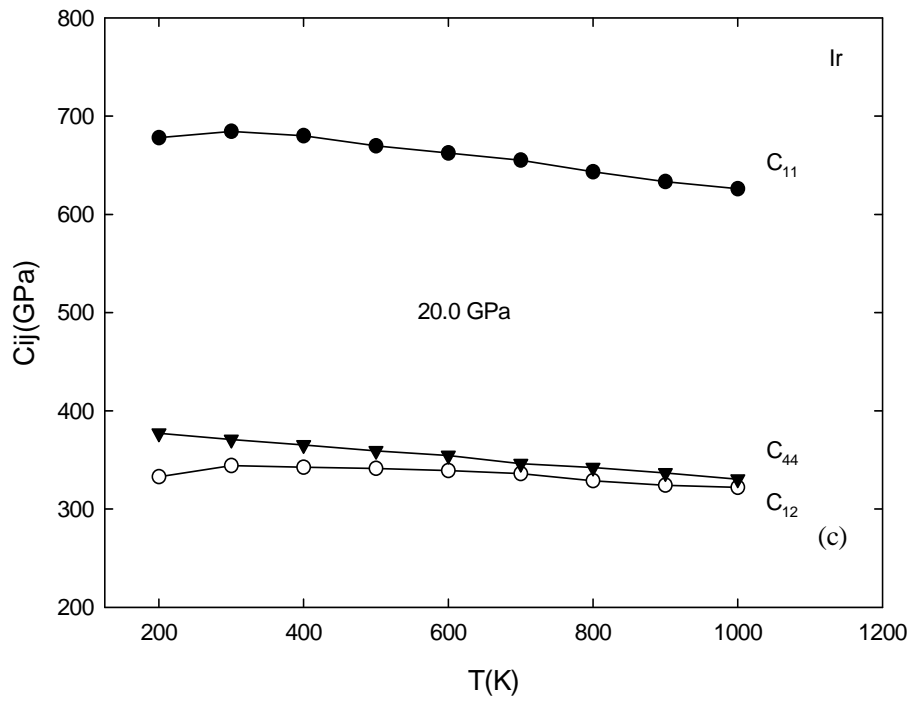
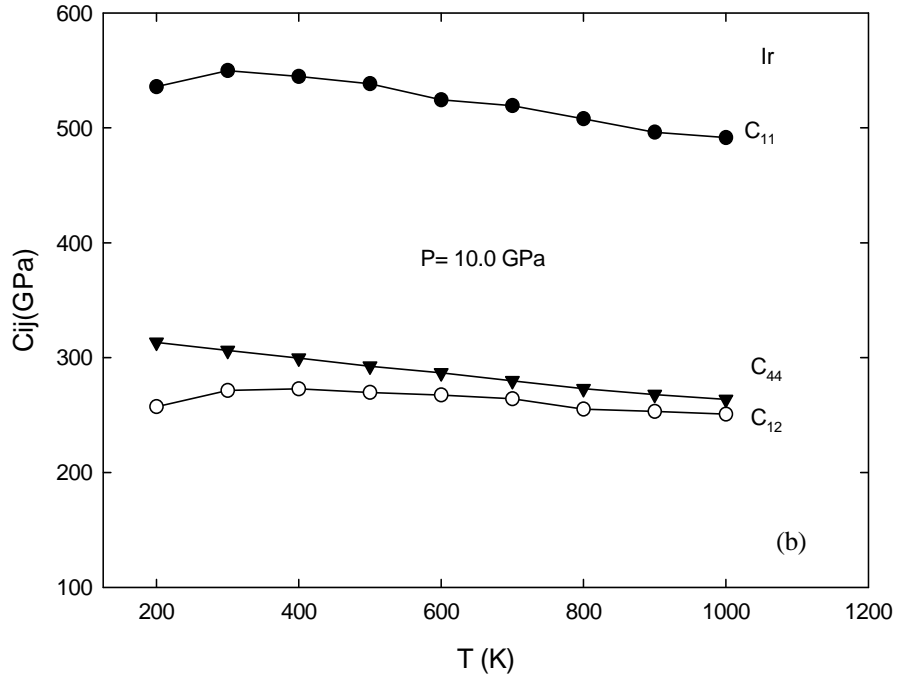
Şekil 6.6. (Devam) Elastik sabitlerin sıcaklıkla değişimi. Saf Pt elementi için a) 0,0 GPa, b)10GPa, c) 20 GPa, d) 40 GPa, e) 60 GPa değerlerinde



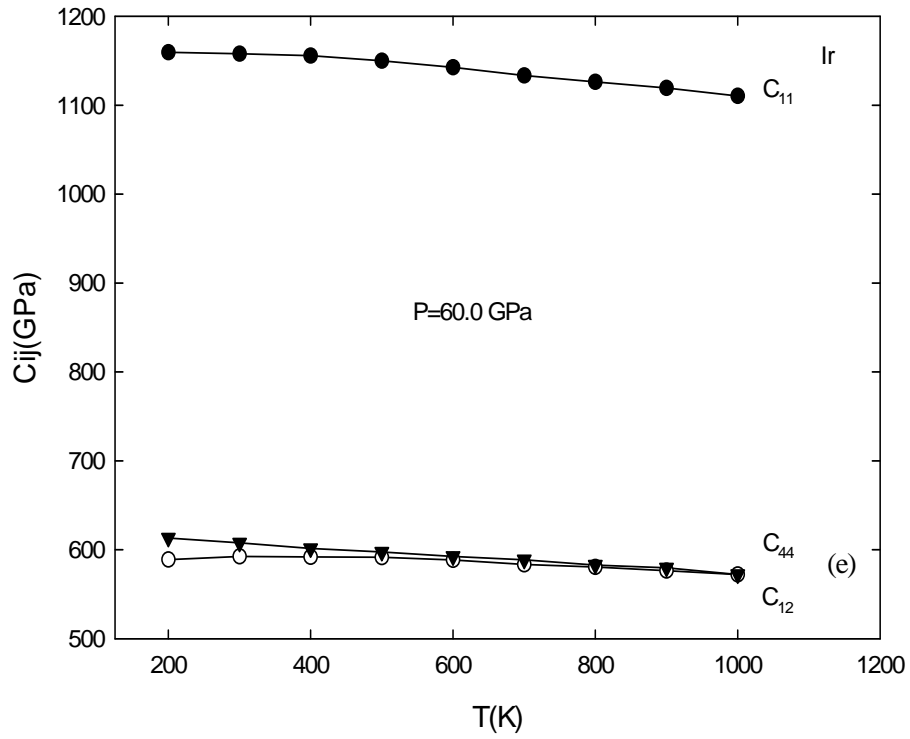
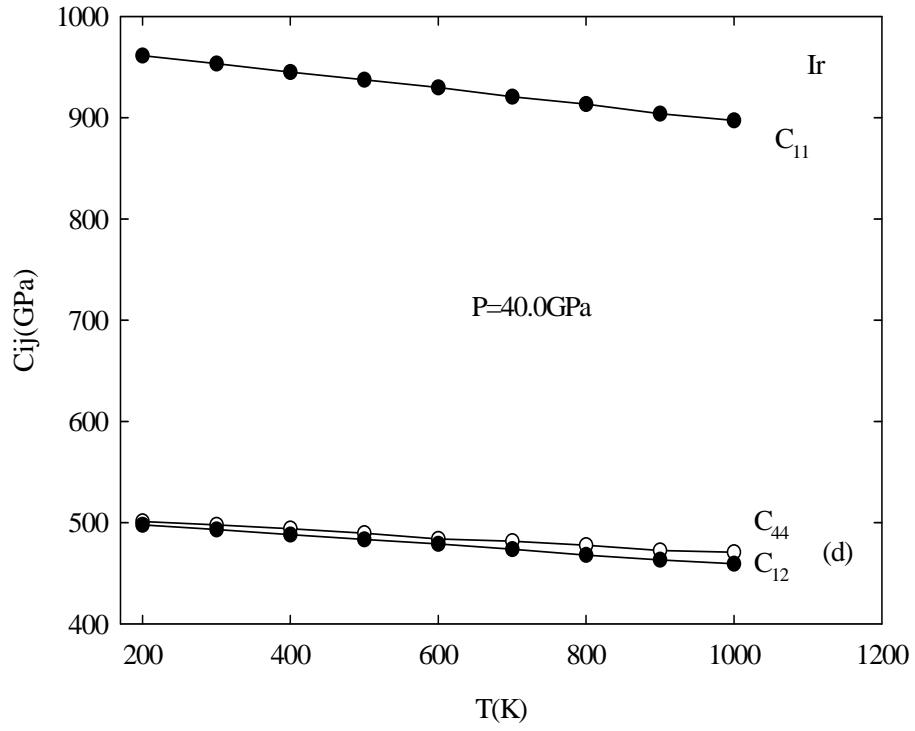
Şekil 6.6. (Devam) Elastik sabitlerin sıcaklıkla değişimi. Saf Pt elementi için a) 0,0 GPa, b) 10 GPa, c) 20 GPa, d) 40 GPa, e) 60 GPa değerlerinde



Şekil 6.7. Elastik sabitlerin sıcaklıkla değişimi. Saf Ir elementi için a) 0,0 GPa, b) 10 GPa, c) 20 GPa, d) 40 GPa, e) 60 GPa değerlerinde



Şekil 6.7. (Devam) Elastik sabitlerin sıcaklıkla değişimi. Saf Ir elementi için a) 0,0GPa, b) 10GPa, c) 20 GPa, d) 40 GPa, e) 60 GPa değerlerinde



Şekil 6.7. (Devam) Elastik sabitlerin sıcaklıkla değişimi. Saf Ir elementi için a) 0,0GPa, b) 10GPa, c) 20 GPa, d) 40 Gpa, e) 60 GPa değerlerinde

## 6.6. Isıl Genleşme Katsayısı Sıcaklıkla Değişimi

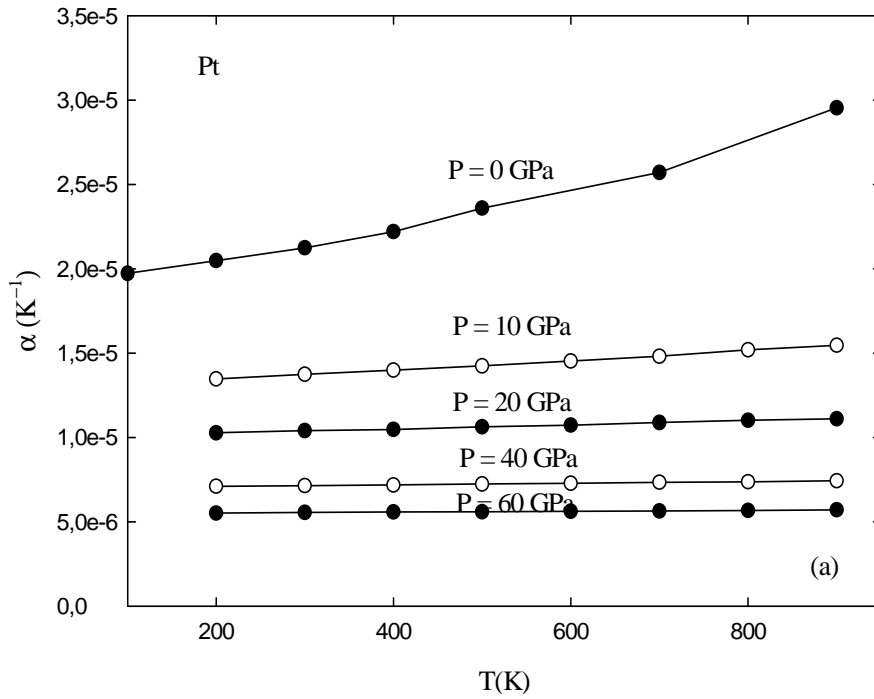
Burada ısı genleşme katsayısının değişen basınçlar için yani 0,0 GPa, 10GPa, 20 GPa, 40 GPa ve 60 GPa değerlerinde genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi incelenmiştir.

P= 0,0 GPa 300 K'de sonuca baktığımızda Pt elementi için % 32 doğrulukta gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca grafiği incelediğimizde P = 40 Gpa'da  $7,11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  olup deneysel değer olan  $8,90 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ısı genleşme katsayısına çok yaklaşmıştır. Ir elementi için ise %45 doğrulukta gerçekleşmektedir. Grafiği incelediğimizde ise 20 GPa değerinde  $7,41 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  olup  $8,90 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  deneysel değeri ile çok yakın bir sonuç vermiştir. Yani basınç arttıkça literatür ile olumlu sonuçlar verilmektedir.

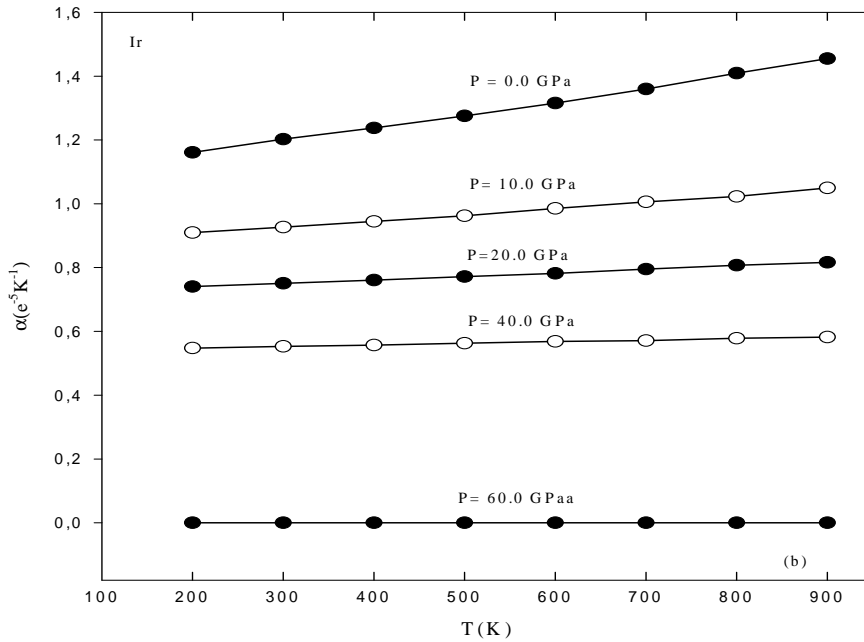
Ayrıca sabit basınçta P=0,0Gpa'da Örgü sabiti sıcaklık grafiğinden ısı genleşme katsayısı hesaplanmıştır. Bu hesaplamanın bulunması için gerekli olan formül;

$$\alpha = \frac{1}{a} \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_p \quad [6.3]$$

değeri kullanılıyor iken; yukarıda gösterilen grafik için Eş. 4.1'de verilen formül kullanılmaktadır.



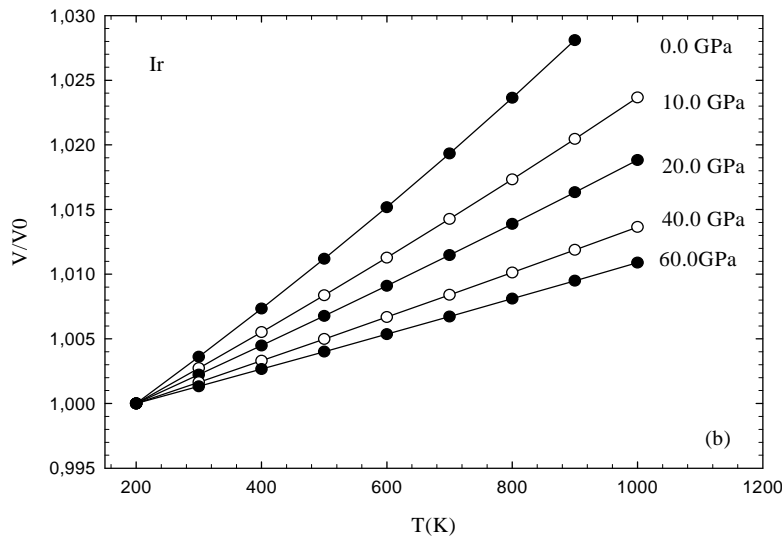
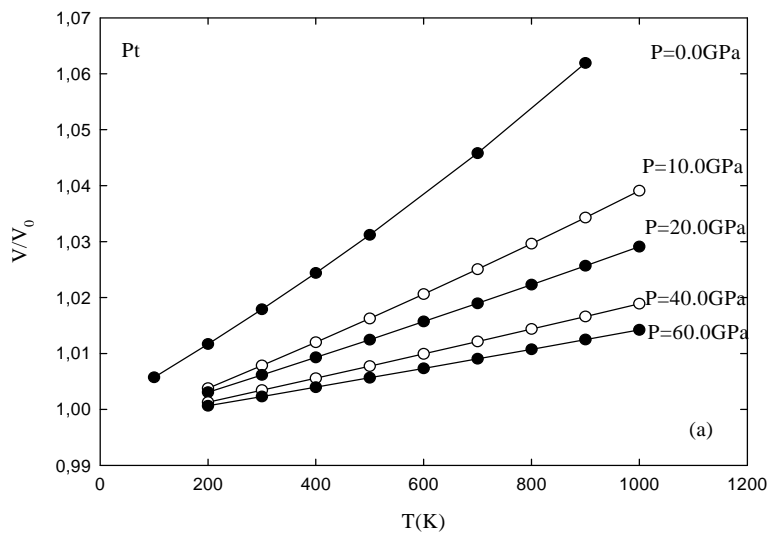
Şekil 6.8. Saf Pt elementi için 0 GPa, 10GPa, 20 GPa, 40 GPa ve 60 GPa değerlerinde genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.9. Saf Ir elementi için 0,0 GPa, 10GPa, 20 GPa, 40 GPa ve 60 GPa değerlerinde ısı genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi

### 6.7. Molar Hacmin Sıcaklıkla Değişimi

Burada ise Pt ve Ir elementi için 0 GPa, 10GPa, 20 GPa, 40 GPa ve 60 GPa sabit basınç değerinde molar hacmin sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Değişen sıcaklıklarda basıncı attığımızda molar hacimde azalma meydana gelmektedir. Ama her basınç için hesapladığımızda ise molar hacmin sıcaklıkla arttığı görülmektedir.



Şekil 6.10. Saf Pt ve Ir için sabit Basınçta molar hacmin sıcaklıkla değişimi

## 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Son yıllarda katı maddelerin, özellikle kristal yapılı malzemelerin fiziksel özellikleri bir yandan simülasyon yöntemleri (MD ve MC), öte yandan yoğunluk Fonksiyonuna dayalı ab-initio metodlarla yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Elde edilen sonuçlar, hem deneysel sonuçların desteklenmesi, hem de deneyleri yapılamayan veya henüz yapılmamış olan fiziksel özelliklerin daha iyi anlaşılmasında kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın ilk üç bölümünde, moleküler dinamik simülasyon ve hesaplanan fiziksel özellikler hakkında ayrıntılı teorik bilgiler verilmiş, daha sonra İridyum ve Platinin bazı termo-elastik özellikleri, yeni bir potansiyel enerji fonksiyonu kullanarak EAM simülasyon yöntemi ile incelenmiştir.

Önce, deneysel verilere “fit” etmek suretiyle kullandığımız potansiyel enerji fonksiyonunun en uygun parametreleri bulunmuştur. Daha sonra simülasyonun gidişatı(gelişimini) gözlemek amacı ile bazı termodinamik özelliklerin “zaman adımı (time-step) sayısına göre değişimleri elde edilmiştir.

Hesapladığımız termo-elastik özellikler, basınç ve sıcaklığa bağlı olarak üç ana başlık altında toplanmıştır. Bunlar, ergime sıcaklığı ve katı-sıvı faz geçişinin hesaplanması, basınç ve sıcaklığa bağlı değişimlerin hesaplanması şeklinde ifade edilebilir.

Genel hatları yukarıda verilen çalışmanın sonuçları aşağıda sıralanmıştır:

1. Pt ve Ir elementlerinin Kohesif enerjilerinin örgü sabitine bağlı değişimi belirlendi ve bu enerji değişimleri Rose enerjisi ile karşılaştırıldı. Buna göre maddelerin kohesif enerjileri, Pt için -5,83 eV, Ir için -6,79eV olarak hesaplandı. Bu sonuçlar Tablo 4.1'deki deneysel değerlerle kıyaslandığında Pt için % 0,17, Ir için % 2,16 daha küçük olduğu görüldü.

2. Pt ve Ir elementlerinin ergime sıcaklıklarını beş farklı yoldan hesapladık ve ergime sıcaklıkları değerlerinin birbirleriyle ve literatür ile uyumlu olduğu gördük. Çeşitli sabit basınç altında elde ettiğimiz kohesif enerjilerin sıcaklığa bağlı değişimlerinden hem ilgili basınçlardaki ergime sıcaklıklarını gözlemledik, hem de bu değerleri kullanarak Ir ve Pt 'nin katı-sıvı faz diyagramlarını elde ettik. Sonuçların literatür değerleri ile uyumlu olduğunu gördük.
3. Pt ve Ir elementlerinin varsa farklı faz yapıları hakkında bilgi almaya çalıştık. Bunun için sabit sıcaklık ve sabit basınç altında radyal dağılım fonksiyonları (RDF) eğrilerini oluşturduk. RDF eğrilerinde meydana gelen piklerin durumlarını açıklayarak yeni bir katı fazın oluşmadığını gördük.
4. Termodinamik niceliklerin adım sayısına göre değişimleri incelendi. Buradaki amaç yaptığımız simülasyon sürecini gözlemek ve denetlemektir.
5. Daha sonra, 1372 atomdan oluşan MD sistemlerimizin basınca bağlı termodinamik özelliklerinin hesaplanmasına geçildi. Burada önce basınca bağlı termodinamik nicelikler hesaplandı. Hacim- basınç ilişkisinden bulk modülü bulundu. Hesaplanan bulk modülünün literatür ile uyumlu olduğu görüldü. Molar hacim, örgü sabiti ve entalpi değerlerinin basınçla değişimi gözlemlendi. Daha sonra sıcaklığa bağlı termodinamik niceliklerin hesaplanmasına geçildi. Örgü sabiti sıcaklık ilişkisinden termal genleşme katsayısı hesaplandı.
6. Pt ve Ir elementlerinin sıcaklığa ve basınca bağlı elastik özelliklerin incelenmesine geçildi. Bulk modülünün ve elastik sabitlerin sıcaklık ve basınçla olan değişimleri hesaplandı ve literatür değerleri ile kıyaslandı. Isıl genleşme katsayısının sıcaklık ve basınçla olan değişimleri, elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görüldü.

## KAYNAKLAR

1. Grujicic, M. and Dang, P., “Computer Simulation of Martensitic Transformation in Fe – Ni Face-Centered Cubic Alloys”, **Materials Science and Engineering**, A(201): 194-204 (1995).
2. Cong, H. R., Bian, X. F., Zhang, J. X. and Li, H., “Structure Properties of Cu- Ni Alloys at the Rapid Cooling Rate Using Embedded-Atom Method”, **Materials Science and Engineering**, A326: 343-347 (2002).
3. Erkoç, Ş., “Empirical many-body potential energy functions used in computer simulations of condensed matter properties”, **Physics Reports**, 278: 79-105 (1997).
4. Daw, M. S., Baskes, M. I., “Semiempirical Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals”, **Phys. Rev. Letters**, 50 (17): 1285 (1983).
5. Daw, M. S., Bisson, C. L. and Wilson. W.D., “Hydrogen Binding to Fixed Intersitial Impurities in Metals”, **Solid State Communications**, 46(10): 735-738 (1983).
6. Daw, M. S., Baskes, M. I., “Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals”, **Phys. Rev.B**, 29(12): 6443-6453 (1984)
7. Baskes, M. I., “Determination of Modified Embedded-Atom Method Parameters for Nickel”, **Materials Chemistry Physics**, 50: 152-158 (1997) .
8. Finnis, M. W. and Sinclair, J. E., “A Simple empirical N-body potential for transition metals”, **Philosophical Magazine A**, 50(1): 45-55 (1984).
9. Sutton, A. P., Chen, J., “Long-range Finnis-Sinclair potentials”, **Philos. Mag. Lett.**, 61: 139-146 (1990).
10. Çağın Qi, Y., Kimura T., and Goddard III, W. A., “Molecular Dynamics Simulation of Glass Formation and Crystallization in Binary Liquid Metals: Cu-Ag and Cu- Ni”, **Phy. Rev.B**, 59(5): 3527-3533 (1999).
11. Landa, A., Wynblatt, P., Girshick, A., Vitek, V., Ruban, A. and Skriver, H., “Development of Finnis- Sinclair Type Potentials for Pb, Pb-Bi, and Pb- Ni Systems: Application to Surface Segregation” , **Acta Mater.**, 46(9): 3027–3032 (1998).
12. Haasen, P., “Physical Metallurgy, Second Ed.”, **Cambridge University Pres**, UK., 28-122 (1992).

13. Porter, D. A. and Easterling, K.E., "Phase transformation in metals and alloys, 1, Second Edition", **Chapman & Hall, T.J. Press (Padstow) Ltd.**, UK, 65-106 (1992).
14. Haile, J. M., "Molecular Dynamics Simulation, elementary methods", **John Wiley & Sons, Inc.**, Canada, 17- 150 (1992).
15. Catlow, C.R.A., "Computer modelling of fluids polymers and solids", 1-28, ads. C.R.A. Catlow et al., **Kluwer Academic Publishers**, U.S.A, 28-120 (1990)
16. Moody, M. C., and Ray, J. R., "Free energy difference calculations comparing fcc and hcp structures using molecular dynamics computer simulations", **J. Chem. Phys.**, 84(3): 1735-1802 (1986).
17. Ihm, J., "Total energy calculations in solid state physics", **Rep. Prog. Phys.**, 51: 105-128 (1988).
18. Kerr, W. C., Hawthorne, A. M., Gooding, R. J., Bishop, A. R. and Krumhansl, J.A., "First-order displacive structural phase transitions studies by computer simulation", **Phys. Rev. B**, 45(13): 7036-7044 (1992).
19. Hasegawa, M., and Ohno, K., "The dependence of the phase diagram on the range of the attractive intermolecular forces", **J. Phys. Condens. Matter**, 9: 3361-3370 (1997).
20. Barrera, G. D. and Tendler, R. H., "Simulation of metals and alloys using quasi-harmonic lattice dynamics", **Computer Phys. Comm.**, 105: 159-168 (1997).
21. Hu, W., Xu, H., Shu, X., Yuhan, X., Gao B. And Zhange, B., "Calculation of Thermodynamic properties of Mg- RE (RE= Sc, Y, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho or Er) alloys by an analytic modified embedded atom method", **Appl. Phys.**, 33: 711-718 (2000).
22. Ostanin, S. A., and Trubitsin, V. Y., "Calculation of P-T phase diagram of hafnium", **Computational Materials Science**, 17: 174-177 (2000).
23. Wolverton, C., Yan, X. Y., Vijayaraghavan, R. ve Ozolin V., "Incorporating first-principles energetics in computational thermodynamics approaches", **Acta Materialia**, 50: 2187-2197 ( 2002).
24. Singh, R. K. and Singh, S., "Structural phase transition and high-pressure elastic behavior of III-V semiconductors", **Physical Review B**, 39(1): 671-675 (1989).
25. Horiuchi, T., Takizawa, S., Suzuki, T., ve Mohri, T., "Computer simulation of local lattice distortion in Cu-Au solid solution", **Metall. Mater. Trans. A**, (26A): 11-19 (1995).

26. İnternet: Platin elementinin incelenmesi, [http:// www.dökümanlar.com/arama.asp](http://www.dökümanlar.com/arama.asp) (2005).
27. İnternet: İridium elementinin incelenmesi, <http://www.kimyaevi.com/arama.asp> (2005).
28. Stephan M., Foiles and Murray S., Daw, “Calculation of the thermal expansion of metals using the EAM”, **Phys. Rev. B** 17 (38): 663 – 664 (1988)
29. Masuda, K., Hung, Vu, Van and Tam P. D., “Thermodynamic quantities of metals investigated by an analytic statistical Moment method”, **Phys. Rev.B**, 67: 094301 (2003).
30. Heid R, Bohnen K., Felix, P., Kmhoand, K., Reichardt, W. “Ab initio phonon dynamics of iridium”, **J. Phys. Condens. Matter**, 10: 7967-7973 (1998)
31. Andres, K., and Jensen M.A.,” Superconductivity, Susceptibility, and Specific Heat in the Noble Transition element and alloys”, **Phys. Rev.**, 165(2): 533–544 (1968).
32. Andersen, K. O., “Elektronic structure of the fcc Transition Metals”, **Phys. Rev.B**, 2: 4 (1970)
33. Çağın, T., Dereli, G., Uludağan, M., and Tomak, M., “Thermal and Mechanical properties of some fcc transtion metals”, **Phys. Rev.B**, 59: 5 (1998).
34. Kart, H., Tomak, M., and Çağın, T., “Thermal and Mechanical properties of intermetallic alloys”, **Modelling simul. Mater. Sci. Eng.**, 13: 657- 669 (2005).
35. Baria, J. K., “Temperature Dependent Lattice Mechanical Properties of some fcc transition Metals”, **Chinese Journal of Phys.**, 42: 3 (2004).
36. Baria, J.K., “Static and Vibrational Properties of Transition metals”, **Czech. Journal Phys.**, 52 (2002).
37. Baria, J. K., “The effect of temperature on lattuce mechanical properties of noble and transition matels”, **Czech. Journal Phys.**, 54: 5 (2004).
38. Lee, B. J., Shim, J. H. and Baskes, M. I., “Semiempirical atomic potential for the fcc metals”, **Phys. Rev.B**, 68: 144112 (2003).
39. Nix, F. C., and MacNair, D., “The Thermal Expansion of Pure Metals”. **Phys. Rev.**, 61: 74-78 (1942).
40. Özgen, S., “Sayısal Hesaplama Yöntemlerinin Şekil Hatırlamalı Alaşımlarda Difüzyonsuz Faz Dönüşümlerine Uygulanması”, Doktora Tezi, **Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Elazığ, 1-117 (1997).

41. Kazanç, S., “ Bakır Bazlı Alaşımlarda Termoelastik Dönüşümlerin Moleküler Dinamik benzetimi”, Doktora Tezi, **Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Elazığ, 1-89 (2004).
42. Gürler, Y., “ Termodinamik Faz diyagramlarının Moleküler Dinamik Benzetimi İle Elde edilmesi.”, Yüksek Lisans Tezi, **Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Elazığ, 1-43 (2004).
43. Heermann, D. W., “Computer Simulation Methods in Theoretical Physics, **Springer- Verlag**, UK., 8-133 (1990).
44. Ercolessi F., “Sprenger Collage in Computational Physics”, **ICTP, Trieste**, Italy,24-78 (1997).
45. Viiyard, G. H., Gibson, J. B., Goland, A.,N., Miligram, M., “Temperature Dependence of Elastic Contants of EAM of Metals”, **Phys. Rev.**, 120-1229 (1960).
46. Alder, B. J. and Wainwright, T. E., “Temperature Dependent Lattice Mechanical Properties of some fcc transition Metals”, **Journal, Chem. Phys.**, 27-1207 (1957).
47. Porter, D. A.and Easterling, K.E. Phase Transformations in metals and alloys, 1, second Edition, **Chapman & Hall, T. J. Pres(Padstow) Ltd.**, UK, 54-98 (1992).
48. Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., and Teller, E., **J. Chem. Phys.**, 21-1987 (1953).
49. Rahman,A., “Embedded-Atom Method ”, **Phys. Rev.A** : 136–405 (1964).
50. Rapaport, D. C. “The Artof Molecular Dynamics Simulation”, **Cambridge Univ. Press.**, 8 (2002).
51. Verlet, L., “Computer Expergiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules”, **Physical Review**, 159: 98 (1967).
52. Evans, D. J. ve Morriss, G. P., “Non-Newtonian Molecular Dynamics”, **North-Holland Physics Publishing**, Amsterdam (1984).
53. Parrinello, M. and Rahman, A., “Crystal structure and pair potentials: a Molecular-Dynamics study”, **Phys. Rev. Lett.**, 45(11): 1196–1199 (1980).
54. Parrinello, M. and Rahman, A., “Polymorphic transitions in single crystals: a new molecular dynamics method”, **Journal Appl. Phys.**, 52(12): 7182–7190 (1981).

55. Voter, A. F., and Chen, S. P., “Accurate interatomic potentials for Ni, Al and Ni<sub>3</sub>Al”, **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.**, Eds.; Siegel, R. W., Weertman, J. R., and Sinclair, R., **Materials Rev. Science**, 82: 175-180 (1987).
56. Cherne, F. J. and Deymier, P. A., “Calculation of the transport properties of liquid aluminum with equilibrium and non-equilibrium molecular dynamics”, **Scripta Materialia**, 45: 985-991 (2001).
57. Dikici , M., “Kristallerin Esneklik Özellikleri”, **Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları**, Samsun, 12-24 (1993).
58. Cai, J. and Ye, Y. Y., “Structure and thermodynamic properties of Metals.’, **Phys. Rev.B**, 12: 54 (1996).
59. Verma, M. L., Rathore, R. P., “Semiempirical atomic potential for the fcc metals”, **Phys. Stat. Sol.B**, 185: 93 (1994).
60. Rose, J. H., Smith, J. R., Guinea, F., Ferrante, J., Universal features of the equation of state of metals, **Phys. Rev.B**, 29: 2963–2969 (1984).
61. Alper, H. E. and Politzer, P., “Molecular dynamics simulation of the temperature-dependent behavior of solid copper”, **Journal Molec. Struc. (Theochem)**, 478: 117-125 (1999).
62. M. Dikici, “Katıhal Fiziğine Giriş”, **Ondokuz Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Yayınları**, Samsun, 12-36 (1993).
63. Szpunar, J. A., “Molecular-Dynamics Simulation of Rapid Solidification of Aluminum”, **Acta Metall. Mater.**, 41(8): 2291-2295 (1995).
64. Miracle, D. B., “The Physical and Mechanical Properties of Ni-Al”, **Acta Metall. Mater.**, 41(3): 649-684 (1993).
65. Kaimi, M., Stapay, G., Kaplan, T. and Mostoller, M., “Temperature Dependence of the Elastic Constants of Ni: Reliability of EAM in Predicting Thermal Properties”, **Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.**, 5: 337-346 (1997).
66. Ralpy, J. W., Mansour, K. A. and Lee, M. W., “Temperature Dependence of Elastic Constants of EAM of Palladium”, **Physical Review B**, 46: 8027-8035 (1992)
67. Dheng, H., Hu, W., Shu, X., Zhao, Zhang, L., B., “Monte Carlo Simulation of the Surface Segregation of Pt-Ir and Pt-Pd alloys with an analytic EAM”, **Surface Science**, 517: 177- 185 (2002).

68. Beurden P. V. and Kramer, G. J., “Parametrization of Modified EAM potentials and Pt based on density functional theory calculations, with applications to surface properties”, **Phys. Rev.B**, 63: 165106 (2001).
69. Kittel, C., “Introduction to solid state physics”, **John Wiley & Sons, Inc.**, New York., 36-78 (1986).
70. Bhuiyon, G. M., Silbert, M., Stott, M. J., “Structure and thermodynamic properties of liquid transition Metals: an EAM approach”, **Phys. Rev.**, 53(2): 636-645 (1996).
71. Karzhavin V. K., “Platinum group elements(PGE)”, **Thermodynamic properties**, Russia ,12-21 (2005).
72. Nayak, S. K., Khanna, S. N., Rao, B. K. and Jena, P., “Thermodynamics of small nickel clusters”, **Journal Phys.**, 10: 10853–10862 (1998).
73. Chen, S. P., “Local volume potentials for actinide metals”, **J. Alloys and Compounds**, 185: 353–362 (1992).

## ÖZGEÇMİŞ

04.05.1980 tarihinde Ankara'da doğdu. 1998 OYS'de Osmangazi Üniv.Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik (N.Ö) bölümünü kazandı. Bu bölümden 2002 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl Gazi.Ünv.Fen Bilimleri Ens.Fizik Bölümünde Tazli yüksek lisans programına başladı.