

BAZI İKİLİ VE DÖRTLÜ ALAŞIMLARIN ÖRGÜ DİNAMİĞİ

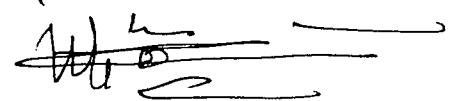
Mustafa ÖZDURAN

**DOKTORA TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2004
ANKARA**

Mustafa ÖZDURAN tarafından hazırlanan BAZI İKİLİ VE DÖRTLÜ ALAŞIMLARIN ÖRGÜ DİNAMİĞİ adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Prof. Dr. İrfan AKGÜN

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından FİZİK Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mehmet ZENGİN



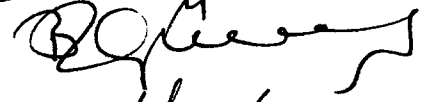
Üye : Prof. Dr. İrfan AKGÜN



Üye : Doç. Dr. Bora ALKAN



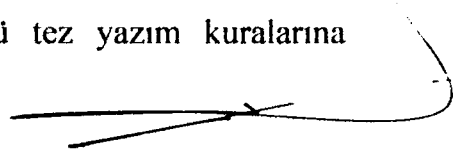
Üye : Doç. Dr. Bilal GÜNEŞ



Üye : Doç. Dr. Mehmet KASAP



Bu tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni DÖRTLÜ ALAŞIMININ ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN VE FONON FREKANSLARININ HESAPLANMASI	4
2. 1. Giriş	4
2. 2. Alaşımın Elastik Özellikleri	5
2. 2. 1. Çok-cisim etkileşme potansiyeli	5
2. 2. 2. Potansiyel parametrelerinin parametrize metodu	6
2. 3. Alaşımın Fonon Frekansları	11
3. Fe-%18Cr-%12Ni-%2Mo DÖRTLÜ ALAŞIMININ ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN VE FONON FREKANSLARININ HESAPLANMASI	18
3. 1. Giriş	18
3. 2. Alaşımın Elastik Özellikleri	19
3. 3. Alaşımın Fonon Frekansları	21
4. Ni _(1-x) -Cr _x (x=0,196) İKİLİ ALAŞIMIN ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN ve FONON FREKANSLARININ HESAPLANMASI.....	24
4. 1. Giriş	24
4. 2. Alaşımın Elastik Özellikleri	24

4. 3. Alaşımın Fonon Frekansları	26
5. $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x=0,50; 0,32; 0,25; 0,10$) İKİLİ ALAşIMLARIN ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN ve FONON FREKANSLARININ HESAPLANMASI	29
5. 1. Giriş	29
5. 2. $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x=0,32$) Alaşımın Elastik Özellikleri	29
5. 3. $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x=0,32$) Alaşımının Fonon Frekansları	31
5. 4. $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x=0,50; 0,25; 0,10$) Alaşımlarının Fonon Frekansları	34
6. SONUÇLAR ve TARTIşMA	42
KAYNAKLAR	44
EKLER	51
ÖZGEÇMİş	71

BAZI İKİLİ VE DÖRTLÜ ALAŞIMLARIN ÖRGÜ DİNAMİĞİ
(Doktora Tezi)

Mustafa ÖZDURAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2004

ÖZET

Bu çalışmada, bazı ikili (binary) ve dörtlü (quaternary) alaşımların örgü dinamiği incelendi. İncelenen ikili $[Ni_{(1-x)}-Cr_x (x=0,196), Co_{(1-x)}-Ni_x (x=0,50; 0,32; 0,25; 0,10)]$ ve dörtlü $(Fe-18Cr-10Mn-16Ni, Fe-18Cr-12Ni-2Mo)$ alaşımları için MBP 'yi tanımlayan parametreler, Akgün ve Uğur (1, 2) tarafından tanımlanan metoda göre hesaplandı. Alaşımların fonon frekansları temel simetri doğrultuları boyunca, hesaplanan iki ve üç-cisim kuvvet sabitleri kullanılarak bulundu. Alaşımların bazı elastik özellikleri; ikinci mertebeden (C_{11}, C_{12}, C_{44}) ve üçüncü mertebeden $(C_{111}, C_{112}=C_{116}, C_{123}=C_{144})$ elastik sabitleri, ısısal genleşme katsayısı (α_t) , hacim (bulk) modülü (B) ve ikinci dereceden elastik sabitlerinin basınçla değişimleri $\left[\left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \text{ ve } \frac{\partial C'_{ij}}{\partial P} \right]$, Young modülü (E) , anizotropi çarpanı (A) ve kesme (shear) modülü (G) gibi nicelikler, Akgün (3) tarafından tanımlanan kristal modeli kullanılarak hesaplandı.

Bilim Kodu : 404.05.01
Anahtar Kelimeler : Elastik sabitleri, fonon frekansları, kuvvet sabitleri
Sayfa Adedi : 71
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. İrfan AKGÜN

THE LATTICE DYNAMIC OF SOME BINARY AND QUATERNARY ALLOYS

(Ph. D. Thesis)

Mustafa ÖZDURAN

GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

January 2004

ABSTRACT

In this work, the lattice dynamic of some binary and quaternary alloys are studied. The parameters defining the MBP for the examined binary $[\text{Ni}_{(1-x)} - \text{Cr}_x (x=0.196), \text{Co}_{(1-x)} - \text{Ni}_x (x=0.50, 0.32, 0.25, 0.10)]$ and quaternary (Fe-18%Cr-10%Mn-16%Ni, Fe-18%Cr-12%Ni-2%Mo) alloys have been computed following the method defined by Akgün and Uğur (1, 2). The phonon frequencies of the alloys along the principal symmetry directions have been computed using the calculated two-and three-body force constants. Some elastic properties of the alloys; such quantities as the second-order (C_{11}, C_{12}, C_{44}) and third-order ($C_{111}, C_{112}=C_{116}, C_{123}=C_{144}$) elastic constants, the thermal expansion coefficient (α_l), the pressure derivatives of the bulk modulus (B) and second-order elastic constants $\left[\left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \text{ ve } \frac{\partial C'_{ij}}{\partial P} \right]$, the Young's modulus (E), the anisotropy multiplier (A), and the shear modulus (G) have been computed using the crystal model defined by Akgün (3).

Science code	: 404.05.01
Key words	: Elastic constants, phonon frequencies, force constants
Page number	: 71
Adviser	: Prof. Dr. İrfan AKGÜN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Sayın Hocam Prof. Dr. İrfan AKGÜN'e teşekkürlerimi sunarım. Bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Gökay UĞUR 'a teşekkürü bir borç bilirim.



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni alaşımının oda sıcaklığındaki giriş verileri	8
Çizelge 2.2. Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni alaşımı için hesaplanan MBP parametreleri	8
Çizelge 2.3. Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni alaşımı için oda sıcaklığında hesaplanan ve ölçülen elastik sabitler	9
Çizelge 2.4. Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni alaşımı için oda sıcaklığında hesaplanan bazı elastik özellikleri	11
Çizelge 2.5. Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni alaşımı için oda sıcaklığında hesaplanan bazı elastik özellikleri	11
Çizelge 2.6. Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni alaşımı için hesaplanan radyal (α_i) ve açısal (β_i) kuvvet sabitleri	15
Çizelge 3.1. Fe-%18Cr-%12Ni-%2Mo alaşımının oda sıcaklığındaki giriş verileri	20
Çizelge 3.2. Fe-%18Cr-%12Ni-%2Mo alaşımı için hesaplanan MBP parametreleri	20
Çizelge 3.3. Fe-%18Cr-%12Ni-%2Mo alaşımı için oda sıcaklığında hesaplanan ve ölçülen elastik sabitler	20
Çizelge 3.4. Fe-%18Cr-%12Ni-%2Mo alaşımı için oda sıcaklığında hesaplanan bazı elastik özellikleri	21
Çizelge 3.5. Fe-%18Cr-%12Ni-%2Mo alaşımı için oda sıcaklığında hesaplanan ve ölçülen bazı elastik özellikleri	21
Çizelge 3.6. Fe-%18Cr-%12Ni-%2Mo alaşımı için hesaplanan radyal (α_i) ve açısal (β_i) kuvvet sabitleri	22
Çizelge 4.1. Ni _(1-x) -Cr _x (x=0,196) alaşımının oda sıcaklığındaki giriş verileri	25
Çizelge 4.2. Ni _(1-x) -Cr _x (x=0,196) alaşımı için hesaplanan MBP parametreleri	25
Çizelge 4.3. Ni _(1-x) -Cr _x (x=0,196) alaşımı için oda sıcaklığında hesaplanan ve ölçülen elastik sabitler	25

Çizelge 4.4. $Ni_{(1-x)}-Cr_x(x=0,196)$ alaşımı için oda sıcaklığında hesaplanan bazı elastik özellikleri	26
Çizelge 4.5. $Ni_{(1-x)}-Cr_x(x=0,196)$ alaşımı için oda sıcaklığında hesaplanan ve ölçülen bazı esneklik özellikleri	26
Çizelge 4.6. $Ni_{(1-x)}-Cr_x(x=0,196)$ alaşımı için hesaplanan radyal (α_i) ve açısal (β_i) kuvvet sabitleri	27
Çizelge 5.1. $Co_{(1-x)}-Ni_x(x=0,32)$ alaşımının oda sıcaklığında giriş verileri	30
Çizelge 5.2. $Co_{(1-x)}-Ni_x(x=0,32)$ alaşımının hesaplanan MBP parametreleri	30
Çizelge 5.3. $Co_{(1-x)}-Ni_x(x=0,32)$ alaşımının oda sıcaklığında hesaplanan ve ölçülen ikinci ve üçüncü dereceden elastik sabitleri	30
Çizelge 5.4. $Co_{(1-x)}-Ni_x(x=0,32)$ alaşımının oda sıcaklığında hesaplanan ve ölçülen bazı elastik özellikleri	31
Çizelge 5.5. $Co_{(1-x)}-Ni_x(x=0,32)$ alaşımının oda sıcaklığında hesaplanan elastik özellikleri	31
Çizelge 5.6. $Co_{(1-x)}-Ni_x(x=0,32)$ alaşımı için hesaplanan radyal (α_i) ve açısal (β_i) kuvvet sabitleri	32
Çizelge 5.7. Co ve Ni için oda sıcaklığında giriş verileri	34
Çizelge 5.8. Co ve Ni için oda sıcaklığında hesaplanan ve ölçülen ikinci dereceden elastik sabitler	35
Çizelge 5.9. $Co_{(1-x)}-Ni_x(x=0,50; 0,25; 0,10)$ alaşımlarının her biri için Co ve Ni elementlerini tanımlayan MBP parametreleri	35
Çizelge 5.10. Co, Ni ve $Co_{(1-x)}-Ni_x(x=0,50)$ alaşımı için hesaplanan radyal (α_i) ve açısal (β_i) kuvvet sabitleri	36
Çizelge 5.11. Co, Ni ve $Co_{(1-x)}-Ni_x(x=0,25)$ alaşımı için hesaplanan radyal (α_i) ve açısal (β_i) kuvvet sabitleri	37
Çizelge 5.12. Co, Ni ve $Co_{(1-x)}-Ni_x(x=0,10)$ alaşımı için hesaplanan radyal (α_i) ve açısal (β_i) kuvvet sabitleri	37
Çizelge 5.13. Co, Ni ve $Co_{(1-x)}-Ni_x(x=0,50; 0,25; 0,10)$ alaşımlarının üç-cisim kuvvet sabitleri	38

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni alaşımasının oda sıcaklığında fonon frekans eğrisi.	17
Şekil 3.1. Fe-%18Cr-%12Ni-%2Mo alaşımasının oda sıcaklığında fonon frekans eğrisi.	23
Şekil 4.1. $\text{Ni}_{(1-x)}\text{-Cr}_x$ ($x=0,196$) alaşımasının oda sıcaklığında fonon frekans eğrisi.	28
Şekil 5.1. $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x=0,32$) alaşımasının oda sıcaklığında fonon frekans eğrisi	33
Şekil 5.2. $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x=0,50$) alaşımasının oda sıcaklığında fonon frekans eğrisi.	39
Şekil 5.3. $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x=0,25$) alaşımasının oda sıcaklığında fonon frekans eğrisi.	40
Şekil 5.4. $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x=0,10$) alaşımasının oda sıcaklığında fonon frekans eğrisi.	41

SİMGELER ve KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
E	Young modülü
G	kesme (shear) modülü
C'	kesme (shear) sabiti
C_L	boyuna elastik sabit
A	anizotropi çarpanı
$\vec{a}_1, \vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$	örgünün ilkel öteleme vektörleri
M_b ,	b inci atomun kütlesi
ϕ_0	kristalin denge halindeki potansiyel enerjisi
ϕ_n	n -cisim etkileşme potansiyel enerjileri
$ _0$	denge konumu
m	potansiyelin genişlik parametresi
α	potansiyelin derinlik parametresi
D	ayırışma enerjisi
r_o	atomlar arası denge uzaklığı
β	$\exp(\alpha r_o)$
r_{ij} ;	i . ve j . atomlar arasındaki uzaklık
$D_{\alpha\beta}$	dinamik matris
β_i	açısal kuvvet sabiti
α_i	radyal kuvvet sabiti
fcc	yüzey merkezli küp
bcc	hacim merkezli küp
m_{ij}, n_{ij} ve l_{ij}	atomların örgüdeki koordinatları
a	kristalin örgü sabiti
C	üç-cisim potansiyel parametresidir

ε_0	toplam bağlanma enerjisinin (ϕ) iyonik kısmı
B	toplam hacim (bulk) modülü
C	geometrik sabit
C_{ij}	ikinci-mertebeden elastik sabitleri
C_{ijk}	üçüncü-mertebeden elastik sabitleri
V_b	birim hücre hacmi
α_l	sabit basınçta ısısal genleşme katsayısı
C_v	alaşımın öz ısısı
MBP	çok-cisim etkileşme potansiyeli

Kısaltmalar

CPP

GTF

DAF

AS

CGW

DFT

EAM

Açıklama

Merkezi İkili Etkileşim Potansiyeli

Genel Tensor Kuvveti

deLaunay Açısız Kuvvet

Eksensel Simetrik

Clark-Gazis-Wallis

Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Embedded Atom Modeli

1. GİRİŞ

Örgü dinamiğinde yapısal ve dinamik özelliklerin hesaplamaları, kuantum mekaniksel yaklaşım ve kuvvet alanı metotları olmak üzere iki ayrı bölümde incelenir. Kuvvet alanı metodu; daha çok moleküler biyoloji, DNA ve organik moleküllerin incelenmesinde kullanılmaktadır. 1970'li yıllardan sonra kuvvet alanı metotları sıvıların dinamik davranışının simülasyonu (4) ve makro moleküller için (5) kullanılmaya başlandı. Bu metodun inorganik sistemler, metaller, alaşımlar, yarıiletkenler ve oksit tabanlı yalıtkanlar için başarılı sonuçlar elde ettiği söylenemez (6).

Kuantum mekaniksel yaklaşım metodu termokimyasal, elektronik, optik ve manyetik özelliklerin araştırılmasında, kuvvet alanı metoduna göre daha başarılıdır. Bu yaklaşım başlangıçta temel olarak yarı deneysel (semi-empirical) ve *ab-initio* metodu olmak üzere iki bölüme ayrılır. *Ab-initio* metodu yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) veya Hartree-Fock yaklaşımlarından birini kullanır. Bugüne kadar yapılan çalışmalar yoğunluk fonksiyon teorisinin, Hartree-Fock (7) yaklaşımına göre daha güçlü bir metot olduğunu ortaya koymuştur.

Hartree (7) değişim metodunu kullanarak, çok-elektronlu sistemin Hamiltoniyen denklemini ifade etmiş ve çok-cisim dalga fonksiyonlarının formu hakkında bir varsayım yaparak çok-cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir seti olarak üretmiştir. Homojen, değişmeyen bir sistem içinde, bu dalga fonksiyonları basit düzlem dalgalar olarak alınabilir. Bu varsayımın yapılmasıyla değişim ilkelerini kullanmak mümkün olmaktadır. Toplam enerjiyi minimize eden parametreler aynı zamanda sistemin taban durum özelliklerini oldukça doğru bir şekilde açıklayan parametre değerlerinin bir setidir.

Hartree-Fock yaklaşımı (7) ise anti-simetrik dalga fonksiyonlarını kullanarak tek-elektron dalga fonksiyonlarından, çok-elektron dalga fonksiyonunu Hartree teorisinden daha iyi ifade etmiştir. Bu yaklaşımda dalga fonksiyonu, Hartree dalga

fonksiyonundan daha karmaşıktır. Fakat bu fonksiyon Slater determinantı ile tanımlanabilir.

Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT); herhangi bir Schrödinger denkleminin çözümü dışında, temel durum özelliklerini açıklamak için teorik bir çerçevedir. Elektronların etkileştiği bir sistemde çok-cisimli dalga fonksiyonunun hesaplanması elektronların sayılarının az olmasıyla tanımlanabilir (8). Çok-cisim dalga fonksiyonlarını hesaplamak oldukça zordur. Ancak bu zorluğu aşmanın bir yolu, tanımlanan nicelikleri elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazmaktır. DFT içinde genellikle Kohn-Sham (9) denklemleri kullanılır. Bu denklemler etkin bir potansiyel içinde hareket eden bağımsız parçacıkları açıklar. Bu şekilde DFT, Kohn-Sham elektronları denilen etkileşmeyen hayali bir sistem üzerinde etkileşen gerçek bir sistemin açıklanmasını sağlayan Kohn-Sham denklemlerini hesaba katar. Elektron-elektron etkileşmesi (Coulomb potansiyeli) bilinmesi nedeniyle çok-elektronlu kuantum mekaniksel sistemin Hamiltonyen operatörü, elektronların hareketiyle tanımlanan bir dış potansiyelle açıklanır. Problemin en temel yaklaşımı Schrödinger denkleminin tam olarak çözümünü elde etmektir. Yoğunluk fonksiyonu teorisini kuran Hohenberg ve Kohn teoremi (10), temel durum elektron yoğunluğu ve dış potansiyel arasındaki ilişkiyi açıklar.

Bu tez çalışmasında kullanılan yarı deneysel metot üzerindeki teorik örgü dinamiği çalışmaları, bazı elementlerin elastik sabitleri ve öz ısılarının hesaplamaları ile başlamıştır (11, 12). Bu çalışmalarda genellikle kuvvet sabiti metotları kullanılmıştır. Bu metotlar arasında Merkezi İkili Etkileşim Potansiyeli (CPP), Genel Tensor Kuvveti (GTF), deLaunay Açısız Kuvvet (DAF), Eksensel Simetrik (AS) ve Clark-Gazis-Wallis (CGW) (13 – 16) sayılabilir. Ayrıca iyon-elektron etkileşmelerini de içine alan bir çok modele literatürde rastlanabilir (17 - 29).

İlk olarak Fuchs yaptığı çalışmada (30), kristalin bağlanma enerjisine gelen katkının iki kısma ayrılabilceğini göstermiştir. Bu etkileşmenin birinci kısmı iyonların ikili-etkileşimlerinden gelen katkı, ikinci kısmı ise iletkenlik elektronlarından gelen katkı oluşturmaktadır. Daha sonraları bu etkileri içeren çok-cisim etkileşmeleri ile ilgili

değişik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar önceleri elektron gazı modelleri şeklinde gelişmiştir. De Launay (14), Bhatia (17), Krebs (19), Chéveau (31) modelleri örnek gösterilebilecek çalışmalardır.

Bundan başka yarı deneysel metodu kullanarak çok cisim potansiyeliyle yapılan örgü dinamiği çalışmaları arasında Tersoff Potansiyeli (32), Stillinger-Weber Potansiyeli (33), Pearson-Takai-Halıcıoğlu-Tiller Potansiyeli (34), Efthimios-Pandey Potansiyeli (35) ve Erkoç Potansiyeli (36) sayılabilir. Ayrıca yine yarı deneysel metot arasında sayılan ve çok cisim etkileşmelerini içine alan modellerden bir tanesi de “Embedded Atom Modeli (EAM)” dir (37). Birçok metale uygulanan EAM modeli genelde iyi sonuçlar vermiştir (38-40). Halen katıların örgü dinamiği incelemeleri için genel bir teori oluşturulması problemi güncelliğini korumaktadır.

Bu tez çalışmasında Akgün ve Uğur (1, 2) tarafından tanımlanan çok-cisim etkileşme potansiyeli ve Akgün tarafından geliştirilen kristal metodu (3) kullanılarak bazı ikili $[\text{Ni}_{(1-x)}-\text{Cr}_x$ ($x=0,196$), $\text{Co}_{(1-x)}-\text{Ni}_x$ ($x=0,50; 0,32; 0,25; 0,10$)] ve dörtlü ($\text{Fe-}\%18\text{Cr-}\%10\text{Mn-}\%16\text{Ni}$, $\text{Fe-}\%18\text{Cr-}\%12\text{Ni-}\%2\text{Mo}$) alaşımların örgü dinamiği incelemeleri yapıldı. Bu tür alaşımların ve metodun seçilmesinin sebebi ise; (i) kullanılacak kristal metodu ile çok-cisim etkileşme potansiyelinin sadece ikili alaşımlara uygulanmış olması (1, 2, 3, 41-57) fakat dörtlü alaşımlara hiç uygulanmamış olması, (ii) incelenecek alaşımların örgü dinamiğinin teorik olarak hiç incelenmemiş olması, (iii) seçilen kristal metodu ile çok-cisim etkileşme potansiyelinin özellikle dörtlü alaşımlara uygulanabilirliğini test etmek ve genel bir teori oluşumuna yardımcı olmaktır.

2. Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni DÖRTLÜ ALAŞIMININ ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN ve FONON FREKANSLARININ HESAPLANMASI

2.1. Giriş

Mn ile Fe periyodik tabloda birbirlerine yakın olmalarına rağmen büyük ölçüde farklı özellikler gösterirler. Fe içinde çözünen Mn; Mn içinde çözünen Mn 'dan çok daha farklı davranış gösterir. Fcc yapıdaki Fe-Cr-Mn-Ni çelikleri kuvvet, dayanıklılık ve yüksek korozyon dirençleri nedeniyle ilgi çekici alaşımlardır (58) ve ticari paslanmaz çelik olarak bilinir.

Bu alaşımların oda sıcaklığında Mn oranına bağlı olarak elastik sabitlerindeki değişim, 1985 yılında Ledbetter (59) tarafından deneysel olarak incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada tüm elastik sabitlerin Mn'ın azalmasıyla lineer olarak arttığı gözlenmiştir (59).

Alaşım içindeki Mn oranının %10'a varan oranlarda artmasıyla Young modülü (E) ve kesme modülü (G) nin lineer olarak arttığı ayrıca Poisson ve B/G oranının Mn konsantrasyonu ile yavaş olarak değiştiği gözlenmiştir (59).

Diğer taraftan Kim ve arkadaşları tarafından (60) ultrasonik metot ile dörtlü (quaternary) Fe-Cr-Ni-Mn alaşımlarının elastik sabitleri deneysel olarak incelenmiş ve Mn miktarının, tüm elastik sabitleri ve Poisson oranını düşürdüğü gözlenmiştir. Bu düşmenin sebebi hacimdeki değişmeye bağlanırken, Cr ve Ni 'in miktarlarındaki artışın ise hacim (bulk) modülünü yükselttiği, kesme (shear) modülünü ise düşürdüğü belirtilmiştir (60).

Danilkin ve arkadaşları da, Fe-Cr-Mn-Ni austenitik çeliğinin elastik özelliklerini ve fonon dispersiyonunu çalışmışlardır (61). Yapılan çalışmada Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni çeliğinin C_{44} elastik sabitinin, Fe-Cr-Ni alaşımlarında hesaplanandan daha düşük değere sahip olduğu bulunmuştur.

2.2. Alaşımın Elastik Özellikleri

2.2.1. Çok-Cisim etkileşme potansiyeli

Metallerin ve alaşımların elektronik, örgü ve elastik özelliklerinin incelenmesinde, birçok ampirik ve yarı-ampirik atomik potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmaktadır. Bugün bu alandaki çalışmalara halen sürekli ilgi devam etmektedir. Ayrıca metal ve alaşımların bazı özelliklerinin belirlenmesinde, iyon-iyon ve elektron-iyon-elektron etkileşmelerinin önemi büyüktür. Üç-cisim etkileşmelerinin katkısı için birçok farklı varsayımlar amaçlanırken, iki-cisim etkileşimlerinin katkısı genelde bir merkezi atomik potansiyel enerji fonksiyonu ile tanımlanmıştır.

N-atomlu bir sistemin toplam etkileşme enerjisi,

$$\phi = \phi_2 + \phi_3 + \dots + \phi_n + \dots \quad [2.1]$$

şeklinde yazılabilir. Burada ϕ_2 , ϕ_3 ve ϕ_n sırasıyla iki-cisim, üç-cisim ve n -cisim etkileşme potansiyel enerjilerini göstermektedir. Bu çalışmada bir sistemin toplam etkileşme enerjisi, iki-cisim ve üç-cisim etkileşme enerjilerinin toplamı olarak alındı:

$$\phi = \phi_2 + \phi_3 \quad [2.2]$$

Bu çalışmada, Akgün ve Uğur (1, 2) tarafından tanımlanan eşitlik [2. 3] ve [2. 4] ile verilen iki-cisim ve üç-cisim etkileşme potansiyellerinden oluşan, bir “çok-cisim etkileşme potansiyeli” (MBP) kullanıldı:

$$\phi_2(\vec{r}_{ij}) = \frac{D}{2(m-1)} \sum_{i \neq j} \left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^n \left[\beta^m \exp(-m\alpha r_{ij}) - m\beta \exp(-\alpha r_{ij}) \right] \quad [2.3]$$

Burada m ve α sırasıyla potansiyelin genişlik ve derinlik kontrolü için kullanılan parametrelerdir. D ayrışma enerjisi, r_o atomlar arası denge uzaklığı ve $\beta = \exp(\alpha r_o)$

dir. $\left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^n$ terimi ise özellikle kısa mesafelerde kuvvetlerin gerçek yapısını ortaya

çıkarmak için genelleştirilmiş Morse potansiyelini düzenler. r_{ij} ; i . ve j . atomlar arasındaki uzaklıktır. Fcc ve bcc kristaller için $r_{ij} = a(m_{ij}^2 + n_{ij}^2 + l_{ij}^2)^{1/2}$ şeklinde ifade

edilir. m_{ij} , n_{ij} ve l_{ij} atomların örgüdeki koordinatları, a ise kristalin örgü sabitidir. Üç-cisim etkileşme potansiyeli ise

$$\phi_3(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}) = \frac{CD}{2(m-1)} \sum_{j \neq k} \sum_i \left(\frac{r_0}{r_{ij} + r_{ik}} \right)^n \left[\beta^m \exp(-m\alpha(r_{ij} + r_{ik})) - m\beta \exp(-\alpha(r_{ij} + r_{ik})) \right] \quad [2.4]$$

şeklinde tanımlanmıştır (1, 2). Burada C belirlenecek üç-cisim potansiyel parametresidir.

2.2.2. Potansiyel parametrelerini parametrize metodu

Bu bölümde Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni alaşımının elastik özellikleri ve fonon frekansları Akgün (3) tarafından geliştirilen kristal modeline göre hesaplandı ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Bu kristal modeline göre alaşımın yapısı referans yapı olarak seçilir ve alaşımı tanımlayan potansiyel parametreleri alaşımın kendi örgü sabiti, bağlanma enerjisi ve hacim (bulk) modülü kullanılarak doğrudan alaşım için hesaplanır. [2. 3] ve [2. 4] eşitlikleri ile verilen MBP'nin parametreleri (α , r_0 , D , C), Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni alaşımı için hesaplanırken doğrudan alaşımın örgü sabiti, hacim (bulk) modülü, bağlanma enerjisi ve bu enerjinin iyonik kısmı kullanıldı. Bu kristal metoduna göre, a_0 denge konumunda ϕ_2 ve $\phi = \phi_2 + \phi_3$ (MBP) potansiyel enerji fonksiyonları aşağıdaki şartları sağlamalıdır:

$$\phi_2(\vec{r}_{ij}) \Big|_{r_{ij}=a_0} = \varepsilon_0, \quad [2.5]$$

$$\phi_2(\vec{r}_{ij}) \Big|_{r_{ij}=a_0} + \phi_3(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}) \Big|_{r_{ij}=r_{ik}=a_0} = \phi \quad [2.6]$$

$$\frac{\partial \phi_2(\vec{r}_{ij})}{\partial r_{ij}} \Big|_{r_{ij}=a_0} = 0, \quad [2.7]$$

$$\frac{\partial^2 \phi_2(\vec{r}_{ij})}{\partial r_{ij}^2} \Big|_{r_{ij}=a_0} + \frac{\partial^2 \phi_3(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik})}{\partial r_{ij} \partial r_{ik}} \Big|_{r_{ij}=r_{ik}=a_0} = 9ca_0B. \quad [2.8]$$

Burada ε_0 , toplam bağlanma enerjisinin (ϕ) iyonik kısmı, B toplam hacim modülü ve c geometrik sabittir (fcc kristaller için $c=2$). FORTRAN IV ve BASIC programlama dillerinde yazılan bilgisayar programları ile kristalin a , ε_0 , ϕ ve B deneysel değerleri kullanılarak; m ve n 'nin farklı değerleri için sırasıyla eşitlik [2. 5] 'den D , [2. 6] 'dan

C , [2. 7] 'den r_o , ve [2. 8] 'den α potansiyel parametreleri hesaplanacaktır. Programda hem iki-cisim hem de üç-cisim etkileşmelerindeki toplamlar örgüde 10. komşuluğa kadar dikkate alındı.

Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni alaşımı için eşitlik [2. 3] ve [2. 4] ile verilen MBP'nin parametreleri (α , r_o , D , C), eşitlik [2. 5 - 8] kullanılarak m ve n 'nin farklı değerleri için hesaplanacaktır. Eşitlik [2. 5 - 8]' de kullanılacak giriş verileri Çizelge 2. 1. de verildi. Alaşım için MBP' i en iyi tanımlayan m ve n 'nin uygun değerlerini bulmak amacıyla, önce ikinci-dereceden elastik sabitleri (C_{ij}) hesaplandı. Bu elastik sabitleri için yalnız iki-cisim etkileşmelerine göre verilen (62)

$$C_{11} = \frac{a^4}{2V_c} \sum_m \sum_n \sum_l m^4 \frac{\partial^2 \phi}{\partial (r^2)^2} \quad [2.9]$$

$$C_{12} = \frac{a^4}{2V_c} \sum_m \sum_n \sum_l m^2 n^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial (r^2)^2} \quad [2.10]$$

eşitlikleri, üç-cisim etkileşmelerinden gelen katkıları da içerecek şekilde yeniden düzenlenerek (63, 64):

$$C_{11} = \frac{a_o^2}{V_c} \sum_{j \neq k} \sum_i \left\{ \left[m_y^4 \frac{\partial^2 \phi_2(\vec{r}_y)}{\partial (r_y^2)^2} \right] + \left[m_y^2 m_{ik}^2 \frac{\partial^2 \phi_3(\vec{r}_y \vec{r}_{ik})}{\partial r_y^2 \partial r_{ik}^2} \right] \right\}, \quad [2.11]$$

$$C_{12} = \frac{a_o^2}{V_c} \sum_{j \neq k} \sum_i \left\{ \left[m_y^2 n_y^2 \frac{\partial^2 \phi_2(\vec{r}_y)}{\partial (r_y^2)^2} \right] + \left[m_y m_{ik} n_y n_{ik} \frac{\partial^2 \phi_3(\vec{r}_y \vec{r}_{ik})}{\partial r_y^2 \partial r_{ik}^2} \right] \right\}. \quad [2.12]$$

elde edilir. İfadelerdeki a , örgü parametresi, V_c birim hücre hacmi, m , n ve l atomların örgüdeki koordinatları ve $r = (m^2 + n^2 + l^2)^{1/2} a$ 'dır. Toplamlar, kristaldeki atomlar üzerindendir. Eşitliklerdeki toplamalar fcc yapının 10. komşuluğuna kadar genişletildi. m ve n 'nin farklı her değeri için hesaplanan ikinci dereceden elastik sabitlerin deneysel değere en yakın değerlerini tanımlayan parametre değerleri, alaşım için MBP parametreleri (α , r_o , D , C) olarak seçildi. Bu parametrelerin değerleri Çizelge 2. 2. de ve hesaplanan C_{ij} 'ler Çizelge 2. 3. de verildi. C_{44} için $C_{12} \cong C_{44}$ Cauchy eşitliği kullanıldı.

Çizelge 2. 1. Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni alaşıminın oda sıcaklığındaki giriş verileri (61)

a (Å)	$-\varepsilon_o$ (eV)	$B(10^{11}\text{Nm}^{-2})$	$-\phi$ (eV)
3,59	1,23528	1,59	4,2344

Çizelge 2. 2. Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni alaşımı için hesaplanan MBP parametreleri

n	m	D (eV)	α (10^{10}m^{-1})	r_o (Å)	C
0,89	1,25	0,1883258	2,9062000	2,594305	0,362582

Kübik kristallerde altı tane üçüncü dereceden elastik sabit vardır ve bunlar C_{111} , C_{112} , C_{123} , C_{456} , C_{144} , C_{166} 'dır. Bu sabitler arasında aşağıdaki Cauchy bağıntıları geçerlidir.

$$C_{112} = C_{116} , C_{123} = C_{456} = C_{144}$$

Böylece birbirinden bağımsız üçüncü dereceden elastik sabiti sayısı üçe iner ve bunlar da aşağıdaki bağıntılarla

$$C_{111} = \frac{a^6}{2V_c} \sum_m \sum_n \sum_l m^6 \frac{\partial^3 \phi}{\partial (r^2)^3}, \quad [2.13]$$

$$C_{112} = \frac{a^6}{2V_c} \sum_m \sum_n \sum_l m^4 n^2 \frac{\partial^3 \phi}{\partial (r^2)^3} \quad [2.14]$$

$$C_{123} = \frac{a^6}{2V_c} \sum_m \sum_n \sum_l m^2 n^2 l^2 \frac{\partial^3 \phi}{\partial (r^2)^3} \quad [2.15]$$

tanımlanabilir (65). Yukarıdaki eşitlikler üç-cisim etkileşimleri de dikkate alınarak (63),

$$C_{111} = \frac{a_o^3}{V_c} \sum_{j \neq k} \sum_i \left\{ \left[m_{ij}^6 \frac{\partial^3 \phi_2(\vec{r}_{ij})}{\partial (r_{ij}^2)^3} \right] + \left[m_{ij}^2 m_{ik}^2 m_{jk}^2 \frac{\partial^3 \phi_3(\vec{r}_{ij} \vec{r}_{ik} \vec{r}_{jk})}{\partial r_{ij}^2 \partial r_{ik}^2 \partial r_{jk}^2} \right] \right\}, \quad [2.16]$$

$$C_{112} = \frac{a_o^3}{V_c} \sum_{j \neq k} \sum_i \left\{ \left[m_{ij}^4 n_{ij}^2 \frac{\partial^3 \phi_2(\vec{r}_{ij})}{\partial (r_{ij}^2)^3} \right] + \left[m_{ij}^2 m_{ik}^2 n_{jk}^2 \frac{\partial^3 \phi_3(\vec{r}_{ij} \vec{r}_{ik} \vec{r}_{jk})}{\partial r_{ij}^2 \partial r_{ik}^2 \partial r_{jk}^2} \right] \right\}, \quad [2.17]$$

$$C_{123} = \frac{a_o^3}{V_c} \sum_{j \neq k} \sum_i \left\{ \left[m_{ij}^2 n_{ij}^2 l_{ij}^2 \frac{\partial^3 \phi_2(\vec{r}_{ij})}{\partial (r_{ij}^2)^3} \right] + \left[m_{ij}^2 n_{ik}^2 l_{jk}^2 \frac{\partial^3 \phi_3(\vec{r}_{ij} \vec{r}_{ik} \vec{r}_{jk})}{\partial r_{ij}^2 \partial r_{ik}^2 \partial r_{jk}^2} \right] \right\} \quad [2.18]$$

şeklinde tanımlandı. Burada, $r_{ij}=a(m_{ij}^2+n_{ij}^2+l_{ij}^2)^{1/2}$, $r_{ik}=a(m_{ik}^2+n_{ik}^2+l_{ik}^2)^{1/2}$ ve $r_{jk}=a(m_{jk}^2+n_{jk}^2+l_{jk}^2)^{1/2}$ 'dir. Hesaplanan C_{ijk} 'lar Çizelge 2.3. de verildi.

Çizelge 2. 3. Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni alaşımı için oda sıcaklığında hesaplanan ve ölçülen elastik sabitler (10^{11} Nm⁻²)

C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{111}	C_{112}	C_{123}	Referans
2,18	1,25	1,25	-22,63	-13,18	0,19	Bu çalışma
2,18	1,29	0,79	-	-	-	(61)

Sabit basınçta ısısal genleşme katsayısı (α_t) için

$$\alpha_t = \left(-\frac{C_v}{2a_0} \right) \left[\frac{\phi'''(a_0)}{(\phi''(a_0))^2} \right] \quad [2.19]$$

ifadesi ile verilir (66). Burada C_v sabit hacim altındaki özısı, $\phi''(a_0)$ ve $\phi'''(a_0)$ ise potansiyelin atomlar arası mesafeye göre sırası ile ikinci ve üçüncü türevlerinin denge durumundaki ($a_0 = a/2$) değerleridir. [2. 19] eşitliği [2. 2 - 4] yardımı ile çok-cisim etkileşimlerini içerecek şekilde

$$\alpha_t = -\frac{C_v}{2a_0} \sum_{j \neq k} \sum_i \left\{ \frac{\left[\frac{\partial^3 \phi_2(\vec{r}_{ij})}{\partial r_{ij}^3} \right] + \left[\frac{\partial^3 \phi_3(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}, \vec{r}_{jk})}{\partial r_{ij} \partial r_{ik} \partial r_{jk}} \right]}{\left(\left[\frac{\partial^2 \phi_2(\vec{r}_{ij})}{\partial r_{ij}^2} \right] + \left[\frac{\partial^2 \phi_3(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik})}{\partial r_{ij} \partial r_{ik}} \right] \right)^2} \right\} \quad [2.20]$$

yeniden düzenlendi (66). Alaşımın özısı (C_v) hesaplanırken Neumann-Koop kuralından yararlanıldı. Bu kurala göre alaşımın özısı, $C_{valaşım} = N_A C_{vA} + N_B C_{vB} + \dots$ şeklindedir. Oda sıcaklığında $C_{vFe} = 6,99$ Jmol⁻¹K⁻¹, $C_{vCr} = 5,58$ Jmol⁻¹K⁻¹, $C_{vMn} = 9,05$ Jmol⁻¹K⁻¹ ve $C_{vNi} = 6,23$ Jmol⁻¹K⁻¹ 'dir (67). $C_{vFeCrMnNi} = 6,8206$ Jmol⁻¹K⁻¹ olarak hesaplandı. Eşitlik [2. 20] 'den hesaplanan (α_t) değeri Çizelge 2.4. de verildi.

Hacim modülünün basınçla değişimi,

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = 1 - \frac{V_h}{27 B_{a=a_0} c^2 a_0^3} \left(\frac{\partial^3 \phi}{\partial a^3}\right)_{a=a_0} \quad [2.21]$$

eşitliği ve eşitlik [2. 2-4] kullanılarak bulunan

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = 1 - \frac{a_0^3}{27 B V} \sum_{j \neq k} \sum_i \left\{ \left[\frac{\partial^3 \phi_2(\vec{r}_{ij})}{\partial r_{ij}^3} \right] + \left[\frac{\partial^3 \phi_3(\vec{r}_{ij} \vec{r}_{ik} \vec{r}_{jk})}{\partial r_{ij} \partial r_{ik} \partial r_{jk}} \right] \right\} \quad [2.22]$$

bağıntısı ile hesaplandı ve değeri Çizelge 2.4. de verildi.

Eşitlik [2. 11 - 12] ve eşitlik [2. 16 - 18] ile verilen ikinci ve üçüncü dereceden elastik sabitleri, çok-cisim etkileşmesinden gelen katkıyı da içerdiğinden bu elastik sabitlerine bağlı olarak hesaplanan diğer elastik özelliklerde dolaylı olarak bu katkıyı içerecektir. Young modülü (E),

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)}, \quad [2.23]$$

kesme modülü (G),

$$G = \frac{1}{10} \frac{[19C_{44}(C_{11} - C_{12}) + 6C_{44}^2 + 3(C_{11} - C_{12})^2]}{\left[2C_{44} + \frac{3}{2}(C_{11} - C_{12})\right]}, \quad [2.24]$$

kesme sabiti (C'),

$$C' = \frac{(C_{11} - C_{12})}{2}, \quad [2.25]$$

boyuna elastik sabit (C_L)

$$C_L = \frac{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})}{2}, \quad [2.26]$$

ve anizotropi çarpanı (A)

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad [2.27]$$

eşitliklerinden hesaplandı (66, 68) ve değerleri Çizelge 2.5. de verildi.

İkinci dereceden etkin elastik sabitlerinin basınçla değişimleri

$$\left(\left(\frac{\partial C'_{11}}{\partial P} \right), \left(\frac{\partial C'_{12}}{\partial P} \right), \left(\frac{\partial C'_{44}}{\partial P} \right) \right) \text{ ise,}$$

$$\frac{\partial C'_{11}}{\partial P} = - \left(\frac{2C_{11} + 2C_{12} + C_{111} + 2C_{112}}{C_{11} + 2C_{12}} \right), \quad [2.28]$$

$$\frac{\partial C'_{12}}{\partial P} = - \left(\frac{-C_{11} - C_{12} + C_{123} + 2C_{112}}{C_{11} + 2C_{12}} \right), \quad [2.29]$$

$$\frac{\partial C'_{44}}{\partial P} = - \left(\frac{C_{11} + 2C_{12} + C_{44} + C_{144} + 2C_{166}}{C_{11} + 2C_{12}} \right) \quad [2.30]$$

eşitliklerinden hesaplandı (69) ve değerleri Çizelge 2. 4. de verildi.

Çizelge 2. 4. Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni alaşımı için oda sıcaklığında hesaplanan bazı elastik özellikleri

$(\partial B/\partial P)_T$	$\partial C'_{11}/\partial P$	$\partial C'_{12}/\partial P$	$\partial C'_{44}/\partial P$	$\alpha_l(10^{-6}K^{-1})$
8,033	9,01	6,33	4,33	1,29

Çizelge 2. 5. Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni alaşımı için oda sıcaklığında hesaplanan bazı elastik özellikleri (C' , C_L , E ve G $10^{11} Nm^{-2}$ biriminde)

C'	C_L	A	E	G
0,465	2,965	2,707	2,213	0,872

2.3. Alaşımın Fonon Frekansları

Bir örgünün ilkel öteleme vektörleri $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ ile gösterilirse genel örgü vektörü

$$\vec{x}_l = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad [2.31]$$

olarak yazılabilir. Burada l_1 , l_2 , l_3 pozitif veya negatif tamsayılar olup sıfır değerini de alabilirler. Eğer birim hücre başına sadece bir atom varsa bu eşitlik aynı zamanda

atomların konumlarını tayin etmekte kullanılabilir. Eğer birim hücre p atom içeriyorsa ve $p > 1$ ise p atomlarının birim hücre içindeki yerleri $\vec{x}(b)$ vektörleri ile verilir. Burada b birim hücredeki farklı atomları gösterir ve $1, 2, \dots, p'$ ye kadar değerler alır. Böylece b inci atomun l inci birim hücredeki pozisyonu

$$\vec{x}(lb) = \vec{x}(l) + \vec{x}(b) \quad [2.32]$$

ile verilir. Eğer $\vec{u}(lb)$, b inci atomun denge konumundan yer değiştirmesi ise kristalin kinetik enerjisi

$$T = \frac{1}{2} \sum_{l,b,a} M_b \dot{u}_a^2(lb) \quad [2.33]$$

olarak yazılabilir. Burada M_b , b inci atomun kütlesidir ve $u_\alpha(lb)$ yer değiştirmenin x , y , z kartezyen koordinatlarını ifade eder. Kristalin potansiyel enerjisi yer değiştirmenin kuvvetleri cinsinden Taylor serisine açılırsa,

$$\phi = \phi_0 + \sum_{lb\alpha} \phi_\alpha(lb) u_\alpha(lb) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{lb\alpha \\ l'b'\beta}} \phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') u_\alpha(lb) u_\beta(l'b') \dots \quad [2.34]$$

olur. ϕ_0 kristalin denge halindeki potansiyel enerjisi olup, dinamik problemler için bir önem taşımaz. Eşitlikteki $\phi_\alpha(lb)$ ve $\phi_{\alpha\beta}(lb, l'b')$ değerleri

$$\phi_\alpha(lb) = \left. \frac{\partial \phi}{\partial u_\alpha(lb)} \right|_0 \quad [2.35]$$

$$\phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') = \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_\alpha(lb) \partial u_\beta(l'b')} \right|_0 \quad [2.36]$$

olarak verilir. Burada $|_0$ işareti denge konumunu göstermektedir. Denge halinde $\phi_\alpha(lb)$ değeri sıfırdır. Potansiyel ve kinetik enerji değerleri cinsinden kristalin Hamiltoniyeni

$$H = \phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{lb\alpha} M_b \dot{u}_\alpha^2(lb) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{lb\alpha \\ l'b'\beta}} \phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') u_\alpha(lb) u_\beta(l'b') \quad [2.37]$$

olarak yazılabilir. Bu Hamiltoniyende, l inci birim hücredeki b inci atomun hareket denklemi

$$M_b \ddot{u}_\alpha(lb) = - \frac{\partial \phi}{\partial u_\alpha(lb)} = \sum_{l'b'\beta} \phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') u_\beta(l'b') \quad [2.38]$$

şeklindedir. Burada $\phi_{\alpha\beta}(lb, l'b')$ kuvvet sabitlerini ifade eder. Bu kuvvet sabitleri iki önemli simetri şartını sağlar. Birincisi örgünün öteleme simetrisinden

$$\phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') = \phi_{\alpha\beta}(0b, (l' - l)b') \quad [2.39]$$

elde edilir. İkincisi ise kristaldeki herhangi bir atom üzerindeki toplam kuvvetin, diğer bütün atomların eşit bir şekilde yer değiştirmesi sonucu sıfır olması gerçeğinden

$$\phi_{\alpha\beta}(lb, lb) = - \sum_{l'b' \neq lb} \phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') \quad [2.40]$$

kaynaklanır. Kuvvet sabiti $\phi_{\alpha\beta}(lb, lb)$, öz-terim olarak adlandırılır. Örgü geçiş simetrisinden hareket denklemi

$$M_b \ddot{u}_\alpha(lb) = - \sum_{l'b' \neq lb} \phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') u_\beta(l'b') \quad [2.41]$$

olarak yazılır. Bu denklem için aşağıdaki formda

$$u_\alpha(lb, \vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_b}} \sum_{\vec{q}} U_\alpha(b, \vec{q}) \exp\{i[\vec{q} \cdot \vec{x}(l) - \omega t]\} \quad [2.42]$$

bir çözüm aranabilir. Burada $\vec{q}$ örgü vektörü ve $U_\alpha(\vec{q}, b)$, l den bağımsızdır. Bu eşitlik hareket denkleminde yerine konursa,

$$\omega^2 U_\alpha(\vec{q}, b) = \sum_{b'\beta} D_{\alpha\beta}(bb', \vec{q}) U_\beta(\vec{q}, b') \quad [2.43]$$

eşitliği elde edilir. Burada $D_{\alpha\beta}(bb', \vec{q})$ 'ya dinamik matris denir ve bu matrisin ifadesi

$$D_{\alpha\beta}(bb', \vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_b M_{b'}}} \sum_{l'} \phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') \exp\{i\vec{q} \cdot \vec{x}(l')\} \quad [2.44]$$

şeklinde verilir. Sonuç olarak fonon modları ,

$$\left| D_{\alpha\beta}(bb', \vec{q}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{bb'} \right| = 0 \quad [2.45]$$

denklemini çözerek elde edilir. Burada $D_{\alpha\beta}$ dinamik matrisi, birim hücredeki atom sayısına bağlı olarak boyutlandırılır. Birim hücrede p tane atom varsa, her bir atomun üç tane serbestlik derecesi olduğundan bu dinamik matris $3p \times 3p$ boyutundadır. Eğer kristalin birim hücresinde sadece bir atom varsa matris 3×3 boyutundadır. Bu durumda sadece akustik modlar elde edilebilir. Eğer kristalde birden fazla atom varsa (örneğin NaCl) dinamik matrisi 6×6 boyutunda olur ve optik modlar da elde

edilebilir. Bu kristal için seçilen her $\vec{q}$ değerinde 6 tane fonon frekans değeri bulunur ve bunlardan 3 tanesi akustik, 3 tanesi de optik fonon frekanslarıdır. Sonuç olarak bir genelleme yapılırsa p atomlu bir kristalde $3p$ modunun, $3p-3$ tanesi optik, 3 tanesi de akustik olur.

Bu çalışmada Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni alaşımlarının fonon frekanslarının hesaplanması için eşitlik [2. 45] 'de verilen $D_{\alpha\beta}$ dinamiksel matrisi, iki-cisim etkileşmesinin ($D'_{\alpha\beta}$) ve üç-cisim etkileşmesinin ($D''_{\alpha\beta}$) toplamı olarak düşünüldü,

$$D_{\alpha\beta} = D'_{\alpha\beta} + D''_{\alpha\beta} \quad [2.46]$$

$D'_{\alpha\beta}$ dinamik matrisinin diagonal ve diagonal olmayan elamanları Shyam ve arkadaşları (70) tarafından tanımlanan bağıntılar ile belirlendi:

$$\begin{aligned} D'_{\alpha\alpha} = & 2(\alpha_1 + \beta_1)(2 - C_1C_2 - C_1C_3) + 4\beta_1(1 - C_2C_3) + 2(\alpha_2 - \beta_2)(1 - C_{21}) + 2\beta_2(3 - C_{21} - C_{22}) \\ & - C_{23}) + \frac{4}{3}(\alpha_3 - \beta_3)(6 - C_1C_2C_{23} - C_1C_{22}C_3 - 4C_{21}C_2C_3) + 8\beta_3(3 - C_1C_2C_{23} - C_1C_{22}C_3 \\ & - C_{21}C_2C_3) + 2(\alpha_4 - \beta_4)(2 - C_{21}C_{22} - C_{21}C_{23} - C_{22}C_{23}) + 4\beta_4(3 - C_{21}C_{22} - C_{21}C_{23}) \\ & - C_{22}C_{23}) + \frac{18}{5}(\alpha_5 - \beta_5)(2 - C_{31}C_2 - C_{31}C_3) + \frac{2}{5}(\alpha_5 - \beta_5)(2 - C_1C_{32} - C_1C_{33}) + \frac{8}{3}(\alpha_6 - \beta_6) \\ & (1 - C_{21}C_{22}C_{23}) + 8\beta_6(1 - C_{21}C_{22}C_{23}) + \frac{36}{7}(\alpha_7 - \beta_7)(2 - C_{31}C_{22}C_3 - C_{31}C_2C_{23}) + \frac{16}{7}(\alpha_7 - \beta_7) \\ & (2 - C_{21}C_{32}C_3 - C_{21}C_2C_{33}) + \frac{4}{7}(\alpha_7 - \beta_7)(2 - C_1C_{22}C_{33} - C_1C_{32}C_{23}) + 8\beta_7(6 - C_{31}C_{22}C_3 \\ & - C_{31}C_2C_{23} - C_{21}C_{32}C_3 - C_{21}C_2C_{33} - C_1C_{22}C_{33} - C_1C_{32}C_{23}) + 2(\alpha_8 - \beta_8)(1 - C_{41}) + 2\beta_8(3 - \\ & - C_{41} - C_{42} - C_{43}) + \frac{4}{9}(\alpha_9 - \beta_9)(2 - C_1C_2C_{43} - C_1C_{42}C_3) + \frac{64}{9}(1 - C_{41}C_2C_3 - C_1C_{42}C_3) \\ & + 8\beta_9(3 - C_1C_2C_{43} - C_1C_{42}C_3 - C_{41}C_2C_3) + 2(\alpha_9 - \beta_9)(2 - C_{31}C_{32} - C_{31}C_{33}) + 4\beta_9(3 - C_{31}C_{32} \\ & - C_{31}C_{33} - C_{32}C_{33}) + \frac{4}{5}(\alpha_{10} - \beta_{10})(2 - C_{21}C_{42} - C_{21}C_{43}) + \frac{16}{5}(\alpha_{10} - \beta_{10})(2 - C_{41}C_{22} - C_{41}C_{23}) \\ & + 4\beta_{10}(6 - C_{21}C_{42} - C_{21}C_{43} - C_{41}C_{22} - C_{41}C_{23}) - C_{22}C_{43} - C_{42}C_{23}) \end{aligned} \quad [2.47]$$

$$\begin{aligned} D'_{\alpha\beta} = & 2(\alpha_1 - \beta_1)S_1S_2 + \frac{4}{3}(\alpha_3 - \beta_3)(S_1S_2C_{23} + 2S_1S_{22}C_{23} + 2S_{21}S_2C_3) + (\alpha_4 - \beta_4)S_{21}S_{22} + \frac{6}{5}(\alpha_5 - \beta_5) \\ & (S_{31}S_2 - S_1S_{32}) + \frac{8}{3}(\alpha_6 - \beta_6)S_{21}S_{22}C_{23} + \frac{24}{7}(\alpha_7 - \beta_7)(S_{31}S_{22}C_3 - S_{21}S_{32}C_3) + \frac{8}{7}(\alpha_7 - \beta_7) \\ & (S_{21}S_2C_{33} - S_{22}S_1C_{33}) + \frac{12}{7}(\alpha_7 - \beta_7)(S_1S_{32}C_{23} - S_2S_{31}C_{23}) + 2(\alpha_9 - \beta_9)S_{31}S_{32} + \frac{4}{9}(\alpha_9 - \beta_9) \\ & S_1S_2C_{43} + \frac{16}{9}(\alpha_9 - \beta_9)(S_{41}S_2C_3 + S_1S_{42}C_3) + \frac{8}{5}(\alpha_{10} - \beta_{10})(S_{21}S_{42} + S_{41}S_{22}). \end{aligned} \quad [2.48]$$

Burada $C_i = \cos(\pi a k_i)$, $S_i = \sin(\pi a k_i)$, $C_{2i} = \cos(2\pi a k_i)$, $S_{2i} = \sin(2\pi a k_i)$, $C_{3i} = \cos(3\pi a k_i)$, $S_{3i} = \sin(3\pi a k_i)$, $C_{4i} = \cos(4\pi a k_i)$, $S_{4i} = \sin(4\pi a k_i)$ ve $i=1, 2, 3$ dür.

Bu bağıntılardaki birbirinden bağımsız kuvvet sabitleri, eşitlik [2. 3] 'te tanımlanan potansiyelin birinci ve ikinci türevlerinden bulunur;

$$\beta_i = \frac{1}{r_{ij}} \frac{\partial \phi_2(\vec{r}_{ij})}{\partial r_{ij}}, \quad [2.49]$$

$$\alpha_i = \frac{\partial^2 \phi_2(\vec{r}_{ij})}{\partial r_{ij}^2}. \quad [2.50]$$

Burada β_i açısıl, α_i radyal kuvvet sabitleridir ve $i=1, 2, \dots, 10$ değerlerini alır. Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni alaşımının örgü sabiti ve Çizelge 2. 2'de verilen MBP parametreleri kullanılarak kuvvet sabitleri hesaplandı ve değerleri Çizelge 2. 6. da verildi.

Çizelge 2. 6. Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni alaşımı için hesaplanan radyal (α_i) ve açısıl (β_i) kuvvet sabitleri

Seri No.	$\alpha_i(10^{-3}\text{Nm}^{-1})$	$\beta_i(10^{-3}\text{Nm}^{-1})$
1	23413,16	-219,8243
2	-1296,963	143,5962
3	-163,3133	12,98447
4	-23,23424	1,550336
5	-3,961706	0,233693
6	-0,785892	0,042111
7	-0,176235	0,008725
8	-0,043699	0,002023
9	-0,011782	0,000514
10	-0,003411	0,000141

Üç-cisim etkileşmesinin dinamik matrisi ($D_{\alpha\beta}^m$), Mışra ve arkadaşlarının (71) tanımladığı bağıntılardan

$$D_{\alpha\alpha}^m = 4 \gamma [4 - 2c_{2i} - c_i(c_j + c_k)], \quad [2.51]$$

$$D_{\alpha\beta}^m = 4 \gamma [c_i(c_j + c_k) - 2], \quad [2.52]$$

hesaplandı. Burada $c_i = \cos(\pi a k_i)$, $c_{2i} = \cos(2\pi a k_i)$ ve γ , üç-cisim etkileşme potansiyeli $\phi_3(r_{ij}r_{ik})$ 'nin ikinci türevi;

$$\gamma = \frac{\partial^2 \phi_3(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik})}{\partial r_{ij} \partial r_{ik}} \quad [2.53]$$

dir. Üç-cisim kuvvet sabiti γ , Fe - %18Cr - %10Mn - %16Ni alaşımının örgü sabiti kullanılarak $892.831 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ olarak hesaplandı.

Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni alaşımının fonon frekanslarının hesaplanması için eşitlik [2. 45] ile verilen determinantın çözülmesi gerekir. Eşitlikte verilen $D_{\alpha\beta}$, (3x3) boyutunda bir dinamik matristir. Bu eşitliğin çözümünden, [100], [110] ve [111] temel simetri doğrultularında enine ve boyuna modlar için fonon frekans bağıntıları;

$$\left. \begin{aligned} M\omega_L^2[100] &= D_{11}[100] \\ M\omega_T^2[100] &= D_{33}[100] \\ M\omega_L^2[110] &= D_{11}[110] + D_{12}[110] \\ M\omega_{T1}^2[110] &= D_{11}[110] - D_{12}[110] \\ M\omega_{T2}^2[110] &= D_{33}[110] \\ M\omega_L^2[111] &= D_{11}[111] + 2D_{12}[111] \\ M\omega_T^2[111] &= D_{11}[111] - D_{12}[111] \end{aligned} \right\} \quad [2.54]$$

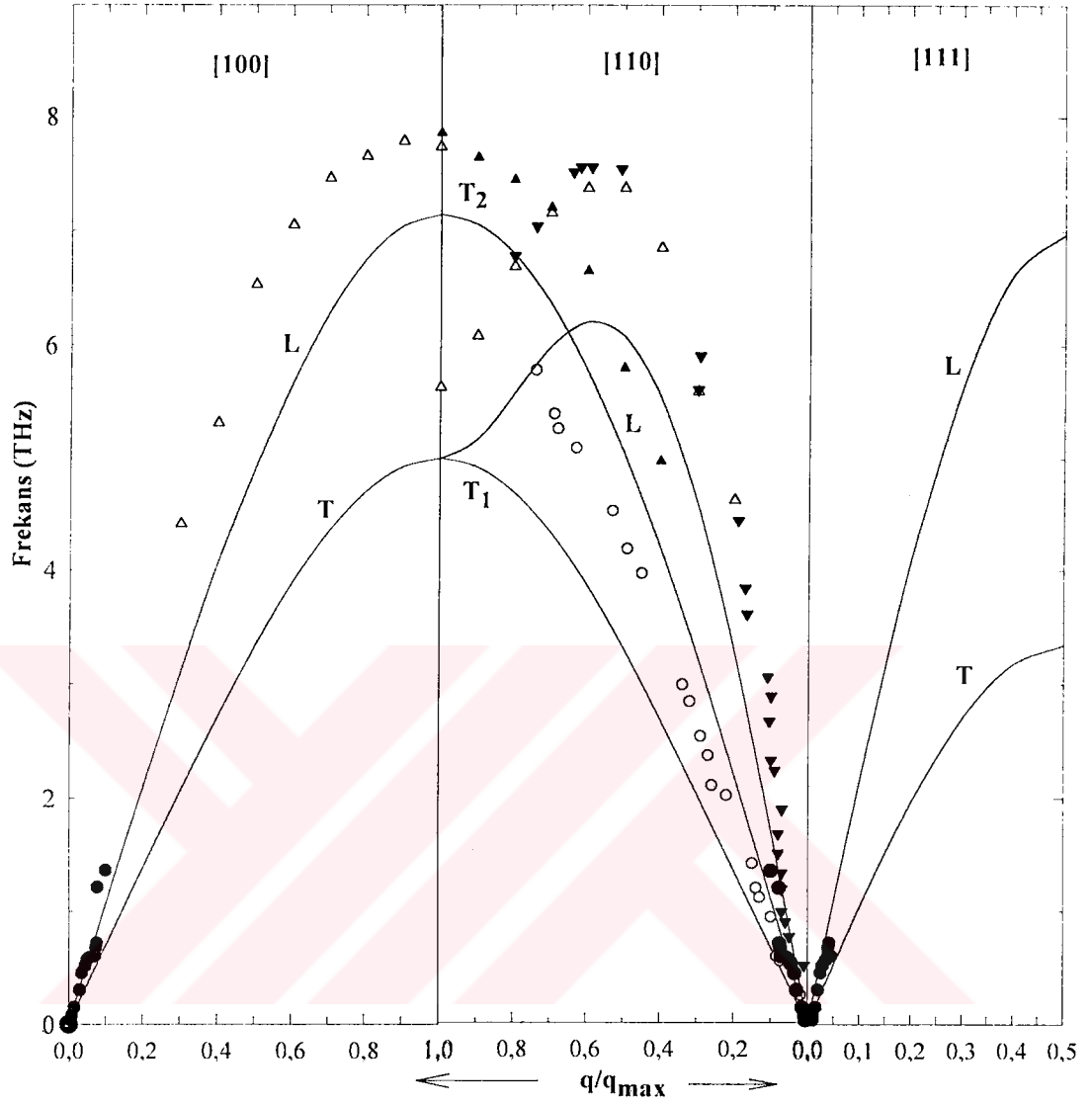
şeklinde bulunur. Eşitlik [2. 54] 'deki M alaşımın iyonik kütesidir ve değeri ise;

$$M(\text{Fe} - \text{Cr} - \text{Mn} - \text{Ni}) = 0,56M(\text{Fe}) + 0,18M(\text{Cr}) - 0,10M(\text{Mn}) - 0,16M(\text{Ni}) \quad [2.55]$$

bağıntısından hesaplandı.

Eşitlik [2. 46 - 55] kullanılarak, Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni alaşımının fonon frekansları hesaplandı ve Şekil 2. 1. de fonon frekans eğrileri verildi.

Şekil 2. 1. den de görüldüğü gibi alaşımın hesaplanan fonon frekansları dalga vektörünün küçük değerleri için deneyle uyum içindedir.



Şekil 2.1. Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni alaşımlarının oda sıcaklığında fonon frekans eğrisi. Sürekli çizgiler hesaplanan, (○, ▼) (72), (Δ) (73) ve (●) (61) sembolleri ise başka yazarlar tarafından elde edilen alaşımların deneysel frekanslarını göstermektedir

3. Fe-%18Cr-%12Ni-%2Mo DÖRTLÜ ALAŞIMININ ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN VE FONON FREKANSLARININ HESAPLANMASI

3.1. Giriş

Fe-% x Cr-%11Ni-%0.5N ($x = 15 - 29$) nitrojen austenitik çeliklerinde atomlar arası bağlanmaya Cr'un etkisi Beskrovni ve arkadaşları tarafından incelenmiş ve Cr miktarının artmasıyla alaşımın fcc örgü sabitinin lineer olarak arttığı bulunmuştur (74).

Austenitik paslanmaz çelikler yüksek korozyon dirençleri ve iyi mekanik özelliklerinden dolayı geniş uygulama alanı bulunmuştur (75). Fe-Cr-Ni sistemine Mn, Mo, Ti ve N gibi elementler ilave ederek alaşımın mekanik ve kimyasal özellikleri değiştirilebilir (75).

Polikristal austenitik paslanmaz çeliklerde, ultrasonik ölçümler ile inelastik nötron saçılma deneyleri, atomik yapı ve elastik özelliklerinin incelenmesinde alaşımların karmaşık yapısının açıklanmasına yardımcı olmuştur (58 - 61, 74). Bu çeliklerde elementlerin konsantrasyonunun değişmesi elektronik yapıda anlamlı değişimler gösterir (75).

İlk defa Hoelzel ve arkadaşları Fe-%18Cr-%12Ni-%2Mo paslanmaz çeliğinin tek kristalinde fonon dispersiyon eğrilerini incelemiştir (75). Onlar yaptıkları çalışmada bu eğrilerin dalga vektörlerinin küçük olduğu yerlerde γ -Fe ve $\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ alaşımlarının (75) dispersiyon eğrilerine çok benzediğini bulmuşlardır. Ayrıca elastik sabitlerinin değerlerini fcc Fe-Cr-Ni alaşımlarının elastik sabitleri arasındaki deneysel ilişkileri kullanarak atomlar arası kuvvet sabitlerinden türetmişlerdir.

3.2. Alaşımın Elastik Özellikleri

300-600 K arasında Mn-Fe, Cr-Ni ve Fe-Ni-Cr-Mo alaşımlarının elastik özellikleri ile ilgili deneysel çalışma Lenkkeri tarafından 1981 yılında yapılmıştır (76). Bazı ikili ve dörtlü alaşımlarında yapılan deneysel sonuçlara göre;

Cr-Ni ve Fe-Ni-Cr-Mo alaşımları oda sıcaklığında paramanyetik, Mn-Fe alaşımları ise 470 K'in altında antiferromanyetik ve yüksek sıcaklıklarda paramanyetik özellik gösterir. Ayrıca C' , C'' ve B gibi bazı parametre değerlerinin, Cr-Ni, Fe-Cr-Ni-Mo alaşımlarında sıcaklığın artmasıyla lineer olarak azaldığı bulunmuştur (76).

Bu kesimde Fe-%18Cr-%12Ni-%2Mo alaşımının elastik özelliklerinden ikinci dereceden (C_{11} , C_{12} , $C_{44} \cong C_{12}$ Cauchy bağıntısı) ve üçüncü dereceden (C_{111} , $C_{112} = C_{116}$, $C_{123} = C_{144}$) elastik sabitleri, ısısal genleşme kat sayısı (α_l), hacim modülü ve ikinci dereceden elastik sabitlerinin basınçla değişimleri ($\frac{\partial B}{\partial P}$, $\frac{\partial C'_{ij}}{\partial P}$), kesme sabiti (C''), boyuna elastik sabiti(C'_L), Young modülü (E), anizotropi çarpanı (A) ve kesme modülü (G) hesaplanacaktır.

Eşitlik [2. 3 – 4] de verilen MBP'nin parametreleri (α , r_o , D , C), Fe - %18Cr - %12Ni - %2Mo alaşımı için eşitlik [2. 5 – 8] kullanılarak m ve n 'nin farklı değerlerinde hesaplanacaktır. Eşitlik [2. 5 - 8] 'de kullanılan giriş verileri Çizelge 3. 1. de verildi. Alaşım için MBP'ni en iyi tanımlayan m ve n 'nin uygun değerlerini bulmak amacıyla, önce [2. 11 - 12] eşitlikleri kullanılarak ikinci - dereceden elastik sabitleri (C'_{ij}) hesaplandı. m ve n 'nin farklı her değeri için hesaplanan ikinci dereceden elastik sabitlerinden deneysel değere en yakın olanları MBP parametreleri (α , r_o , D , C) olarak seçildi. Bu parametrelerin değerleri Çizelge 3. 2. de ve hesaplanan C'_{ij} değerleri Çizelge 3. 3. de verildi.

Çizelge 3. 1. Fe-%18Cr-%12 Ni-%2Mo alaşımlarının oda sıcaklığındaki giriş verileri (75)

a (Å)	$-\epsilon_o$ (eV)	$B(10^{11}\text{Nm}^{-2})$	$-\phi$ (eV)
3,590	1,26816	1,575	4,3236

Çizelge 3. 2. Fe-%18Cr-%12 Ni-%2Mo alaşımı için hesaplanan MBP parametreleri

n	m	D (eV)	$\alpha(10^{10}\text{m}^{-1})$	$r_o(\text{Å})$	C
0,82	1,17	0,1945511	2,906750	2,5977290	0,342227

Alaşımların üçüncü - dereceden elastik sabitleri (C_{ijk}) ise eşitlik [2. 16 – 18] den hesaplandı ve değerleri Çizelge 3. 3. de verildi.

Çizelge 3. 3. Fe-%18Cr-%12 Ni-%2Mo alaşımı için oda sıcaklığında hesaplanan ve ölçülen elastik sabitler (10^{11}Nm^{-2})

C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{111}	C_{112}	C_{123}	Referans
2,06	1,21	1,21	-20,759	12,285	-0,215	Bu çalışma
2,06	1,33	1,19	-	-	-	(75)

Sabit basınçta ısısal genleşme kat sayısı (α_t) eşitlik [2. 20] 'den hesaplandı ve hesaplanan değeri Çizelge 3. 4. 'de verildi. Eşitlik [2. 20] deki alaşımların özısıısı (C_v), Kesim 2. 2 de bahsedilen Neumann-Koop kuralından bulundu. Oda sıcaklığında $C_{vFe}=5,99\text{ jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ve $C_{vCr}=5,58\text{ j}^1\text{K}^{-1}$ $C_{vNi}=6,23\text{ jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ve $C_{vMo}=6,86\text{ jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ (67) olup $C_{vFeCrNiMo}=7,1972\text{ jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak hesaplandı. Eşitlik [2. 22] 'den hacim modülünün basınçla değişimi ($(\partial B/\partial P)_T$) ve eşitlik [2. 28 - 30] 'dan ikinci dereceden

etkin elastik sabitlerinin basınçla değişimleri $\left(\left(\frac{\partial C'_{11}}{\partial P}\right), \left(\frac{\partial C'_{12}}{\partial P}\right), \left(\frac{\partial C'_{44}}{\partial P}\right)\right)$ hesaplandı

ve değerleri Çizelge 3. 4. de verildi.

Eşitlik [2. 23] 'den Young modülü (E), [2. 24] 'den kesme modülü (G), [2. 25] 'den kesme sabiti (C'), [2. 26] 'dan boyuna elastik sabit (C_L), [2. 27] 'den anizotropi çarpanı (A) hesaplandı ve değerleri Çizelge 3.5. de verildi.

Çizelge 3. 4. Fe-%18Cr-%12 Ni-%2Moalaşımı için oda sıcaklığında hesaplanan bazı elastik özellikleri

$(\partial B/\partial P)_T$	$\partial C'_{11}/\partial P$	$\partial C'_{12}/\partial P$	$\partial C'_{44}/\partial P$	$\alpha_l(10^{-6}K^{-1})$
7,61	8,65	6,16	4,16	3,73

Çizelge 3. 5. Fe-%18Cr-%12Ni-%2Mo alaşımı için oda sıcaklığında hesaplanan ve ölçülen bazı elastik özellikler (C' , C_L , E ve G $10^{11} Nm^{-2}$ biriminde)

C'	C_L	A	E	G	Referans
0,425	2,845	2,805	2,117	0,829	Bu çalışma
-	-	3,51	-	0,70-0,71	(75)
-	-	-	-	0,752	(77)

Çizelge 3. 3 - 5.den görüldüğü gibi Fe - %18Cr - %12Ni - %2Mo alaşımının mevcut deneysel elastik özelliklerinden ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} , $C_{44} \cong C_{12}$ Cauchy bağıntısı) anizotropi çarpanı (A) ve kesme modülü (G) deneye çok yakın bulunmuştur.

3. 3. Alaşımın Fonon Frekansları

Fe - %18Cr - %12Ni - %2Mo austenitik alaşımının fonon frekansları [100], [110] ve [111] simetri doğrultusu boyunca Hoelzel ve arkadaşları tarafından deneysel olarak ölçüldü (75). Elde edilen kuvvet sabitleri elastik modülünü hesaplamak için kullanıldı. Fe - %18Cr - %12Ni - %2Mo 'nin elde edilen dispersiyon modlarının 1428 K (75) de ölçülen γ -Fe, $Fe_{0.7}Ni_{0.3}$ (78) ve Fe - %18Cr - %10Mn - %16Ni (61) 'in dispersiyon modlarına benzerlik gösterdiği vurgulanmıştır.

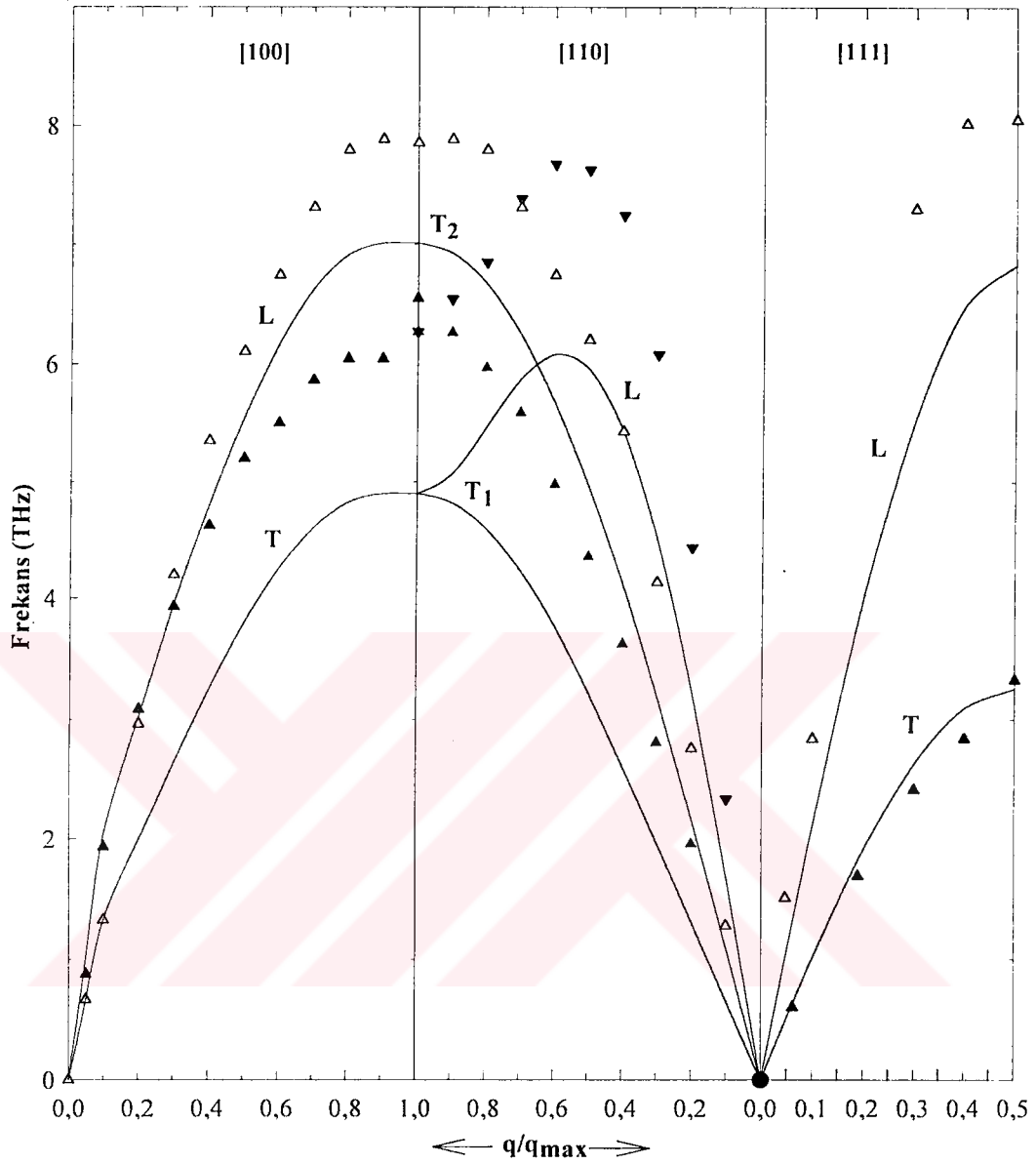
Bu kesimde alaşımının fonon frekansları, iki-cisim ve üç-cisim etkileşmelerini içeren MBP kullanılarak Kesim 2. 3. de anlatıldığı gibi hesaplanacaktır.

Çizelge 3. 2 de verilen MBP parametreleri kullanılarak Kesim 2. 3 de anlatıldığı gibi temel simetri yönlerinde fonon frekanslarını bulmak için radyal (α_i) ve açısal (β_i) kuvvet sabitleri hesaplandı ve değerleri Çizelge 3. 6 da verildi. Eşitlik [2. 53] 'den üç-cisim kuvvet sabiti γ , Fe - %18Cr - %12Ni - %2Mo alaşımı için $5131,871 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ bulundu.

Çizelge 3.6. Fe - %18Cr - %12Ni - %2Mo alaşımı için hesaplanan radyal (α_i) ve açısal (β_i) kuvvet sabitleri

Seri No.	$\alpha_i(10^{-3}\text{Nm}^{-1})$	$\beta_i(10^{-3}\text{Nm}^{-1})$
1	22822,37	-243,3205
2	-1363,229	158,2303
3	-189,3236	15,55341
4	-28,70595	1,965995
5	-5,126328	0,308970
6	-1,053315	0,057473
7	-0,000243	0,012208
8	-0,061546	0,002887
9	-0,016895	0,000746
10	-0,004964	0,000208

Bu kuvvet sabitleri ve eşitlik [2. 46 - 55] kullanılarak hesaplanan Fe - %18Cr - %12Ni - %2Mo alaşımının fonon dispersiyon eğrileri Şekil 3. 1 de verildi. Şekilden görüldüğü gibi tüm simetri yönlerindeki hesaplanan değerlerin küçük dalga vektörü değerlerinde deneysel frekans değerleri ile daha uyumludur.



Şekil 3.1. Fe-%18Cr-%12Ni-%2Mo alaşımlarının oda sıcaklığında fonon frekans eğrisi. Sürekli çizgiler hesaplanan, semboller ise başka yazarlar tarafından elde edilen alaşımların deneysel (75) frekanslarını göstermektedir

4. $\text{Ni}_{(1-x)} - \text{Cr}_x$ ($x=0,196$) İKİLİ ALAŞIMININ ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN ve FONON FREKANSLARININ HESAPLANMASI

4. 1. Giriş

Ni-Cr alaşımlarında örgü parametresi Cr konsantrasyonunun çok küçük artışıyla değişim gösterir (80).

Lenkkeri (76) yaptığı çalışmada $\text{Ni}_{(1-x)} - \text{Cr}_x$ ($x=0,196$) alaşımının elastik özelliklerini sıcaklığın 300-600 K arasındaki değerlerinde ölçmüştür. Bu çalışmada $\text{Ni}_{(1-x)} - \text{Cr}_x$ ($x=0,196$) alaşımının hacim modülünün Fe-Ni-Cr-Mo ve Fe-Mn alaşımlarına oranla çok daha yüksek değerlerde olduğu ve sıcaklık arttıkça hacim modülünün düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca C_L , C' ve C değerlerinde artan sıcaklıkla azaldığı vurgulanmıştır (76).

4.2. Alaşımın Elastik Özellikleri

Bu kesimde $\text{Ni}_{(1-x)} - \text{Cr}_x$ ($x=0,196$) alaşımının elastik özelliklerinden ikinci dereceden (C_{11} , C_{12} , $C_{44} \cong C_{12}$ Cauchy bağıntısı) ve üçüncü dereceden (C_{111} , $C_{112}=C_{116}$, $C_{123}=C_{144}$) elastik sabitleri, ısısal genleşme kat sayısı (α_l), hacim modülü ve ikinci dereceden elastik sabitlerinin basınçla değişimleri ($\frac{\partial B}{\partial P}$, $\frac{\partial C'_{ij}}{\partial P}$), kesme sabiti (C'), boyuna elastik sabiti (C_L), Young modülü (E), anizotropi çarpanı (A) ve kesme modülü (G) MBP kullanılarak hesaplanacaktır.

Eşitlik (2. 3 - 4) de verilen MBP'nin parametreleri (α , r_o , D , C), $\text{Ni}_{(1-x)} - \text{Cr}_x$ ($x=0,196$) alaşımı için eşitlik [2. 5 - 8] kullanılarak m ve n 'nin farklı değerlerinde hesaplanacaktır. Eşitlik [2. 5 - 8] 'de kullanılan giriş verileri Çizelge 4. 1. de verildi. Alaşım için MBP 'ni en iyi tanımlayan m ve n 'nin uygun değerlerini bulmak amacıyla, önce [2. 11 - 12] eşitlikleri kullanılarak ikinci-dereceden elastik sabitleri (C'_{ij}) hesaplandı. m ve n 'nin farklı her değeri için hesaplanan ikinci dereceden elastik

sabitlerinden deneysel değere en yakın olanları MBP parametreleri (α , r_o , D , C) olarak seçildi. Bu parametrelerin değerleri Çizelge 4. 2. de ve hesaplanan C'_{ij} 'ler Çizelge 4. 3. de verildi.

Çizelge 4.1. $Ni_{(1-x)}-Cr_x$ ($x=0,96$) alaşımının oda sıcaklığındaki giriş verileri (76, 82).

a (Å)	$-\epsilon_o$ (eV)	$B(10^{11}Nm^{-2})$	$-\phi$ (eV)
3,540	1,011552	1,849	4,36934

Çizelge 4.2. $Ni_{(1-x)}-Cr_x$ ($x=0,196$) alaşımı için hesaplanan MBP parametreleri

n	m	D (eV)	$\alpha(10^{10}m^{-1})$	$r_o(\text{Å})$	C
0,44	2,11	0,279400	2,028270	2,568652	0,133164

Alaşımın üçüncü - dereceden elastik sabitleri (C'_{ijk}) ise eşitlik [2. 16 - 18] 'den hesaplandı ve değerleri Çizelge 4. 3. de verildi.

Çizelge 4. 3. $Ni_{(1-x)}-Cr_x$ ($x=0,196$) alaşımı için oda sıcaklığında hesaplanan ve ölçülen bazı elastik sabitler ($10^{11}Nm^{-2}$)

C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{111}	C_{112}	C_{123}	Referans
2,472	1,501	1,501	-24,338	-14,788	0,411	Bu çalışma
2,472	1,537	1,284	-	-	-	(76)

Sabit basınçta ısısal genleşme kat sayısı (α_t) eşitlik [2. 20] den hesaplandı ve hesaplanan değeri Çizelge 4. 4. de verildi. Eşitlik [2. 20] deki alaşımın özısı (C'_v), Kesim 2. 2 de bahsedilen Neumann-Koop kuralından bulundu. Oda sıcaklığında $C_{vNi} = 6,23 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ve $C_{vCr} = 5,58 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ (67) olup $C_{vNiCr} = 6,1026 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak hesaplandı. Eşitlik [2. 22] 'den hacim modülünün basınçla değişimi ($(\partial B/\partial P)_T$) ve eşitlik [2. 28 - 30] 'dan ikinci dereceden etkin elastik sabitlerinin basınçla değişimleri $\left(\left(\frac{\partial C'_{11}}{\partial P} \right), \left(\frac{\partial C'_{12}}{\partial P} \right), \left(\frac{\partial C'_{44}}{\partial P} \right) \right)$ hesaplandı ve değerleri Çizelge 4. 4. de verildi.

Eşitlik [2. 23] 'den Young modülü (E), [2. 24] 'den kesme modülü (G), [2. 25] 'den kesme sabiti (C'), [2. 26] 'dan boyuna elastik sabit (C_L), [2. 27] 'den anizotropi çarpanı (A) hesaplandı ve değerleri Çizelge 4. 5. de verildi.

Çizelge 4. 4. $Ni_{(1-x)} - Cr_x$ ($x=0,196$) alaşımı için oda sıcaklığında hesaplanan bazı elastik özellikleri

$(\partial B/\partial P)_T$	$\partial C'_{11}/\partial P$	$\partial C'_{12}/\partial P$	$\partial C'_{44}/\partial P$	$\alpha_i(10^{-6}K^{-1})$
-7,843	-8,397	-6,053	4,053	238,9285

Çizelge 4. 5. $Ni_{(1-x)} - Cr_x$ ($x=0,196$) alaşımı için oda sıcaklığında hesaplanan ve ölçülen bazı elastik özellikler (C' , C_L , E ve G $10^{11} Nm^{-2}$ biriminde)

C'	C_L	A	E	G	Referans
0,486	3,488	3,094	2,117	0,829	Bu çalışma
0,468	3,288	2,746	-	-	(76)

Çizelge 4. 3 - 5. den görüldüğü gibi MBP ile $Ni_{(1-x)} - Cr_x$ ($x=0,196$) alaşımının hesaplanan elastik özellikleri deneysel değerlerle uyum içindedir.

4.3. Alaşımın Fonon Frekansları

Ni -%11Cr alaşımının örgü titreşimleri üzerine Bosi ve arkadaşları 1980 yılında deneysel çalışmalar yapmışlardır (83). Ancak $Ni_{(1-x)}-Cr_x$ ($x=0,196$) alaşımının fononları üzerine literatürde bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu kesimde $Ni_{(1-x)}-Cr_x$ ($x=0,196$) alaşımının fonon frekansları hesaplanacak ve deneysel Ni -%11Cr alaşımının fonon frekansları ile karşılaştırılacaktır.

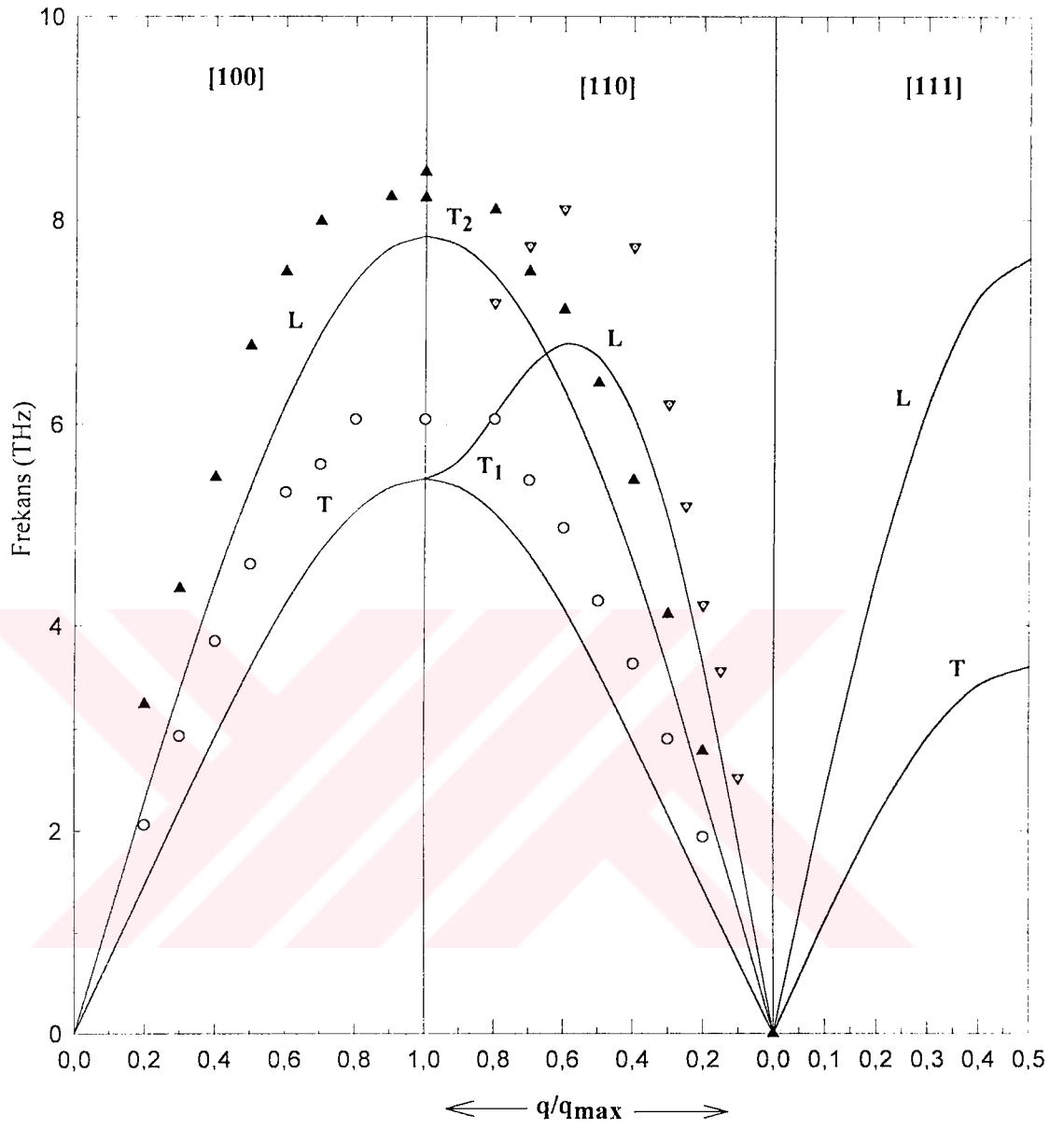
Bu alaşım için oda sıcaklığında Çizelge 4. 1 'deki giriş verileri ile Çizelge 4. 2 'de verilen MBP parametreleri kullanılarak Kesim 2. 3 'de anlatıldığı gibi temel simetri yönlerinde fonon dispersiyon eğrilerini bulmak için radyal (α_i) ve açısıl (β_i) kuvvet

sabitleri hesaplandı ve değerleri Çizelge 4. 6 da verildi. Eşitlik [2. 53] den üç-cisim kuvvet sabiti γ , $2637,934 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ olarak hesaplandı.

Çizelge 4.6. $\text{Ni}_{(1-x)}\text{-Cr}_x(x=0,196)$ alaşımı için hesaplanan radyal (α_i) ve açısal (β_i) kuvvet sabitleri

Seri No.	$\alpha_i(10^{-3}\text{Nm}^{-1})$	$\beta_i(10^{-3}\text{Nm}^{-1})$
1	29534,08	-481881,2
2	-1837,928	277,6197
3	-412,6174	46,30336
4	-103,9082	10,04518
5	-30,60799	2,653925
6	-10,16582	0,807251
7	-3,701264	0,272864
8	-1,449059	0,100157
9	-0,601840	0,039295
10	-0,262583	0,016291

Bu kuvvet sabitleri ve eşitlik [2. 46 - 55] kullanılarak hesaplanan $\text{Ni}_{(1-x)} - \text{Cr}_x$ ($x=0,196$) alaşımının fonon dispersiyon eğrileri Şekil 4. 1 de Ni - %11Cr ile karşılaştırıldı (83).



Şekil 4.1. $\text{Ni}_{(1-x)}\text{-Cr}_x(x=0,196)$ alaşımının oda sıcaklığında fonon frekans eğrisinin Ni-%11Cr ile karşılaştırılması. Sürekli çizgiler hesaplanan, semboller ise başka yazarlar tarafından elde edilen deneysel (83) frekansları göstermektedir

5. Co_(1-x)-Ni_x (x=0,50; 0,32; 0,25; 0,10) İKİLİ ALAŞIMLARININ ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN ve FONON FREKANSLARININ HESAPLANMASI

5.1. Giriş

Co-Ni alaşım sistemleri yüksek sıcaklıklarda fcc kristal yapıdadır. Ni ve Co benzer fiziksel, kimyasal ve elektronik özelliklere sahiptir (84). Kobaltça zengin Co-Ni alaşımları düşük sıcaklıklarda hcp kristal yapı gösterir. Saf Co'da fcc-hcp dönüşüm sıcaklığı (85) yaklaşık 420 °C' dir. Co-Ni alaşımlarının faz dönüşüm çalışmaları deLemotte ve Altstetter (84), Adams ve Altstetter (86), Rashid ve Altstetter (87) tarafından yapılmıştır. Fcc ve hcp yapıdaki Co-Ni alaşımlarının ikinci ve üçüncü derece elastik özelliklerini Weston ve Granato (88) çalışmışlardır.

5.2. Co_(1-x)-Ni_x (x=0,32) Alaşımın Elastik Özellikleri

Co-Ni alaşımlarının elastik sabitleri Ni konsantrasyonlarına bağlı olarak ferromagnetik ve paramagnetik durumlar için birçok araştırmacı tarafından ölçülmüştür (89 - 91). Co_(1-x)-Ni_x (x=0,32) alaşımının elastik sabitleri ve sıcaklıkla değişimleri ise Weston ve Granato (88) ile Fuller ve Weston (92) tarafından ayrı ayrı ölçülmüştür.

Bu kesimde Co_(1-x)-Ni_x (x=0,32) alaşımının ikinci dereceden (C_{11} , C_{12} , $C_{44} \equiv C_{12}$ Cauchy bağıntısı) ve üçüncü dereceden (C_{111} , $C_{112}=C_{116}$, $C_{123}=C_{144}$) elastik sabitleri, ısısal genleşme kat sayısı (α), hacim modülü ve ikinci dereceden elastik sabitlerinin

basınçla değişimleri ($\frac{\partial B}{\partial P}$, $\frac{\partial C'_{ij}}{\partial P}$), kesme sabiti (C'), boyuna elastik sabiti (C'_L),

Young modülü (E), anizotropi çarpanı (A) ve kesme modülü (G) eşitlik [2. 3 - 4] verilen MBP ile hesaplanacaktır

Eşitlik [2. 3 - 4] 'de verilen MBP'nin parametreleri (α , r_o , D , C), Co_(1-x)-Ni_x (x=0,32) alaşımı için eşitlik [2. 5 - 8] kullanılarak m ve n 'nin farklı değerleri için hesaplanacaktır. Eşitlik [2. 5 - 8] 'de kullanılan giriş verileri Çizelge 5. 1. 'de verildi.

Alaşım için MBP'ni en iyi tanımlayan m ve n 'nin uygun değerlerini bulmak amacıyla, önce [2. 11 - 12] eşitlikleri kullanılarak ikinci - dereceden elastik sabitleri (C_{ij}) hesaplandı. m ve n 'nin farklı her değeri için hesaplanan ikinci dereceden elastik sabitlerinden deneysel değere en yakın olanları MBP parametreleri (α , r_o , D , C) olarak seçildi. Bu parametrelerin değerleri izelge 5. 2. 'de ve hesaplanan C_{ij} 'ler izelge 5. 3. 'de verildi. C_{44} için $C_{12} \cong C_{44}$ Cauchy eşitliği kullanıldı.

Çizelge 5. 1. $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x$ ($x=0,32$) alaşımının oda sıcaklığında giriş verileri (93, 94)

a (Å)	$-\varepsilon_o$ (eV)	$B(10^{11}\text{Nm}^{-2})$	$-\phi$ (eV)
3,531	1,30776	1,89672	4,4044

Çizelge 5. 2. $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x$ ($x=0,32$) alaşımının hesaplanan MBP parametreleri

n	m	D (eV)	$\alpha(10^{10}\text{m}^{-1})$	$r_o(\text{Å})$	C
0,75	1,93	0,1953065	2,3955663	2,549214	0,329332

Alaşımın üçüncü-dereceden elastik sabitleri (C_{ijk}) ise eşitlik [2. 16 - 18] 'den hesaplandı ve değerleri izelge 5. 3. 'de verildi.

Çizelge 5.3. $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x$ ($x=0,32$) alaşımının oda sıcaklığında hesaplanan ve ölçülen ikinci ve üçüncü dereceden elastik sabitleri (10^{11}Nm^{-2})

C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{111}	C_{112}	C_{123}	Referans
2,387	1,368	1,368	-25,939	-14,921	0,220	Bu alışma
2,387	1,553	1,315	-25,48	-12,12	0,14	(88)

Sabit basınçta ısısal genleşme kat sayısı (α_l) eşitlik [2. 20] 'den hesaplandı ve hesaplanan değeri izelge 5. 4. 'de verildi. Eşitlik [2. 20] 'deki alaşımın ısı kapasitesi (C_v), Kesim 2. 2. 2 de bahsedilen Neumann-Koop kuralından bulundu. Oda sıcaklığında $C_{vCo} = 5,93 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ve $C_{vNi} = 6,23 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ (67) olup $C_{vCoNi} = 6,0396$

$J \text{ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ olarak hesaplandı. Eşitlik [2. 22] 'den hacim modülünün basınçla değişimi $((\partial B/\partial P)_T)$ ve eşitlik [2. 28 – 30] 'dan ikinci dereceden etkin elastik sabitlerinin basınçla değişimleri $\left(\left(\frac{\partial C'_{11}}{\partial P} \right), \left(\frac{\partial C'_{12}}{\partial P} \right), \left(\frac{\partial C'_{44}}{\partial P} \right) \right)$ hesaplandı ve değerleri Çizelge 5. 4. 'de verildi.

Eşitlik [2. 23] 'den Young modülü (E), [2. 24] 'den kesme (shear) modülü (G), [2. 25] 'den kesme sabiti (C'), [2. 26] 'dan boyuna elastik sabit (C_L), [2. 27] 'den anizotropi çarpanı (A) hesaplandı ve değerleri Çizelge 5. 5. 'de verildi.

Çizelge 5. 4. $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x=0,32$) alaşımının oda sıcaklığında hesaplanan ve ölçülen bazı elastik özellikleri

$(\partial B/\partial P)_T$	$\partial C'_{11}/\partial P$	$\partial C'_{12}/\partial P$	$\partial C'_{44}/\partial P$	$\alpha_t(10^{-6} \text{K}^{-1})$	Referans
7,725	9,421	6,514	4,514	885,741	Bu çalışma
-	7,35	-	2,65	-	(88)

Çizelge 5. 5. $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x=0,32$) alaşımının oda sıcaklığında hesaplanan elastik özellikleri(C' , C_L , E ve G 10^{11}Nm^{-2} biriminde)

C'	C_L	A	E	G
0,5095	3,0649	2,687	2,459	0,957

Çizelge 5. 3. - 4. 'den de görüldüğü gibi MBP ile $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x = 0,32$) alaşımının hesaplanan bazı elastik özellikleri deneysel değerlerle uyum içindedir.

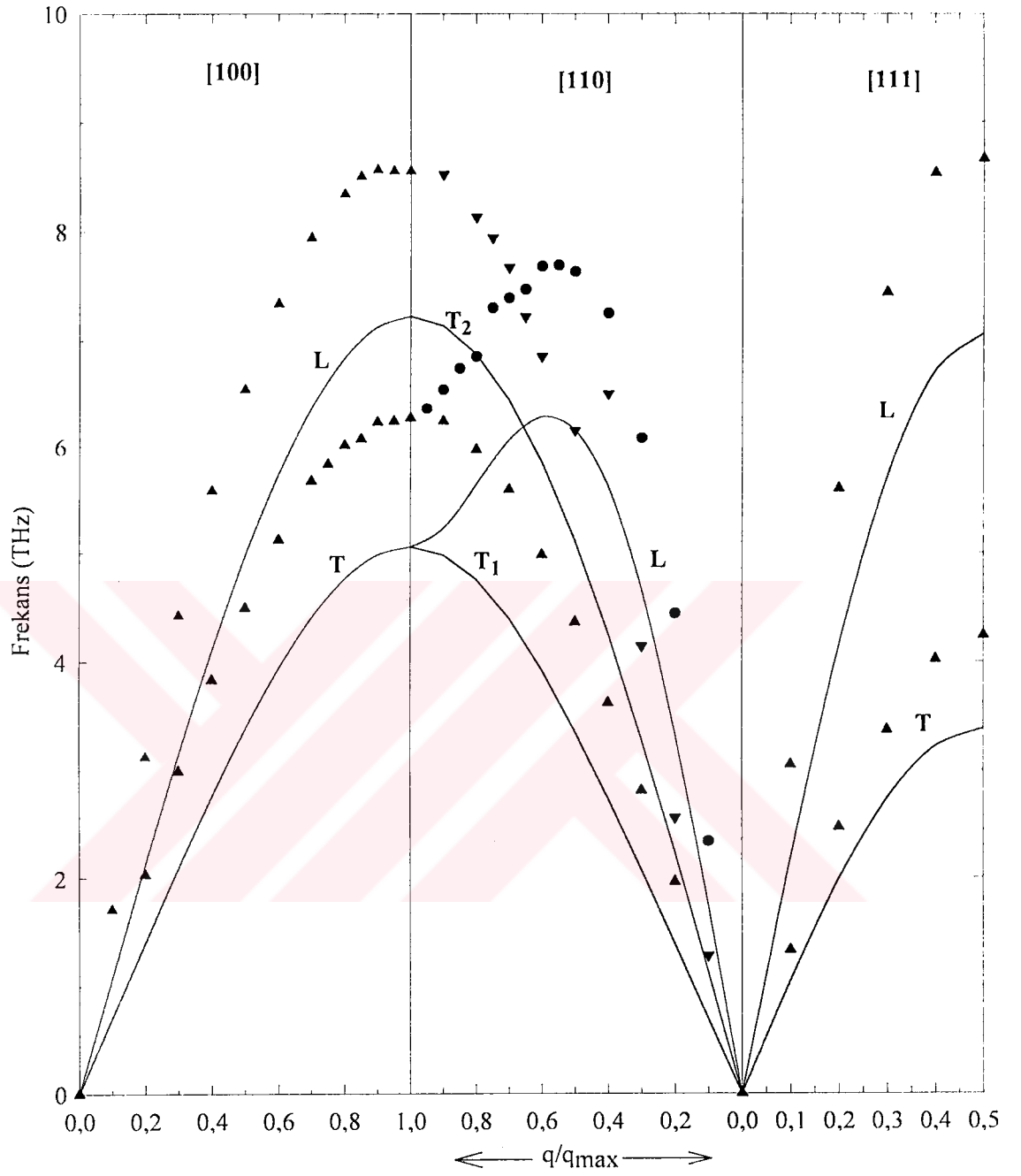
5. 3. $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x=0,32$) Alaşımının Fonon Frekansları

$\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x=0,32$) alaşımı için Çizelge 5. 2 deki hesaplanan MBP parametreleri kullanılarak Kesim 2. 3 'de anlatıldığı gibi temel simetri yönlerinde fonon dispersiyon eğrilerini bulmak için radyal (α_i) ve açısız (β_i) kuvvet sabitleri hesaplandı ve değerleri Çizelge 5. 6 da verildi. Eşitlik [2. 53] 'den üç-cisim kuvvet sabiti γ , $3458,234 \times 10^{-3} \text{Nm}^{-1}$ olarak hesaplandı.

Çizelge 5. 6. $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x=0,32$) alaşıımı için hesaplanan radyal (α_i) ve açısıl (β_i) kuvvet sabitleri (γ)(10^{-3}Nm^{-1})

Seri No.	$\alpha_i(10^{-3}\text{Nm}^{-1})$	$\beta_i(10^{-3}\text{Nm}^{-1})$
1	25421,08	-256,4898
2	-1330,797	159,4907
3	-199,1384	18,11015
4	-36,72250	2,850538
5	-8,066911	0,569559
6	-2,084405	0,134957
7	-0,603842	0,036336
8	-0,191440	0,010810
9	-0,065309	0,003486
10	-0,023681	0,001202

Eşitlik [2. 46 – 55] kullanılarak, $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x = 0,32$) alaışımının fonon frekansları hesaplandı ve Şekil 5. 1. 'de dispersiyon eğrileri verildi. $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x = 0,32$) alaışımının deneysel fonon frekansları üzerine literatürde bir çalışmaya rastlanmadığından Şekil 5. 1. 'de Nikelin deneysel frekansları ile karşılaştırıldı.



Şekil 5. 1. $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x$ ($x=0,32$) alaşımlarının oda sıcaklığında fonon frekans eğrisi. Sürekli çizgiler hesaplanan, “▲, ▼, ●” sembolü ise başka yazarlar tarafından elde edilen 296 K’de Ni’in deneysel (97) frekanslarını göstermektedir

5. 4. $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x$ ($x=0,50; 0,25; 0,10$) Alaşımlarının Fonon Frekansları

Co-Ni alaşımların ilgi çekici özelliği, alaşımın iki elementinin farklı kristal yapılarda olmasıdır. Co oda sıcaklığında bcc, Ni ise fcc yapıya sahiptir (95). Co-Ni alaşımları ise oda sıcaklığında fcc yapıya sahiptir. Alaşımların fonon frekanslarını hesaplamak için kullanılacak eşitlik [2. 3 - 4] ile verilen MBP parametreleri (α, r_o, D, C), $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x$ ($x=0,50; 0,25; 0,10$) alaşımlarının her biri için f.c.c. yapıda ve kendi örgü sabitleri kullanılarak ayrı ayrı Co ve Ni elementleri için eşitlik [2. 5 - 8] kullanılarak m ve n 'nin farklı değerlerinde belirlendi. Eşitlik [2. 5 - 8] 'de kullanılan giriş verileri Çizelge 5. 7. 'de verildi. Co ve Ni için MBP'ni en iyi tanımlayan m ve n değerlerini bulmak için ikinci-dereceden C_{11}, C_{12} elastik sabitleri eşitlik [2. 11 - 12] 'den hesaplandı ve C_{44} için $C_{12} \cong C_{44}$ Cauchy eşitliği kullanıldı.

m ve n 'nin farklı her değeri için hesaplanan ikinci derece elastik sabitlerden deneysel değere en yakın değerleri veren parametre değerleri Co ve Ni için, MBP parametreleri (α, r_o, D, C) olarak seçildi. Hesaplanan elastik sabitler Çizelge 5. 8. 'de ve parametre değerleri ise Çizelge 5. 9.' da verildi.

Çizelge 5. 7. Co ve Ni için oda sıcaklığında giriş verileri (96, 97, 98). a $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x$ ($x=0,50; 0,25; 0,10$) alaşımlarının örgü sabitidir (93)

Element	$-\epsilon_0$ (eV)	B (10^{11} Nm^{-2})	$-\phi$ (eV)	$\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$	$\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}$	$\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}$
				a (Å)	a (Å)	a (Å)
Co	0,95	1,914	4,39	3,527	3,522	3,518
Ni	2,068	1,860	4,435	3,527	3,522	3,518

Çizelge 5. 8. Co ve Ni için oda sıcaklığında hesaplanan ve ölçülen ikinci dereceden elastik sabitler (10^{11} Nm^{-2})

İncelenen Alaşım	Co					Ni					Ref.
	n	m	C_{11}	C_{12}	C_{44}	n	m	C_{11}	C_{12}	C_{44}	
$\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$	0,85	3,00	2,21	1,22	1,22	0,43	2,03	2,47	1,51	1,51	Bu Çalışma
$\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$	0,91	2,89	2,21	1,21	1,21	0,40	2,69	2,47	1,49	1,49	Bu Çalışma
$\text{Co}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}$	0,85	2,98	2,21	1,22	1,22	0,38	2,61	2,47	1,50	1,50	Bu Çalışma
	-	-	2,21	1,47	-	-	-	2,47	1,50	-	(97)

Çizelge 5. 9. $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x=0,50; 0,25; 0,10$) alaşımlarının her biri için Co ve Ni elementlerini tanımlayan MBP parametreleri

Alaşım	Element	n	m	D (eV)	α (10^{10} m^{-1})	r_o (Å)	C'
$\text{Co}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$	Co	0,85	3,00	0,140770	2,09750	2,5408402	0,486028
	Ni	0,43	2,03	0,286365	2,04756	2,5612372	0,129244
$\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$	Co	0,91	2,89	0,142025	2,16026	2,5369434	0,499576
	Ni	0,40	2,69	0,275964	1,79920	2,5585556	0,115598
$\text{Co}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}$	Co	0,85	2,98	0,140717	2,10332	2,5347170	0,485618
	Ni	0,38	2,61	0,275557	1,81320	2,556237	0,115378

Kesim 2. 3 'de ayrıntılarıyla verilen dinamik matrisin çözülebilmesi için kuvvet sabitlerinin hesaplanması gerekir.

$\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x=0,50; 0,25; 0,10$) alaşımlarının örgü sabitleri kullanılarak her bir element için açısıl (β_i) ve radyal (α_i) kuvvet sabitleri hesaplandıktan sonra aşağıdaki lineer bağıntılar ile alaşımların kuvvet sabiti bulunur:

$$\beta_i(\text{Co} - \text{Ni}) = (1 - x)\beta_i(\text{Co}) + x\beta_i(\text{Ni}), \quad [5.1]$$

$$\alpha_i(\text{Co} - \text{Ni}) = (1 - x)\alpha_i(\text{Co}) + x\alpha_i(\text{Ni}). \quad [5.2]$$

Burada x alaşımlardaki Ni konsantrasyonudur (x=0,50; 0,25; 0,10).

Co, Ni ve $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x$ (x=0,50; 0,25; 0,10) alaşımlarının hesaplanan kuvvet sabitleri Çizelge 5. 10 - 12. 'de verildi. $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x$ (x=0,50; 0,25; 0,10) alaşımlarının iyonik kütlesi ise eşitlik [2. 55] 'den hesaplandı.

Çizelge 5. 10. Co, Ni ve $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x$ (x=0,50) alaşımı için hesaplanan radyal (α_i) ve açısal (β_i) kuvvet sabitleri

Seri No	$\alpha_i(10^{-3}\text{Nm}^{-1})$			$\beta_i(10^{-3}\text{Nm}^{-1})$		
	Co	Ni	$\text{Co}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$	Co	Ni	$\text{Co}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$
1	23423,39	29811,79	26617,59	-192,5258	-499,9414	-346,2336
2	-858,7754	-1942,847	-1400,811	105,6494	292,9280	199,2887
3	-136,8684	-435,2721	-286,0703	13,70535	47,84102	30,77319
4	-29,11940	-106,5799	-67,84965	2,557333	10,03432	6,295827
5	-7,573070	-30,40068	-18,98688	0,600333	2,562238	1,581286
6	-2,265980	-9,785197	-6,025589	0,165090	0,754767	0,459929
7	-0,752740	-3,458813	-2,105777	0,051040	0,247611	0,149326
8	-0,271360	-1,317008	-0,794184	0,017284	0,088382	0,052833
9	-0,104510	-0,532839	-0,318675	0,006298	0,033774	0,020036
10	-0,042520	-0,226773	-0,134647	0,002438	0,013658	0,008048

Çizelge 5. 11. Co, Ni ve Co_(1-x)-Ni_x (x=0,25) alaşımları için hesaplanan radyal (α_i) ve açısal (β_i) kuvvet sabitleri

Seri No	$\alpha_i(10^{-3}\text{Nm}^{-1})$			$\beta_i(10^{-3}\text{Nm}^{-1})$		
	Co	Ni	Co _{0.75} Ni _{0.25}	Co	Ni	Co _{0.75} Ni _{0.25}
1	23053,22	30390,19	24200,61	-187,5675	-527,7939	-277,2373
2	-871,6484	-1752,154	-1092,570	103,8121	281,8107	151,2993
3	-130,6851	-431,9316	-213,0514	12,65157	53,00671	23,71142
4	-26,37364	-122,2499	-52,74725	2,239739	13,01226	5,178278
5	-6,552292	-40,24904	-15,75279	0,502401	3,849381	1,405261
6	-1,882347	-14,80924	-5,373074	0,132676	1,297871	0,443063
7	-0,602603	-5,926343	-2,023183	0,039536	0,482304	0,156012
8	-0,209953	-2,533591	-0,822698	0,012941	0,193343	0,059830
9	-0,078333	-1,142875	-0,355871	0,004569	0,082392	0,024567
10	-0,030955	-0,539115	-0,161993	0,001717	0,036933	0,010670

Çizelge 5. 12. Co, Ni ve Co_(1-x)-Ni_x (x=0,10) alaşımları için hesaplanan radyal (α_i) ve açısal (β_i) kuvvet sabitleri.

Seri No	$\alpha_i(10^{-3}\text{Nm}^{-1})$			$\beta_i(10^{-3}\text{Nm}^{-1})$		
	Co	Ni	Co _{0.90} Ni _{0.10}	Co	Ni	Co _{0.90} Ni _{0.10}
1	22351,12	29749,06	23090,91	-193,7391	-527,7317	-227,1384
2	-867,8009	-1766,877	-957,7085	106,5970	285,4062	124,4779
3	-137,8561	-438,6373	-167,9342	13,75781	53,57225	17,73925
4	-29,17813	-123,4546	-38,60578	2,553397	13,05292	3,603349
5	-7,552360	-40,35403	-10,83253	0,596539	3,831427	0,920028
6	-2,250045	-14,74216	-3,499257	0,163335	1,282247	0,275226
7	-0,744479	-5,859296	-1,255961	0,050296	0,473160	0,092582
8	-0,267382	-2,488644	-0,489508	0,016968	0,188417	0,034113
9	-0,102620	-1,115624	-0,203920	0,006161	0,079784	0,013523
10	-0,041616	-0,523122	-0,089767	0,002377	0,035548	0,005694

Üç-cisim kuvvet sabiti γ , önce $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x=0,50; 0,25; 0,10$) alaşımlarının örgü sabitleri kullanılarak her bir element için ayrı ayrı hesaplandıktan sonra alaşımlar için

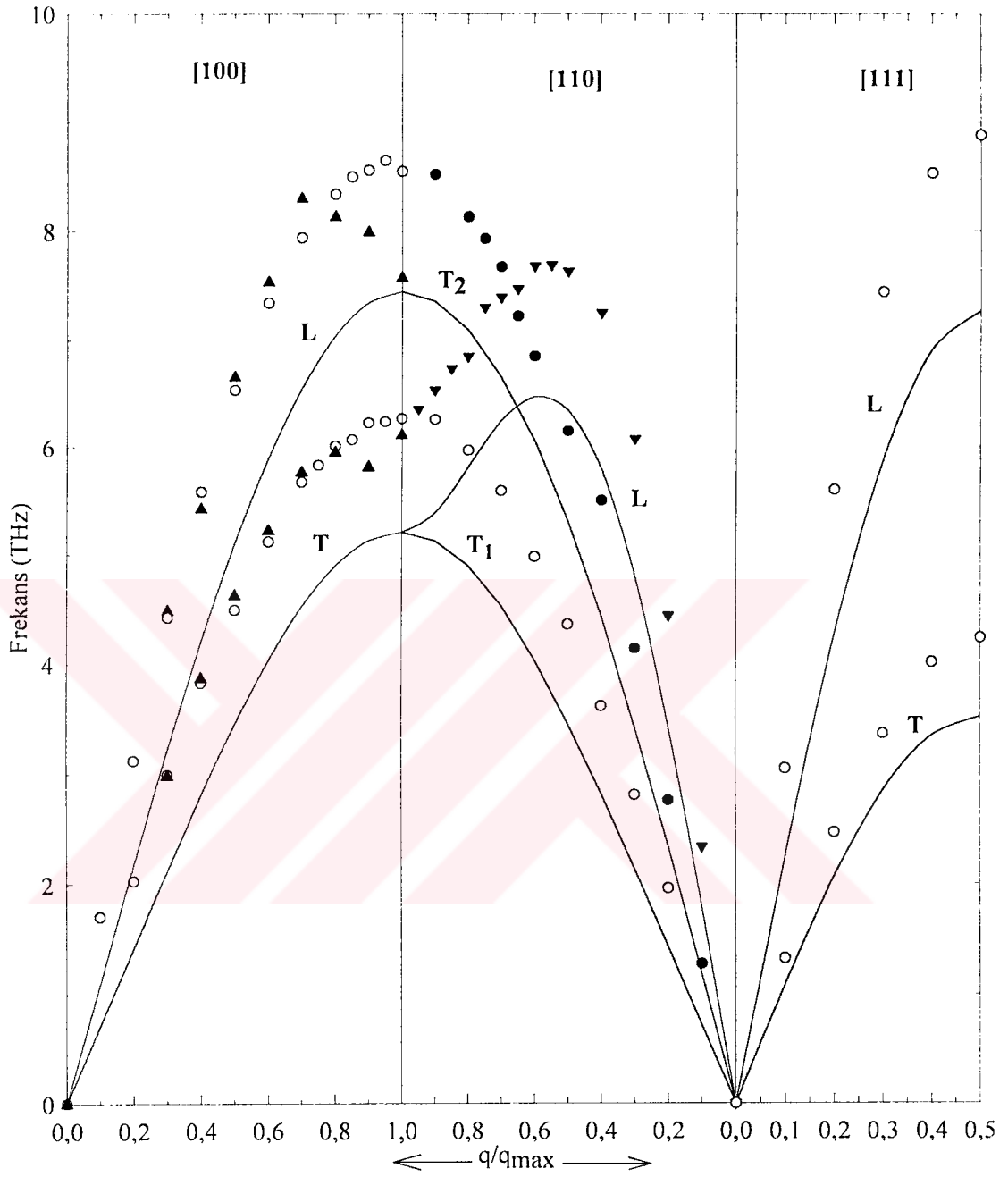
$$\gamma(\text{Co - Ni}) = (1 - x)\gamma(\text{Co}) + x\gamma(\text{Ni}) \quad [5.3]$$

lineer bağıntısından hesaplandı ve değerleri Çizelge 5. 13 'de verildi.

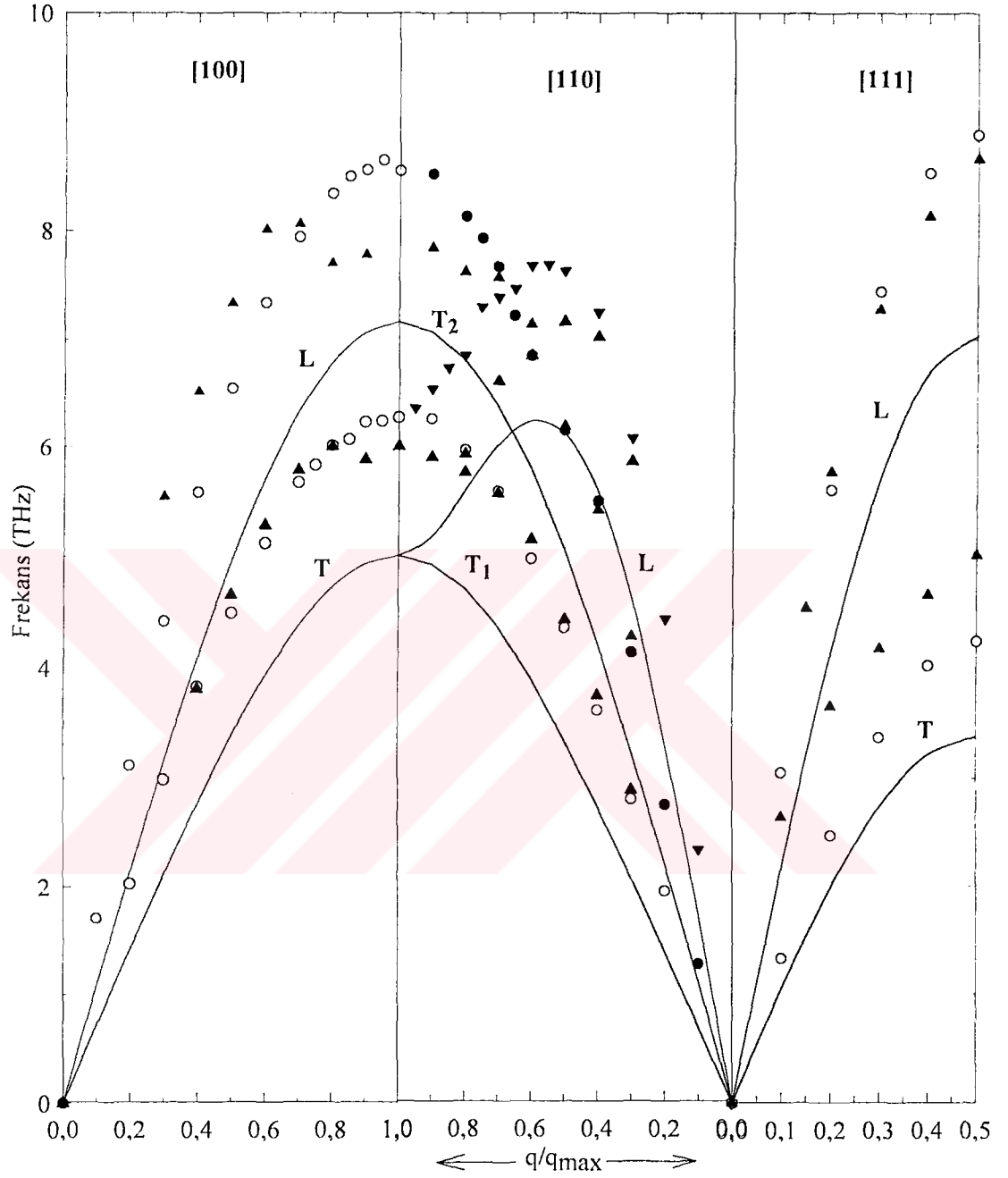
Çizelge 5.13. Co, Ni ve $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x=0,50; 0,25; 0,10$) alaşımlarının üç-cisim kuvvet sabitleri (γ)(10^{-3}Nm^{-1})

Alaşım	γ (Co)	γ (Ni)	γ (Co-Ni)
$\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}$	4773,64	2328,15	4162,268
$\text{Fe}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}$	4591,76	2762,11	3676,935
$\text{Fe}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}$	4645,65	2248,85	4405,970

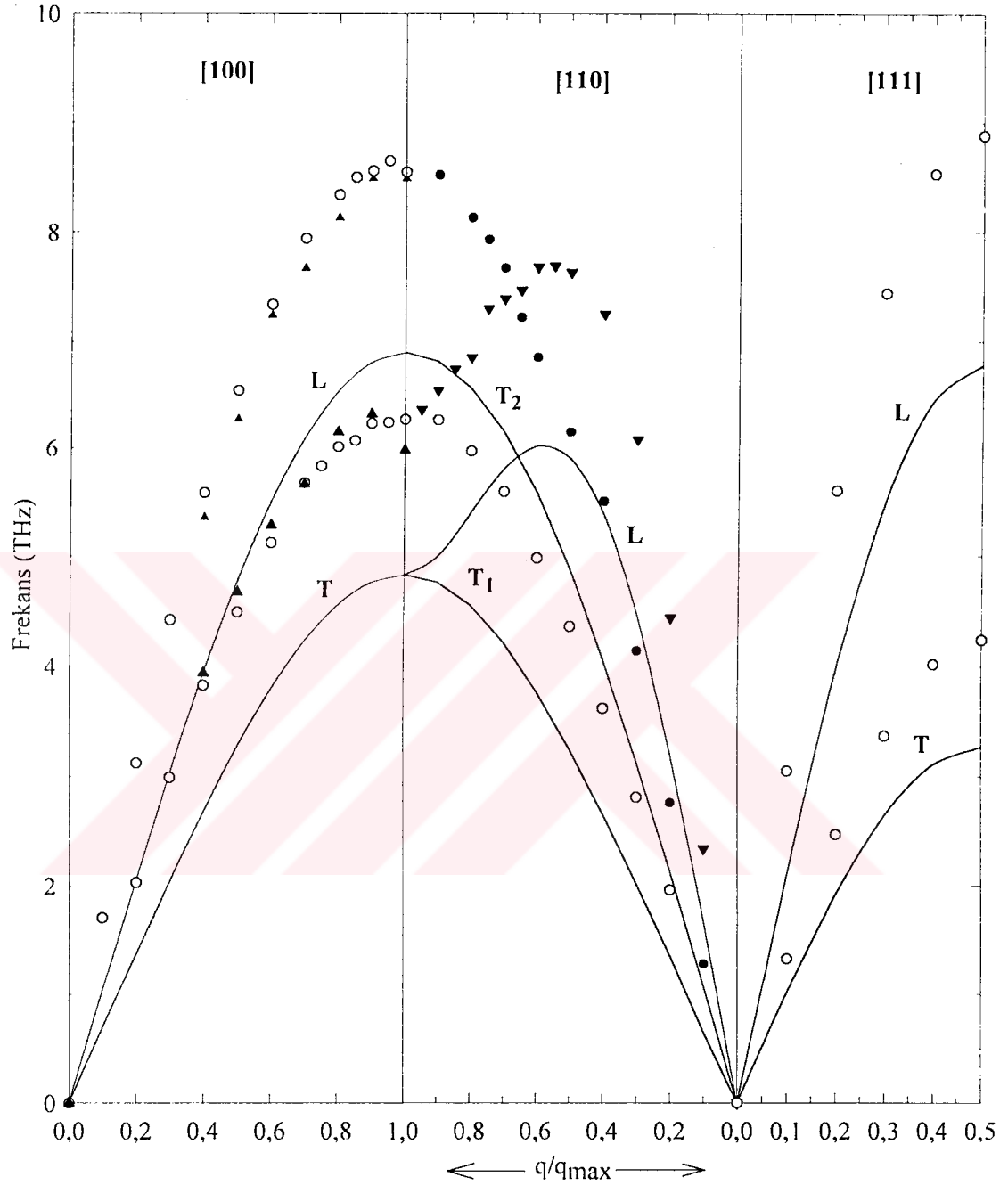
Eşitlik [2. 46 – 55] kullanılarak, $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x=0,50; 0,25; 0,10$) alaşımlarının fonon frekansları hesaplandı ve Şekil 5. 2 - 4. 'de fonon frekans eğrileri verildi.



Şekil 5. 2. $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x=0.50$) alaşımlarının oda sıcaklığında fonon frekans eğrisi. Sürekli çizgiler hesaplanan, “o, •, ▼” sembolleri 296 K’de Ni’in deneysel frekansını (97), “▲” sembolü ise başka yazarlar tarafından elde edilen alaşımların deneysel (99) frekanslarını göstermektedir



Şekil 5. 3. $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x=0.25$) alaşımlarının oda sıcaklığında fonon frekans eğrisi. Sürekli çizgiler hesaplanan, “o, ●, ▼” sembolleri 296 K’de Ni’in deneysel frekansını (97), “▲” sembolü ise başka yazarlar tarafından elde edilen alaşımların deneysel (99) frekanslarını göstermektedir



Şekil 5. 4. $\text{Co}_{(1-x)}\text{-Ni}_x$ ($x=0.10$) alaşımlarının oda sıcaklığında fonon frekans eğrisi. Sürekli çizgiler hesaplanan, “o, ●, ▼” sembolleri 296 K’de Ni’in deneysel frekansını (97), “▲” sembolü ise başka yazarlar tarafından elde edilen alaşımların deneysel (99) frekanslarını göstermektedir

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Literatürde alaşımların örgü dinamiği üzerine bir çok teorik model vardır. Bu modellerin hemen hemen hepsi metallere ve ikili alaşımlara uygulanmıştır. Hiçbir model üçlü ve dördü alaşımların örgü dinamiğini incelemek için test edilmemiştir. Yapılan bu tez çalışmasında Akgün tarafından (3) geliştirilen kristal modeli ile Akgün ve Uğur tarafından geliştirilen MBP (1, 2), ilk defa bazı dördü alaşımların örgü dinamiğini incelemek için kullanıldı. Bunun yanı sıra bazı ikili alaşımların da elastik özellikleri ve fonon frekansları hem bu modeli (3) güçlendirmek hem de MBP 'in uygunluğunu test etmek için hesaplandı ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı.

İkinci ve üçüncü bölümde Fe-%18Cr-%10Mn-%16Ni ve Fe-%18Cr-%12Ni-%2Mo dördü alaşımlarının bazı elastik özellikleri ve fonon frekans eğrileri hesaplandı. Alaşımların ikinci dereceden elastik sabitleri deneyle uyumlu olmasına rağmen diğer birçok elastik özelliğinin deneysel verisi olmadığı için bir değerlendirme yapılamadı.

Her iki dördü alaşımların hesaplanan fonon frekans eğrileri dalga vektörünün küçük değerleri için deneyle oldukça uyumludur. Fakat Brillouin Bölgesi sınırında deneyden yaklaşık %10 kadar daha düşük hesaplandı.

Dördüncü bölümde, endüstride pek çok uygulama alanı olan $Ni_{(1-x)}Cr_x$ ($x=0,196$) alaşımlarının teorik olarak hesaplanan elastik özellikleri deneyle oldukça uyumludur. Alaşımların deneysel fonon frekans değerleri olmadığı için Ni – %11Cr alaşımlarının deneysel değerleri ile karşılaştırıldığında sonuçların iyi olduğunu söyleyebiliriz.

Beşinci bölümde $Co_{(1-x)}Ni_x$ ($x=0,32$) alaşımlarının elastik özellikleri deneye yakın bulundu. Yine bu alaşımların fonon frekansları hesaplandı fakat literatürde deneysel veri bulunamadığı için 296 K 'de Ni 'in deneysel frekanslarıyla karşılaştırıldı. $Co_{(1-x)}Ni_x$ ($x=0,50; 0,25; 0,10$) alaşımlarının elastik özellikleri, literatürde deneysel değerler bulunmadığından hesaplanmadı. Ayrıca bu ikili alaşımların deneysel hiç bir giriş verileri de olmadığından fonon frekansları, literatürde oldukça sık kullanılan

elementlerin deneysel giriş verilerini baz alan metoda göre hesaplandı. Sonuçlar hem Ni 'in hemde alaşımlara ait deneysel frekans değerleri ile karşılaştırıldı.

Sonuç olarak; kullanılan çok-cisim-etkileşme potansiyelinin (MBP) (1, 2) ve kristal modelinin (3) dörtlü ve ikili alaşımların özellikle elastik özelliklerini tanımlamada başarılı olduğu görülmektedir.

Her iki tür alaşımların, MBP ve kristal modeli ile hesaplanan fonon frekanslarının tutarlığı hakkında olumlu veya olumsuz iddialı yorum yapılamaz. Çünkü fonon frekans değerleri hesaplanırken kullanılan alaşımlara ait giriş verileri elementlerin değerlerini kullanan lineer bağıntıdan hesaplanmıştır.



KAYNAKLAR

1. Akgün, İ. and Uğur, G., “Three-body effect on the lattice dynamics of Pd-10%Fe alloys”, *Phys. Rev. B*, 51 : 3458 (1995).
2. Akgün, İ. and Uğur, G., “Three-body effect on the lattice dynamics of Fe-28%Pd alloy”, *Nuovo Cimento D*, 19: 779 (1997).
3. Akgün, İ., “Elastic properties of Fe-35%Ni invar alloy”, *J. Mater. Sci.Lett.*, 13: 56 (1994).
4. Allen, M. P, Tildesley, D. J, “Computer Simulation of Liquids”, *Clarendon Press*, Oxford Science Publications, 285-290 (1987).
5. Van Gunsteren, W. F, and Weiner, P. K, “Computer Simulation of Biomolecular Systems”, *ESCOM*, Leiden, 29-59 (1989).
6. Wimmer, E. “Computational Methods for Atomistic Simulations of Materials”, <http://www.accelrys.com/technology/qm/erich/index.html> (2003).
7. Haug, A., “Theoretical Solid State Physics”, *Pergamon Press*, Oxford V 2, 24-65 (1972).
8. Kohn, W., “Electronic structure of matter-wave functions and density functionals”, *Rev. Mod. Phys.*, 71: 1253 (1999).
9. Kohn, W. and Sham, L.J., “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.*, 140: A1133-A1138 (1965).
10. Hohenberg, P. and Kohn, W., “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.*, 136: B864-B871 (1964).
11. Blackman, M., “Contributions to the Theory of the Specific Heat of Crystals”, *Proc. Roy. Soc.*, A148: 365, (1935).
12. Fine, P.C., “The Normal Modes of Vibration of a Body-Centered Cubic Lattice”, *Phys. Rev.*, 56: 355-359 (1939).
13. Begbie, G. H. and Born, M., “Thermal scattering of X-rays by crystals. I: Dynamical foundation”, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 188: 179-188 (1946).
14. de Launay, J., “In Solid State Physics”, edited by F. Seitz and D. Turnbull *Academic Press*, New York, 2: 219 (1954).
15. Lehman, G.W., Wolfram, T. and De Wames, R.E., “Axially Symmetric Model for Lattice Dynamics of Metals with Application to Cu, Al, and ZrH₂”, *Phys. Rev.*, 128: 1593 (1962).

16. Clark, B.C., Gazis, D.C. and Wallis, R.F., "Frequency Spectra of Body-Centered Cubic Lattices", *Phys. Rev.*, 134: A1486-A1491 (1964).
17. Bhatia, A.B., "Vibration Spectra and Specific Heats of Cubic Metals. I. Theory and Application to Sodium", *Phys. Rev.*, 97: 363-371 (1955).
18. Sharma, P.K. and Joshi, S.K., "Test of a Melting Criterion for Cubic Metals", *J. Chem. Phys.*, 39: 2633 (1963).
19. Krebs, K., "Dispersion Curves and Lattice Frequency Distribution of Metals", *Phys. Rev.*, 138: A143-A147 (1965).
20. Varshni, Y.P. and Yuen, P.S., "Angular Forces in the Lattice Dynamics of Face-Centered Cubic Metals. II", *Phys. Rev.*, 174: 766-769 (1968).
21. Behari, J. and Triphatti, B.B., "Phonon dispersion relations in noble metals", *J. Phys. C*, 3: 659-665 (1970).
22. Shukla, M.M. and Closs, H., "An angular force model for lattice dynamics of face centred cubic metals", *J. Phys. F*, 3: L83-L85 (1973).
23. Ramamurthy, V., "Origin of the homology of lattice vibrations of isostructural solids", *Phys. Status Solidi (b)*, 112: 463 (1982).
24. Bose, G., Gupta, H.C. and Triphatti, B.B., "Noncentral forces in the study of lattice dynamics of metals", *J. Phys. F*, 2: 426-432 (1972).
25. Kothari, L.S. and Gupta, H.C., "Lattice dynamics of sodium-comparison of de Launay and CGW models", *J. Phys. C*, 5: 791 (1972).
26. Kambayashi S, and Chihara J "Ab initio molecular dynamics for simple liquid metals based on the hypernetted-chain approximation", *Mol. Simul.*, 16 (1/3) 31-46 (1996).
27. Cvetko D, Lausi A, Morgante A, Tommasini F., "A new model for atom-atom potentials", *J Chem Phys*, 100 (3): 2052-2057 (1994).
28. Harrison, W. A., "Pseudopotentials in the Theory of Metals", *Benjamin*, New York, 76-80 (1966).
29. Gazis, D. C. and Wallis, R. F., "Conditions for Rotational Invariance of a Harmonic Lattice", *Phys. Rev.*, 151: 578-580 (1966).
30. Fuchs, K., "A quantum-mechanical calculation of the elastic constants of univalent metals", *Proc. Roy. Soc.*, A153: 622-639 (1936).

31. Chéveau, L., "Model for Lattice Dynamics in Metals" *Phys. Rev.*, 169: 496-497 (1968).
32. Tersoff, J., "New empirical model for the structural properties of silicon", *Phys. Rev. Letters*, 56: 632-635 (1986).
33. Stillinger, F.H. and Weber, T.A., "Computer simulation of local order in condensed phases of silicon", *Phys. Rev. B*, 31: 5262-5271 (1985).
34. Pearson, E., Takat, T., Halicioğlu, T. and Tiller, W.A., Computer modeling of Si and SiC surfaces and surface processes relevant to crystal growth from the vapor", *J. Crystal. Growth*, 70: 33 (1984).
35. Efthimios, K. and Pandey, K.C., "New classical potential for accurate simulation of atomic processes in Si", *Phys. Rev. B*, 38: 12736 (1988).
36. Erkoç, Ş., "A New Empirical Many-Body Potential Energy Function: Application to Microclusters", *Phys. Status Solidi (b)*, 152: 447 (1989).
37. Daw, M.S., and M. I. Baskes. "Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals", *Phys. Rev. B*, 29: 6443 (1984).
38. Daw, M.S. and Hatcher, R.D., "Application of the embedded atom method to phonons in transition metals", *Solid State Commun.*, 56: 697 (1985).
39. Johnson, R.A., "Johnson R A. Analytic nearest-neighbor model for fcc metals", *Phys. Rev. B*, 37: 3924-3931 (1988).
40. Johnson R A, Oh D J. "Analytic embedded atom method model for bcc metals", *J. Mater Res*, 4: 1195-1201 (1989).
41. Akgün, İ., 1995, "A lattice dynamical study of Cu and Ni Based on a new empirical many-body potential", *J. Phys. Canadian*, 75: 143. (1995).
42. Akgün, İ., and Uğur, G., "Three-Body Effect on the Lattice Dynamics of Pd-10%Fe Alloys" *Phys. Rev. B.*, 50: 3458 (1995).
43. Akgun I, Ugur G, "3-body effect on the lattice-dynamics of pd-10- percent fe alloys", *Phys Rev B*, 51 (6): 3458-3461 (1995).
44. Akgün, İ., and Uğur, G., "Three-Body Effect on the Lattice Dynamics of Pd-28%Fe Alloy", *Il Nuovo Cimento Sect. D*, 19: 779 (1997).
45. Akgun, I., Ugur, G., "Three-body effect on the lattice dynamics of Fe-28%Pd alloy", *Nuovo Cimento D*, 19 (6): 779-786 (1997).

46. Akgün, İ., Uğur, G., Günen, A. and Çivi, M., "Three-body effect on the lattice dynamics of some fcc d-band metals", *Nuovo Cimento D*, 19 (6): 787-796 (1997).
47. Akgün, İ. and Uğur, G., "The Lattice Dynamical Study of a Binary Type-II Alloys", *Nuovo Cimento D* 20 (10): 1549-1556 (1998).
48. Uğur, G., Akgün, I., and Uğur, Ş., "Phonon dispersion of Fe-30%Mn alloy", *Phys Scripta* 60 (6): 569-571 (1999).
49. Akgün, İ., and Uğur, G., "The Lattice Dynamics of Ni-24%Fe Based on an Empirical Many-Body Potential" *Acta Phys. Pol. A*, 96 (3-4): 391-398 (1999).
50. Akgün, İ. and Uğur, G., "The lattice dynamics of Ni-24%Fe alloy based on an empirical many-body potential", *Acta Phys Pol A* 96 (3-4): 391-398 (1999).
51. Akgün, I., Uğur, G., "Elastic properties of antiferromagnetic Fe-40%Mn alloy", *J Mater Sci Lett*, 19 (2): 127-129 (2000).
52. Akgün, İ. and Uğur, G., "Phonon Dispersion of $Ni_{(1-x)}-Fe_x$ Alloys", *YMF-6*, Ankara-Türkiye, B3 (1997).
53. Akgün, İ., Uğur, G. and Uğur, Ş. "Elastic Properties of Fe-Based Alloys" *BPU-3 General Conference of the Balkan Physical Union*, Cluj-Napoca, Romania, 4P-102: 179 (1997).
54. Uğur, G., Akgün, İ. and Uğur, Ş., "Lattice Dynamics of Fe-%30Mn Alloy", *Türk Fizik Derneği 17. Fizik Kongresi*, Alanya, YMF63:1-6 (1998).
55. Uğur, G., Akgün, İ. and Ocak, H. Y., "Elastic Properties Fe-30%Ni Invar Alloy", *Türk Fizik Derneği 18. Fizik Kongresi*, Adana: 362 (1999).
56. Uğur, G., Akgün, İ. and Ocak H.Y., "The Lattice Dynamical Study of Fe-35%Ni Alloy", *II. International Symposium Mathematical & Computational Applications*, Bakü Azerbaijan: 36 (1999).
57. Uğur, G., "Bazı Fe-bazlı alaşımların örgü dinamiği ve bir ince film çalışması", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (1999).
58. Danilkin, S.A., "Phonon dispersion in Fe-18Cr-10Mn-15Ni fcc steel", *Physica B*, 234-236: 900-902 (1997).
59. Ledbetter, H.M., "Manganese contributions to the elastic constants of face centred cubic Fe-Cr-Ni stainless steel", *Journal of Materials Science*, 20: 2923-2929 (1985).

60. Kim, S., Ledbetter, H., and Li, Y. Y., "Elastic constants of four Fe-Cr-Ni-Mn alloys" *Journal of Materials Science*, 29: 5462-5466 (1994).
61. Danilkin, S.A., Fuess, H., Wieder, T., and Hoser, A., "Phonon dispersion and elastic constants in Fe-Cr-Mn-Ni austenitic steel", *Journal of Materials Science*, 36: 811-814 (2001).
62. Born, M. and Kun, H., "Dynamical Theory of Crystal Lattices", *Oxford University, Clarendon Press Oxford* (1954).
63. Singh, G. and Rathore, R.P.S., "Generalized Morse Potential and Mechanical Stability of Calcium and Ytterbium", *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 24: 303-304 (1986).
64. Aradhana, K. and Rathore, R.P.S., *Czech J Phys*, 40 (6): 686-691 (1990).
65. Lincoln, R. C., Koliwad, K. M. and Ghate, P. B., "Morse-Potential Evaluation of Second- and Third-Order Elastic Constants of Some Cubic Metals", *Phys. Rev.*, 157: 463-466 (1967).
66. Endoh, Y. and Noda, Y., "Antiferromagnetism of γ Iron Manganese Alloys" *J. Phys. Soc. Jpn.*, 46: 806 (1979).
67. Hultgren, R., Orr, R.L., Anderson, P.D., and Kelley, K. K., "Selected Values of Thermodynamics Properties of Metals Alloys", *Wiley*, New York, 262-263 (1963).
68. Hausch, G., "Elastic Constants of Fe-Pt Alloys. I. Single Crystalline Elastic Constants of Fe₇₂Pt₂₈", *Journal of the Physical Society of Japan*. 37: 819-824 (1974).
69. Birch, L. F., "Finite Elastic Strain of Cubic Crystals", *Phys. Rev.*, 71: 809-824 (1947).
70. Shyam, R., Upadhyaya, S. C. and Upadhyaya, J. C., *Phys. Status Sol. (b)*, 161: 565 (1990).
71. Mishra, M. K., Srivastava, P. and Mishra, S. K., "A Lattice Dynamical Study of Nickel Based on the Morse Potential", *Phys. Status Sol. (b)*, 171: K5-K8 (1992).
72. Danilkin, S. A. and Jadrowski, E. L., "Phonon Dispersion in Fe-18Cr-10Mn-15Ni FCC Steel", *Physica B*, 234 (236): 900-902 (1997).
73. Sumin V.V., "Study of N-N-interactions in nitrogen austenite by inelastic neutron scattering", *Joint Institute for Nuclear Research*, Dubna, Moscow region, Russia.7-03-21 (1998).

74. Beskrovni, A., Danilkin, S., Fuess, H., Jadrowski, E., Neova-Baeva, M., and Wieder T., Effect of Cr content on the crystal structure and lattice dynamics of FCC Fe-Cr-Ni-N austenitic alloys”, *Journal of Allays and Compounds*, 291: 262-268 (1999).
75. Hoelzel, M., Danilkin, S. A., Hoser, A., Ehrenberg, H., Wieder, T. and Fuess, H., “Phonon dispersion in austenitic stainless steel Fe – 18Cr – 12Ni – 2Mo”, *Appl. Phys. A [Suppl.]*, 74: S1013-S1015 (2002).
76. Lenkkeri, J. T., “The elastic moduli of face-centred cubic transition metal alloys”, *J. Phys. F: Metal Phys.*, 11: 1997-2005 (1981).
77. Ledbetter, H. M., “Sound velocities and elastic-constant averaging for polycrystalline copper”, *Phys. D: Appl. Phys.* 13: 1879-1884 (1980).
78. Zarestky, J. and Stassis C., “Lattice dynamics of γ -Fe”, *Phys. Rev. B*, 35: 4500-4502 (1987).
79. Hallman, E. D. and Brockhouse, B. N., “Crystal dynamics of nickel-iron and copper-zinc alloys”, *Can. J. Phys.*, 47: 1117 (1969).
80. Karmazin, L., *Czech. J. Phys. B*, 29: 1181 (1979) or in *Bull. Phase Diagrams* 2: 101 (1981).
81. Marucco, A. and Nath, B., “Effects ordering on the properties of Ni – Cr alloys”, *Journal Materials Science*, 23: 2107-2114 (1988).
82. Chen, J. K., Farkas, D. And Reynolds Jr, T., “Atomistic simulation of an f.c.c./b.c.c. interface in Ni-Cr alloys”, *Acta mater.*, 45 (11): 4415-4421 (1997).
83. Bosi, P., Menzinger, F. and Sacchetti, F., “Phonons in $\text{Ni}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}$ with disorder caused by force constants”, *J. Phys. F: Metal Phys.*, 10: 1673 – 1679 (1980).
84. de Lemotte, E. and Altstetter, C., “Transformation strain in stressed cobalt-nickel single crystals”, *TMS-AIME*, 245: 651 (1969).
85. Troiano, A. R. and Tokich, J. L., *TMS-AIME*, 175: 728 (1948).
86. Adams, R. and Altstetter, C., "Thermodynamics of the Cobalt Transormation", *Trans. Metall. AIME*, 242: 139 (1968).
87. Rashid, M. S, R., Altstetter, C., “X-ray study of deformed and transformed Co-Ni single crystals”, *Journal of Applied Physics TMS-AIME*, 41: 5180-5187 (1970).

88. Weston, W. F., and Granato, A. V., "Cubic and hexagonal single-crystal elastic constants of a cobalt-nickel alloy", *Physical Review B*, 12 (12): 5355 – 5362 (1975).
89. Sakurai, J., Fuji, M. and Nakamura, Y., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 19: 308 (1964).
90. Einspruch, N.G. and Clairborne, L.T., *J. Appl. Phys.*, 35: 175. (1964).
91. Shirakawa, Y., Tanji, Y., Moriya, H. and Ogum, G., *Sci. Rep. RITU*, 29: 617 (1969).
92. Fuller, E. R. and Weston, W. F., "Relation between elastic-constant tensors of hexagonal and cubic structures", *J. Appl. Phys.*, 45: 3772 (1974).
93. Shiga, M., "Correlation between lattice constant and magnetic moment in 3d transition metal alloys", *AIP Conf.*, 18: 463 - 477 (1974).
94. Pearson, W. B., "A Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys", *Pergamon Pres, N. Y.*, 2: 517 (1967).
95. Maliszewski, E. and Bednarski, S., "The lattice dynamics of $\text{Ni}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}$, $\text{Ni}_{0.76}\text{Fe}_{0.24}$ and Ni single crystals" *Phys. Status Sol. (b)*, 200: 435 -444 (1997).
96. Mookerje, A. and Sing, R. P., "Vibrational properties of NiPd and NiCr alloys" *J. Phys. F. Met. Phys.*, 18: 2171 - 2180 (1988).
97. Birgeneau, R. J., Cordes, J., Dolling, G., and Woods, A. D. B., "Normal Modes of Vibration in Nickel" *Physical Review*, 136: A1359 – A1365 (1964).
98. Goldman, A.J. and Wagner, C.N.J., *Acta Metallurgica*, 11: 405 (1963).
99. Menzinger, F., Sacchetti, F. and Spinelli, M. C., "Concentration dependence of the phonon dispersion relations in substitutional fcc Co – Ni alloys", *Physical Review B*, 12 (6): 2253 – 2259 (1975).



Computational Methods for Atomistic Simulations of Materials

Dr Erich Wimmer

Atomistic simulations and quantum mechanical calculations are becoming increasingly important in industrial research. However, a somewhat confusing variety of methods has emerged, each having particular strengths and limitations. This document surveys the most common methods and provides an assessment in terms of six criteria, namely capability, generality, accuracy, accessible system size, accessible time spans for simulations of dynamic phenomena, and computational efficiency. It is hoped that, for a given problem, this will serve as guide for choosing the most appropriate approach.

- [Introduction](#)
 - [Choices of computational approaches](#)
 - Description and assessment of methods
 - [Hartree-Fock](#)
 - [Density functional](#)
 - [Semiempirical](#)
 - [Force fields](#)
 - [Future](#)
-

ACKNOWLEDGMENTS

The author gratefully acknowledges the fruitful discussions, especially with R. Ahlrichs (Univ. of Karlsruhe), D. A. Dixon (Pacific Northwest Laboratories, previously at Dupont), A. J. Freeman (Northwestern University), J. Harris (MSI), K. Jensen (M.I.T.), R. Meier (DSM), M. Perrin (Rhône-Poulenc), D. Pettifor (Univ. of Oxford), G. McRae (M.I.T.), R. Yamamoto (Tokyo University), S. Yip (M.I.T.), and Y. Zempo (Sumitomo Chemical). Special thanks to Pascal Wimmer for helping with the preparation of this html document.

Introduction

With the fundamental laws of quantum mechanics and statistical physics, the availability of high-performance computers, and with the growing range of sophisticated software systems accessible to an increasing number of scientists and engineers, the goal of designing novel materials from first principles seems to be closer than ever. Yet the complexity of real materials with their intriguing interplay between chemical composition, atomic arrangements, microstructures, and macroscopic behavior seems to elude any attempt of such first-principles materials design. Therefore, neither has first-principles materials design become a generally accepted practice nor is it a complete fiction, far from any reality. The truth, it seems, is somewhere in between, with the frontier moving from fiction to fact at a steady and quite predictable pace. It is the aim of this document to provide a perspective of this development (Wimmer, 1993) and to show how the frontier of atomistic approaches in materials design moves forward, driven by the development of novel theoretical approaches, new algorithmic implementations, and increasingly faster and more powerful hardware.

The goal of materials design is the optimization of specific properties such as high strength and low density together with a number of other critical aspects including manufacturing cost and environmental acceptability. Computational materials design should help to address all these aspects. Because of their intrinsically high level of order

and the tight control of their fabrication, functional materials as used, for example, in microelectronics, opto-electronics, and magnetic recording are much more amenable to a first-principles design than complex structural materials such as composites for which the detailed atomic arrangement is less understood and controlled. The simulation of mesoscopic structures and the quantitative description of dynamic phenomena such as diffusion, fracture, and corrosion involves vastly different time scales and thus presents perhaps the most difficult challenges for first-principles design of materials. In contrast, the step from atomistic calculations on small fragments or repeat units to the prediction of macroscopic electronic, optical, or magnetic behavior is more promising, especially because of the continuing miniaturization of electronic devices.

Computational materials design has a corollary in molecular design, where the control of a single molecule, in particular its three-dimensional structure and its binding to an enzyme, is the crucial step in the molecular design process. The relevant structural and energetic properties are now directly available from atomistic simulations. Hence, computer-aided molecular design has become part of industrial pharmaceutical research. Another area where calculated properties of individual molecules can be directly used to predict macroscopic behavior is the thermochemistry and phase behavior of gases and fluids. The usefulness of first-principles calculations in this field has been successfully demonstrated, for example, in the development and process design for catalytic isomerization of diaminobenzenes, as needed for the synthesis of high-performance aramid fibers (Dixon, 1989), and in the context of CFC replacements (Dixon and Smart, 1990). As the distinction between solid state physics and molecular chemistry is diminishing, these successes of atomistic first-principles approaches in the molecular sciences will definitely have an impact on materials design, for example in the area of functional polymers. To this end, the present article will also include molecular aspects.

Traditionally, quantum chemistry, theoretical solid state physics, and statistical mechanics have evolved as separate disciplines. However, the solution of materials design problems requires a combination of these approaches. A clear understanding of the underlying concepts, strengths, and limitations is critical to harvest the full benefits from these computational methods while avoiding misuse due to a lack of expertise. The present article puts the major current atomistic computational approaches into perspective by discussing their evolution, their present capabilities, and their potential for future developments. However, given its scope, this perspective provides an orientation rather than a comprehensive survey and the reader is referred to the excellent review articles that describe in detail the various fields addressed here. In the present paper, the major computational approaches are assessed in terms of six criteria:

- (i) capabilities,
- (ii) generality,
- (iii) accuracy,
- (iv) accessible size of systems,
- (v) accessible time-scales (i.e. the possibility of describing dynamic phenomena), and
- (vi) computational efficiency.

Atomistic approaches should be capable of predicting a wide range of materials characteristics such as structural, energetic, electronic, optical, and magnetic properties. An important characteristic of a computational approach is its generality. One should be able to treat any element in the periodic table in any bonding situation with the same reliability. Computational approaches should be accurate. It should be possible to increase the accuracy of any computational approach systematically (by trading computational speed) such that in the limit the results become as accurate as corresponding experiments. In the early design stages of a material, it is usually more important to gain a fast survey of many design alternatives at a crude level rather than to have the highest possible accuracy for a few cases. To this end, the computational results should have a known and controllable error. In other words, the computations need to be reliable within a given tolerance.

Computational approaches have to be applicable to a certain system size or number of atoms per molecule, cluster, or unit cell. Many molecules of practical interest have less than 100 atoms. The unit cells of many important crystalline phases also have less than 100 atoms. Because of their reduced symmetry, it is more difficult to establish reasonable system sizes for surfaces, interfaces, and amorphous systems. While 100 atoms per (artificial) repeat unit allow the study of many model systems, the more desirable limits are in the range of thousands of atoms. The accessible time scale is perhaps the greatest computational challenge. Electronic transitions and the fastest periodic motions of atoms occur on a time scale of about 10-15 seconds. Structural changes (for example diffusion and phase transitions) may involve macroscopic time scales of seconds or minutes.

Finally, computational approaches need to be efficient. In particular this should be true for implementations on parallel computers. Computer programs should be fast for a given system size and the computational effort should grow slowly (linearly, if possible) with the number of atoms. Table 1 defines quantitatively the desirable features of first-principles calculations. Present methods do not meet these goals, but come close in some cases while falling short significantly in other aspects. Therefore, this table will be used to assess the current status and to map out the progress and trends.

Table 1. Goals for atomistic computational methods. These criteria are used in the text to assess present methods and to put development trends in perspective. The goals are ambitious and in some aspects such as the tractable time scales, current methods are far meeting these requirements.

Criterion	Goal
GENERALITY	☐ all atoms of the periodic table ☐ all types of bonding situations ☐ equilibrium and non-equilibrium geometries
ACCURACY	☐ crystallographic positions $\pm 0.001 \text{ \AA}$ ☐ bond lengths $\pm 0.001 \text{ \AA}$ ☐ bond angles $\pm 1^\circ$ ☐ dihedral angles $\pm 1^\circ$ ☐ binding (dissociation) energies 0.1 kJ/mol ☐ vibrational frequencies 1 cm^{-1} ☐ dipole moments 0.01 Debye ☐ visible and UV spectra 0.01 eV ☐ photoemission spectra 0.01 eV ☐ magnetic moments 0.01 Bohr magnetons
SYSTEM SIZE	☐ 10^4 atoms on <i>ab initio</i> level of theory ☐ 10^6 atoms with parameterized approaches
TIME SCALE	☐ 1 second

Choices of Methods

The major atomistic approaches for the simulation and prediction of structural and functional properties are shown in the figure "[choices](#)". The first decision is between quantum mechanical and force field methods. If only structural and energetic questions need to be answered, which is often the case in the first stage of modeling and simulation of materials, force field methods are preferable because of the high computational

efficiency. However, one needs to be aware that the generality and transferability of force fields cannot be taken for granted and the results obtained from force field calculations can be misleading.

Among quantum mechanical methods, the next choice is between first-principles and semiempirical approaches. The latter approach is preferable because of the speed. However, as with force field methods, semiempirical methods need to be used with great care and the range of applicability of the inherent approximations and parameters needs to be controlled. First principles methods typically provide reliable results, but the sensitivity of the results on the choice of computational parameters, in particular the choice of the basis functions and the level of correlation requires attention. Experience so far has shown that density functional methods tend to be more robust than Hartree-Fock methods in the sense that with a reasonable choice of basis functions and other computational parameters, the geometric structures, the vibrational frequencies, and the electronic structure obtained from DFT calculations usually do not give strong and unexpected deviations from experiment, while this may be the case with Hartree-Fock calculations for systems where a single determinant is not appropriate (which may not be a priori obvious to the non-expert). Correlated post-Hartree-Fock methods such as coupled-cluster theory are very time consuming and require a careful control of the computational parameters such as basis functions. This level of computation is possible only for rather small systems and the relevance to the actual materials design problem might thus be questionable, despite the high accuracy of the results.

As hinted in the figure "choices", there are many choices possible within semiempirical and force field methods, which are linked to the availability or applicability of parameters. This is not the case with first-principles methods. In fact, the number of choices possible to run a Hartree-Fock calculations are actually quite limited. For example, only Gaussian-type basis sets are practical and the computational task is reduced to the evaluation of analytic expressions. This is not the case for density functional calculations, where the greater formal simplicity of the Hamiltonian enables greater freedom in the choices of algorithmic implementations.

The major choices for DFT calculations are shown in the figure "implementations". The center of this figure shows the Kohn-Sham equations, which are the effective one-electron Schrödinger equations of density functional theory. The solutions of these equations give access to the total energy as a functional of nuclear position as well as all properties that can be derived from this theory. The three terms in the square bracket (see figure "implementations") represent the kinetic energy of electrons, the Coulomb potential due to the all charges in the system, and the exchange-correlation potential. The definition of the system and the level of the theoretical approach are given by these three terms. The one-particle wave functions are labeled according to the number of electron level, i . In a periodic system, the wave functions are characterized by an additional quantum number, $\mathbf{k}$, which corresponds to the momentum of the electron in the crystal. The one-electron eigenvalues carry the same labels. DFT calculations for systems with lighter elements (up to about $Z=54$) are usually done non-relativistically. It is possible to include relativistic effects through a scalar-relativistic or a fully relativistic description. Scalar-relativistic treatment means that the important kinematic effects due to the high kinetic energy of electrons near heavy nuclei are taken into account, but that one averages over the spin-orbit splitting of the electronic levels (Koelling and Harmon, 1977). The chemical and structural definition of a system is contained in the Coulomb potential term $V(\mathbf{r})$. DFT calculations are possible for non-periodic systems such as clusters and molecules and for systems with one-, two-, and three-dimensional periodicity. The use of point or space group symmetry can lead to significant reduction in computational cost as well as to a clearer interpretation of the resulting wave functions that reflect this symmetry.

In all-electron full-potential calculations, the Coulomb singularities arising from the nuclear charges and the full three-dimensional structure of the potential are being taken into account without any approximations. In densely packed systems such as metals and

alloys, the effective potential is quite well represented by a muffin-tin shaped potential. Around each atom the potential is assumed to be completely spherical up to a certain radius, which is typically about 1 Å. Between these atomic spheres the potential is assumed to be constant. In this approximation, the Coulomb singularities at the atomic positions as well as the steep variation of the potential near the nuclei is still present. Another shape approximation to the potential has become widely used in the form of pseudopotentials (Phillips, 1958; Cohen and Heine, 1970; Payne et al., 1992; Bachelet et al., 1982). The objective of pseudopotentials is the elimination of the Coulomb singularities at the nuclear positions and the smoothening of the potential near these singularities. However, no other shape approximations such as constant potentials between the atoms are made in pseudopotential calculations.

The simplest description of the potential arising from the atomic nuclei is the complete homogenization of the positive charges. This is done in the jellium model, where the discrete atomic nuclei are replaced by an averaged positive background. This approach is sometimes used to describe metal surfaces.

The exchange-correlation term captures the many-body interactions between electrons. Hartree-Fock theory (Hartree, 1928; Fock, 1930) and density functional theory (Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965) provide the two major current approaches to describe these complex interactions. For magnetic systems or molecules with open shells one has to use a spin-polarized form of the exchange-correlation potential, as given, for example, by von Barth and Hedin (1972). The local density approximation tends to overestimate binding energies. Generalized gradient corrections (sometimes also called non-local corrections) are intended to remedy this situation. In fact, molecular dissociation energies and the geometry of weakly bound systems involving, for example hydrogen bonds or carbonyl bonds, seem to be significantly improved by using gradient corrected potentials as suggest, for example, by Perdew (1986) and Becke (1988).

The choice of basis sets is a critical step. In fact, DFT methods are usually named after the particular type of basis functions. For three-dimensional periodic systems, the eigenfunctions are most naturally expanded in plane waves (Fourier expansion). The analytic form of these basis functions is simple, the mathematical properties are extremely convenient, and systematic convergence can be achieved by increasing the cutoff for the highest frequency. The major disadvantage arises from an extremely slow convergence of a plane wave basis set for a full potential because of the Coulomb singularities and the rapidly varying electron density due to the inner electrons. If these singularities are removed through the introductions of pseudopotentials, then plane waves are a natural choices as basis functions. Therefore, pseudopotentials and plane waves are often mentioned together. If one wants to maintain the detailed features near the nuclei, one can augment the plane waves with localized functions centered at the nucleus of each atom. Here, the plane wave expansion is used only in the interstitial region between atomic spheres. Inside the atomic spheres, each one-particle wave function ψ_i is expanded in a linear combination of products of radial functions times spherical harmonics. This augmented plane wave (APW) method (Slater, 1937) is actually fairly closely related to the linear-combination-of-atomic-orbitals (LCAO) method in the sense that in the regions near and around the atoms, the one-particle wave functions are expanded in combinations of radial functions times spherical harmonics. The major difference is in the treatment of the tails of the atomic-like functions. In the APW methods, these tails outside the originating atomic sphere are not used whereas in LCAO methods these tails penetrate the neighboring atoms. In the APW method, the localized functions in each atomic spheres are smoothly connected by plane waves in the interstitial region between the spheres.

A similar description is employed in the Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) method (Korringa, 1947; Kohn and Rostoker, 1954) and the linearized-muffin-tin-orbital (LMTO) method (Andersen, 1975), except that these approaches do not use plane waves, but scattering functions to join the localized functions in each sphere. For more open structures such as

molecular crystals or the description of molecules on surfaces, the LCAO method is still one of the most appropriate description. The molecular or crystal wave functions are expanded in a series of atomic functions. As stated earlier, the LCAO approach with Gaussian-type bases functions is the standard in Hartree-Fock calculations. Gaussians have also been applied in density functional calculations on molecules ([Sambe and Felton, 1975](#)), solids ([Wang and Callaway, 1974](#)), and surfaces ([Gay et al, 1979](#)). Slater-type-orbitals (STO's) represent another possibility for basis functions ([Baerends et al., 1973](#)). An elegant solution to the choice of LCAO basis functions is the use of numerical atomic functions, which are obtained by numerical integration of the Kohn-Sham equations on free atoms and ions ([Delley, 1990](#) and references therein). Finally, it is possible to solve the Kohn-Sham eigenvalue problem fully numerically without a linear expansion of the solution into known basis functions ([Becke, 1988](#)).

Each method that results from a particular choice given in the [figure](#) has its merits and limitations. It is perhaps useful to illustrate specific choices with examples and to point out the rationale of the choices. One of the most accurate, but computationally most demanding choices is implemented in the full potential linearized augmented plane wave (FLAPW) method as reviewed by [Wimmer et al. \(1985\)](#). This approach treats the electrons in a scalar relativistic form, it includes all electrons self-consistently using a full potential (no shape approximation) for the valence electrons. The method uses two-dimensional (thin film or single slab) and three-dimensional periodicity, it is based on the LDA in spin-polarized and non-spin polarized forms. The basis functions are linearized augmented plane waves. The application of this approach range from the prediction of the reconstruction of the W(001) surface ([Fu et al., 1985](#)), the understanding of alkali atom adsorption on transition metal surfaces ([Wimmer et al., 1982](#)), the prediction of surface and thin film magnetism ([Fu and Freeman, 1982](#)), the investigation of the electronic structures of high T_c superconductors ([Yu et al., 1987](#)), and the calculation of magnetic anisotropy energies ([Freeman and Wu, 1992](#)). Despite these impressive capabilities, there are serious limitations to the FLAPW approach. The method works best for densely packed systems and becomes increasingly inefficient for more open structures that exhibit both short interatomic distances and large voids. For example, the calculation of magnetic overlayers on perfect metallic or insulating surfaces can be done at an impressive level of accuracy and efficiency while a full geometry optimization of a molecule with perhaps 10 atoms on a metal surface, represented by a supercell geometry with 100 atoms could not be reasonably done with today's computational resources. Given the computational demands of this approach, the study of dynamic processes is even farther out of reach. Thus, the FLAPW method, at least at present, can be seen as a precision tool for static calculations, an accurate tool for the prediction of electronic, optical, and magnetic properties and as a reference for more approximate methods.

A muffin-tin shape approximation to the electron density and the effective potential and the use of localized functions from scattering theory, together with the concepts of augmentation and linearization lead to a group of methods related to the linearized-muffin-tin-orbital (LMTO) method as described in detail by [Skriver \(1984\)](#). The LMTO method has also been implemented in a full-potential form ([Methfessel, 1988](#)) with an accuracy close to that of the FLAPW method. The approximation of overlapping spheres, known as atomic sphere approximation (ASA) leads to additional simplifications and a gain in computational speed as implemented, for example, in the augmented spherical wave (ASW) method which had been developed earlier ([Moruzzi et al., 1978](#)). With this approach, systems with about 100 atoms per unit cell can be calculated rather quickly and even larger unit cells can be treated, thus permitting model calculations of disordered systems and more realistic interfaces. However, except for the full-potential implementation, these approaches are restricted to densely packed systems. An important application area for this approach is the prediction of magnetic ordering in heterostructures and the calculations of Kerr rotations ([Oppeneer et al., 1992](#)).

A significant simplification can be achieved by replacing the core electrons by a pseudopotential ([Philips, 1958](#); [Cohen and Heine, 1970](#); [Payne et al., 1992](#); [Bachelet et al., 1982](#)). Other than the elimination of the core electrons, these pseudopotentials do not

introduce further shape approximations and thus are comparable in accuracy with full-potential all-electron methods. The major advantage of this approach is the possibility to use pure plane waves as variational basis functions. The mathematical simplicity of plane waves enables extremely efficient computational implementations, also on parallel computers (Stich et al, 1992; Brommer et al., 1992). The calculations of forces within this pseudopotential plane wave approach is straightforward and efficient, thus making it possible to simulate dynamical phenomena. Again exploiting the mathematical simplicity and elegance of plane waves, one can calculate subtle quantities such as optical properties for quartz (Gonze et al., 1992). Compared to localized basis sets, a large number of plane waves is necessary to reach convergence in the total energy. While it has been demonstrated that iterative methods can be used to circumvent the direct diagonalization of the resulting large matrices, the treatment of very open structures containing perhaps hundreds of atoms per unit cell or per super-cell faces in principle the same obstacles as augmented plane wave methods discussed above.

The choice of non-periodic systems, all-electron, full potential, spin-polarized, LDA + gradient corrections with localized LCAO-type basis functions allows the investigation of molecules and clusters including the description interactions of atoms and molecules with surfaces. An example for this approach is the investigation of alkali atoms on semiconductor surfaces (Mangat et al, 1993), allowing to map out the relative binding energies of the atom at various adsorption sites and to predict the geometric structure. Together with the capability to calculate thermochemical data of free molecules and radicals (see, for example, Andzelm and Wimmer, 1992), this approach could become very important in the systematic improvement of surfaces processes such as chemical vapor deposition (Coronell and Jensen, 1993).

Hartree-Fock Methods

The Hartree-Fock picture (Hartree, 1928; Fock, 1930) starts from the consideration of each electron and its interactions with all other electrons and nuclei. The "exact" quantum mechanical Hamiltonian operator is used to describe explicitly the motion of each electron and its Coulomb interactions with all other charged particles in the system under consideration. While the "exact" many-electron Hamiltonian operator can be written down, the corresponding exact many-electron wave function is not known. Hartree-Fock theory builds on the simplest possible approximation to such a many-body wave function, namely a product of one-electron wave functions, where each one-electron wave function corresponds to an individual electron (Hartree approach). In Hartree-Fock theory, one additional aspect is included in the many-body wave function, namely the Pauli principle (electrons with the same spin cannot occupy the same orbital). To this end, the product of one-electron wave functions is generalized to a sum of such products with alternating sign (conveniently written in the form of a determinant). This accounts for the Pauli exclusion principle: electrons with the same spin avoid each other. One could say that each electron is surrounded by a region in space (called the "exchange hole") which is depleted of electrons with the same spin. Energetically, the exchange hole leads to a reduction in the Coulomb repulsion among electrons with the same spin and thus acts on the electrons as an effective attractive potential.

Ab initio quantum chemistry methods based on Hartree-Fock theory thus use an exact Hamiltonian and approximate many-electron wave functions, the simplest of which is a single Slater determinant. More accurate many-electron wave functions such as a series of Slater determinants lead to so-called correlated methods. Quantum chemists often refer to computations using a single Slater determinant as "calculations on the SCF (self-consistent-field) level". In these calculations, the essential task consists in an iterative self consistency procedure required to solve the Hartree-Fock equations.

Because of the mathematical nature of the Hartree-Fock approach, Gaussian-type functions turn out to be the most efficient and perhaps the only practical way to expand

the one-electron wave functions. Since their introduction ([Boys, 1950](#)) Gaussian-type orbitals have dominated Hartree-Fock based approaches for almost half a century and enormous efforts have been devoted to the development of "optimal" Gaussian basis sets for quantum chemistry. The quality of basis sets is one possibility to control the trade-off between speed and accuracy. By the 1960's Hartree-Fock methods have been implemented in self-consistent computer programs using Gaussian basis functions and applied to simple molecules consisting of a few atoms. In essence, the computational procedure in such programs is as follows: one chooses a certain position of the atomic nuclei, then one selects a certain set of Gaussian basis functions, guesses an initial form of the one-electron wave functions by choosing the coefficients of the Gaussian basis functions representing each molecular orbital, and one solves the Hartree-Fock equations resulting in a new set of one-electron wave functions (i.e. coefficients for the basis functions). These are taken as new input and the procedure is repeated until the input and output wave functions are the same within a certain numerical tolerance, i.e. a self-consistent solution has been found. At that point, one can evaluate the total energy of the system originating from the kinetic energy of the electrons and the various electrostatic attractions and repulsions between electrons and nuclei while respecting the exchange holes around each electron. The self-consistent procedures can be repeated for different nuclear positions thus allowing a point-by-point mapping of the total energy of a molecule as a function of its internal geometry.

The following important observations were made. For many molecules such as H_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_6 , C_6H_6 , CO , N_2 , and NH_3 the predicted equilibrium interatomic distances and bond angles were within a few percent of experiment. Even the vibrational frequencies, derived from the curvature of the total energy as a function of nuclear separations, were found to be within about 10% of experiment. Hartree-Fock theory has thus been demonstrated as a successful *ab initio* approach to molecular properties and a major conceptual step towards first-principles design of molecules and molecular materials had become reality! The values of the total energies were less satisfactory. In principle, the difference between the total energies of, for example, a N_2 molecule and those of two isolated N atoms should give the binding energy of the molecule. It was found that the values of the total energy were quite sensitive to the quality of the Gaussian basis set and even for large basis sets the agreement between theory and experiment was not very satisfactory. It was easier to obtain reasonable molecular geometries than to obtain accurate energetics. Furthermore, while the Hartree-Fock approach seemed appropriate for many molecules, some systems posed serious problems. For example, the F_2 molecule was predicted to be less stable than two isolated F atoms. The calculation of the geometry and vibrational properties of O_3 (ozone) also turned out to be quite difficult. Despite these limitations, which were carefully identified and mapped out, the accuracy of predicted structural and vibrational properties for many molecules were often very impressive. It also turned out that while absolute binding energies posed a problem, relative energies, for example between two different conformations of a molecule or between two different isomers were often accurate to within 10 kJ/mol (about 0.1 eV) or better. In some cases, the accuracy of such computed values is better than that of experimental thermochemical data!

At this point, however, Hartree-Fock theory had been applied essentially to small molecules. The domain of solids and surfaces was left to physicists. The prediction of energy differences is only possible if the equilibrium geometry of molecules can be determined efficiently. A point-by-point search of all possible nuclear positions is practical only for very simple molecules and more efficient geometry optimization techniques are called for to investigate larger molecules. This required the calculation of the forces acting on each atom, i.e. the gradient of the total energy with respect to the displacement of each nucleus. In the 1970's, analytic gradient methods were developed and successfully implemented in Hartree-Fock programs as described in the literature (see, for example, [Hehre et al., 1986](#)). This computational capability, together with the availability of well-tested, documented, and user-friendly computer programs made *ab initio* molecular orbital theory a widely used tool for the organic chemist. The prediction of molecular geometries, the relative stabilities of various conformations and isomers, and the

systematic estimation of thermochemical data from first principles had become possible. The calculation of vibrational frequencies as well as the search for minima and saddle points on the energy surface (e.g. transition states of chemical reactions) is greatly facilitated if the second derivatives of the total energy with respect to nuclear coordinates can be evaluated from analytical formulas. In Hartree-Fock methods, this capability became available in the 1980's (as reviewed, for example, by [Hehre et al., 1986](#)). Electron correlation effects beyond the single-determinant approximation can be included in a systematic way by expanding the many-electron wave function in a series of Slater determinants representing different electronic configurations. Formally, such a "configuration interaction" (CI) expansion converges to the exact many-body solution, albeit at substantially increasing computational effort. Alternatively, many-body perturbation theory can be used to include the major correlation effects. In view of the six criteria stated above, the present status of Hartree-Fock based quantum chemical methods can be described as follows:

Capability: The major capability of Hartree-Fock methods is the prediction of the total energy as a function of atomic arrangements enabling geometry optimizations, searches of energetic transition states, and the calculation of vibrational spectra. Among the electronic, optical, and magnetic properties obtainable from Hartree-Fock (and post-Hartree-Fock) calculations, perhaps the most prominent are electronic charge distributions, infrared frequencies and intensities, polarizabilities, hyperpolarizabilities and NMR shifts. The one-electron energies of occupied levels can be used to interpret photoemission spectra, but only in a semi-quantitative way. The prediction of optical and UV spectra requires methods beyond a single determinate. While possible in principle, this capability is not practical with Hartree-Fock methods for most systems of industrial relevance.

Generality: Hartree-Fock based methods work best for stable organic molecules and small molecules or clusters of atoms from the main group of the periodic table. For certain molecules such as F₂, ozone, and nitro-compounds a single determinant representation is inadequate and the Hartree-Fock SCF level leads to unsatisfactory results. Furthermore, the approach is not well suited for transition metals, rare earth metals, actinides, and their compounds. In an admirable effort, the Hartree-Fock approach has also been implemented for periodic systems ([Dovesi et al., 1992](#)). This approach is particularly suited for oxides and crystals of small organic molecules. The use of this approach for metallic systems is questionable.

Accuracy: For systems where the Hartree-Fock approach is applicable, bond lengths are typically predicted to within ± 0.03 Å and bond angles and dihedral angles to within a few degrees. Binding energies are typically underestimated by as much as 50%. Relative energies between isomers or different molecular conformations can be calculated to within about 5 kJ/mol provided that basis sets and other computational parameters are carefully controlled. Typically, vibrational frequencies calculated on the Hartree-Fock SCF level are too high by about 10% compared with the harmonic part of experimental data. Because of the completely analytical nature of the computational implementation, the numerical precision (but not the physical accuracy!) of total energies, forces and vibrational frequencies can be close to machine precision (usually about 14 significant digits). In principle, the accuracy of the many-body wave function can be systematically improved through the successive inclusion of correlation terms.

System size: The practical limit for accurate geometry optimizations and determinations of relative energies with the above mentioned Hartree-Fock calculations is in the range of about 50 carbon-like atoms. Single SCF energies can be evaluated for molecules containing up to several hundred atoms. Inclusion of correlation reduces the accessible system size to perhaps 10-20 atoms, depending on the level of theory. The most accurate correlated methods are restricted to molecules with just a few atoms. However, in these cases the accuracy in predicted spectroscopic properties such as equilibrium bond lengths and vibrational modes comes close to the goals of Table 1, except for the absolute binding energy, which may be still off by 5 to 10 kJ/mol.

Time scale: At present, Hartree-Fock calculations are too slow for performing dynamical simulations even for very small molecules and time scales in the pico-second range.

Computational efficiency: Hartree-Fock calculations on molecules of the above mentioned sizes can be carried out on present high-performance workstations in the range of 10-100 hours and on vector supercomputers approximately 10-100 times faster. For molecules in the range of 10-50 atoms the computational effort is dominated by the evaluation of four-center integrals of products of Gaussian functions. Formally, the computational effort increases with a fourth power in the number of basis functions. However, for larger and open molecular structures, many of these integrals vanish and can be eliminated in advance so that for large molecules the computational effort grows with a third power in the number of basis functions because of the matrix diagonalizations involved in the SCF scheme. The inclusion of electron correlations in ab initio calculations dramatically increases the computational effort while the accuracy of the results is improved only gradually. Especially configuration interaction expansions, while formally exact, are impractical for all but very small systems consisting of a few atoms. Among practical correlation treatment based on Hartree-Fock theory, second-order Møller-Plesset perturbation theory (often referred to as MP2) is a reasonably efficient approach provided that a single Slater determinant is an appropriate description of the system. Coupled-cluster theory, (see, for example, [Balkova and Bartlett, 1993](#)) can give quite accurate results even for "difficult" molecules like ozone. However, such calculations are very sensitive to the choice of basis sets and the computational effort scales approximately with a seventh (!) power in the number of basis functions. Hence, the practical value of such an approach is limited. The Hartree-Fock picture is best suited for small organic molecules and compounds of main group elements which do not contain large number of electrons and where the electrons are fairly localized. In other words, the Hartree-Fock picture seems to be adequate as long as the "individual character" of electrons is reasonably maintained. Hartree-Fock theory is less appropriate for systems with high electron density such as transition metals or systems with delocalized metallic like states. In fact, the theory breaks down qualitatively for the perfect metal, because it fails to account for collective Coulomb screening in a completely delocalized electron system ([Pines, 1951](#)).

Density Functional Theory (DFT)

Shortly after the formulation of quantum mechanics in the mid 1920's, [Thomas \(1926\)](#) and [Fermi \(1928\)](#) introduced the idea of expressing the total energy of a system as a functional of the total electron density. Because of the crude treatment of the kinetic energy term, i. e. the absence of molecular orbitals, the accuracy of these early attempts was far from satisfactory. It was not until the 1960's that an exact theoretical framework called density functional theory (DFT) was formulated by [Hohenberg and Kohn \(1964\)](#) and [Kohn and Sham \(1965\)](#) that provided the foundation for accurate calculations. Earlier, motivated by the search for practical electronic structure calculations, [Slater \(1951\)](#) had developed an approach, later to become the X α method ([Slater, 1974](#)) which was originally intended as an approximation to Hartree-Fock theory. Today, the X α method is generally viewed as a simplified form or precursor of density functional theory.

In contrast to the Hartree-Fock picture, which begins conceptually with a description of individual electrons interacting with the nuclei and all other electrons in the system, density functional theory starts with a consideration of the entire electron system. In density functional theory, the total energy is decomposed into three contributions, a kinetic energy, a Coulomb energy due to classical electrostatic interactions among all charged particles in the system, and a term called the exchange-correlation energy that captures all many-body interactions. This decomposition is formally exact, but the actual expressions for the many-body exchange and correlation interactions are unknown. The local density approximation (LDA) turned out to be computationally convenient and surprisingly accurate. In this approximation, the exchange-correlation energy is taken from the known results of the many-electron interactions in an electron system of constant density ("homogeneous electron gas"). The LDA amounts to the following

picture: at each point in a molecule or solid there exists a well defined electron density; it is assumed that an electron at such a point experiences the same many-body response by the surrounding electrons as if the density of these surrounding electrons had the same value throughout the entire space as at the point of the reference electron. The exchange-correlation energy of the total molecule or solid is then the integral over the contributions from each volume element. The contributions are different from each volume element depending on the local electron density. The LDA is exact for a perfect metal (which has a constant electron density) and becomes less accurate for systems with varying electron density. Remarkably, the LDA is also quite well suited for systems with a high electron density such as transition metals. In DFT, the total electron density is decomposed into one-electron densities, which are constructed from one-electron wave functions. These one-electron wave functions are similar to those of Hartree-Fock theory. For molecular systems, DFT leads to a molecular orbital (MO) picture in analogy to the Hartree-Fock approach.

DFT has been successfully extended to open-shell systems and magnetic solids (von Barth and Hedin, 1972; Gunnarsson et al., 1972). In these cases, the local exchange-correlation energy depends not only on the local electron density, but also on the local spin density (which is the difference between the electron density of spin-up electrons and that of spin-down electrons). The resulting generalization of LDA is called local spin density approximation (LSDA).

A priori it is not clear which of the two pictures, the Hartree-Fock approach or the local density functional approach gives better results. In fact, the applicability of the Hartree-Fock picture vs. the local (spin) density approximation depend on the effective range of many-body interactions between electrons. If these interactions are of dimensions of several interatomic distances, then the Hartree-Fock description is better. The mathematical objects used in Hartree-Fock based approaches to describe these many-body or electron correlation effects are molecular orbitals which are quite large, extending over many interatomic distances. If, however, these many-body effects are of a more short-range nature, perhaps smaller than interatomic distances, then the local density approximation is more appropriate. In such a case, a description of these short-range phenomena with large mathematical objects such as molecular orbitals is extremely slowly converging. As quantum chemists are painfully aware of, this is indeed the case with configuration interaction methods.

Experience shows that for many systems including metals, transition metal compounds, but also organic and inorganic molecules, the LDA gives surprisingly good results, especially for the prediction of structural properties. Configuration interaction expansions, on the other hand, are known for their notoriously slow convergence. This may be taken as evidence of the more local character of many-body interactions for many systems of interest.

Evolution of DFT methods

Prior to the developments of density functional theory, the calculation of energy band structures for crystalline solids had become a major goal of computational solid state physics. During the 1960's (see figure evolution), when quantum chemists began systematic Hartree-Fock studies on small molecules, energy band structure calculations of solids were possible only for simple systems such as crystals of copper and silicon containing one or a few atoms per unit cell. The aims of these efforts in solid state physics were different from those of quantum chemistry. Whereas quantum chemistry focused on the ab initio determination of molecular structures and energies, the goal of energy band structure calculations for solids was the understanding of conducting and insulating behavior, the elucidation of the types of bonding, the prediction of electronic excitations such as energy band gaps, and the interpretation of photoexcitation spectra.

To this end, semiempirical pseudopotential theory ([Phillips, 1958](#); [Cohen and Heine, 1970](#)) became a successful and pragmatic approach especially for semiconductors. All-electron band structure calculations were applied mostly to transition metals and their compounds. Initially, these calculations were carried out non-self-consistently. For a given crystal structure and atomic positions in the lattice, a crystal potential was constructed from superposed atomic densities and the energy bands evaluated for selected points in momentum space without improving the electron density through a self-consistency procedure. The shape of the crystal potential was simplified in the form of a "muffin-tin" potential ([Slater, 1937](#)) with a spherical symmetric potential around the atoms and a constant potential between the atomic spheres. For close-packed structures such as fcc Cu, this is an excellent approximation and substantially simplifies the calculation of the energy bands. During the 1960's (cf. Fig. 2), self-consistency was introduced still using the simplified "muffin-tin" potential. Around 1970, self-consistent muffin-tin energy band structure calculations were possible for systems containing a few atoms per unit cell. At that time, quantum chemists had already recognized the power of total energies as a tool for geometry optimization of molecules and had developed analytic energy gradients (forces) that greatly facilitated geometry optimizations. Shape approximations to the potential are questionable for open molecular structures and hence the use of the muffin-tin approximation in the form of the so-called multiple-scattering X-alpha method ([Slater, 1974](#)) for molecules and clusters met with skepticism among many ab initio quantum chemists.

In computational solid state physics, total energy calculations as a predictive tool for crystal structures and elastic properties of solids came into general use only in the mid to late 1970's, which was almost 10 years later than the corresponding development in Hartree-Fock theory for molecules.

By 1970, density functional theory had become a widely accepted many-body approach for first-principles calculations on solids, superseding the X-alpha-approach. Initially, energy band structure methods such as the augmented plane wave (APW) method ([Slater, 1937](#)) and the Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) method ([Korringa, 1947](#); [Kohn and Rostoker, 1954](#)) were very tedious since the system of equations to be solved in each iterative step of the self-consistency procedure were nonlinear (the matrix elements depended on the energy). Furthermore, the computer hardware at that time was limited both in processor speed, but perhaps even more by memory size. A major step forward was the introduction of linearized methods, especially the linearized augmented plane wave (LAPW) method ([Koelling and Arberman, 1975](#); [Andersen, 1975](#)) and the linearized muffin-tin orbital (LMTO) method ([Andersen, 1975](#)).

By 1980, quantum chemists had developed analytical second derivatives in Hartree-Fock theory for the investigation of structural and vibrational properties of molecules. During the same time, computational solid state physicists worked on the formulation of all-electron self-consistent methods without muffin-tin shape approximations, such as the full-potential linearized augmented plane wave (FLAPW) method with total energy capabilities as reviewed by [Wimmer et al. \(1985\)](#). Analytic first derivatives (forces) within solid state calculations were first introduced in pseudopotential plane wave methods as reviewed by [Payne et al. \(1992\)](#) and only fairly recently in other solid state methods. Larger unit cells of bulk solids with more degrees of freedom and especially the investigation of surfaces required tools for predicting the position of atoms, for example in the case of surface reconstructions. Hence, total energy and force methods for solids and surfaces became more urgent.

In solid state calculations, the emphasis had shifted from the prediction of electronic structure effects for a given atomic arrangement to the prediction of structural and energetic properties as revealed by novel techniques such as extended x-ray absorption fine structure spectroscopy (EXAFS) and the scanning tunneling microscope. Pseudopotential theory, originally used in the form of a parameterized semiempirical approach for calculating energy band structures of semiconductors, had been developed into a first-principles method with rigorous procedures to construct reliable

pseudopotentials (Bachelet et al., 1982). Pseudopotentials turned out to be particularly elegant and useful for the investigation of main-group element semiconductors. Using the pseudopotential plane wave approach, Car and Parrinello (1985) made an important step in the unification of electronic structure theory and statistical mechanics. In this approach, it is possible to simulate the motions of the atomic nuclei as they would occur, for example, in a chemical reaction while at the same time relaxing the electronic structure, all within a single theoretical framework. Until then, molecular dynamics had been mostly the domain of empirical force field approaches which are not intended for describing the formation and breaking of chemical bonds. (A discussion of force field methods is given separately.)

Density functional theory, originally intended for metallic solid state systems, turned out to be also surprisingly successful for describing the structure and energetics of molecules. First clear evidence for the capabilities of the local density functional approach for molecular systems was given already in the 1970's, but only recent systematic calculations on a large number of typical molecules together with the introduction of gradient corrected density functionals (Perdew, 1986; Becke, 1988) have made density functional theory an accepted approach for quantum chemistry (Labanowski and Andzelm, 1991). These capabilities of density functional theory as tool for molecular and chemical problems is remarkable, since the theory was originally developed as approach in solid state physics.

Assessment of DFT methods

In view of the criteria introduced earlier, the status of density functional calculations for solids, surfaces, and molecules can be characterized as follows.

Capability: Like Hartree-Fock methods, density functional calculations provide structural, energetic, and vibrational properties. More than Hartree-Fock calculations, density functional calculations enable also the prediction of electronic, optical, and magnetic properties of condensed phases.

Generality: The density functional approach is applicable to all atoms of the periodic table, provided relativistic effects are taken into account for heavier elements such as third-row transition metals, rare-earths, and actinides. The approach can be used for metallic, covalent, and ionic bonds. Its greatest strength are metallic condensed systems, yet its range includes as well organic molecules. With the inclusion of gradient corrections for the exchange-correlation term, even weaker interactions such as hydrogen bonds can be reasonably well described. Furthermore, so-called "difficult" molecules such as ozone seem to be treated by density functional methods with the same level of accuracy as other molecules. Within molecular applications, the approach is particularly useful for organometallic systems. Thus, in terms of generality and robustness, density functional theory seems to be superior to the Hartree-Fock approach. Local density functional calculations do encounter problems for narrow-gap insulators and certain oxides. The LDA tends to overemphasize the metallic character and one needs to be careful in the interpretation of the density functional one-electron energies. Furthermore, weaker bonds such as hydrogen bonds are significantly overestimated in the LDA. The primary results of density functional calculations are the electron density, the spin density, the total energy, and the one-particle energies and wave functions. From these quantities, one can derive important electronic, optic and magnetic properties including dipole (and higher) moments, polarizabilities and hyper-polarizabilities, and magnetic moments. LDA calculations for systems in their electronic ground state can be used to estimate electronic excitation energies including work functions, optical and UV spectra, and core level spectra for solids, surfaces, and molecules.

Accuracy: Quite consistently, for a great number of strong bonds in solids, molecules, and surfaces, interatomic equilibrium distances are predicted by precise density functional calculations to within about 0.02 Å of experiment; bond angles and dihedral angles are

found within a few degrees of their experimental values. Within the local density approximation, binding energies are typically overestimated, sometimes by as much as a factor of two. Inclusion of non-local gradient corrections (Becke, 1988; Perdew, 1986) improve the values of binding energies and bring them to within about 10 kJ/mol of experiment. The results obtained at this level of theory are comparable with sophisticated correlated quantum mechanical methods such as coupled cluster theory. Vibrational frequencies are predicted to within 10-50 cm^{-1} . In terms of the goals for accuracy stated in Table 1, density functional theory comes to within a factor of 10-100. At present, there is no clear theoretical path that would allow the systematic improvement of the accuracy of density functional methods. This is a major conceptual difference to Hartree-Fock based methods, where at least in principle there is a way for systematic improvements. Practical density functional calculations involve numerical integrations in addition to the evaluation of analytical expressions. These numerical integrations introduce a numerical noise which can be noticed, for example, in geometry optimizations of highly flexible molecules. By increasing the size of the numerical grid, this numerical noise can be controlled, albeit at the expense of computational effort. This is in contrast to Hartree-Fock methods, which are usually implemented in a completely analytical way. Thus, the numerical precision of Hartree-Fock calculations is limited by the machine precision (typically 14 decimal figures) whereas the precision of density functional calculations is governed by the grid resolution. One could argue that if a theory has a certain intrinsic error compared with experiment, any computational approach that gives results within that error range is acceptable and any improvement in numerical precision has no physical meaning. On the other hand, it can be desirable, for example in the investigation of subtle trends, to have a high numerical precision.

System size: Density functional calculations are possible for systems of the order of 100 atoms. By exploring point-group symmetry, calculations for clusters of over 1000 atoms have been demonstrated for fixed geometries. While the self-consistent-field procedure converges typically in 10-20 iterations for organic materials and semiconductors, metallic systems and especially magnetic transition metals such as Fe and Ni are very difficult to converge. In practice, this limits the size of systems that can be treated to perhaps less than 50 atoms per unit cell or cluster. (5) **Tractable time scale:** With the work of Car and Parrinello, density functional calculations have become possible for studying dynamic phenomena. However, for a system with about 100 atoms, accurate density functional calculations are about 1000 times slower than force field calculations, thus reducing the accessible time scales to the range of picoseconds. In practice, the Car-Parrinello method is presently used for structure optimizations by simulated annealing rather than for dynamic simulations, which has been done so far only for a few cases.

Computational efficiency: Depending on the system under investigation, for example a metallic alloy or a molecular crystal, density functional theory can be implemented in quite different ways (see discussion below) thus leading to efficient methods for particular materials. On the other hand, practical Hartree-Fock methods require the use of Gaussian basis functions, which can be fairly inefficient, for example for close-packed systems. Thus, in general, density functional theory tends to be computationally more efficient than Hartree-Fock calculations. Without doubt, compared with correlated post-Hartree-Fock methods, density functional calculations are by far more efficient computationally, scaling at worst with a third power in the number of basis functions. In fact, significant effort is dedicated to the development of so-called order-N methods, i.e. methods for which the computational effort increases linearly with system size. Such methods have been successfully demonstrated, yet the pre-factor is rather large so that these methods are competitive with conventional density functional implementations only for systems with several hundred atoms (see, for example, Mauri et al., 1993; Li et al., 1993). In molecular calculations it can be important to calculate vibrational frequencies in order to determine ground state structures, transition states, and to predict infrared spectra. In Hartree-Fock theory, this approach is well established, whereas the evaluation of vibrational frequencies (i.e. the calculation of the second derivatives of the total energy with respect to nuclear displacements) for molecular density functional is been done by a finite difference technique using analytic first derivatives. This is computationally not very

efficient compared with analytical methods. While this type of calculations has been used for density functional methods within the pseudopotential plane wave approach for some time, the implementation of analytic second derivatives in localized orbital density functional calculations is a fairly recent development (Komornicki and Fitzgerald, 1993). However, this type of calculation is quite time consuming and may require supercomputer resources for larger molecules.

Semiempirical and Simplified Quantum Mechanical Methods

One of the most widely used computational tools in the study of small organic molecules is a semiempirical approach known as modified neglect of diatomic overlap (MNDO) method (Dewar and Thiel, 1977). This approach and its further developments are implemented in programs such as MOPAC (Stewart, 1990). Its usefulness comes from the balance between several characteristics, namely theoretical rigor and pragmatism, speed and accuracy, specific parameterization and generality. This method captures the essential aspects of a quantum mechanical approach including electronic levels, charge transfer, and spin polarization; it allows the making and breaking of chemical bonds; it provides geometric structures, heats of formation, infrared spectra, normal modes, as well as electronic charges, electrostatic potentials, dipole and multipole moments, polarizabilities, hyperpolarizabilities and, with the proper parameterization, also optical spectra. The heavy computational effort of first-principles calculations is avoided by a number of algorithmic simplifications such as minimal basis sets and the elimination of difficult integrals, which are either made small by proper mathematical transformations and then ignored or by using them as parameters to fit experimental data such as geometries, heats of formation, and ionization potentials. It is of course the latter aspect that limits the generality and transferability of the methods. In fact, most of the efforts in MNDO and related methods have been devoted to the description of organic molecules. Hence, this approach is useful for organic synthetic polymers and functional organic materials.

In solid state physics, the equivalent semiempirical approach became known as tight-binding theory. Similar to MNDO, the integrals can be parameterized, as was already done by Slater and Koster (1954). This method has been successfully developed into powerful tools for the study of inorganic materials including, for example, the atomic and electronic structure of surfaces (Lannoo and Friedel, 1991) and the interplay between structural and electronic properties of semiconductors with their defects, surfaces, and interfaces (see, for example, Lefebvre et al., 1989).

The computational advantage of tight-binding methods over first-principles density functional methods is not as large as between Hartree-Fock and MNDO methods. Therefore, first-principles methods have started to play an increasingly important role in the investigation of electronic properties of systems such as semiconductors and heterostructures. Using the concepts of the tight-binding approach, significant efforts are being made to improve the speed of tight-binding methods in order to study dynamic processes such as the deposition of Ag atoms on Cu surfaces (Mottet et al., 1992) and the effect of irradiation on the stability of materials (Salomons et al., 1992).

The tight-binding recursion method, which was developed in the early 1970's (Haydock et al., 1972; Turchi and Ducastelle, 1985) presents a promising approach for the fast evaluation of total energies and forces in covalently bonded systems such as transition metals, their alloys, and their compounds. A novel scheme by Aoki (1993) leads to a rapidly convergent bond order expansion, thus overcoming some of the earlier difficulties of this approach. This is a promising approach for the investigation of structural and perhaps dynamic properties of novel materials, in particular alloys (Aoki et al., 1993).

A simpler approach to interatomic potentials in metals has been proposed in the form of the embedded atom method (EAM) (Daw and Baskes, 1984) and the related effective medium theory (Nielsen et al., 1993). In these approaches, one uses the essence of

density functional theory, namely the dependence of the total energy on the electron density to capture some electronic aspects to the bonding, and then adds empirical pair potentials which are fitted to reproduce experimental geometries, bulk moduli, and related data. These methods are intended for metallic systems. It overcomes some of the difficulties of pair potentials for metals, but retains their computational simplicity. Thus, the method lends itself to the study of dynamic phenomena of systems containing thousands of metal atoms. There is hope that this method and further extension will allow the study of complex processes such as failure mechanisms in the context of materials design (A recent review of this type of approach is given by [Raeker and DePristo, 1991](#)). One should keep in mind, though, that the validity of interatomic potentials needs to be carefully assessed before quantitative predictions or even qualitative pictures are derived. For example, isotropic compressions may be well described, while the shear modulus may be unreliable because of the lack of directional bonding in this model.

Quantum mechanical calculations typically involve a self-consistency procedure to solve the Hartree-Fock or the Kohn-Sham equations. It has been shown ([Harris, 1985](#)) that one can formulate a computationally much more efficient non-self consistent approach which leads to surprisingly good results, especially if there is not much charge transfer involved. Calculations based on this "Harris functional" are about 10 times (or more) faster than self-consistent procedures and thus present an interesting route to fast calculations of structural and electronic properties.

As can be seen from this very short (and thus incomplete) review that great efforts are being made by a number of research groups to develop tight-binding and other methods into practical tools for the materials designer. This area is less settled than, for example, the Hartree-Fock methods of quantum chemistry or the first-principles density functional methods discussed earlier. However, it is reasonable to assume that the success of atomistic approaches for inorganic materials will very much depend on the developments of these fast structural and dynamic methods. In view of the six criteria used above, the common features of these semiempirical and simplified quantum mechanical methods can be summarized as follows.

Capability: Semiempirical quantum mechanical methods allow in principle the evaluation of the same properties as first-principles methods, i.e. structures, energies, electronic states, charge distributions, spin distributions, and related quantities. The embedded atom method and effective medium theory, however, do not provide details of the electronic structure and thus are closer to force field methods than to full quantum mechanical methods.

Generality: Simplifications of first-principles methods and the introduction of system specific parameters limits the generality. Depending on the type of system under investigation, for example a transition metal alloy, a semiconductor, or an organic polymer, different methods and parameterizations have to be selected.

Accuracy: The introduction of parameters can make these methods fairly accurate in some cases, but rather unpredictably inaccurate in others. Overall, the accuracy is reduced perhaps by an order of magnitude compared with precise first-principles methods.

Accessible system size: Some of the methods mentioned above such as the bond order methods scale linearly in system size and are designed to handle hundreds and perhaps thousands of atoms. The simpler EAM and related methods have been used for systems up to about one million particles. In comparison, the semiempirical methods of quantum chemistry such as MNDO are practically restricted to about 1000 atoms.

Computational efficiency: Great efforts are devoted to the development of fast methods and their implementations on parallel machines. Some of the semiempirical approaches involve direct or iterative matrix diagonalizations which becomes one of the computational

bottlenecks (the difficult integrals of first-principles methods are reduced to fairly simple arithmetic expressions). The goal, however, are actual order-N methods with high computational efficiency.

ForceField Methods

Experimental progress in molecular biology, the development of sophisticated x-ray and NMR techniques for protein structure determination, and the enormous impact of these techniques on the development of human therapeutics make it an urgent priority to understand, simulate, and predict the structure, dynamics, and functionality of proteins and DNA helices which are typically molecular assemblies consisting of the order of 10,000 atoms. Obviously, a simulation technology capable of describing biologically active organic compounds and biopolymers can readily be adapted to the study of organic compounds at large as well as synthetic polymers.

Given the heavy computational demand of quantum mechanical approaches, it is obvious that the simulation of the dynamic behavior of these complex macromolecules cannot be done directly with first-principles methods, but require a level of drastic, yet well controlled simplifications. These simplifications should reflect just the relevant degrees of freedom. If the parameters introduced in the description are obtainable from first-principles theory, one could consider such force field based approaches indirectly to be still "first-principles" in the sense that for any new system there exists a logical, unbiased procedure to evaluate these parameters. In practice, however, force field parameters are often adjusted to fit experimental data rather than being taken from first-principles calculations. In this case one needs to be really careful about the predictive capabilities of simulations based on such parameters. However, the accuracy of well tuned force fields can be superior to the accuracy of standard quantum mechanical calculations, for example in the prediction of bond distances, albeit only for the molecules close to the initial training set.

Early attempts to represent the interactions between atoms in organic molecules by quasi-classical force fields were quite successful in predicting molecular structures and relative energies. The first stage of this development was molecular mechanics, aimed at the prediction of static molecular structures. As long as no chemical bonds (other than hydrogen bonds) are broken and as long as there are no rearrangements of electronic charges, fairly simple analytical expressions of the total energy as a function of atomic positions can be formulated.

In the 1970's and 1980's (see figure "evolution"), force field methods were increasingly used for the simulation of the dynamical behavior of liquids ([Allen and Tildesley, 1987](#)) macromolecules ([van Gunsteren and Weiner, 1989](#)). Since the usefulness of force field methods hinges on the quality of the potential energy functions (force fields), a tremendous effort has been (and still is) devoted to the development and improvements of potential energy functions and force field parameters (see, for example [Allinger et al., 1989](#)). An important conceptual step was the systematic use of quantum chemical first-principles (ab initio) methods for the development and calibration of potential energy function ([Maple et al., 1988](#)). In this way, force field parameters can be obtained by an unbiased procedure without prior experimental information about a system. If available, experimental data can then be used to fine-tune the parameters, thus achieving for the particular systems an accuracy which is superior to the quantum mechanical calculations.

The major advantage of force field methods is their computational simplicity and speed which allows molecular dynamics and Monte Carlo simulations on fairly large systems and significant statistical sampling. Using the methods of statistical mechanics one can evaluate thermodynamic properties such as entropy and free energy, which are at the heart of any chemical and physico-chemical behavior.

For inorganic systems, the use of force field methods is not so straightforward and their successes depend strongly on the type of compound under investigation. Synthetic polymers have many physical and chemical characteristics in common with bio-polymers. Hence, the experience gained in the development of force field methods for bio-macromolecules has been transferred to synthetic polymers. However, the lack of any secondary and tertiary structure in most synthetic polymers makes it very hard to build realistic structural models for polymers. Furthermore, while the simulation of bio-polymers is aimed at controlling their chemical functions, the industrially most important properties of synthetic polymers are their mechanical, thermoelastic, and diffusive characteristics. The link of these macroscopic properties to the atomistic behavior is not fully understood, it involves vastly different length and time-scales, and is thus much less amenable to quantitative predictions based solely on atomistic simulations.

The use of force field methods for inorganic systems such as metals, alloys, semiconductors, and oxide-based insulators encounters difficulties and often fundamental limitations. Whereas the character of organic or biochemical molecules allows a natural separation into bonding and non-bonding interactions, this separation is usually not possible for inorganic systems such as metal alloys. Furthermore, force fields usually assign static point charges to atoms to simplify the description of electrostatic interactions. This is a reasonable approach for organic molecules, but can be difficult to define for inorganic systems. However, for silicates, zeolites, and other oxides it is possible to create model potentials and meaningful structural results can be obtained, in particular if electronic polarizability is taken into account by approaches such as the shell model as revised by [Catlow and Cormack \(1987\)](#). If a clear separation between bonding and non-bonding interactions can be defined for a material, then force field approaches are quite useful. This is the case, for example, in the description of the physisorption of molecules on surfaces (see, for example [Kim et al., 1994](#)) or the diffusion of molecules in the cage structure of zeolites ([Catlow and Thomas, 1992](#)).

As opposed to quantum mechanical first-principles methods, there are many choices for the analytic form of force fields and the corresponding parameters. In fact, each force field has its particular strengths and weaknesses and an assessment of its quality depends on the property for which the particular force field is intended.

In terms of the six criteria established above, force field methods can be characterized as follows:

Capability: Force field methods give information on structure and dynamics, total energies, entropies, free energies, and diffusive processes. By construction, any property related to the electronic structure such as electrical conductivity, optical, and magnetic properties are not accessible from force field calculations. In essence, force field approaches are structural tools.

Generality: Despite major efforts to develop transferable force fields, this approach has intrinsic limitations in describing, for example, charge transfer. Force fields are best used within the class of compounds or systems for which the parameters have been fitted and the domain of applicability has to be clearly understood and identified. Valence force fields which rely on the concept of well defined chemical bonds obviously are meaningful for most organic and bio-organic molecules, whereas this concept is less appropriate for organometallics such as metallocenes and becomes ill-defined in metals and alloys. Interatomic potentials based on the Born model have been successfully used to describe the structure and dynamics of oxides. To this end, one can use nominal charges such as +4 for Si and -2 for oxygen in quartz. However, it has to be understood that this is a model, not reality!

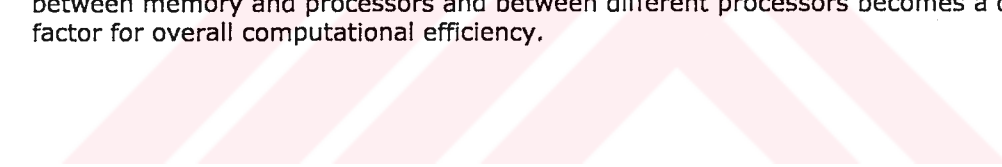
Accuracy: Within the domains for which force fields have been optimized, this approach can actually give an accuracy in bond lengths and bond angles which can be superior to first-principles calculations. Especially in the important field of proteins, highly accurate

force field have been developed. However, accuracy and generality do not necessarily go hand in hand. Great caution is appropriate if a certain force field is applied to a new class of compounds or bonding situation. One cannot estimate the accuracy of a force field in a new situation. The predictive capability of this approach for novel compounds is limited. In fact, the results can be outright misleading without warning.

System size: Sophisticated valence force fields allow molecular dynamics simulations of systems containing tens of thousands of atoms. With simpler force fields, for example Lennard-Jones pair potentials, systems of the order of a million atoms are accessible.

Time-scales: The greatest strength of force field methods is their ability to access time scales into the nanosecond range. In typical force field molecular dynamics calculations, time steps of about 1 femto-seconds are being used in order to account for the fastest atomic motions in the system.

Computational efficiency: For systems with about 100 atoms, force field methods are about 1000 times faster in the evaluation of total energies and forces compared with first-principles methods such as density functional calculations. If the pair-wise interactions, especially the long-range Coulomb interactions, are truncated, the computational effort increases linearly with the number of atoms in the system. Force field methods can thus be considered as order-N methods. Of course, the computational effort increases linearly also with the simulated time span or the number of Monte Carlo moves. Because of the mathematical simplicity of force field methods, there have been several efforts to use hardware specific implementations. However, given the speed and low cost of present general-purpose reduced-instruction-set-computing (RISC) workstations, these efforts have never become widely popular. Force field methods can be implemented on parallel machines. However, compared with the number of arithmetic operations, there is significant data transfer between memory and processors, so that communication between memory and processors and between different processors becomes a decisive factor for overall computational efficiency.



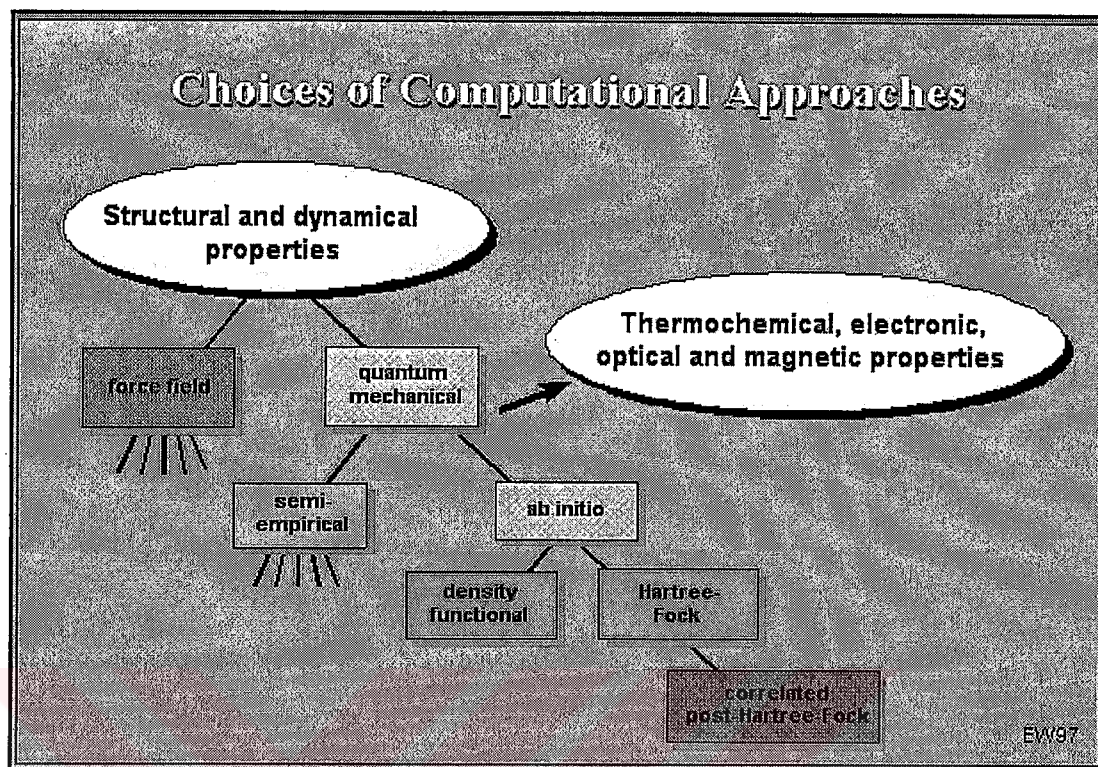


Figure 1.

ÖZGEÇMİŞ

1963 yılında Çankırı Çerkeş ilçesinde doğdu. İlkokulu Safranbolu’da, ortaokulu Karabük’te ve Liseyi Kastamonu’da tamamladı. 1988 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden mezun oldu. 1990 - 2001 yılları arasında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde araştırma görevlisi olarak görev yaptı. Temmuz 1999 döneminde kısa dönem olarak askerliğini yaptı. 2001 yılında Gazi Üniversitesi Kırşehir Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Öğretim görevlisi olarak göreve başladı ve halen bu görevi devam etmektedir. 1995 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans programını bitirdi ve 1996 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Doktora programına girdi. Evlidir.