

**NİKEL – RODYUM ALAŞIMININ BAZI TERMODİNAMİK VE
TERMOELASTİK ÖZELLİKLERİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK
SİMÜLASYON YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

GÜLDEM AYDIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Şubat 2009

ANKARA

Güldem AYDIN tarafından hazırlanan NİKEL – RODYUM ALAŞIMININ BAZI TERMODİNAMİK VE TERMOELASTİK ÖZELLİKLERİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet ÇİVİ
Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU
Fizik, Gazi Üniversitesi
Prof. Dr. Mehmet ÇİVİ
Fizik, Gazi Üniversitesi
Doç. Dr. Soner ÖZGEN
Fizik, Fırat Üniversitesi

Tarih: 06.02.2009

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans / Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nail ÜNSAL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

GÜLDEM AYDIN

**NİKEL – RODYUM ALAŞIMININ BAZI TERMODİNAMİK VE
TERMOELASTİK ÖZELLİKLERİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK
SİMÜLASYON YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**
(Yüksek Lisans Tezi)

Güldem AYDIN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ŞUBAT 2009**

ÖZET

Bu çalışmada, Nikel – Rodyum alaşımının bazı termodinamik ve termoelastik özellikleri, Moleküler Dinamik (MD) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Her iki elementin ve oluşan alaşımın ergime sıcaklıkları, bulk modülleri, ısı kapasiteleri ve elastik sabitleri farklı sıcaklıklarda çeşitli yöntemlerle hesaplanarak mevcut deneysel sonuçlarla kıyaslanmıştır. Kullandığımız Sutton-Chen potansiyel enerji fonksiyonunun, Nikel – Rodyum alaşımının bu özelliklerini oldukça iyi tahmin ettiği görülmüştür.

Bilim Kodu :202.1.008
Anahtar Kelimeler :Moleküler Dinamik, Nikel, Rodyum, Sutton – Chen Potansiyeli.
Sayfa Adedi :101
Tez Yöneticisi :Prof. Dr. Mehmet ÇİVİ

**INVESTIGATION OF SOME THERMODYNAMIC AND
THERMOELASTIC PROPERTIES OF NICKEL-RHODIUM ALLOYS
USING MOLECULAR DYNAMICAL SIMULATIONS METHOD
(M. Sc. Thesis)**

Güldem AYDIN

**GAZİ UNIVERSITY
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FEBRUARY 2009**

ABSTRACT

In this study, some thermodynamic and thermoelastic properties of Nickel-Rhodium alloys were investigated by Molecular Dynamics (MD) method. Several properties of both elements and their alloys, such as, melting temperature, bulk modules, heat capacity and elastic constants were calculated by various methods and compared with existing experimental results. It has been seen that the used Sutton Chen potential energy function well represents these properties of Nickel-Rhodium alloys.

Science Code	: 202.1.008
Keywords	: Molecular Dynamic, Nickel, Rhodium, Sutton-Chen Potential.
Page Number	: 101
Adviser	: Prof. Dr. Mehmet ÇİVİ

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında bana yol gösteren ve hiçbir konuda yardımını esirgemeyen, saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. MEHMET ÇİVİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım sırasında her zaman beni destekleyen, sorunlarıma çözüm üreten Yrd. Doç Dr. Yasemin ÇİFTÇİ'ye ve Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi'nden Yrd. Doç. Dr. Ülkü BAYHAN'a teşekkür ederim. Ayrıca, bugüne kadar bana her konuda destek veren sevgili aileme ve çalışmalarım boyunca benimle birlikte aynı zorlukları çeken, maddi ve manevi bütün desteğini veren eşim Cihan K. DURAN'a sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
2. YÖNTEM	5
2.1. Moleküler Dinamik	5
2.1.1. Tarihsel gelişimi	7
2.1.2. Moleküler dinamik simülasyon yönteminin bazı uygulama alanları	8
2.1.3. Moleküler dinamik hesaplama yöntemi	9
2.1.4. (NVE) Topluluğu için moleküler dinamik hesaplama yöntemi	10
2.2. Termodinamik Özellikler	12
2.2.1. Bazı zaman ortalaması örnekleri	14
2.2.2. İntegrasyon algoritmaları	15
2.2.3. Verlet algoritması	15
2.2.4. Leap-frog(sıçrama) algoritması	16
2.2.5. Verlet hız algoritması	17
2.2.6. Beeman algoritması	17

Sayfa

2.3. Serbest Enerji ve Faz Diyagramları	18
2.3.1. Gibbs serbest enerjisi	18
2.3.2. Helmholtz serbest enerjisi	21
2.4. Termodinamik Faz Diyagramları	22
2.4.1. Tek bileşenli sistemler	22
2.4.2. İki bileşenli sistemler	26
2.4.3. Faz diyagramları.....	28
2.5. Simülasyonun Planlanması ve Hazırlığı	30
2.5.1. Hazırlık.....	32
2.5.2. Dengeleme Aşaması.....	32
2.5.3. Sonuç analizi	34
2.6. Deneysel Potansiyeller	34
2.6.1. Giriş.....	34
2.6.2. Sutton-Chen Potansiyeli.....	36
2.7. Hesaplama Yöntemi	38
2.7.1. Elastik Sabitler	39
2.7.2. Radyal dağılım fonksiyonu	40
3... BULGULAR VE TARTIŞMALAR	42
3.1. Ni Elementinin Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi ile İncelenmesi	42
3.1.1. Ni elementinin termodinamik özelliklerinin sıcaklıkla değişimi	43
3.1.2. Ni elementi için radyal dağılım fonksiyonu.....	50
3.1.3. Ni elementinin termoelastik özelliklerinin sıcaklıkla değişimi.....	51

Sayfa

3.2. Rh Elementinin Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi ile İncelenmesi...	53
3.2.1. Rh elementinin termodinamik özelliklerinin sıcaklıkla değişimi ...	54
3.2.2. Rh elementi için radyal dağılım fonksiyonu	60
3.2.3. Rh elementinin termoelastik özelliklerinin sıcaklıkla değişimi	61
3.3. Ni-Rh Alaşımının Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi ile İncelenmesi	63
3.3.1. Ni-Rh alaşımının termodinamik özelliklerinin sıcaklıkla değişimi	64
3.3.2. Ni-Rh alaşımı için radyal dağılım fonksiyonu	78
3.3.3. Ni-Rh alaşımının termoelastik özelliklerinin sıcaklıkla değişimi ...	81
3.3.4. Ni-Rh alaşımı için farklı hızlarda ısıtma ve soğutmalar	86
4... SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	93
KAYNAKLAR	96
ÖZGEÇMİŞ	101

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Ni ve Rh için Sutton-Chen [33] potansiyel parametreleri	38
Çizelge 2. 2 Elastik sabiti tensörünün matris şeklinde gösterimi.....	40
Çizelge 3.1. Ni metali için bazı deneysel madde özellikleri	42
Çizelge 3.2. Ni metali için SC potansiyel parametreleri	42
Çizelge 3.3. Ni için termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi.....	45
Çizelge 3.4. Ni için hesaplanan termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi.....	45
Çizelge 3.5. Ni için elastik sabitlerin ve bulk modülünün sıcaklıkla değişimi	52
Çizelge 3.6. Rh metali için bazı deneysel madde özellikleri	54
Çizelge 3.7. Rh metali için SC potansiyel parametreleri	54
Çizelge 3.8. Rh için termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi	55
Çizelge 3.9. Rh için hesaplanan termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi	56
Çizelge 3.10. Rh için elastik sabitlerin ve bulk modülünün sıcaklıkla değişimi	61
Çizelge 3.11. NiRh için termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi	64
Çizelge 3.12. NiRh alaşımı için hesaplanan termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi	66
Çizelge 3.12. Ni ₆ Rh ₄ için termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi	69
Çizelge 3.13. Ni ₆ Rh ₄ alaşımı için hesaplanan termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi	71
Çizelge 3.14. Ni ₈ Rh ₂ için termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi	74
Çizelge 3.15. Ni ₈ Rh ₂ alaşımı için hesaplanan termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi	75
Çizelge 3.16. NiRh için elastik sabitlerin ve Bulk modülünün sıcaklıkla değişimi...	82

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.17. Ni_6Rh_4 alaşımı için elastik sabitler ve Bulk modüllerinin sıcaklıkla değişimi	83
Çizelge 3.18. Ni_8Rh_2 alaşımı için elastik sabitlerin ve Bulk modülünün sıcaklıkla değişimi	85

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Atomik düzenlenmeye bağlı olarak Gibbs serbest enerjisi değişimi [21] .	20
Şekil 2.2. Saf bir metal için; (a) sıcaklık ile C_p değişimi, (b) T ile H değişimi ve (c) T ile S değişimi	24
Şekil 2.3. Gibbs serbest enerjisinin sıcaklık ile değişimi	25
Şekil 2.4. Saf bir metalde katı ve sıvı fazlar için H ve G nin sıcaklıkla değişimi. L erime öz ısıdır	26
Şekil 2.5. G_1 (karışım öncesi serbest enerji) enerjisinin alaşım kompozisyonu ile değişimi	28
Şekil 2.6. (a) $\Delta H_{kar} < 0$ olduğunda faz diyagramı ve (b) daha küçük ΔH_{kar} için faz diyagramı	29
Şekil 2.7. Ni-Rh alaşımı için faz diyagramı	30
Şekil 2.8. Maddenin çeşitli fazları için radyal dağılım fonksiyonları	41
Şekil 3.1. Ni için kinetik enerjinin sıcaklıkla değişimi	47
Şekil 3.2. Ni için potansiyel enerjinin sıcaklıkla değişimi	47
Şekil 3.3. Ni için toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi	48
Şekil 3.4. Ni için entalpinin sıcaklıkla değişimi	48
Şekil 3.5. Ni için yoğunluğun sıcaklıkla değişimi	49
Şekil 3.6. Ni için hacmin sıcaklıkla değişimi	49
Şekil 3.7. Ni için radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi	51
Şekil 3.8. Ni için elastik sabitlerin sıcaklıkla değişimi	52
Şekil 3.9. Bulk modülünün sıcaklıkla değişimi	53
Şekil 3.10. Rh için kinetik enerjinin sıcaklıkla değişimi	57
Şekil 3.11. Rh için potansiyel enerjinin sıcaklıkla değişimi	57

Şekil	Sayfa
Şekil 3.12. Rh için toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi	58
Şekil 3.13. Rh için entalpinin sıcaklıkla değişimi.....	58
Şekil 3.14. Rh için yoğunluğun sıcaklıkla değişimi.....	59
Şekil 3.15. Rh için hacmin sıcaklıkla değişimi	59
Şekil 3.16. Rodyum için radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi	61
Şekil 3.17. Rh için elastik sabitlerin sıcaklıkla değişimi	62
Şekil 3.18. Bulk modülünün sıcaklıkla değişimi	62
Şekil 3.19. NiRh için kinetik enerjinin sıcaklıkla değişimi	66
Şekil 3.20. NiRh için potansiyel enerjinin sıcaklıkla değişimi	66
Şekil 3.21. NiRh için toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi	67
Şekil 3.22. NiRh için entalpinin sıcaklıkla değişimi.....	67
Şekil 3.23. NiRh için yoğunluğun sıcaklıkla değişimi.....	68
Şekil 3.24. NiRh için hacmin sıcaklıkla değişimi	68
Şekil 3.25. Ni ₆ Rh ₄ için kinetik enerjinin sıcaklıkla değişimi.....	70
Şekil 3.26. Ni ₆ Rh ₄ alaşımı için potansiyel enerjinin sıcaklıkla değişimi.....	71
Şekil 3.27. Ni ₆ Rh ₄ alaşımı için toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi	71
Şekil 3.28. Ni ₆ Rh ₄ alaşımı için entalpinin sıcaklıkla değişimi.....	72
Şekil 3.29. Ni ₆ Rh ₄ alaşımı için yoğunluğun sıcaklıkla değişimi	72
Şekil 3.30. Ni ₆ Rh ₄ alaşımı için hacmin sıcaklıkla değişimi.....	73
Şekil 3.31. Ni ₈ Rh ₂ için kinetik enerjinin sıcaklıkla değişimi.....	75
Şekil 3.32. Ni ₈ Rh ₂ için potansiyel enerjinin sıcaklıkla değişimi	76
Şekil 3.33. Ni ₈ Rh ₂ için toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi.....	76
Şekil 3.34. Ni ₈ Rh ₂ için entalpinin sıcaklıkla değişimi	77

Şekil	Sayfa
Şekil 3.35. Ni_8Rh_2 için yoğunluğun sıcaklıkla değişimi	77
Şekil 3.36. Ni_8Rh_2 için hacmin sıcaklıkla değişimi	78
Şekil 3.37. NiRh alaşımı için radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi	79
Şekil 3.38. Ni_6Rh_4 alaşımı için radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi ..	80
Şekil 3.39. Ni_8Rh_2 alaşımı için radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi ..	81
Şekil 3.40. NiRh için elastik sabitlerin sıcaklıkla değişimi	82
Şekil 3.41. Bulk modülünün sıcaklıkla değişimi	83
Şekil 3.42. Ni_6Rh_4 alaşımı için elastik sabitlerin sıcaklıkla değişimi	84
Şekil 3.43. Ni_6Rh_4 alaşımı için Bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.....	84
Şekil 3.44. Ni_8Rh_2 alaşımı için elastik sabitlerin sıcaklıkla değişimi	85
Şekil 3.45. Ni_8Rh_2 alaşımı için Bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.....	86
Şekil 3.46. ($\Delta T / \Delta t = 6,66 \times 10^{13} \text{ K / s}$) hızıyla Ni_8Rh_2 için ısıtma ve soğutma.....	89
Şekil 3.47. ($\Delta T / \Delta t = 2,5 \times 10^{13} \text{ K / s}$) hızıyla Ni_8Rh_2 için ısıtma ve soğutma.....	89
Şekil 3.48. Ni_8Rh_2 alaşımında ısıtma ve soğutma için radyal dağılım fonksiyonu....	91
Şekil 3.49. Ni_8Rh_2 alaşımı için $g_{\min} / g_{\max}$ değerinin sıcaklıkla değişimi	92

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

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

Simgeler	Açıklama
$\mathbf{r}_0$	Denge bağ uzunluğu
$\mathbf{r}$	Konum vektörü
$\dot{r}_i$	i atomunun hızı
$\ddot{r}_i$	i atomunun ivmesi
$\mathbf{r}_{ij}$	i ve j atomları arasındaki vektörün birim vektörü
S	Entropi
$\mathbf{s}_i$	Parrinello-Rahman MD hücresinde konum skala vektörü
T	Sıcaklık
T_m	Erime sıcaklığı
T_{ref}	Moleküler dinamikte referans sıcaklığı
U	İç enerji
V	Hacim
$\mathbf{v}$	Atomik hız
X_A	A elementinin molar miktarı
X_B	B elementinin molar miktarı
$\phi(r_{ij})$	i ve j atomları arasındaki etkileşme potansiyel enerjisi
α	Lineer termal genleşme katsayısı
β	Termostat işleminde hız skalalama faktörü
Δt	İntegrasyon adım büyüklüğü
$\bar{\rho}_i$	i atomunun bulunduğu konumdaki elektron yoğunluğu
$\rho^a(r_{ij})$	j atomunun i atomu konumunda oluşturduğu elektronik yoğunluk fonksiyonu
Π	Mikroskobik zor tensörü

Simgeler**Açıklama** Σ

Moleküler dinamik hücrenin yüzey tensörü

 Ω

Fonon titreşim frekansı

Kısaltmalar**Açıklama****bcc**

Cisim merkezli kübik birim hücre

EAM

Gömülmüş atom metodu

FS

Finnis–Sinclair

fcc

Yüzey merkezli kübik birim hücre

LJ

Lennard-Jones

MD

Moleküler dinamik

MDH

Moleküler dinamik hücresi

(NPH)

Parçacık sayısı, basınç ve entalpinin sabit olduğu bir istatistik topluluk

(NPT)

Parçacık sayısı, basınç ve sıcaklığın sabit olduğu bir istatistik topluluk

(NtH)

Parçacık sayısı, gerilme ve entalpinin sabit olduğu bir istatistik topluluk

(NVE)

Parçacık sayısı, hacim ve enerjinin sabit olduğu bir istatistik topluluk

PEF

Potansiyel enerji fonksiyonu

PR

Parrinello ve Rahman

RDF

Radyal dağılım fonksiyonu

SC

Sutton-Chen

1. GİRİŞ

Günümüzde bilim hayatında yeni bir kavram oluşmaya başladı. Somut ölçümlere dayanan deney ile teorik kavramlarla oluşturulmuş bilgisayar sistemi bir araya getirilerek bilgisayar deneyleri oluşturuldu. Geçmişte fiziksel bilimler sadece deney ve teori ile karakterize ediliyordu. Deneyde sistem ölçümlere maruz bırakılıp sayısal biçimde ifade edilen sonuçlar elde edilirdi. Teoride ise, matematik denklem takımları ile sistemin bir modeli kurulur, daha sonra model sistemin davranışını tasvir eden denklemlerin çözümünü kolaylaştıracak şekilde geçerli hale getirilirdi. Deneyin olumsuz yanı, her sisteme uygulanabilirliğinin zorluğudur. Fakat gerçek değerlere çok yakın sonuçlar verir. Teorinin olumsuz yanı ise, model kurulurken karmaşıklıkları gidermek için çok fazla yaklaşımlar ve sadeleştirmeler yapılmasıdır. Fakat sistemler için basit ve kullanışlı ifadeler üretir.

Yüksek hızlı bilgisayarların gelişimi ile birlikte, teori ile deney arasına “bilgisayar deneyi” denilen yeni bir unsur girdi. Bilgisayar deneyinde modeli hala teorikçiler kurar, hesaplamaları belirli bir yönergeyi izleyen makine yapar. Yönerge bir programlama dili olabilir. İşte bilgisayar deneyleri olarak tarif ettiğimiz şey aslında bilgisayar simülasyonudur.

Simülasyon bazen bir deney, bazen de bir teori olarak görülür. Bir yandan hala teorik olarak kurulmuş modellerle uğraşıyorken öte yandan deneysel fizikçinin yaptığı gibi sistemi istenildiği şekilde değiştiriyor, sonrada sonuçları analiz ediyoruz. O halde simülasyonu ne teori ne de deney sınıfına sokabiliriz. Bilgisayar simülasyonlarını düşünce deneyleri, yani gerçekte olması tam olarak mümkün olmayan fakat sonuçları ile olayları anlamamızı büyük ölçüde kolaylaştıran teorik bir sistem olarak düşünebiliriz [1].

Endüstrideki birçok maddenin gelişimi ile bu maddelerin deneysel ortamlarda kullanılabilirliğinin zorluğu da göz önünde bulundurularak bilgisayar simülasyonlarına olan ihtiyaç artmıştır. Fiziksel alanda da mikro yapıdaki kimyasal olayların ve fiziksel özelliklerin simülasyon tekniği ile incelenmesi önemli bir adım

olmuştur. Günümüzde özellikle atomik düzeyde simülasyon yoğun madde fiziği ve malzeme biliminin birçok alanında gittikçe önem kazanan bir araç haline gelmiştir [2].

Fiziksel bir sistemin bilgisayar ortamındaki simülasyonu, onun en basit modelidir. Sisteme en yakın benzetimi elde edebilmek için, sistemin gereksinimlerini karşılayacak en doğru yöntemi oluşturmak gerekir. Bilgisayar temelli simülasyonda karşılaşılan en büyük problem, maddelerin yapısal özellikleri ve tam doğrulukta bir termodinamik ile çok hızlı oluşabilen atomik etkileşmeler için uygun yöntemi bulabilmektir. Deneysel yaklaşımlardan bağımsız olarak oluşturulmuş bu yöntemler maddelerin yapısal, termodinamik ve dinamik özelliklerinin hesaplanabilmesi için uygun olmalıdır. Maddelerin bu özelliklerini ve eğilimlerini belirlemeye imkân veren klasik yaklaşımı temel prensip olarak kabul etmiş birçok metot vardır. [2] *Moleküler dinamik* (MD), *Moleküler Mekanik* (MM), *Monte Carlo* (MC), *Örgü Optimizasyonu*, *Enerji Minimizasyonu* (EM) gibi yöntemler bunlara örnek gösterilebilir [1].

Moleküler dinamik simülasyonlarında atomlar arası etkileşmeler uygun matematik fonksiyonları model alınarak hesaplanır ve bu etkileşmelerin gradyenti de atomlar arası kuvveti verir [3]. Faz uzayında denge noktasında minimum enerjide tutulan bir sistemin davranışı Newton hareket denklemleri kullanılarak sayısal olarak çözülebilir. Moleküler dinamik sonuçlarından elde edilen veriler değerlendirildiğinde atomlar arası etkileşimlerin karakteri de görülmektedir. Bu durumda moleküler dinamik sistemler için atomlar arasındaki etkileşme kuvvetlerinin ve bağ tipinin tam olarak bilinmesi gerekir. Ancak saf bir metal kristali içindeki bir atom üzerine etkiyen toplam kuvvetin birçok bileşene sahip olduğu bilinmektedir. Bu nedenle kesin çözümler yerine çeşitli yaklaşımlar kullanılmaktadır. Bu yaklaşımlar empirik, yarı empirik ve teorik gibi sınıflara ayrılır. Çok karmaşık bir kristalin çok cisim problemi Born-Oppenheimer tarafından nükleer ve elektronik olmak üzere iki kısma ayrılmıştır. Bununla birlikte Coulomb ve Van der Waals etkileşmeleri gibi sadece çekirdek koordinatları boyunca etkiyen kuvvetler (merkezi etkileşme kuvvetleri) dikkate alınarak yapılan yaklaşımlar da, problemin karmaşık doğasını sadeleştirmiştir. Merkezi olan ve merkezi olmayan etkileşmeler sırasıyla İki Cisim

Etkileşmesi ve Çok Cisim Etkileşmesi şeklinde isimlendirilebilir. Bu etkileşmeleri modellemek için kullanılan matematiksel ifadelerle “Potansiyel Enerji Fonksiyonu” adı verilir. Çok çeşitli alanlardaki sistemlerin modellenmesi amacıyla kurulan ve çok cisim etkileşmelerini içeren birçok Potansiyel Enerji Fonksiyonu bulunmaktadır. Örneğin *Lennard-Jones*, *Morse*, *Sutton Chen*, *Finnis Sinclair* ve *Gömülmüş Atom potansiyeli* metallerin modellenmesinde çok kullanılan bu yapılarda iyi sonuç veren fonksiyonlardır [4].

Bu çalışmada Ni-Rh ikili alaşımının mekanik ve termodinamik özelliklerini araştırmak için Moleküler dinamik metodu ile Sutton Chen (SC) çok cisim potansiyeli kullanılmıştır.

Nikel paslanmaz çelik başta olmak üzere, korozyona dirençli alaşımların elde edilmesinde kullanılır. Bakır-nikel alaşımlarından yapılan tüpler, deniz suyundan tatlı su elde edilen tesislerde kullanılır. Nikelden madeni paraların, nikel-kadmiyum pillerin ve zırh kaplamalarının yapımında da yararlanır. Nikel kaplama, diğer metalleri koruyucu özelliktedir. Nikel korozyona karşı dayanıklı oluşu nedeniyle, elektrolizle kaplama işlemlerinde de tercih edilir. Arı düşük alaşımlı nikel (C, Si, Mn, S, Fe, Ti, Mg) özellikle pek çok kimyasal etkene karşı iyi bir direnç gösterir. Kusursuz parlaklığının atmosfer korozyonu altında da yitirmemesi nedeniyle geniş ölçüde tüketilir. Bundan dolayı çelik parçaların , bakır ve alüminyum alaşımlarının elektrolitik olarak kaplanmasında kullanılır. Ayrıca nikel kadmiyum pillerinde ve elektronik sanayisinde geniş ölçüde yararlanır. Tel biçiminde çekilerek metal örgülerinin dokunmasında kullanılır ama daha çok özgül nitelikli pek çok alaşımın bileşimine girer [5].

Rodyum periyodik tablonun VIII. Grubunda yer alan platin grubu bir elementtir. Çoğunlukla platinin sertleştirilmesinde alaşım malzemesi olarak kullanılır. Gümüş beyazlığında değerli bir metal olan rodyumun ışığı yansıtma gücü çok yüksektir. Oda sıcaklığında havadan etkilenmediğinden başka metallerin üzerine elektrikle kaplanır ve yüzeyi parlatılarak mücevher ve bezeme malzemesi olarak kullanılır. Rodyum metalinde ayrıca optik aygıtlarda yansıtma yüzeyi olarak da yararlanır. Rodyum

elementinin en önemli kullanım alanı, platin ve paladyum içerikli alaşımlarda sertlik sağlayıcılıktır. Bu alaşımlar, ocak sarımları, elyaf ve elektrotlar gibi çeşitli malzemelerin yapımında kullanılır. Rodyum elektriğe karşı düşük derecede, aşınmaya karşıysa yüksek derecede dirençli olması nedeniyle, elektrik kontakların yapımında yararlı bir elementtir. Kaplanmış rodyum, olağanüstü serttir ve optik aletlerin yapımında kullanılır. Rodyum ayrıca, kuyumculuk ve dekorasyon alanlarında, telefon röleleri, far reflektörleri ve dolma kalem uçlarında da kullanılmaktadır [5].

2. YÖNTEM

2.1. Moleküler Dinamik

Moleküler dinamik çok parçacıklı sistemlerin, faz uzayında gösterilen noktalar boyunca, klasik mekanik yasaları temel alınarak elde edilmiş hareket denklemlerinin bir bilgisayar yardımıyla çözülmesini sağlayan bilgisayar simülasyon tekniğidir. Moleküler dinamik metodu ilk kez Alder ve Wainwright tarafından 1950'nin sonlarında sert küre yaklaşımında etkileşimleri incelemek için kullanılmıştır. En büyük sıçrama ise 1964'te gerçekleşti. Rahman sıvı argon için gerçekçi bir potansiyel kullanarak ilk simülasyonu gerçekleştirdi. Günümüz moleküler dinamik simülasyon metotları ile çalışmaların yoğun olarak devam ettiği görülmektedir.

Moleküler dinamik, etkileşen atomların zaman içindeki gelişimini onların hareket denklemlerinin çözümü ile izleyen bir bilgisayar simülasyon tekniğidir. Temeli, Moleküler Mekanik yönteminde olduğu gibi dinamik klasik mekanik yasalarıdır. İlk konumlarla hızlar verildiğinde, sistemin daha sonraki zaman içerisindeki gelişimi prensip olarak belirlenebilir. Bu durumu simülasyon tekniği içerisinde bir düşünce deneyi gibi tasvir edecek olursak, atomlar bilgisayarın içine doğru hareket edecekler, birbirleri ile çarpışacaklar, çevreleri ile etkileşime girecekler (sistem sıvı ise), komşu atomları ile uyum halinde dalga içinde salınacaklar, serbest bir yüzey varsa belki de buharlaşarak sistemden uzaklaşacaklardır. Yani gerçek bir maddedeki atomların yaptıklarına benzer davranacaklardır [1].

Moleküler dinamik simülasyon metodu, fiziksel bir sistemin mikroskobik yapısını sistem birkaç veya çok parçacıklı olsa da çok iyi bir şekilde tanımlar. Sistemin tanımlanması Hamiltoniyen, Lagrangien veya Newton hareket denklemleriyle yapılabilir.

Moleküler dinamikte bu tanımladığımız hareket denklemleri bir bilgisayar yardımıyla sayısal olarak çözülür. Bunun için denklemler, bilgisayarda sayısal değerlendirmeye uygun şemalara dönüştürülür. Hareket denklemleri içinde yer alan

kuvvet terimleri parçacıkların birbirleriyle etkileşmelerini temsil eden bir potansiyel enerji fonksiyonundan türetilir. Moleküler dinamik hesaplamalarında sistemin faz uzayında minimum enerjili bir konuma yerleşmesi ve burada dengelenmesi amaçlanır. Faz uzayında denge durumuna yerleşen sistem gerçek bir sistemin pek çok özelliğini doğru olarak yansıtabilir. Moleküler dinamik yönteminin bu özelliğinden yararlanılarak bilgisayar üzerinde gerçek deneylere benzer sayısal deneyler yapılabilir [6].

Moleküler dinamik yöntemi, genellikle analitik çözümü tam olarak yapılamayan problemlerin sayısal çözümlerini elde etmeyi ve belirli sistemler için kurulan modellerin deneysel çalışmalar ile karşılaştırılmalarını amaçlar. Moleküler dinamik hesaplamalarında iyi tasarlanmış modeller kullanılarak, bir sistemin deneysel olarak gözlenmesi zor veya imkânsız davranışlarını da incelemek mümkündür [1].

Moleküler dinamik, istatistik mekanik yolu ile yoğun madde fiziğine bağlanır. Moleküler dinamik simülasyon ile hareket denklemlerinin çözümü sayesinde atomların konumları ve hızları da dahil olmak üzere atomik düzeyde pek çok bilgi verir. Bu edinilen bilgilerin basınç, enerji, ısı kapasitesi gibi birçok mikroskobik verilere çevrilmesi istatistik mekanik yasaları ile sağlanır. Bu durumda istatistik mekanik, moleküler dinamiğin temelidir. Moleküler dinamik simülasyonda, mikroskobik simülasyonlar ile bir sistemin makroskopik özellikleri üretilmeye çalışılır. İki sistem arasındaki ilişki istatistik mekanik yardımı ile kurulur. Termodinamik ile de, gözlenebilir niceliklerin deney sonuçları ile ilişkisi incelenir [7].

Moleküler dinamik yönteminde bir başka önemli nokta faz diyagramlarıdır. Bir madde bağ kuvvetleri etkisinde denge halinde bulunan atomlar topluluğundan oluşur. Özellikleri ve kompozisyonu homojen olan ve maddenin diğer bölgelerinden fiziksel olarak ayırt edilebilen kısım faz olarak adlandırılır. Faz diyagramı ise, bir malzemenin sıcaklık, basınç ve element oranı gibi değişkenlere bağlı olarak sistemin çeşitli şartlarda hangi fazlarda bulunduğunu değerlerle ve çizgilerle gösteren faz haritalarıdır. Moleküler dinamik hesaplamalarla sistem üzerindeki çevre şartlarını

değiştirebilir ve faz diyagramlarından sistemin bu değişimlere nasıl tepkiler verebileceğini belirleyebiliriz. Ayrıca sistemdeki değişimlerin ne şekilde yapabileceğine dair bir ön bilgi de faz diyagramlarından elde edilebilir [8].

Bu durumda sistemimizi, MD simülasyon metodu ile inceleme aşamasında bazı temel adımlar vardır. Bunlar;

- Sistemi inceleyebileceğimiz uygun bir metot seçmek,
- Sistemin içerisindeki atomik etkileşimleri tamamen tanımlayan bir potansiyel fonksiyonun seçilmesi,
- Sistemde ölçülebilen nicelikleri ya da ölçmek istediğimiz nicelikleri hesaplayabilecek bilgisayar programının hazırlanıp işletilmesi,
- Sistem için belirlenen ön bilgiler ve faz diyagramıdır.

2.1.1. Tarihsel gelişimi

Moleküler dinamiğin tarihsel gelişiminden 1950 ve 1960 yıllarında yayımlanan birkaç makale açıklanarak bahsedilecektir. Aynı yıllarda ortaya çıkan Monte Carlo tekniğinden bahsedilmeyecektir. İlgilenen okuyucu ilk elden Wood [9] a bakabilir.

- Moleküler dinamik simülasyonu ile ilgili ilk makale Alder- Wainwright [10] tarafından 1957 de yazılmıştır. Makalenin amacı, bir sert küre sisteminin katı ve sıvı bölgeleriyle ilgili faz diyagramını incelemektir. Sert küre sisteminde parçacıklar ani çarpışma yolu ile etkileşirler ve iki çarpışma arasında serbestçe hareket edebilirler. Hesaplamalar, UNIVAC ve IBM 704 makineleri ile yapılmıştır.
- Dynamics of radiation damage [11] adlı Gibson J.B. et al (1960) tarafından yayımlanan makale belki de sonlu farklar zaman integrasyonu yöntemine dayanan sürekli potansiyellerle ilk moleküler dinamik simülasyon örneğiydi. 500 atomlu sistemde yapılan hesaplamalar IBM 704 makinesi ile yapıldı ve her bir integrasyon adımı yaklaşık bir dakika sürdü. Makale, radyasyon tahribatı yolu ile yaratılan kristal kusurları ile ilgiliydi.

- Argonne National Laboratory den A. Rahman, moleküler dinamiğin tanınmış bir öncüsüdür. “Correlations in the motion of atoms in liquid argon“ (1964) adlı meşhur makalesinde sıvı argonun bir çok özelliğini inceledi; bunun için 864 atom içeren bir sistemde L- J potansiyelini CDC 3600 makinesi üzerinde denedi. Rahman ın bilgisayar kodu, pek çok MD programında hala kullanılmaktadır.
- L. Verlet 1967 de L- J yi kullanarak argonun faz diyagramını hesapladı ve sıvı hale ait teorileri test etmek amacı ile korelasyon fonksiyonlarını hesapladı. O makalelerde kayıtlara gecen araç, Verlet komşu listesi olarak bilinir. Dahası, “Verlet time integration algoritması” nı kullandı. Aynı sistemdeki faz geçişi daha sonra Hansen – Verlet [12] tarafından incelendi.

2.1.2. Moleküler dinamik simülasyon yönteminin bazı uygulama alanları

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

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

Kollektif davranışlar: Uzay-zaman-korelasyon fonksiyonunun bozunması, dönme ve ötelemenin eşleşmesi, titreşim, spektroskopik ölçümler, yönelme mertebesi, dielektrik özellikler.

Karmaşık sıvılar: Camların yapısı ve dinamiği, moleküler sıvılar, saf su ve sulu çözeltiler, sıvı kristaller, iyonik sıvılar, sıvı arayüzeyleri, filmler ve çok ince tabakalar.

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

Katılar: Kristal kusuru oluşumu ve hareketi, kırılma, tane sınırları, yapısal dönüşümler, radyasyon zararları, elastik ve plastik mekaniksel özellikler, sürtünme, şok dalgaları, moleküler kristaller, cluster'lar, epitaksiyel büyüme.

Biyomoleküller: Proteinlerin yapısı ve dinamiği.

Akışkan dinamiği: Laminer akış, sınır tabakaları, Newtonian olmayan sıvıların reolojisi, kararsız akış vs [13].

2.1.3. Moleküler dinamik hesaplama yöntemi

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

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

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

Bir küme, farklı mikroskobik durumlara sahip olan fakat makroskobik veya termodinamik durumları özdeş olan sistemler topluluğudur. Farklı kümeler farklı karakteristiklere sahip olur.

- Mikroskobik küme (NVE): Termodinamik durum sabit sayıda atomu (N) sabit hacim (V), ve sabit enerjilidir (E). Bu izole bir sisteme karşılık gelir [14].
- Kanonik küme (NVT): Bu termodinamik durumun sabit atom sayısı (N) sabit hacim (V) ve sabit sıcaklık (T) ile karakterize edilen bir sistemler topluluğudur [14, 15].
- İzobarik-İzotermal küme (NPT): Burada N, P ve T ler sabittir [14].
- Büyük Kanonik küme (μVT): Burada da termodinamik durum $V=st$, $T=st$ μ (kimyasal potansiyel) ile karakterize edilir.

2.1.4. (NVE) Topluluğu için moleküler dinamik hesaplama yöntemi

Sabit V hacmi içinde bulunan N parçacıklı sabit E enerjili bir sistemin (NVE topluluğu) atomlararası etkileşme enerjisi $\Phi(r_{ij})$ ile modellenmek üzere (NVE) topluluğunun Lagrange fonksiyonu,

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{r}_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \Phi(r_{ij}), \quad (2.1)$$

şeklinde yazılır.

Burada, i parçacığının hızı, $r_{ij} = |r_{ij}| = |r_i - r_j|$ ise i ve j parçacıkları arasındaki uzaklıktır. Eş. 2.1 ile verilen Lagrange fonksiyonunun çözülmesi sonucunda, herhangi bir i parçacığının hareket denklemi,

$$m_i \ddot{r}_i = F_i = - \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial \Phi(r_{ij})}{\partial r_i} \hat{r}_{ij}, \quad (2.2)$$

olarak elde edilir. Burada m_i ve $\ddot{r}_i$, i parçacığının sırasıyla kütlesi ve ivmesi $\hat{r}_{ij}$ ise $r_i - r_j$ yerdeğiştirme vektörünün birim vektörüdür. Fiziksel sistemin matematik modeli kurulup hareket denklemleri elde edildikten sonra sayısal çözüm yapılır. 2.2 eşitliğinin sayısal olarak çözülmesinde; Euler, Runga-Kutta, Gear ve Verlet gibi çeşitli algoritmalar bulunmaktadır [14,16]. Bunlardan en yaygın kullanılanı Verlet algoritmasının hız formudur:

$$x_i^{n+1} = x_i^n + h v_{ix}^n + \frac{h^2}{2m_i} F_{ix}^n, \quad (2.3)$$

$$v_{ix}^{n+1} = v_{ix}^n + \frac{h}{2m_i} [F_{ix}^n + F_{ix}^{n+1}], \quad (2.4)$$

Burada, Verlet algoritması sadece hareket denklemlerinin x bileşenlerine uygulanmıştır. Aynı ifadeler konum ve hız vektörlerinin diğer bileşenlerine de uygulanarak çözüm yapılır. Burada F_{ix} kuvvetleri potansiyel enerji fonksiyonundan hesaplanır. 2.3 ve 2.4 eşitlikleriyle çözüme başlanabilmesi için başlangıç ($n=0$) konum ve hızlarının tanımlanması gerekir. Bu işlem, sistemin içinde bulunduğu fiziksel şartlar dikkate alınarak gerçekleştirilir. Bu nedenle, başlangıç şartlarının hazırlanması, incelenecek sisteme bağlı olarak değişiklik gösterebilir.

Başlangıç şartlarının hazırlanması durumunda 2.3 ve 2.4 eşitlikleri aşağıdaki algoritma yardımıyla bilgisayarda çözülebilir:

Algoritma NVE

- 1) $n = 0$ için, x_i^0 ve v_i^0 başlangıç değerlerini tanımla ve F_{ix}^0 ifadesini hesapla.
- 2) (2.3) ifadesini kullanarak konumları h kadar ilerlet.
- 3) x_i^{n+1} konumlarını kullanarak F_{ix}^{n+1} kuvvetlerini hesapla.
- 4) (2.4) ifadesini kullanarak hızları h kadar ilerlet.
- 5) $n \Leftarrow n+1$ alarak (yani n yi 1 artırarak) 2. basamağa geri dön.

Algoritma NVE, $h=\Delta t$ zaman adımı aralığına bağlı olarak konumları ve hızları istenilen süre (n) boyunca hesaplayacaktır. Bu algoritmanın işleyebilmesi için doğru hesaplanmış bir Δt zaman adımı büyüklüğünün kullanılması gerekir. Bu değer, atomlar arasındaki çarpışma periyodunun 1/100 oranında bir değer olarak seçilir [17]. Bunların dışında, hesaplamalarda sıcaklık kontrolü yapılacaksa, algoritma içinde kinetik enerji sınırlama işlemi tanımlanır.

2.2. Termodinamik Özellikler

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

Moleküler dinamikte genellikle fiziksel bir niceliği ölçmek demek, sistem yörüngesi üzerinden fiziksel özelliklerin zaman ortalamalarını almak anlamına gelir. Fiziksel nicelikler genellikle konumlarla hızların fonksiyonu olurlar. O halde ortalamaların hesaplanmasında yapılan deney genellikle çok sayıda atom veya molekül içeren makroskobik numuneler üzerinde olmalıdır.

İstatistik mekanik ‘Küme’ vasıtasıyla tanımlanan deneysel gözlenebilirler (enerji, hız, ivme v.s.) karşılık gelen ortalamaları verir. Doğruluğu, deneyle olan uyuma bağlıdır. Bu küme ortalaması eş- anlı olarak incelenen sistemin çok sayıda kopyası(benzerleri) üzerinden alınan ortalama değildir. İstatistik mekanikte ortalama değerler, küme ortalamaları olarak tanımlanır. Küme ortalaması aşağıdaki gibi verilir.

$$\langle A \rangle_{ensemble} = \int \int dp^N dr^N A(p^N, r^N) \rho(p^N, r^N), \quad (2.5)$$

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

Kümelerin olasılık yoğunluğu şöyle verilir.

$$\rho(p^N, r^N) = \frac{1}{Q} \exp[-H(p^N, r^N) / k_b T], \quad (2.6)$$

Burada H Hamiltonian, T sıcaklık, k_b Boltzmann sabiti, Q bölüşüm (partition) fonksiyonudur; Yani

$$Q = \int \int dp^N dr^N \exp[-H(p^N, r^N) / k_b T] \quad (2.7)$$

Bu integralin hesaplanması çok zordur. Çünkü integral sistemi mümkün olan bütün durumların üzerinden alınmalıdır. MD simülasyonunda ensemble içindeki noktalar ardışık zaman aralıklarında hesaplanır. Buna göre ensemble ortalamalarını hesaplamak için MD simülasyonları özel bir termodinamik duruma karşılık gelen mümkün olan bütün durumlar üzerinden yapılmalıdır.

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

$$\overline{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(p^N(t), r^N(t)) dt \approx \frac{1}{M} \sum_{t=1}^M A(p^N, r^N) \quad (2.8)$$

Burada τ simülasyon zamanı, M simülasyonundaki zaman adımı (time step) sayısı 1'den toplam adım sayısına kadar değer alır. $A(p^N, r^N)$ ise A 'nın ani değeridir.

Şöyle bir terslik görünüyor gibi; Birileri MD simülasyonu ile zaman ortalamasını hesaplayabiliyor, fakat deneyci, gözlenebilirleri 'ensemble ortalaması' olarak farz ediyor. Fakat istatistik mekaniğin 'Ergodic hipotezi' ne göre 'zaman ortalaması' ensemble ortalamasına eşittir.

$$\langle A \rangle_{ensemble} = \langle A \rangle_{time} \quad (2.9)$$

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

2.2.1. Bazı zaman ortalaması örnekleri

Ortalama potansiyel enerji:

$$V = \langle V \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M V_i, \quad (2.10)$$

Burada M , moleküler dinamik iz(trajectory) deki şekillenim(konfigürasyon) sayısıdır. V_i , her bir konfigürasyonun potansiyel enerjisidir.

Ortalama kinetik enerji :

$$K = \langle K \rangle = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} v_i v_i \right\}_j, \quad (2.11)$$

Burada M simülasyondaki konfigürasyon sayısı, N sistemdeki atom sayısı, m_i parçacığın kütlesi, V_i i. parçacığın hızıdır.

MD simülasyonu yeterince temsili parçacık örneklemek için کافی derece uzun sürede oluşur.

2.2.2. İntegrasyon algoritmaları

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

Hareket denklemlerinin çözümleri için çeşitli algoritmalar geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları:

- Verlet algoritması
- Leap frog algoritması
- Verlet hız algoritması
- Beeman algoritması

Bunlardan hangi algoritmanın kullanılacağı kriteri şunlardır.

- Algoritma, enerji ve momentumu korumalıdır.
- Hesaplaması kolay olmalıdır.
- İntegrasyon için uzun bir zaman adımına izin verilmelidir.

2.2.3. Verlet algoritması

Bütün algoritmalarda konumlar, hızlar ve ivmeler Taylor serisinde açılabilmelidir [14].

$$r(t-\delta t)=r(t)+v(t) \delta t+\frac{1}{2} a(t) \delta t^2+\dots, \quad (2.12)$$

$$v(t+\delta t)=v(t)+a(t) \delta t+\frac{1}{2} b(t) \delta t^2+\dots, \quad (2.13)$$

$$a(t+\delta t)=a(t)+b(t) \delta t+\dots, \quad (2.14)$$

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

$$r(t+\delta t)=r(t)+v(t)\delta t+\frac{1}{2}a(t)\delta t^2, \quad (2.15)$$

$$r(t-\delta t)=r(t)-v(t)\delta t+\frac{1}{2}a(t)\delta t^2, \quad (2.16)$$

Bu iki denklem toplanırsa

$$r(t+\delta t)=2r(t)-r(t-\delta t)+a(t)\delta t^2, \quad (2.17)$$

elde edilir.

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

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

2.2.4. Leap-frog(sıçrama) algoritması

$$r(t+\delta t)=r(t)+v(t+\frac{1}{2}\delta t)\delta t, \quad (2.18)$$

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

gibidir. Bu algoritmalarda, önce $(t+\frac{1}{2}\delta t)$ anında hızlar hesaplanır. Bu hızlardan da $t+\delta t$ anındaki konumlar hesaplanır. Bu algoritma ile hızlar konumların üzerine sıçrar, sonrada konumlar hızların üzerine 'sıçrar' bu algoritmanın amacı hızların açık bir

şekilde hesaplanabilmesidir. Dezavantajı ise, konumlarda olduğu gibi hızların aynı anda hesaplanamamasıdır. t anındaki hızlar aşağıdaki bağıntı ile yaklaşık olarak hesaplanır [18]:

$$v(t) = \frac{1}{2} \left[v\left(t - \frac{1}{2} \delta t\right) + v\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) \right], \quad (2.20)$$

2.2.5. Verlet hız algoritması

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

Burada,

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t) \delta t + \frac{1}{2} a(t) \delta t^2, \quad (2.21)$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + \frac{1}{2} [a(t) + a(t + \delta t)] \delta t, \quad (2.22)$$

dır.

2.2.6. Beeman algoritması

Bu algoritma Verlet algoritmasına çok benzer:

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t) \delta t + \frac{2}{3} a(t) \delta t^2 - \frac{1}{6} a(t - \delta t) \delta t^2, \quad (2.23)$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + v(t) \delta t + \frac{1}{3} a(t) \delta t + \frac{5}{6} a(t) \delta t - \frac{1}{6} a(t - \delta t) \delta t, \quad (2.24)$$

Bu algoritmanın avantajı, hızlar için daha doğru ifadeler vermesi ve enerji korunumunu daha iyi sağlamasıdır. Dezavantajı ise ifadelerin karmaşık olması ve hesaplamaların çok pahalıya mal olmasıdır [18].

2.3. Serbest Enerji ve Faz Diyagramları

Faz diyagramlarının teorik olarak belirlenmesinde, büyük ölçekte termodinamik kavramlardan yararlanılır. Bunun dışında, faz oluşumlarına başlıca etken atomlar arasındaki etkileşmeler olması nedeniyle, atomik etkileşme potansiyellerinden de yararlanılabilir. Atomik etkileşmelerin MD hesaplamalarında zorunlu olarak tanımlanması gerektiğinden bu konu, üçüncü bölümde detaylı olarak açıklanacaktır. Bu bölümde, gerekli termodinamik kavramlar tanımlanacak ve bu kavramlar ile faz diyagramları arasında ilişki kurulmaya çalışılacaktır.

2.3.1. Gibbs serbest enerjisi

Sabit basınç ve sıcaklıkta bir sistemin kararlılığı *serbest entalpi fonksiyonu* ile belirlenir. Sabit basınç ve sıcaklıkta meydana gelen olaylar için evrensel entropi değişimi dikkate alınarak

$$-TdS_{evr} = dH - TdS, \quad (2.25)$$

eşitliği yazılabilir. Burada H entalpi, T mutlak sıcaklık ve S entropidir. Sabit sıcaklıkta ($dT=0$),

$$d(TS) = TdS + SdT = TdS,$$

ve

$$-TdS_{evr} = dH - d(TS) = d(H - TS) \text{ (} P \text{ ve } T \text{ sabit)}, \quad (2.26)$$

şeklinde, evrendeki entropi değişimine doğrudan bağımlı $H-TS$ niceliği yazılabilir. Bu nicelik, Gibbs tarafından tanımlandığı için *Gibbs Serbest Enerjisi* olarak bilinmektedir [19]:

$$G=H-TS, \quad (2.27)$$

Entalpi $H=E+PV$ ile verilip, E sistemin iç enerjisi, P basıncı, V hacmi gösterir. İç enerji, sistem içerisindeki atomların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamıdır. Katı veya sıvılarda kinetik enerji, atomik ötelenme ve dönme hareketleri sonucu ortaya çıkarken, potansiyel enerjinin kaynağı, sistem içerisindeki atomlararası bağlar ve çeşitli elektronik etkileşimlerdir. Eğer bir faz dönüşümü veya reaksiyon meydana gelirse, ısı soğurulmasına veya atılmasına bağlı olarak sistemin iç enerjisi değişir. Bu durum, sistemin hacim değişimine bağlı olarak bir PV terimi ile açıklanır. $G=H-TS$ fonksiyonundaki diğer bir nicelik entropi olup, sistemin düzensizliğinin bir ölçüsü olarak tanımlanır [20].

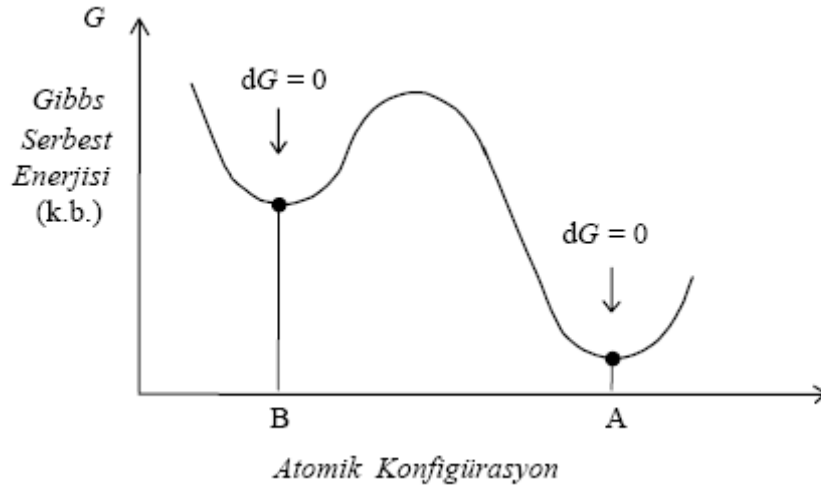
Eğer sistem olası en düşük Gibbs serbest enerjisi değerine sahip ise kararlı bir yapıya sahiptir ve bu sistem dengede kalır. Bu durum, $dG=0$ şeklinde ifade edilir. 2.27 eşitliğinden, yüksek entropi ve düşük entalpi değerleri arasında en yüksek denge durumu gözlenebilir. Böylece, düşük sıcaklıklarda katı fazlar en iyi kararlı duruma gelirler ve atomlar kuvvetlice bağlanırlar, dolayısıyla iç enerjileri (veya entalpileri) oldukça düşüktür. Bu nedenle, yüksek sıcaklıklarda $-TS$ terimi etkili olur ve atomik hareket serbestliği büyük olan fazlar (yani sıvılar ve gazlar) daha kararlı duruma ulaşırlar [19, 20].

Bir fazın denge durumu $dG=0$ şeklinde tanımlanır. Eğer belirli bir sistem için serbest enerji konfigürasyonları değerlendirilirse, sistemin kararlı denge konfigürasyonu en düşük serbest enerjiye sahip olur. Şekil 2.1 deki farklı atomik konfigürasyonlar için Gibbs enerjisinin değişimi gösterilmiştir. Şekil 2.1 de A konfigürasyonu kararlı denge durumunda olup, bu noktada atom konumlarının küçük değişimleri G serbest enerjisini önemli ölçüde etkilemez. B konfigürasyonu yerel minimum enerjiye sahiptir, fakat en düşük değere sahip değildir [19].

Ara durumlar için $dG \neq 0$ olduğundan sistem kararsızdır. Eğer sıcaklık ve basınç değiştirilirse, sistem kararlardan kararsız duruma geçme eğiliminde olabilir ve bu süreç sonunda yeni kararlı denge durumları oluşabilir. Böyle bir dönüşüm sonucunda Gibbs serbest enerjisi muhtemel bir azalma olur. Bu nedenle, herhangi bir faz dönüşümü için,

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0, \quad (2.28)$$

şeklinde bir kriter tanımlanabilir. Burada G_1 ve G_2 sırası ile Gibbs serbest enerjilerinin başlangıç ve son değerleridir. Bu tür bir dönüşüm doğrudan kararlı denge durumuna gidemez, fakat bir ara kararsız durumlar serisinden geçerek kararlı denge durumuna ulaşabilir [19].



Şekil 2.1. Atomik düzenlenmeye bağlı olarak Gibbs serbest enerjisi değişimi [21]

2.3.2. Helmholtz serbest enerjisi

Sabit hacim ve sabit sıcaklıkta gerçekleşen fiziksel veya kimyasal olayların kendiliğinden olma eğiliminin belirlenmesi için yapılan çalışmalardan *serbest iç enerji fonksiyonu* doğmuştur. Fizikten fizyolojiye kadar çok geniş bir alanda çalışmaları bulunan Alman bilim adamı F. Helmholtz tarafından tanımlandığı için serbest iç enerji fonksiyonuna *Helmholtz Enerjisi* denilmektedir [8]. Evrendeki entropi değişiminden yola çıkarak,

$$-TdS_{evr} = dU - TdS, \quad (2.29)$$

bağıntısı elde edilir. Sabit sıcaklıkta ($dT=0$),

$$d(TS) = TdS + SdT = TdS, \quad (2.30)$$

ifadesi yazılabilir. Buna göre, TdS yerine $d(TS)$ yazılarak (2.30) ifadesinden

$$-TdS_{evr} = dU - d(TS) = d(U - TS) \quad (V, T \text{ sabit}), \quad (2.31)$$

eşitliğine geçilir. (2.31) eşitliğinin sağındaki $d(U-TS)$ niceliği, Almanca'da iş anlamına gelen *Arbeit* sözcüğünün baş harfi (A , bazen de F) ile gösterilerek serbest iç enerji fonksiyonu olarak,

$$A = U - TS, \quad (2.32)$$

şeklinde tanımlanmıştır ve bu ifade Helmholtz serbest enerjisi olarak bilinir [21].

2.4. Termodinamik Faz Diyagramları

Faz dönüşümleri denge değişimi ile ilgili olup, termodinamikte bir çok uygulama alanı bulmaktadır. Denge değişimini sadece yukarıda bahsedilen termodinamik kavramlarla açıklamak mümkün değildir. Başlangıç durumu son durumuna göre nispeten kararsız olan bir alaşımın, neden bir faz dönüşümüne uğradığı sorusu termodinamikte çözülebilir [21].

2.4.1. Tek bileşenli sistemler

Tek bileşenli sistemler saf bir element içerirler veya ilgilenilen sıcaklıkta molekülleri ayrışmaz. Buraya kadar anlatılan kısımlarda, kararlı fazlar veya karışımlar için farklı sıcaklıklardaki dengede G değişimleri hesaplanarak, faz çizelgeleri hazırlanabilir.

Öz ısı, 1g maddenin sıcaklığının 1K yükseltilmesi için gerekli olan ısı miktarıdır. Sabit basınçta öz ısı (C_p), entalpi fonksiyonunun sıcaklığa bağlı değişiminden

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad (2.33)$$

şeklinde hesaplanabilir [22]. Maddelerin öz ısıları kolayca ölçülebilir ve böylece, C_p nin T ye bağlı değişiminden H ın değişimi hakkında bilgi elde edilebilir. Sıcaklık ile öz ısı değişimleri Şekil 2.2a da gösterilmiştir [19]. Entalpiyi sıcaklığın fonksiyonu olarak tanımlamak için 2.33 eşitliğinin integrali alınabilir:

$$H = \int_{298}^T C_p dT, \quad (2.34)$$

Böylece, $H-T$ eğrisinden C_p değerleri bulunabilir. Ayrıca, C_p nin sıcaklığa bağlı fonksiyonundan entropi niceliğini hesaplamak için bir yol bulunabilir:

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad (2.35)$$

Entropi ifadesi, 0K de sıfır değeri kabul edilerek, 2.35 eşitliğinin integralinden elde edilir:

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT, \quad (2.36)$$

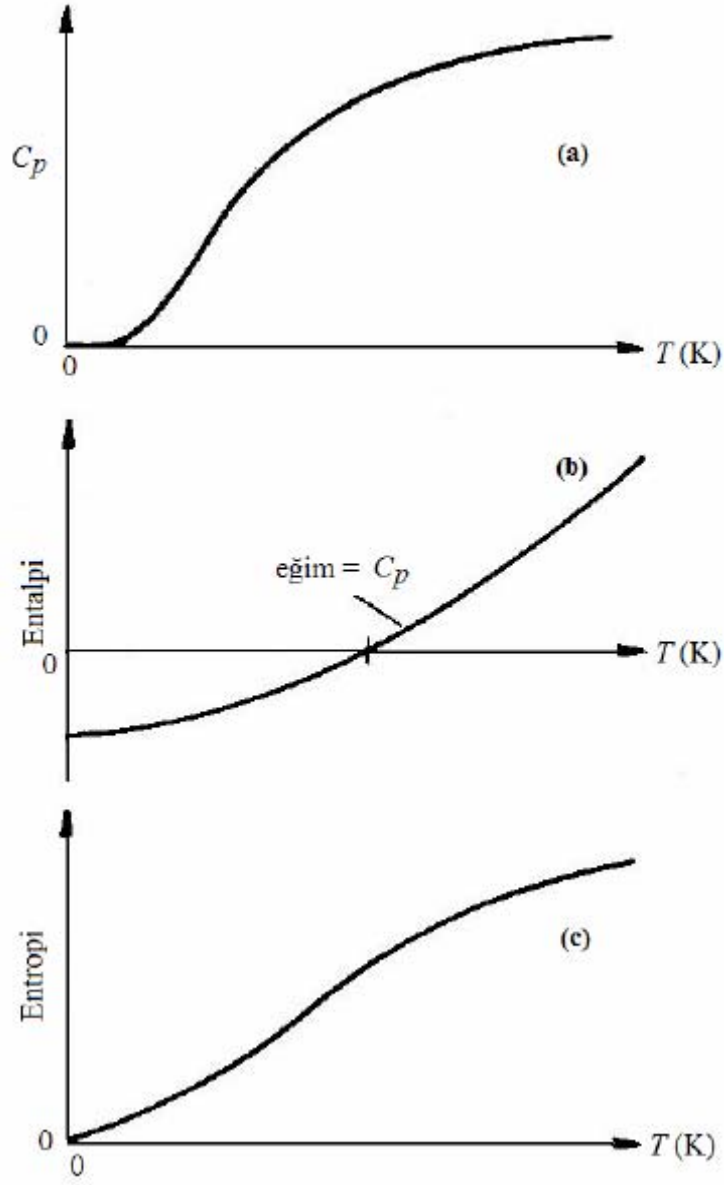
Sonuç olarak, Şekil 2.2 (b ve c) deki eğriler ve 2.25 eşitliği kullanılarak G nin T ile değişimi çizilebilir (Şekil 2.3) [19]. Sabit kütleli bir sistem için Gibbs serbest enerjisi,

$$dG = VdP - SdT, \quad (2.37)$$

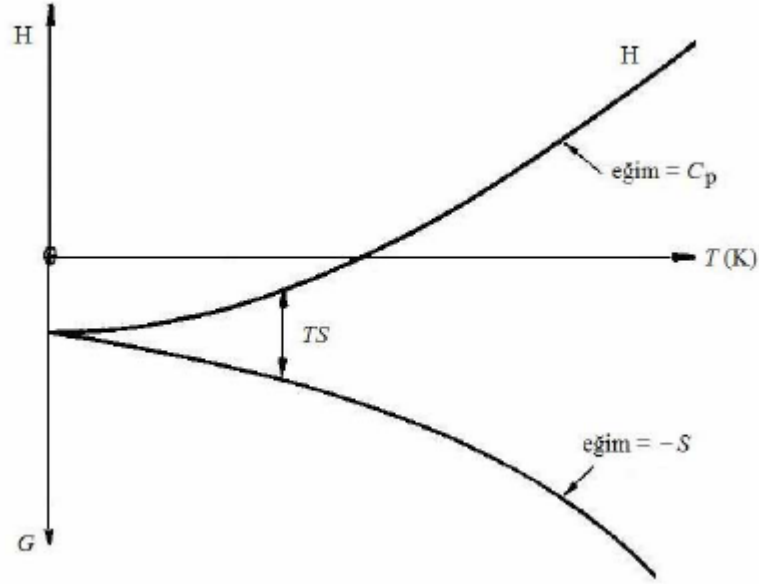
şeklinde yazılır ve sabit basınçta ($dP=0$),

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \quad (2.38)$$

elde edilir. Bu ifade, T nin artması sonucu G nin azalacağını ve bu değişimde eğimin $-S$ ile verileceğini gösterir [19].

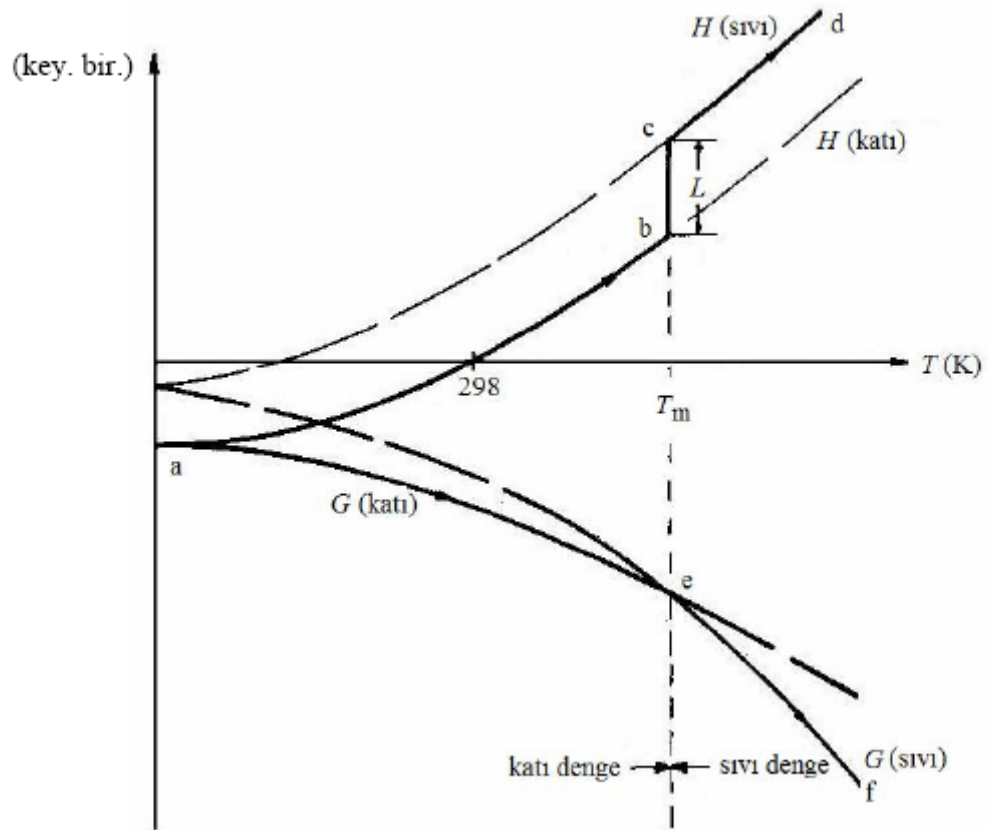


Şekil 2.2. Saf bir metal için; (a) sıcaklık ile C_p değişimi, (b) T ile H değişimi ve (c) T ile S değişimi [21]



Şekil 2.3. Gibbs serbest enerjisinin sıcaklık ile değişimi [21]

Katı ve sıvı fazların durumlarına bağlı olarak serbest enerji eğrileri Şekil 2.4 de gösterilmiştir. Bütün sıcaklıklarda, sıvılar katılara göre daha yüksek entalpiye sahiptir. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda $G^{\text{Sıvı}} > G^{\text{Katı}}$ olduğu gözlenir. Bununla birlikte sıvı faz, katı faza göre daha yüksek entropili olup sıvının Gibbs serbest enerjisi, sıcaklığın artmasıyla katı faza göre daha hızlı azalır. Sıcaklık erime sıcaklığına (T_m) doğru düşürüldüğünde katı faz daha düşük Gibbs serbest enerjisine sahip olur. T_m sıcaklığında her iki fazda aynı G değerine sahiptir. Bu durumda katı ve sıvının her ikisi de denge durumundadır.



Şekil 2.4. Saf bir metalde katı ve sıvı fazlar için H ve G nin sıcaklıkla değişimi. L erime öz ısıdır [21]

2.4.2. İki bileşenli sistemler

Tek bileşenli sistemlerde bütün fazlar aynı bileşime sahiptir ve denge basit olarak basınç ve sıcaklık değişimlerini içermektedir. Alaşımlarda ise denge, özellikle kompozisyona bağlı olarak önemli değişimler gösterir.

A ve B atomlarından oluşan ikili katı çözeltisinin Gibbs serbest enerjisi, saf A ve saf B nin serbest enerjilerinden hesaplanabilir. A nın X_A molü ve B nin X_B molünün karıştırılmasıyla, 1 mol homojen katı çözelti yapılırsa, 1 mol çözelti toplamı $X_A + X_B = 1$ şeklinde gösterilir.

Böyle bir alaşımın serbest enerjisi,

$$G_1 = X_A G_A + X_B G_B \text{ Jmol}^{-1}, \quad (2.39)$$

şeklinde yazılır. Burada G_A ve G_B sırasıyla saf A ve saf B nin, deneysel olarak gözlenebilecek değerlerinden daha yüksek değerlere sahip molar serbest enerjileridir. Şekil 2.5 de verilen molar serbest enerji diyagramında en verimli nokta G_1 olarak gösterilmiştir. A ve B atomlarının karışımı süresince sistemin serbest enerjisi sabit kalmayacak ve daha sonra katı çözeltinin serbest enerjisi $G_2 = G_1 + \Delta G_{kar}$ olacaktır. Burada ΔG_{kar} karışımın Gibbs serbest enerji değişimi olarak tanımlanır [22]. Bunun dışında, $G_1 = H_1 - TS_1$ ve $G_2 = H_2 - TS_2$ ifadeleri kullanılarak,

$$\Delta H_{kar} = H_2 - H_1 \text{ ve } \Delta S_{kar} = S_2 - S_1, \quad (2.40)$$

ifadelerini yazmak da mümkündür. Böylece, karışımın serbest enerji değişimi,

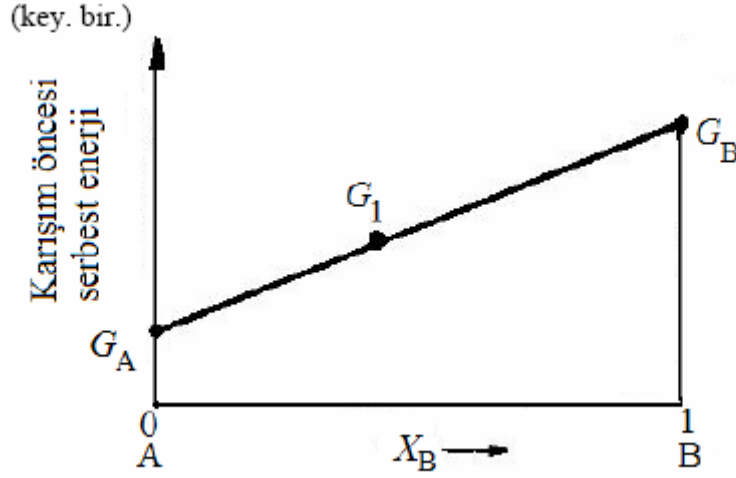
$$\Delta G_{kar} = \Delta H_{kar} - T\Delta S_{kar}, \quad (2.41)$$

şeklinde elde edilir. Karışım sürecinde, çözeltinin ısısı soğurulur veya atılır.

Basit bir karışımda $\Delta H_{kar} = 0$ olduğu zaman çözeltinin ideal olduğu söylenir ve karışımdaki serbest enerji değişimi sadece entropi değişimine bağlı kalır:

$$\Delta G_{kar} = -T\Delta S_{kar}, \quad (2.42)$$

Burada ΔS_{kar} karışabilen ve karışmayan durumlar arasındaki entropi farkıdır. Katı çözeltilerde entropi terimi; termal katkı S_{Term} ve konfigürasyonel katkı S_{Konf} olarak iki kısımda incelenebilir.



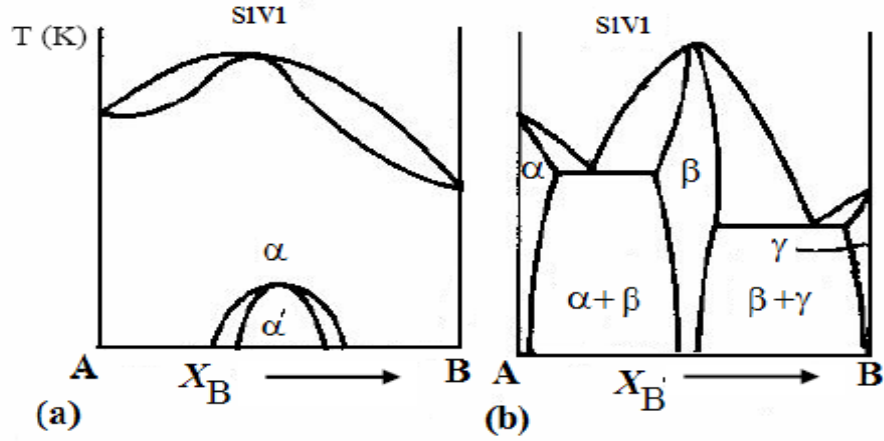
Şekil 2.5. G_1 (karışım öncesi serbest enerji) enerjisinin alaşım kompozisyonu ile değişimi [21]

2.4.3. Faz diyagramları

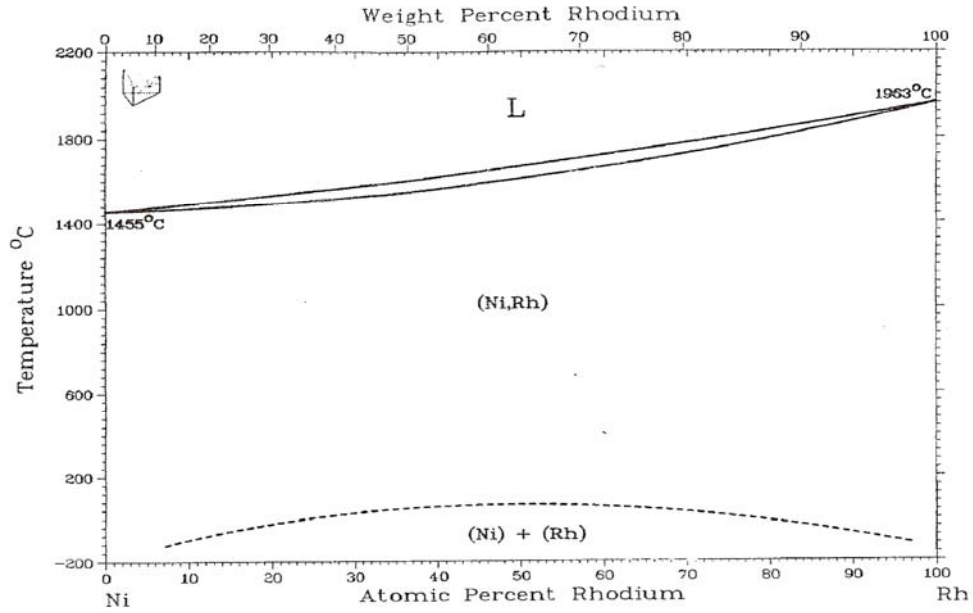
Gerçekte faz diyagramları; yavaş soğuma koşullarında (dengede) farklı sıcaklıklarda ve bileşenlerde hangi fazların bulunduğunu, bir elementin (veya bileşiğin) bir diğerinin içindeki denge durumundaki katı çözünürlüğünü, denge koşullarında soğumakta olan bir alaşımın katılaşmaya başladığı sıcaklık ile katılaşmanın devam ettiği sıcaklık aralığını ve farklı fazların hangi sıcaklıklarda erimeye başladığını gösteren eğrilerdir [23]. Bu nedenle, denge diyagramları, sadece alaşım kompozisyonuna karşı denge sıcaklıkları olarak değil, aynı zamanda sıcaklığa karşı basınç diyagramları olarak da verilebilirler.

Katı ve sıvıda A ve B nin tamamı karıştığı zaman en basit durum oluşur. Sıcaklığın değişmesiyle saf A ve B nin serbest enerjisi değişecektir. Saf bileşenler için denge erime sıcaklığına gelindiğinde, $T_m(A)$ ve $T_m(B)$ sıcaklıklarında $G^{\text{Katı}} = G^{\text{Sıvı}}$ durumu gözlenir. Her iki fazda serbest enerji, sıcaklığın artmasıyla azalır. A-B alaşımları için bu değişimler önemlidir.

Düzenli bir katı çözeltilde $\Delta H_{\text{kar}} < 0$ olduğunda, karşı tür atomlararası bağ kuvvetleri artar. Bu tip alaşım sistemlerinde erime daha zor olacak ve karışımda maksimum erime noktası görülecektir. Bu alaşımlarda, düşük sıcaklıklarda süper örgü gibi düzenli yapılanma eğilimi görülür (Şekil 2.6a). Farklı atomlar arasında çok güçlü bir çekme kuvveti var ise, düzenli faz erime noktasına kadar gözlenebilir (Şekil 2.6b) [19]. İkinci duruma örnek olarak verilebilecek en iyi teknolojik alaşım NiAl alaşımıdır. Bu alaşımın faz diyagramı Şekil 2.7 de verilmiştir.



Şekil 2.6. $\Delta H_{\text{kar}} < 0$ olduğunda faz diyagramı (a) ve daha küçük ΔH_{kar} için faz diyagramı (b) [21]



Şekil 2.7. Ni-Rh alaşımı için faz diyagramı [24]

2.5. Simülasyonun Planlanması ve Hazırlığı

Bir moleküler dinamik simülasyonun genel olarak üç adımda planlaması yapılır:

- i. hazırlık,
- ii. integrasyon ve dengeleme,
- iii. sonuçların alınması[17] ve analizi.

Birinci adımda, bir başlangıç değer problemi haline getirilmiş hareket denklemleri için; parçacıkların ilk konumları, ilk hızları tanımlanır ve sistemin başlangıç şartları oluşturulur. Yani sistem, istediğimiz özelliklere hazırlanır. Bunun için algoritmaya bağlı olarak farklı ayarlar yapılmalıdır. Bir algoritma birisi sıfır, diğeri önceki zaman adımında olan iki koordinat takımından oluşur. Algoritmayı başlatmak için daima konumlara ve hızlara ihtiyaç duyulur. Genellikle atomların konumları bir koordinat sisteminde belirtilir ve başlangıç hızları Maxwell-Boltzmann hız dağılımından uygun bir sıcaklık değeri için bulunur. Başlangıç şartlarının kesin olarak bilinmesi önemli değildir. Çünkü simülasyon başladıktan sonra atomlar başlangıç durumlarında bulunmazlar.

İkinci adımda, çözülmeye hazır hareket denklemleri, çeşitli sayısal integrasyon algoritmaları yardımıyla bilgisayarda çözülerek, sistemin başlangıçta tanımlanan termodinamik şartları için faz uzayında minimum enerjili bir noktaya hareket etmesi ve orada durulması sağlanır. Yani sistem istediğimiz aşamaya getirilir ve o aşamada dengeleme yapılır. Sistemin başlangıç durumu büyük ihtimalle denge durumuna karşılık gelmez. Sistemi dengeye getirmek için denge kurucu bir faza ihtiyaç duyulur. Bu fazda enerji, T mutlak sıcaklığındaki bir sistemin enerji değerine ulaşmaya kadar arttırılabilir veya azaltılabilir. Sistem uygun zaman aralıklarının seçimi ve sonrasında hareket denklemlerinin çözülmesiyle dengeye doğru gevşer. Eğer sistemin kinetik ve potansiyel enerjilerinin ortalama değerlerine ulaşılmış ise denge kurulmuş ‘sistem dengede’ demektir [25].

İlk iki adımda ortaya çıkan problemlerden ilki, sistemin zaman gevşemesidir. Temel zaman adımı h , simülasyonun gerçek zamanını belirler. Eğer öz gevşeme zamanı uzun ise sistemin dengeye ulaşması için birçok adım gereklidir. Bazı sistemler için zaman adımının büyüklüğü bilgisayarların mevcut hızı için büyük bir engel olabilir. Bununla beraber, değişkenlerin uygun ölçeklendirme işlemiyle, güçlüğü aşmak bazı durumlarda mümkün olur. Sonuç olarak gevşeme zamanı, sistemin yarı-kararlı durumda tutulma olasılığına dayanır. Uzun süren yarı kararlı durumlar kinetik veya potansiyel enerjide uygun bir kayma göstermeyebilir. İkinci problem göz önüne alınan sistemin faz uzayının küçük bir bölümünde kurulmuş olmasıdır. Bu problem, farklı başlangıç şartları ve farklı zaman süreleri ile çalışan simülasyon programları ile aşılabılır. Karşılaşılabilecek başka bir sorun da sistemin yarı kararlı (metastable) bir duruma hapsedilmiş olmasıdır. Uzun ömürlü bu yarı kararlı durumlar, kinetik ve potansiyel enerjide dikkate değer bir kayma göstermeyebilir. Özellikle iki fazın birbirine yaklaştığı durumların incelendiği sistemlerde (sıvı-gaz arası gibi) bu tehlike ortaya çıkabilir.

Üçüncü ve son adımda, dengelenmiş sistem üzerinde çeşitli ölçümler yapılarak veriler elde edilir. Burada sistem ile ilgili bütün nicelikler, faz uzayında sistemin yörüngesi boyunca yapılır.

2.5.1. Hazırlık

N atomlu bir sistemde algoritma başlangıç konumlarının sayısı $3N$ dir. Çok sayıda atom için yapılan çalışmalarda ($N \sim 1000$), atom konumlarının elle programa girilmesi mümkün değildir. Bunun yerine, başlangıç değeri olarak, atomların ideal kristal örgü noktalarında bulundukları kabul edilebilir ve örgü noktaları, bir alt program yardımıyla bilgisayarla hesaplatılabilir. Buna örnek olarak, 32 atomluk bir simülasyon çalışmasında, atomların kübik fcc örgü noktalarında bulundukları düşünülürse, oluşturulan hücre sistemin yoğunluğuna uygun kenar uzunluklarına sahip olmalıdır. Seçilen başlangıç durumunun uygun olmaması, simülasyon için büyük bir zaman kaybına sebep olur [21].

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

$$P(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\left(\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right)\right), \quad (2.43)$$

şeklinde verilir [4]. Bu bağıntı, $\langle v_x \rangle = 0$ ortalama değeri civarında $\sigma = (k_B T/m)^{1/2}$ standart sapmaya sahip bir Gauss dağılımıdır. Böylece, başlangıç atom hızlarının türetilmesinde bu özel şartları sağlayan bir Gauss dağılımından yararlanılabilir.

2.5.2. Dengeleme Aşaması

Başlangıç şartları sistemin faz uzayındaki beklenen yörünge konumu civarında olabilir, fakat genellikle tam üzerinde olmaz. Sistemin istenilen enerji değerine (faz uzayındaki yörüngesine) ayarlanması, sisteme enerji vererek veya sistemden enerji alarak sağlanır. Bu işlemin yapıldığı süreç, moleküler dinamikte *Dengeleme Süreci* (veya *termalizasyon*) olarak isimlendirilir ve bu bölgedeki sisteme *Dengeleme Fazı*

denir [17]. Enerji verme veya alma işlemi genellikle, termostat parametresi olarak tanımlanan bir değerle atom hızlarının çarpılmasıyla sağlanır. Hızların bu şekilde ayarlanması işlemine ise *Hız Skalalama* denilmektedir. Sistem enerjisini ölçmenin en genel yolu sıcaklık ölçümüdür. Sıcaklığın ölçülmesinde eşbölüşüm teoreminden yararlanılabilir. Eşbölüşüm teoremine göre,

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (2.44)$$

ve

$$\frac{\left(\frac{1}{2} \sum_i^N m_i v_i^2 \right)}{(2/3N)} = k_B T, \quad (2.45)$$

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

$$(\beta v_i)^2 = \overline{v_i^2} \quad \Rightarrow \quad \beta^2 \sum_i m_i v_i^2 = 3(N-1) k_B T_{ref}, \quad (2.46)$$

elde edilir. Buradan da,

$$\beta = \sqrt{\frac{3(N-1) k_B T_{ref}}{\sum_i m_i v_i^2}}, \quad (2.47)$$

şeklinde elde edilir.

2.5.3. Sonuç analizi

Herhangi bir MD benzetim çalışmasının sonuçları kullanılarak sistemin; *i)* Termodinamik nicelikleri, *ii)* Radyal dağılım fonksiyonu, *iii)* Kare ortalama yer değiştirmesi gibi temel özellikleri hesaplanabilir. Burada öncelikle potansiyel enerji fonksiyonundan bahsedelim.

2.6. Deneysel Potansiyeller

2.6.1. Giriş

Atomik etkileşmeler, ilk prensipten günümüze kadar çeşitli yöntemlerle modellenen atomlar arası potansiyellerle temsil edilir. Herhangi bir atomik düzeyde simülasyonun başarısı atomlar arası potansiyel için seçilen tam ve uygulanabilir bir modele bağlıdır. Çok büyük sistemler için birçok etkili hesaplama yöntemi deneysel atomlar arası potansiyelleri kullanır.

İkili etkileşme potansiyelleri genellikle metalik sistemleri simule etmek için kullanılır. Fakat metalik bağın fiziksel ihmali ve sistemde elektronların paylaşımından dolayı metalik bağ tanımlamaya yetersizdir. Örneğin ikili etkileşme potansiyelleri elastik sabitlerin Cauchy bağıntısını sağlar ($C_{12}=C_{44}$). Bu durum metaller için geçerli değildir. Kohesif enerji terimi [26] katıların elastik sabitlerinin tanımını geliştirmek için ikili etkileşme potansiyel enerjisine eklenir. Fakat bu bir probleme yol açar. Bu problem uzun dalga yöntemi ile hesaplanmış bulk modülünün homojen deformasyonlar ile hesaplanmış değerinden ayrılmasıdır. İkili etkileşme potansiyellerin kullanımının diğer bir sakıncası kohesif enerjiye yaklaşık olarak eşit olan değerlerin ortaya çıkmasıyla oluşan boşluk oluşum enerjisinin fazla tahmin edilmesidir. Bununla beraber deneysel veri kohesif enerjinin yaklaşık 3'te 1'i olan metaller için boşluk formasyon enerjisini önerir. Bundan başka, ikili etkileşme potansiyel modelleri deneysel değerlerin %20'sinden fazlası ile ayrılmış erime noktasını tahmin etmek için başarısızdır. Yüzey yapısı ve gevşeme özellikleri de ikili etkileşme potansiyellerin anlamı ile gerektiği gibi tanımlanamayabilir.

Bazı deneysel potansiyelerde çok cisim etkileri için bölgesel yoğunluk hesap kavramını temel alan bir yeni terimin geliştirilmesi, ikili etkileşme potansiyelerde karşılaşılan bu problemleri yenmek için önerildi. Gömülmüş atom modeli (EAM) [27] ve Finnis Sinclair (FS) modeli [28] geçiş metalleri için çokça kullanılır. Her iki potansiyelde aşağıdaki gibi benzer ifadeleri temel alır. N atomlu bir sistemin toplam enerjisi için,

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i}^N V(r_{ij}) + \sum_i^N F[\rho_i], \quad (2.48)$$

ifadesi verilir. Burada $V(r)$ bir yüzeyde tanımlanan elektrostatik katkıdır ve $F[\rho_i]$ genel koordinasyonun bir fonksiyonu gibi atomun enerjisini veren bir fonksiyondur. ρ_i komşu atomlardan katkıların bir süper pozisyonu gibi kurulur.

$$\rho_i = \sum_i^N \phi_i(r_{ij}), \quad (2.49)$$

Burada $\phi_i(r_{ij})$ uzaklığa bağlı bir fonksiyonudur.

Bu iki potansiyel aynı analitik formu paylaşırsa bile onların fiziksel yorumu farklıdır. Ayrıca $V(r)$, $\phi(r)$ ve $\rho(r)$ farklı fonksiyonlar içinde sonuçlanır. EAM'nin amacının bir noktasından yoğunluk fonksiyon teorisinin [29, 30] kullanımı ile sistemin enerjisi tanımlanır. Bir metalik sistemin kohesif enerjisi deneysel uygunluk ile bulunmuş $F[\rho]$ gömme enerjisinin terimlerini ifade eder. Öyle ki metalde her bir atom diğer atomlar tarafından yaratılmış elektron gazı içerisine gömülür. EAM en başarılı fiziksel problemlerin büyük çoğunluğuna uygulandı. Fakat çok karmaşık forma sahipti ve bazı basit analitik formlarda bile elde edilemedi. FS potansiyeli sıkı bağlı modele yaklaştırılmış ikinci moment(second moment) ile bir analogiyi [31] temel alır. Bir katının kohesif enerjisi onun atomik koordinasyon sayısının kareköküyle orantılıdır ve $\phi(r)$ üst üste getirilmiş integrallerin karesi gibi yorumlanabilir.

Deneysel FS potansiyeli basit forma sahiptir ve geçiş metalleri için çok iyi çalışır. Fakat etkileşim oranı çok kısadır ve yeterli oranda yüzey özelliklerini tanımlayamaz.

2.6.2. Sutton-Chen Potansiyeli

SC potansiyeli [32] EAM potansiyeliyle karşılaştırıldığında geçiş metalleri için geniş alanlı FS potansiyelidir. Çok cisim çekici kısım ve çiftli itici kısımdan oluşur. Potansiyelin geniş alanı kapsaması, eşitlik 2.48 ve 2.49 ile ayrı ayrı verilen $V(r)$ ve $\phi(r)$ fonksiyonları için daha basit fakat güçlü formları kullanması yüzündendir. Metallerin ve onların ikili alaşımlarının toplam enerjisi,

$$U = \sum_i U_i = \sum_i \left[\sum_{j \neq i} \frac{1}{2} \varepsilon_{ij} V(r_{ij}) - c_i \varepsilon_{ii} (\rho_i)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (2.50)$$

şeklinde verilir. Burada $V(r_{ij})$ i . ve j . kor atomları arasında van der Walls ile tanımlanan bir itici potansiyeldir.

$$V(r_{ij}) = \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n, \quad (2.51)$$

ve ρ_i i atomunun yerel enerji yoğunluğudur.

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m, \quad (2.52)$$

Eşitlik 2.50-2.51'de r_{ij} i ve j atomları arasındaki uzaklıktır. a genişliğin boyutu ile ilgili bir parametredir ve genellikle denge örgü sabiti olarak alınır. c itici terime bağlı kohesif terimin pozitif boyutsuz parametresidir. ε genel olarak enerji ölçüsünü belirtir ve n, m ise $n > m$ olmak üzere pozitif tam sayılardır. SC parametreleri deneysel örgü parametresi, kohesif enerji ve bulk modülü temel alınarak bazı katı hal

özelliklerine yerleştirilmesi ile elde edilir. m ve n tam sayı değerleriyle sınırlıdır. Öyle ki üretilen mn [33]'de verildiği gibi $18\Omega^f B^f / E^f$ 'ye en yakın tamsayıdır. Burada Ω^f fcc atomik hacmidir. B^f bulk modülüdür ve E^f kohesif enerjidir.

SC potansiyelleri Rafii-Tabar ve Sutton [33] tarafından ikili fcc metal alaşımları için genelleştirildi. Atomlar tamamen gelişigüzel seçilir. Burada kural farklı ortalama işlemleri yansıtmaktır. Aritmetik ve geometrik ortalama ikili $i-j$ alaşımlarının enerjisini tanımlamak için önerilir. i ve j elemental metaller olmak üzere,

$$V(r_{ij}) = \sqrt{V(r_{ii})V(r_{jj})}, \quad (2.53)$$

ve

$$\phi(r_{ij}) = \sqrt{\phi(r_{ii})\phi(r_{jj})}, \quad (2.54)$$

alaşım parametrelerini de tanımlarsak,

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}, \quad (2.55)$$

$$m_{ij} = \frac{m_i + m_j}{2}, \quad (2.56)$$

$$n_{ij} = \frac{n_i + n_j}{2}, \quad (2.57)$$

$$a_{ij} = \frac{a_i + a_j}{2}, \quad (2.58)$$

SC potansiyelleri bir avantaja sahiptirler: Alaşımlar için tüm parametreler herhangi bir yeni parametre üretmeksizin elemental metaller için kullanılabilir [34].

Rafii-Tabar ve Sutton karışımın ΔH etalpisini ve elastik sabitlerini hesapladılar.

$$\Delta H = E_{A_{1-x}B_x} - (1-x)E_A - xE_B, \quad (2.59)$$

Burada E atom başına kohesif enerjidir ve x A ’da B ’nin toplanmasıdır.

Çizelge 2.1. Ni ve Rh için Sutton-Chen [33] potansiyel parametreleri

Metal	Model	n	m	E (10 ⁻² eV)	c	a (Å)
Ni	SC	9	6	1,57130	39,75500	3,52380
Rh	SC	12	6	0,49371	145,65800	3,80000

Çağın ve çalışma arkadaşları [35] yüksek sıcaklıklarda potansiyelin sonuçlarını geliştirmek için sıfır nokta enerjisi ile kuantum düzeltme terimleri içeren bir SC potansiyelini yeniden parametrelendirdiler. Dolayısıyla bu düzenleme kuantum Sutton-Chen (Q-SC) potansiyeli olarak adlandırılan SC potansiyelinin oluşmasına neden oldu. Q-SC parametreleri SC parametrelerine bazı uygun bir şekilde düzenlenmiş deneysel parametrelerin eklenmesiyle oluşturuldu. X noktasında (oda sıcaklığında) fonon frekansları, boşluk formasyon enerjisi ve yüzey enerjisi gibi... Uyguladığımız simülasyonlarda kullanılan parametreler Çizelge 2.1 de belirtilmiştir.

2.7. Hesaplama Yöntemi

Simülasyon çalışmaları iki ana kısımdan meydana gelir: Isıtma ve soğutma süreçleri. Ni ve Rh elementleri için yüzde oranları değiştirilerek 5 farklı simülasyon ısıtma ve soğutma süreçleri için ayrı ayrı yapıldı. Öncelikle NPH aşamasında MD simülasyon ile sistem 100K’lik sıcaklık artışları ile 2000 K’e kadar ısıtılır. Isıtma yöntemi derecelendirilen hızlar ile gerçekleştirilir. Bu derecelendirme hedef sıcaklığa göre belirli sayıdaki adımlarda sıcaklık artış oranı (K/Adım) ile belirlenir. Her sıcaklıkta ısıtma için 300 denge için 2000 zaman adımı gerçekleştirilir. Daha sonra NPT aşamasında, hacim yoğunluk ve sistem enerjisi gibi bazı istatistiksel özellikler elde edebilmek için 20000 ilave adım daha gerçekleştirilir. Son olarak elastik sabitleri

elde etmek için sıfır burkulma averaj matris $\langle h_0 \rangle$ kullanılarak 50000 adımlı NVE aşaması gerçekleştirilir.

Soğutma süreci NPT kümesinde ısıtma sürecinde takip edilen sıcaklıktaki 10000,50000,100000,1000000 MD adımları için sırasıyla 5×10^{12} , 1×10^{11} , 5×10^{11} ve 5×10^{10} K/s soğutma hızlarına göre tekrarlanır. Hacim, enerji ve yapı gibi bazı makroskopik sistem tanımlamaları NPT MD soğutma işlemlerinden elde edilir.

2.7.1. Elastik Sabitler

Elastik sabit, uygulanan zora karşı malzemenin gösterdiği direnç olarak bilinmektedir. Elastik sabitleri, katıların mekanik ve dinamik özellikleri hakkında önemli bilgiler sağlar. Özellikle malzemenin kararlılığı ve sertliği hakkında bilgi verir. Katının değişik sıcaklıklardaki elastik sabitlerinin teorik ve deneysel değerlerinin karşılaştırılması model potansiyelin güvenilirliğinin testi için önemlidir.

Simülasyonlarda sıfır gerilme ile gerçekleştirilen NPT simülasyonu ile birim hücrenin referans boyutunu ve şeklini elde etmek için sistemin sıfır burkulma durumu h_0 belirlenir. Bu referans durum aşağıdaki formül ile belirtilen elastik sabitleri hesap edebilmek için NVE aşamaları kullanılır.

$$C_{ijkl} = \frac{V_0}{k_B T} (\langle P_{ij} P_{kl} \rangle - \langle P_{ij} \rangle \langle P_{kl} \rangle) + \frac{2Nk_B T}{V_0} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) + \langle X_{ijkl} \rangle, \quad (2.60)$$

Burada $V_0 = \det h_0$, sistem için referans hacimdir. İlk terim mikroskobik zorlanma tensörünün dalgalanmasından gelen katkıyı temsil eder $\langle P_{ij} \rangle$. İkinci terim kinetik enerji katkısını belirtir. Üçüncü terim X_{ijkl} Born terimini temsil eder [35, 36].

Elastik sabit tensörü C_{ijkl} Voigt notasyonu kullanılarak matris şeklinde Çizelge 2.1 de gösterilmiştir.

Çizelge 2. 2 Elastik sabiti tensörünün matris şeklinde gösterimi [37,38]

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

Bulk modülü; bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıştırılması halinde onun hacminde oluşacak değişime karşı gösterdiği direnci tanımlayan bir özelliğidir. Bu yüzden hem teorik hem de deneysel açıdan, bir malzemenin, özellikle kübik kristallerin, sertliğini temsil eden yegane malzeme özelliğidir. Elastik sabitleri yardımı ile bulk modülü [35, 39];

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (2.61)$$

şeklinde hesaplanır.

2.7.2. Radyal dağılım fonksiyonu

Radyal dağılım fonksiyonu $g(r)$ yapısal ve termodinamiksel özelliklerin statik tanımıyla karakterize edilir. Orijindeki atomdan belirli bir uzaklıkta bir atomun bulunma olasılığı gibi tanımlanabilir. $g(r)$ 'nin ilk tepe noktasının altındaki alan en yakın komşu atomların sayısı gibi tanımlanabilir. Bu sıvılar için önemli bir parametredir. Çünkü onların özellikleri ilk koordinasyon sayısının terimlerinde tanımlanabilir. MD simülasyonda $g(r)$ şu şekilde ifade edilir:

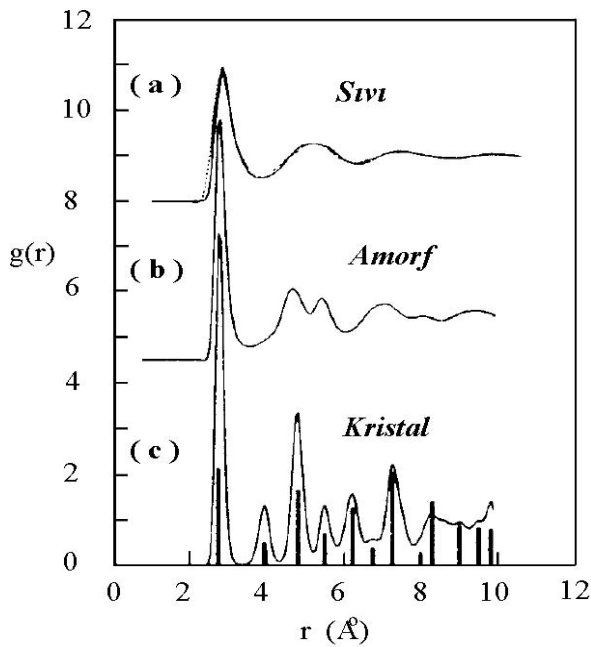
$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle, \quad (2.62)$$

$g(r)$ 'nin Fourier dönüşümü $S(q)$ statik yapı faktörü ile sağlanır:

$$S(q) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1} \sum_{j=1} \exp \left[-i \vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right] \right\rangle, \quad (2.63)$$

Burada $\vec{q}$, periyodik sınır şartları ile uyumlu dalga vektörüdür. $\vec{q} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)(n_x, n_y, n_z)$ gibi... L ise simülasyon uygulanan alanın uzunluğudur ve n_α tamsayıdır [40, 41].

$g(r)$, aynı yoğunluktaki parçacıkların rastgele dağılımlarından beklenene göre, bir çiftin birbirinden r uzaklığında bulunma olasılığıdır. Bu fonksiyon sistemin yapısı hakkında bilgi verir. Numune bir kristal ise, verilen atomun etrafındaki tabakalara karşılık gelen konumlarda bir takım pikler sergiler. Piklerin konumları ve büyüklükleri, sistemin kristal yapısının (fcc, hcp, bcc...) hangi durumda olduğunu gösterir. Radyal dağılım fonksiyonu ideal bir fcc yapı için $1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}$, ... uzaklıklarda ve ideal bir bcc yapı için ise $1, \sqrt{4/8}, \sqrt{8/3}, \sqrt{11/3}$, ... uzaklıklarda keskin piklere sahiptir. Atomik titreşim genliklerinin artması halinde piklerin keskinliği kaybolur [42]. Katı, sıvı ve amorf maddeler için radyal dağılım fonksiyonları da Şekil 2.6 da görülmektedir.



Şekil 2.8. Maddenin çeşitli fazları için radyal dağılım fonksiyonları [4]

3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

3.1. Ni Elementinin Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi ile İncelenmesi

Bu çalışmada Sutton-Chen potansiyeli kullanılarak Ni için, 500 atomlu ideal fcc kristal örgü yapısı için, anizotropik bir MD benzetim yöntemi kullanılmıştır. Nikel elementinin bazı termodinamik özellikleri moleküler dinamik hücre kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca sıcaklığa bağlı radyal dağılım grafiği elde edilmiştir.

Yapılan hesaplamalarda kullanılan SC potansiyel enerji fonksiyonu Ni için bazı madde özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Ni metali için bazı deneysel madde özellikleri

	a_0 (Å)	r_0 (Å)	T_m (C°)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B_m (GPa)	C_p (J/mol.K)
Ni	3,52	2,48	1453	250,8	150,00	123,5	188,00	26,07

Modelde 4 parametre vardır. ε , c iki cisim potansiyelindeki terimlerdir, n ve m ise seçimli sabitlerdir. m , n , ε ve c değerlerinin simülasyondaki değerleri, Ni için Çizelge 3.2.’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Ni metali için SC potansiyel parametreleri

Metal	Model	n	m	ε (10 ⁻² eV)	c	a (Å)
Ni	SC	9	6	1,57130	39,75500	3,52380

3.1.1. Ni elementinin termodinamik özelliklerinin sıcaklıkla değişimi

Bir kristalin erime sıcaklığını belirlemenin çeşitli yolları bulunmaktadır. MD benzetiminde kullanılan en yaygın metot, çeşitli sıcaklıklarda model sistemin toplam enerjisini belirleyerek sıcaklığın fonksiyonu olarak çizmekten ibarettir. Böylece toplam enerjinin süreksiz olduğu sıcaklık erime sıcaklığı olarak alınır. Bazı çalışmalarda [51] ise, bu metoda benzer şekilde kalorik eğri (kinetik enerjiye karşı toplam enerji değişimi) kullanılmaktadır. Gerçekte, metallerin termodinamik erime noktası, katı ve sıvı fazların serbest enerjilerinin eşit olduğu sıcaklık değeri olarak alınmalıdır. Bununla birlikte, serbest enerjinin doğru hesaplanması entropi teriminin belirlenmesini gerektirir. MD benzetim çalışmalarından entropi niceliği doğrudan hesaplanmaz ve bunun için de bazı yaklaşımlar yapılır [4, 21].

Erime noktası belirleme metotlarından birisi de, katı-sıvı ara yüzey benzetimi yapmaktır.

Toplam enerji (E) ve sıcaklık (T), farklı termodinamik durumlara karşılık gelen farklı aşamalarda ölçüldüklerinde kalorik eğri ($E(T)$) elde edilebilir. Bu eğri, faz geçişini ekrandan anında izlemek bakımından çok faydalı bir araçtır. Çünkü $E(T)$ nin aniden artışı birinci mertebeden geçişin varlığının olduğunu gösterir. Yani sıvıdan katıya geçiş gibi bir durum söz konusudur. Fakat bu yaklaşım ergime sıcaklığı (T_m) in güvenilir bir şekilde tahmin edilebilmesi için uygun değildir. En yaygın olan birinci mertebeden geçiş ergimedir. Bu simülasyon yolu ile kolayca gözlenebilir. Sistem kristalik yapıyı bırakıp sıvı hale geldiğinde $E(T)$ 'de bir sıçrama gözlenir ve bu durum hal değiştirme ısisına karşılık gelir. Bu olay ekseriya modelin gerçek ergime sıcaklığının daha üstünde bir sıcaklıkta ortaya çıkar. Sadece birkaç atom içeren sıvı çekirdeklenmesi oluştuğunda, daha genel ifade ile sıvılaşıma başladığında katı kısımların hacmi azalarak sıvı faz büyümeye başlar. Tipik bir MD Zaman skalasında ergime olayını görmek için, hedefin ötesine geçerek sıcaklık T_m 'nin %20–30 daha yukarısına ayarlanmalıdır.

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

Ergime sıcaklığının termodinamik nicelikler üzerindeki etkisi bu nedenle çok önemlidir. Nikel için ergime sıcaklığı teorik olarak 1453 C°'dir. Bu çalışmada sistemin sıvı hale geçişi 1300 C° sıcaklığından sonra gerçekleştirilmiştir. Fakat elde ettiğimiz sıcaklığa bağlı grafiklerde, Nikel sisteminin sıvı faza geçtiği durum 1400 C° sıcaklıklarında gözlenir.

Ni elementi için elde edilen termodinamik niceliklerin sıcaklığa bağlı değişimleri Çizelge 3.3.'de verilmiştir. Çizelgedeki bu değerler kullanılarak elde edilen entalpi ve entalpinin sıcaklıkla değişimi olan ısı kapasitesi de Çizelge 3.4.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Ni için termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi.

Sıcaklık (C°)	Yoğunluk (g/cm ³)	E _p (eV)	E _k (meV)	E _t (kJ/mol)	V (Å ³)
300	8,74	-2,1991	0,000184	-210,3063	5,57532
400	8,68	-2,1925	0,000241	-209,0788	5,61386
500	8,63	-2,1854	0,000302	-207,7702	5,64638
600	8,57	-2,1773	0,000370	-206,2876	5,68591
700	8,50	-2,1689	0,000436	-204,8077	5,73274
800	8,44	-2,1625	0,000482	-203,7254	5,77349
900	8,38	-2,1538	0,000549	-202,1929	5,81483
1000	8,31	-2,1475	0,000584	-201,2426	5,86381
1100	8,23	-2,1369	0,000656	-199,4683	5,92081
1200	8,15	-2,1263	0,000723	-197,7694	5,97893
1300	8,06	-2,1146	0,000789	-195,9635	6,04569
1400	7,58	-2,0532	0,000843	-189,4865	6,42853
1500	7,48	-2,0413	0,000912	-187,6348	6,51448
1600	7,40	-2,0311	0,000978	-185,9661	6,58490
1700	7,32	-2,0207	0,001047	-184,2567	6,65687
1800	7,24	-2,0113	0,001104	-182,7736	6,73042
1900	7,16	-2,0024	0,001154	-181,3939	6,80562
2000	7,08	-1,9902	0,001259	-179,1480	6,88252

Çizelge 3.4. Ni için hesaplanan termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi.

Sıcaklık (C°)	H (kJ/mol)	C _p (J/mol.K)	C _p /T (kJ/mol.K ²)
300	-210,89536	14,53307	0,04844
400	-209,44205	11,36653	0,02842
500	-208,30540	11,06760	0,02214
600	-207,19864	10,51219	0,01752
700	-206,14742	8,81880	0,01260
800	-205,26554	6,47932	0,00810
900	-204,61760	12,15596	0,01351
1000	-203,40201	12,27584	0,01228
1100	-202,17443	9,83661	0,00894
1200	-201,19076	9,04957	0,00754
1300	-200,28581	32,74413	0,02519
1400	-197,01139	10,91393	0,00780
1500	-195,92000	9,20000	0,00613
1600	-195,00000	8,00000	0,00500
1700	-194,20000	9,80000	0,00576
1800	-193,22000	9,09586	0,00505
1900	-192,31041	8,70414	0,00458
2000	-191,44000	-95,72000	-0,04786

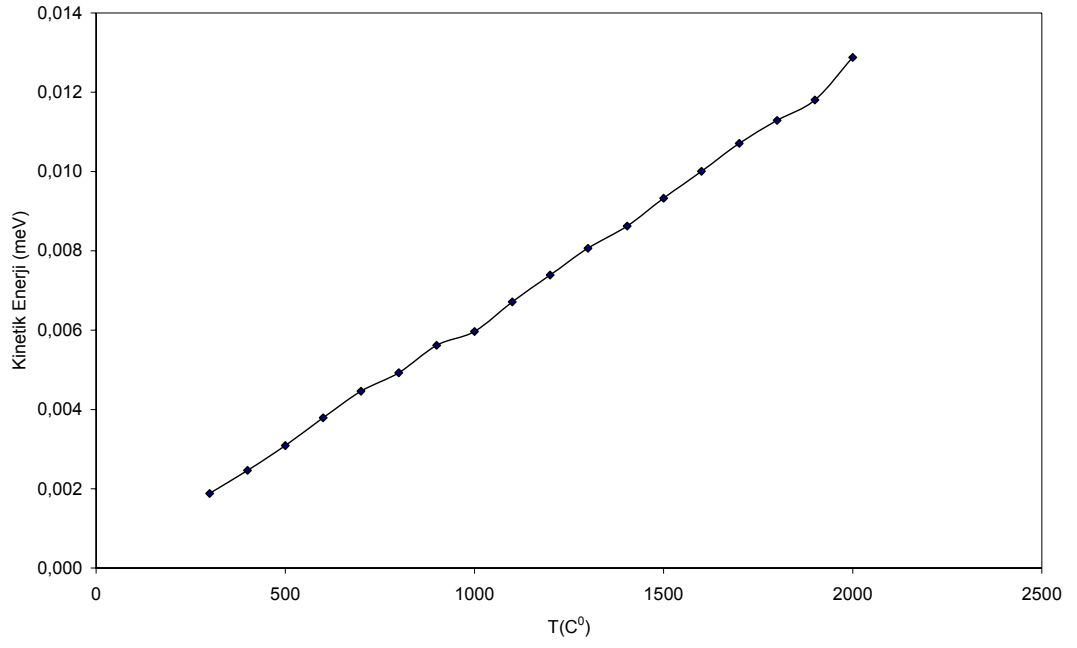
Yukarıdaki çizelgelerdeki C_p değeri aşağıdaki şekilde bulunmuştur:

$$C_p(T) = \left[\frac{\Delta H}{\Delta T} \right] \approx \left[\frac{H(T + \Delta T) - H(T)}{\Delta T} \right], \quad (3.1)$$

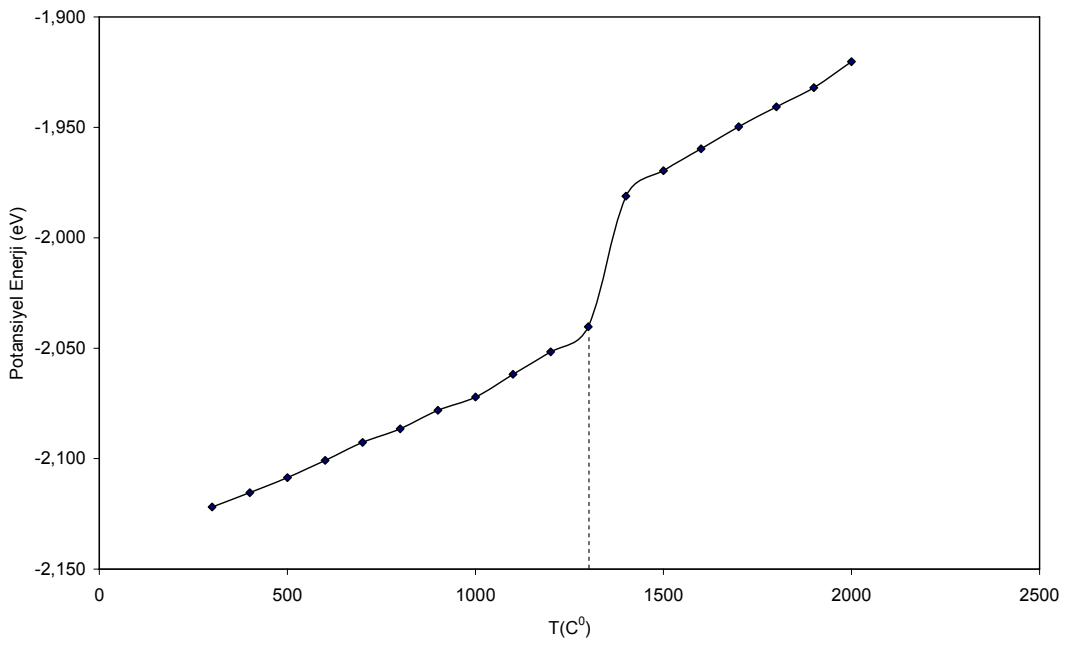
$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{H_2 - H_1}{T_2 - T_1}, \quad (3.2)$$

Sonuçta elde edilen ısı kapasitesi değerlerinin T 'ye bölünmesiyle de C_p/T değişimi elde edilmiştir. Bu yolla belirlenen C_p/T oranının sıcaklıkla değişim verileri elde edilmiştir. Aşağıdaki grafiklerde termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişim grafikleri verilecektir. $E_p - T$, $E_t - T$, $V - T$ grafiklerinde aşağıda görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla birlikte zaman içinde bir artışın olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ise maddenin artık katı fazdan sıvı faza geçmeye başlamasıdır. Yani madde artık erimeye başlamıştır ve erime sıcaklığında faz dönüşümü gerçekleşmiştir.

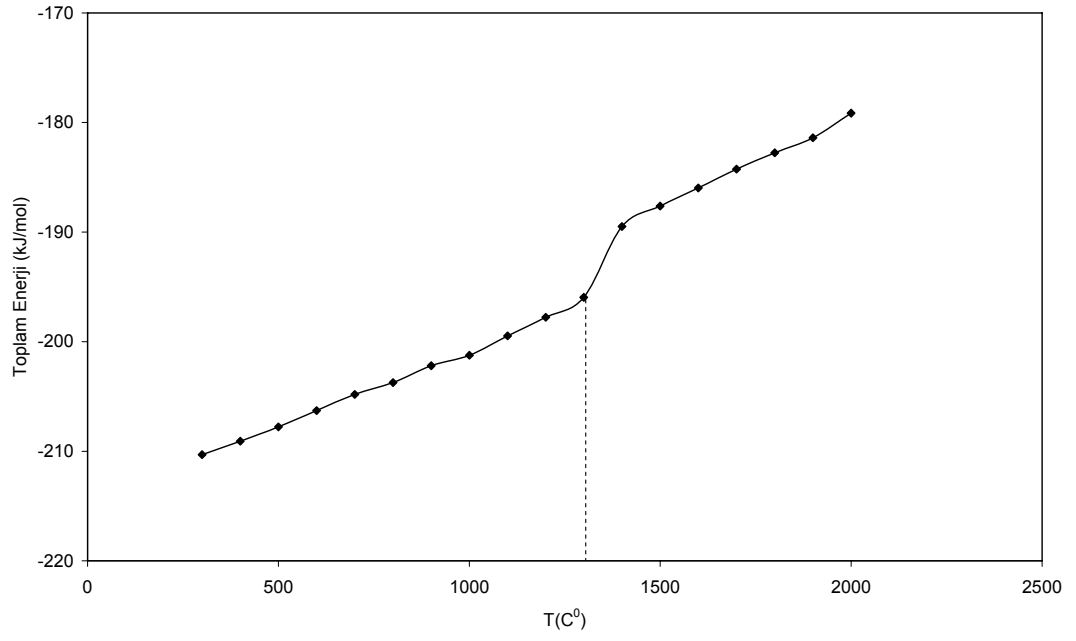
Aşağıdaki şekilde görülen entalpi-sıcaklık grafiğinde; entalpinin sıcaklık arttıkça zamanla arttığı görülmektedir. Bunun sebebi ise atomik hareketlerin artması olarak değerlendirilebilir ve faz dönüşümünden kaynaklanır.



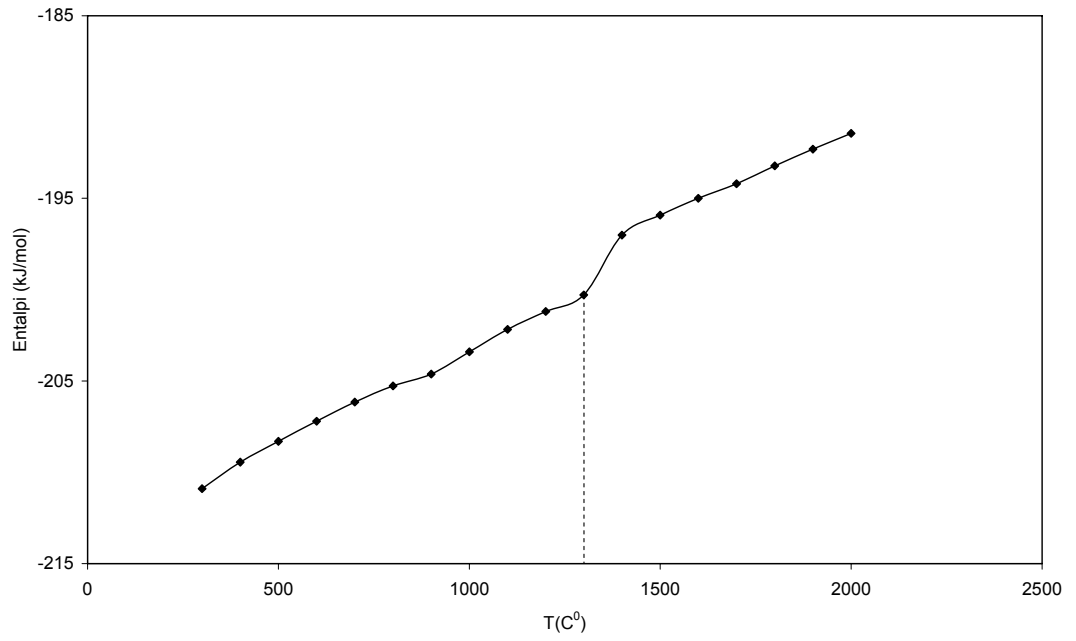
Şekil 3.1. Ni için kinetik enerjinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.2. Ni için potansiyel enerjinin sıcaklıkla değişimi

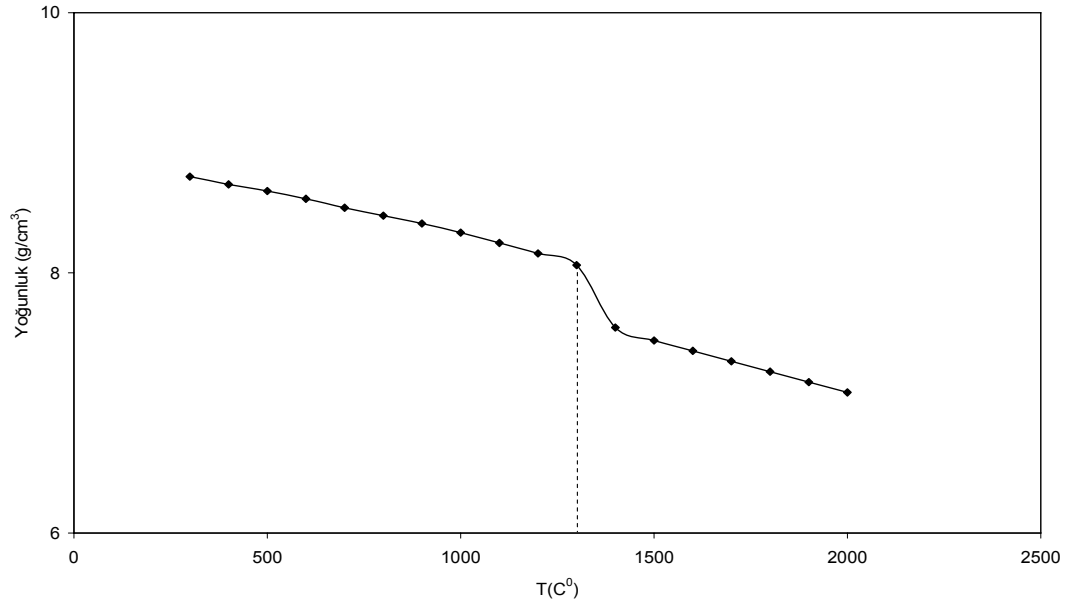


Şekil 3.3. Ni için toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi



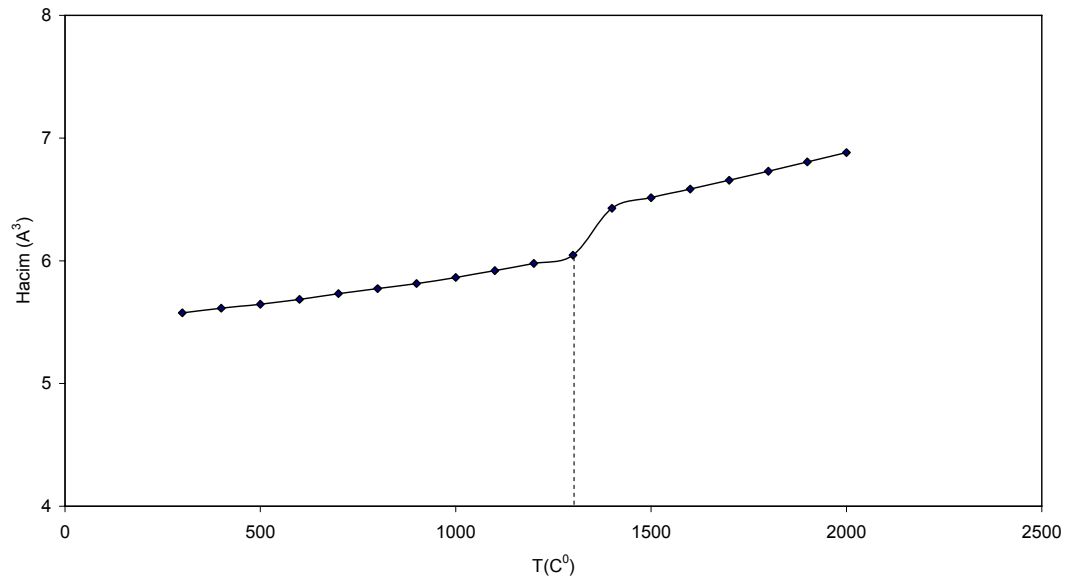
Şekil 3.4. Ni için entalpinin sıcaklıkla değişimi

Ni için elde edilen yoğunluk ve hacim grafiklerinde de sıvı faza geçiş hali belirgin bir şekilde görülmektedir. Madde sürekli erime gösterdiği için grafikte sürekli bir artış söz konusudur. Erime sıcaklığını aşarken bu artış belirgin hale gelir. Çünkü artık madde sıvı faza geçmiştir.



Şekil 3.5. Ni için yoğunluğun sıcaklıkla değişimi

Nikel



Şekil 3.6. Ni için hacmin sıcaklıkla değişimi

3.1.2. Ni elementi için radyal dağılım fonksiyonu

Katı ve sıvı fazların yapısal özelliklerinin incelenmesinde radyal dağılım fonksiyonlarından yararlanılmıştır. Nikel için elde edilen RDF eğrisi üzerindeki değişimler Şekil 3.7.'de verilmiştir. Bu değişimlerden Nikel için 1400 C° sıcaklığına kadar RDF eğrisi üzerinde belirgin piklerin bulunduğu görülmektedir. Nikel için ergime sıcaklığının deneysel değerinin 1453 C° olduğu göz önünde bulundurulursa, sıvı faza geçiş sıcaklığının da deneysel değerlerle uyumlu olduğu gözlenmiştir. Radyal dağılım eğrisinin ilk piki en yakın komşu atom uzaklığını tanımlar. Bu piklerin yatay eksen üzerindeki konumları incelendiğinde, 300 C° sıcaklık değerinde Ni için, ilk pik konumu 2,5040 Å olduğu görülür. İkinci pik konumu ise örgü parametresine karşılık gelmektedir. Nikel için ikinci pik konumunun 3,5410 Å olduğu görülmüştür.

Ni için deneysel değerler [34] aşağıdaki değerlerdedir;

$$1. \text{ komşuluk uzaklığı } r_1 = \frac{\sqrt{2}a_0}{2} = \frac{\sqrt{2} \times 3,52}{2} = 2,48 \text{ Å}$$

$$2. \text{ komşuluk uzaklığı } r_2 = a_0 = 3,52 \text{ Å}$$

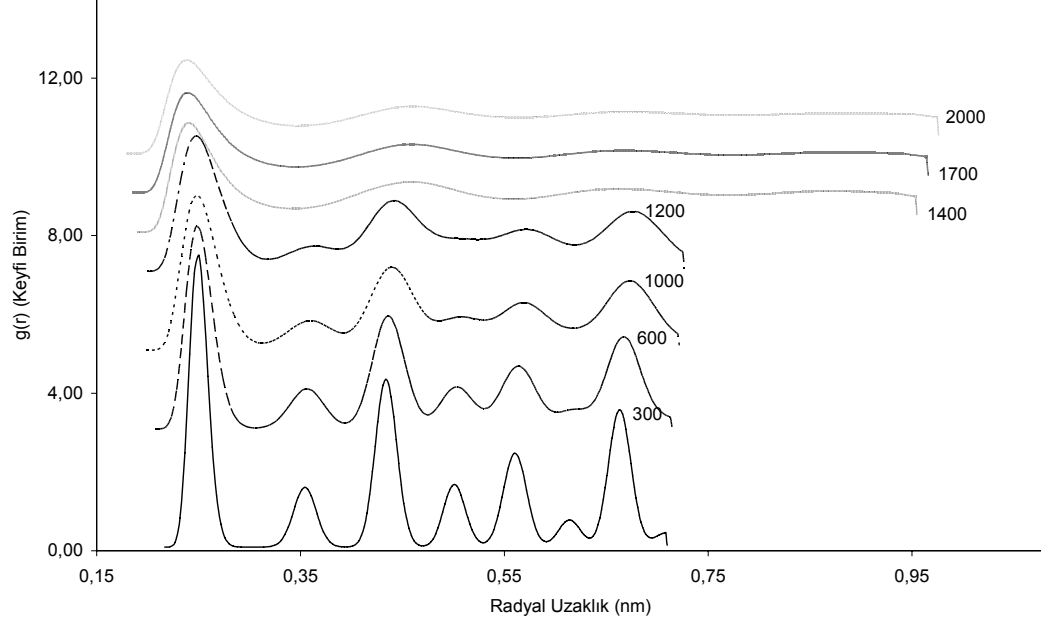
Teorik olarak bulunan değerle deneysel değer arasındaki % hata değeri;

$$\%Hata = \frac{teori - deney}{deney}, \quad (3.3)$$

formülünden hesaplanmıştır. Ni için örgü parametresinin hesaplanmasında teorik değerle deneysel değer arasındaki hata oranı % 0,5 değerinde bulunmuştur.

Sıcaklığın artması ile ilk pik konumunun önce sağa doğru ilerlediği ve erime ile birlikte daha sola doğru kaydığı görülmektedir. İkinci pik noktası ise sıcaklıkla sola doğru belirgin bir kayma göstermiş ve erime ile birlikte kaybolduğu görülmüştür.

Bunun sebebi; sıvı fazda atomların birbirleri etrafında kümелendiği, ancak ikinci komşulukların daha uzaklaştığını göstermektedir.



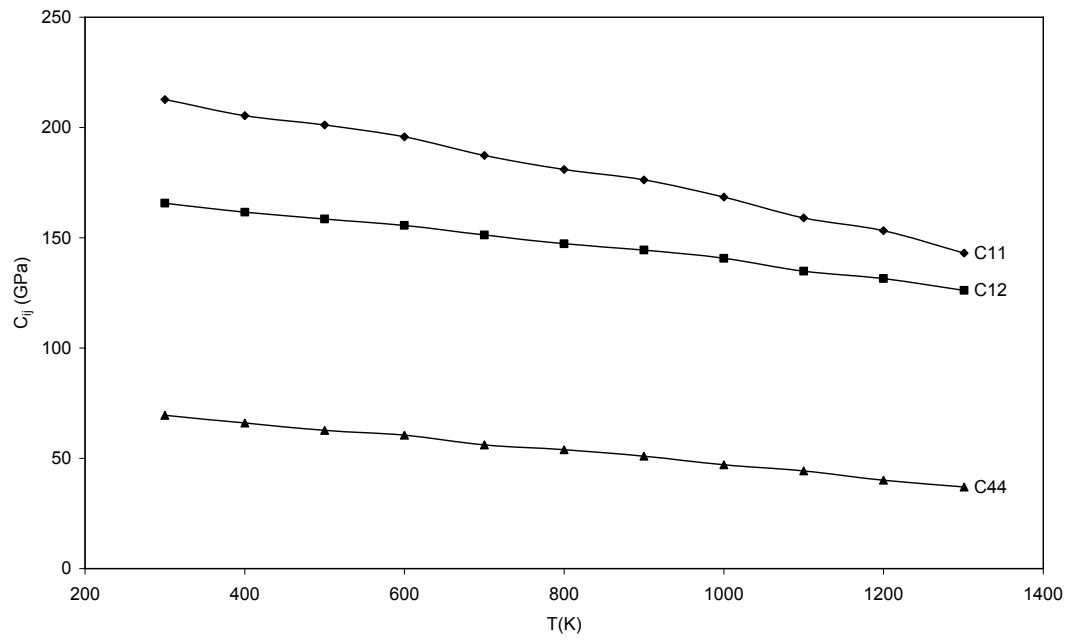
Şekil 3.7. Ni için radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi

3.1.3. Ni elementinin termoelastik özelliklerinin sıcaklıkla değişimi

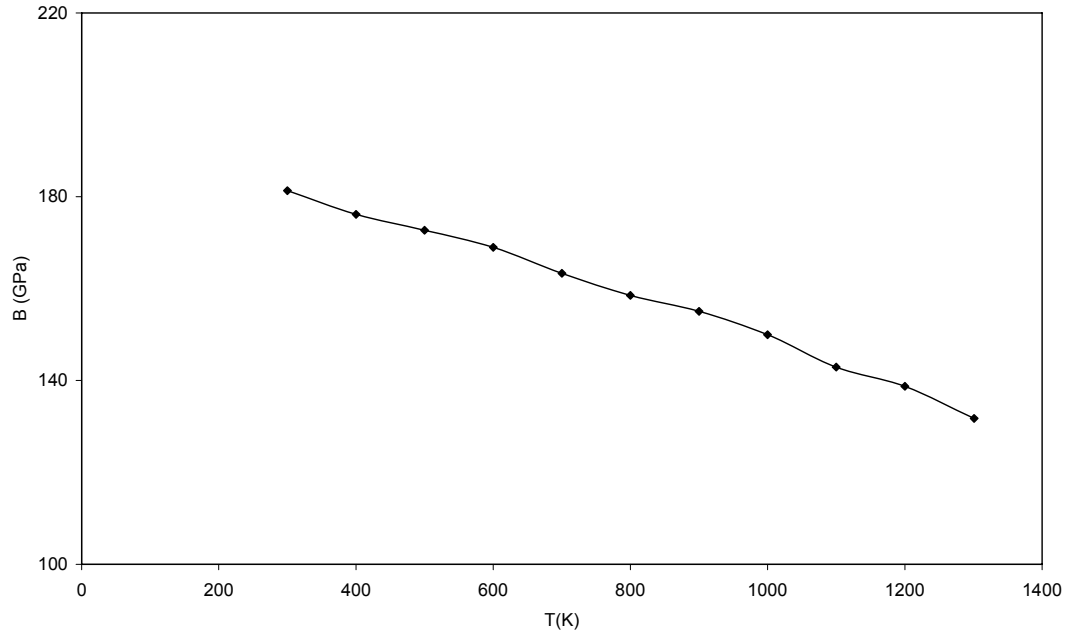
Ni elementi için elastik sabit değerleri, programın verilerinden elde edilmiştir. Elastik sabit değerlerinden bulk modülü hesaplanmıştır. Elde edilen veriler farklı sıcaklık değerleri için Çizelge 3.5.'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Ni için elastik sabitlerin ve bulk modülünün sıcaklıkla değişimi

T (C°)	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)	B (GPa)
300	212,704	165,623	69,508	181,317
400	205,315	161,573	66,054	176,154
500	201,104	158,479	62,726	172,687
600	195,725	155,593	60,488	168,970
700	187,287	151,307	56,117	163,300
800	180,973	147,273	53,886	158,506
900	176,253	144,408	51,000	155,023
1000	168,407	140,735	47,085	149,959
1100	159,014	134,873	44,344	142,920
1200	153,238	131,494	40,126	138,742
1300	143,056	125,048	36,287	131,051



Şekil 3.8. Ni için elastik sabitlerin sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.9. Bulk modülünün sıcaklıkla değişimi

3.2. Rh Elementinin Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi ile İncelenmesi

Sutton-Chen potansiyeli kullanılarak Rh için, 500 atomlu ideal fcc kristal örgü yapısı için, anizotropik bir MD benzetim yöntemi kullanılmıştır. Rodyum elementinin bazı termodinamik özellikleri moleküler dinamik hücre kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca sıcaklığa bağlı radyal değişim grafiği incelenmiştir.

Yapılan hesaplamalarda kullanılan SC potansiyel enerji fonksiyonu Rh için bazı madde özellikleri Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Rh metali için bazı deneysel madde özellikleri.

	a_0 (Å)	r_0 (Å)	T_m (C°)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B_m (GPa)	C_p (J/mol.K)
Rh	3,84	2,71	1966	302,45	201,15	120,42	276,30	55,23

Modeldeki parametreler Rh için Çizelge 3.7.'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Rh metali için SC potansiyel parametreleri

Metal	Model	n	m	ε (10^{-2} eV)	c	a (Å)
Rh	SC	12	6	0,49371	145,65800	3,80000

3.2.1. Rh elementinin termodinamik özelliklerinin sıcaklıkla değişimi

Rodyum için ergime sıcaklığı teorik olarak 1966 C°'dir. Bu çalışmada sistemin sıvı hale geçişi 1800 C° sıcaklığından sonra gerçekleştirilmiştir. Fakat elde ettiğimiz sıcaklığa bağlı grafiklerde, Rodyum sisteminin sıvı faza geçtiği durum 1900 C° sıcaklıklarında gözlenir.

Rh elementi için elde edilen termodinamik niceliklerin sıcaklığa bağlı değişimleri Çizelge 3.8.'de verilmiştir. Çizelgedeki bu değerler kullanılarak elde edilen entalpi ve entalpinin sıcaklıkla değişimi olan ısı kapasitesi de Çizelge 3.9.'da gösterilmiştir.

Çizelge 3.8. Rh için termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi

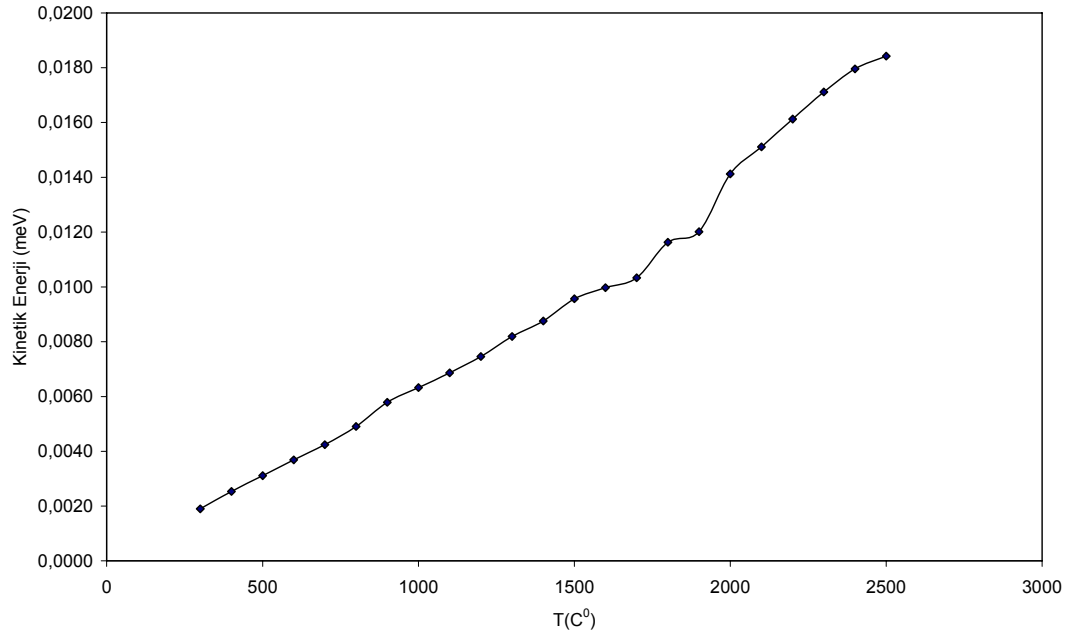
Sıcaklık (C°)	Yoğunluk (g/cm ³)	E _p (eV)	E _k (meV)	E _t (kJ/mol)	V (Å ³)
300	12,31	-2,75398	0,0001898	-273,500	6,940
400	12,26	-2,74728	0,0002534	-272,194	6,969
500	12,21	-2,74107	0,0003109	-270,998	6,997
600	12,16	-2,73471	0,0003687	-269,784	7,026
700	12,11	-2,72846	0,0004242	-268,604	7,055
800	12,06	-2,72112	0,0004906	-267,206	7,084
900	12,01	-2,71167	0,0005790	-265,377	7,114
1000	11,96	-2,70536	0,0006321	-264,215	7,143
1100	11,90	-2,69849	0,0006862	-262,988	7,179
1200	11,85	-2,69142	0,0007453	-261,688	7,210
1300	11,79	-2,68255	0,0008191	-260,064	7,246
1400	11,74	-2,67661	0,0008750	-258,910	7,277
1500	11,68	-2,66697	0,0009566	-257,131	7,315
1600	11,62	-2,66055	0,0009971	-256,084	7,352
1700	11,56	-2,65443	0,00010330	-255,113	7,390
1800	11,49	-2,63975	0,00011627	-252,347	7,436
1900	11,43	-2,63304	0,00012010	-251,294	7,475
2000	11,16	-2,43957	0,00014123	-229,834	7,580
2100	11,13	-2,37858	0,00015112	-222,746	7,612
2200	11,10	-2,35450	0,00016124	-219,326	7,651
2300	11,07	-2,33568	0,00017115	-216,452	7,693
2400	11,04	-2,31322	0,00017956	-213,365	7,735
2500	11,01	-2,28876	0,00018423	-210,453	7,773

Çizelge 3.9. Rh için hesaplanan termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi

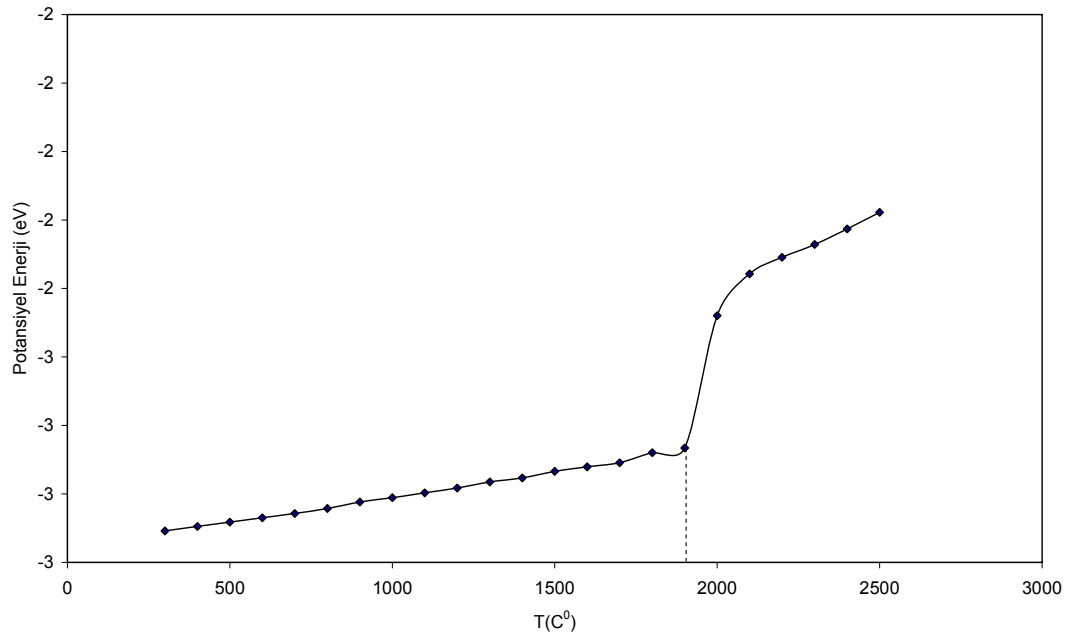
Sıcaklık (C°)	H (kJ/mol)	Cp (J/mol.K)	Cp/T (kJ/mol.K ²)
300	-273,903	11,64119	0,03880
400	-272,739	15,02804	0,03757
500	-271,236	6,53072	0,01306
600	-270,583	15,11298	0,02519
700	-269,072	9,29943	0,01328
800	-268,142	7,16638	0,00896
900	-267,425	5,03568	0,00560
1000	-266,921	16,66642	0,01667
1100	-265,255	5,22566	0,00475
1200	-264,732	12,99851	0,01083
1300	-263,432	11,40312	0,00877
1400	-262,292	4,20291	0,00300
1500	-261,872	9,23718	0,00616
1600	-260,948	14,97845	0,00936
1700	-259,450	6,61298	0,00389
1800	-258,789	62,35456	0,03464
1900	-252,553	7,03232	0,00370
2000	-251,850	14,83017	0,00742
2100	-250,367	10,20758	0,00486
2200	-249,346	4,43859	0,00202
2300	-248,903	10,02285	0,00436
2400	-247,900	14,00289	0,00583
2500	-246,500	-98,60002	-0,03944

Aşağıdaki grafiklerde termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişim grafikleri verilecektir. $E_p - T$, $E_t - T$, $V - T$ grafiklerinde aşağıda görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla birlikte zaman içinde bir artışın olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ise maddenin artık katı fazdan sıvı faza geçmeye başlamasıdır. Yani madde artık erimeye başlamıştır ve erime sıcaklığında faz dönüşümü gerçekleşmiştir.

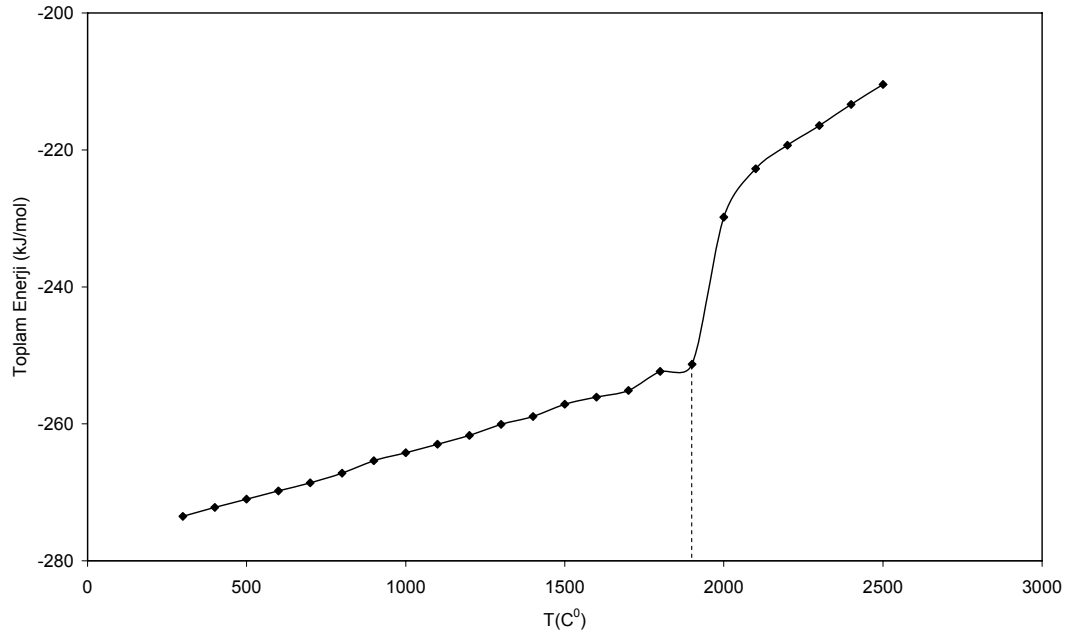
Aşağıdaki şekilde görülen entalpi-sıcaklık grafiğinde; entalpinin sıcaklık arttıkça zamanla arttığı görülmektedir. Bunun sebebi ise atomik hareketlerin artması olarak değerlendirilebilir ve faz dönüşümünden kaynaklanır.



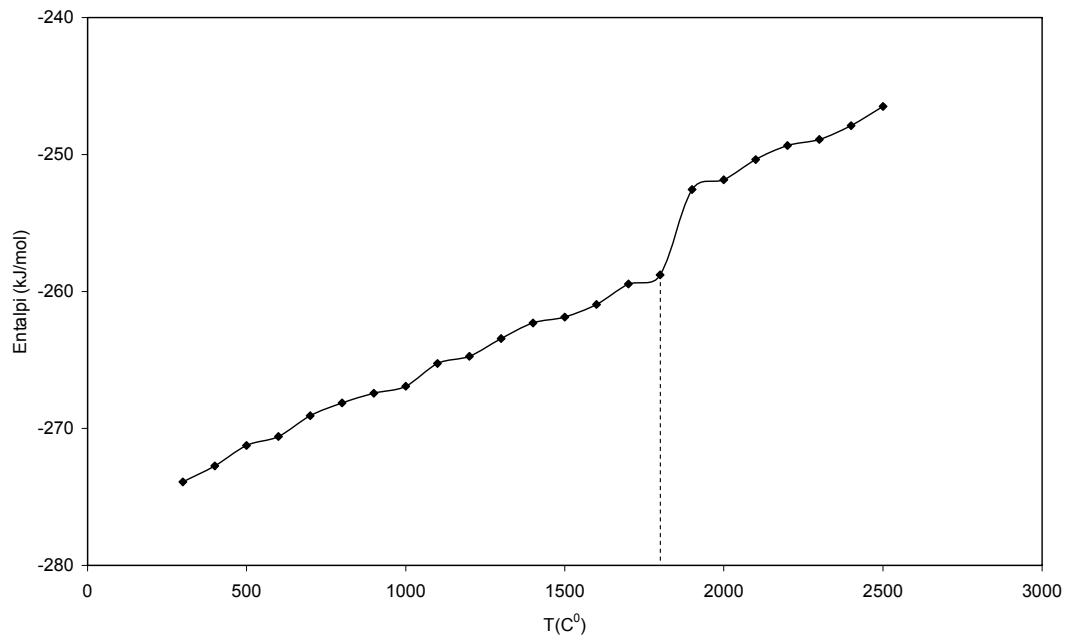
Şekil 3.10. Rh için kinetik enerjinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.11. Rh için potansiyel enerjinin sıcaklıkla değişimi

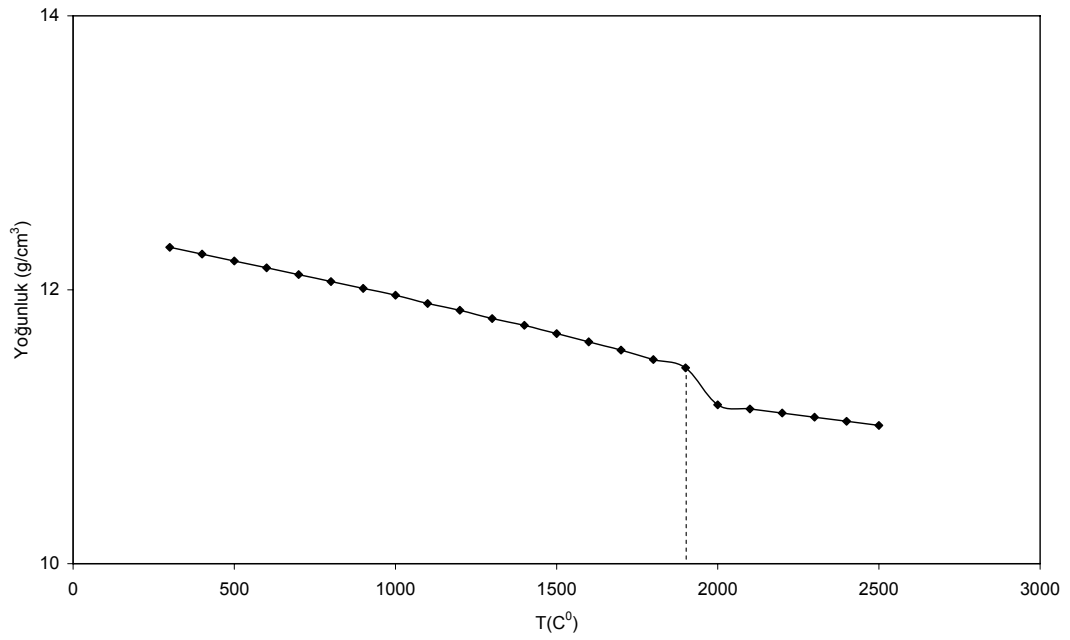


Şekil 3.12. Rh için toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi

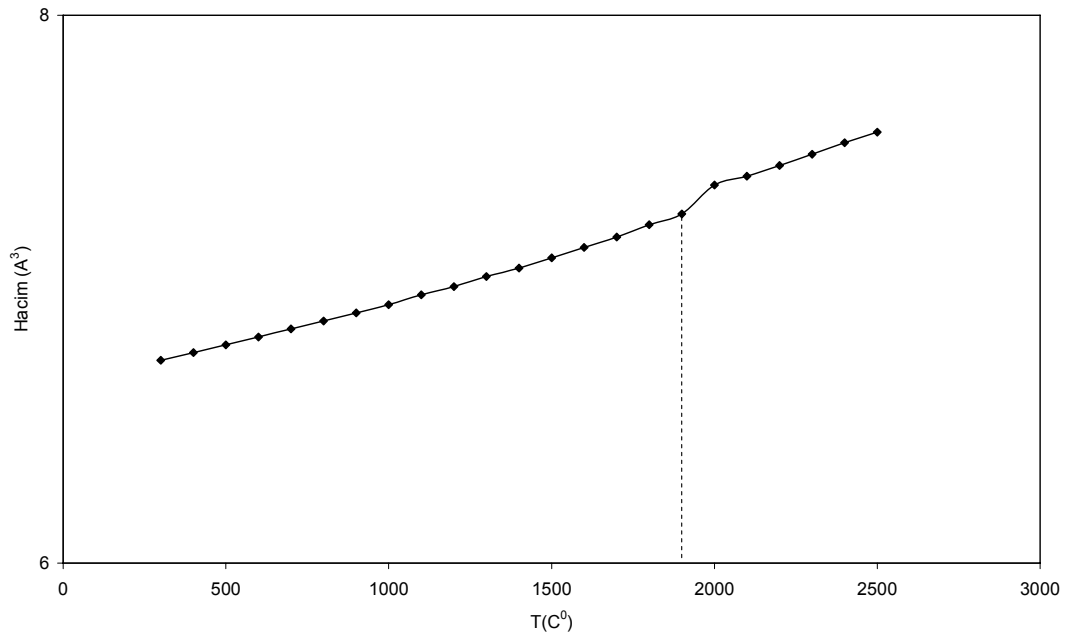


Şekil 3.13. Rh için entalpinin sıcaklıkla değişimi

Rh için elde edilen yoğunluk ve hacim grafiklerinde de sıvı faza geçiş hali belirgin bir şekilde görülmektedir. Madde sürekli erime gösterdiği için grafikte sürekli bir artış söz konusudur. Erime sıcaklığını aşarken bu artış belirgin hale gelir. Çünkü artık madde sıvı faza geçmiştir.



Şekil 3.14. Rh için yoğunluğun sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.15. Rh için hacmin sıcaklıkla değişimi

3.2.2. Rh elementi için radyal dağılım fonksiyonu

Rodyum için elde edilen RDF eğrisi üzerindeki değişimler Şekil 3.16'da verilmiştir. Grafikte Rodyum için 1900 C° sıcaklığına kadar RDF eğrisi üzerinde belirgin piklerin bulunduğu görülmektedir. Rodyum için ergime sıcaklığının deneysel değeri 1966 C°'dir. Sıvı faza geçiş sıcaklığının da deneysel değerlerle uyumlu olduğu gözlenmiştir. Radyal dağılım eğrisinde ilk pik, en yakın komşu atom uzaklığı 300 C° sıcaklık değerinde Rh için 2,705 Å olduğu belirlenmiştir. İkinci pik konumunun, örgü parametresinin Rodyum için 3,825 Å olduğu görülmüştür.

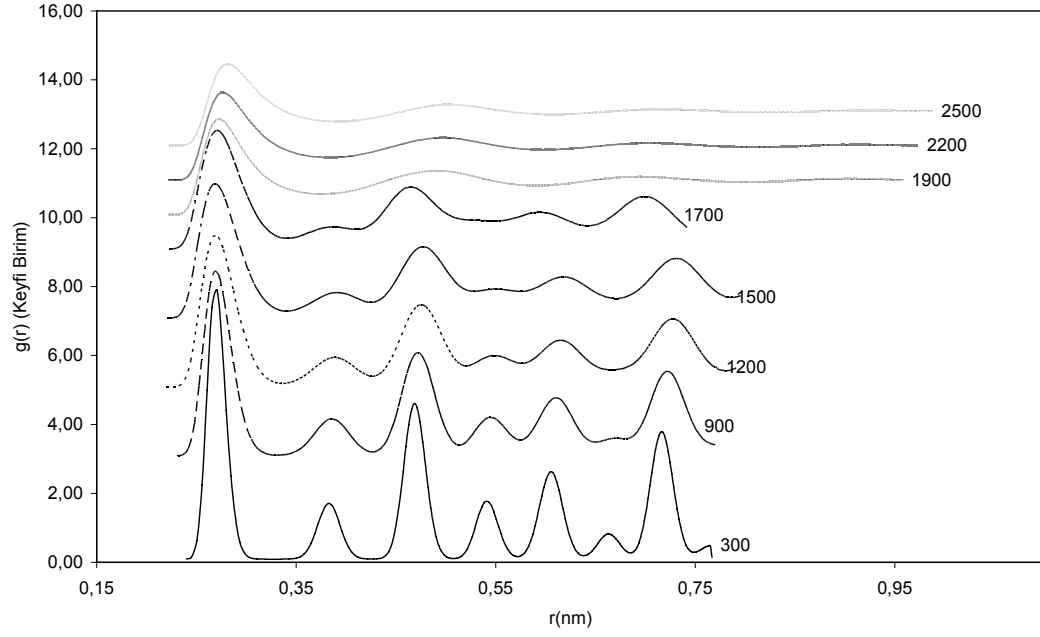
Rh için deneysel değerler [50] aşağıdaki değerlerdedir;

$$1. \text{ komşuluk uzaklığı } r_1 = \frac{\sqrt{2}a_0}{2} = \frac{\sqrt{2} \times 3,84}{2} = 2,71 \text{ Å}$$

$$2. \text{ komşuluk uzaklığı } r_2 = a_0 = 3,84 \text{ Å}$$

Rh için teorik değerle deneysel değer arasındaki hata oranı % 0,3 değerinde bulunmuştur.

Sıvı fazda atomların birbirleri etrafında kümелendiği, ancak ikinci komşulukların daha uzaklaştığı görülmüştür.



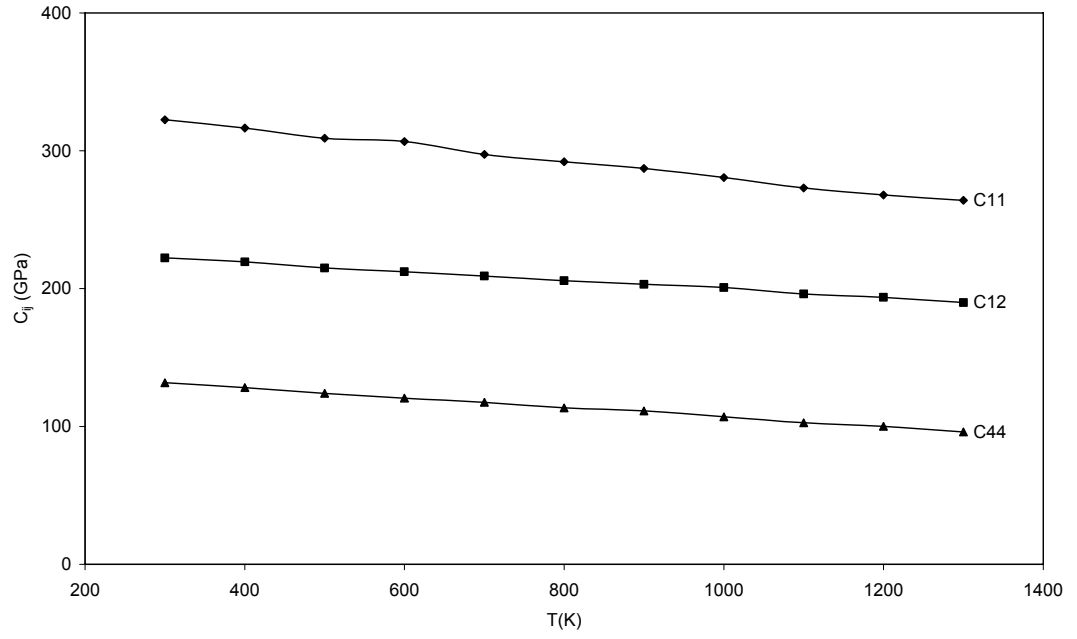
Şekil 3.16. Rodyum için radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi

3.2.3. Rh elementinin termoelastik özelliklerinin sıcaklıkla değişimi

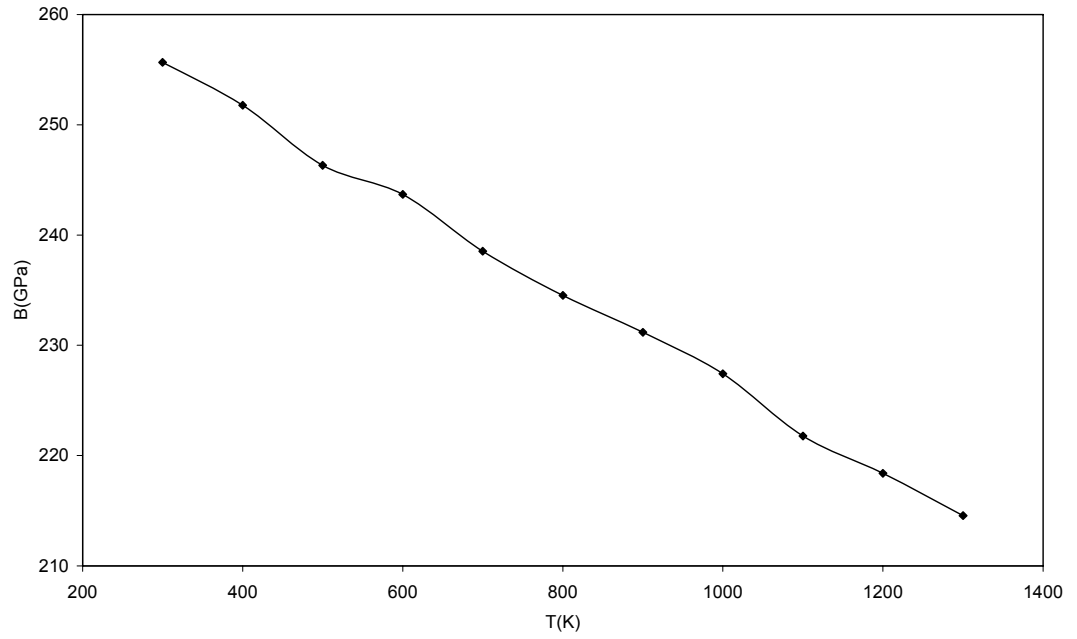
Rh elementi için elastik sabit değerleri, programın verilerinden elde edilmiştir. Elastik sabit değerlerinden bulk modülü hesaplanmıştır. Elde edilen veriler farklı sıcaklık değerleri için Çizelge 3.10.'da verilmiştir.

Çizelge 3.10. Rh için elastik sabitlerin ve bulk modülünün sıcaklıkla değişimi

T (C°)	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)	B (GPa)
300	322,487	222,248	131,637	255,661
400	316,502	219,397	128,161	251,765
500	309,019	214,982	124,059	246,328
600	306,663	212,204	120,509	243,690
700	297,328	209,121	117,566	238,523
800	292,058	205,764	113,516	234,529
900	287,187	203,176	111,260	231,180
1000	280,609	200,829	107,010	227,422
1100	273,050	196,135	102,700	221,773
1200	267,865	193,662	100,015	218,396
1300	263,147	189,820	96,066	214,262



Şekil 3.17. Rh için elastik sabitlerin sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.18. Bulk modülünün sıcaklıkla değişimi

3.3. Ni-Rh Alaşımının Moleküler Dinamik Simölasyon Yöntemi ile İncelenmesi

Sutton-Chen potansiyelini kullanarak Ni-Rh alaşımının değişik oranları için, 500 atomlu ideal fcc kristal örgü yapısı ile, anizotropik bir MD benzetim yöntemi kullanılmıştır. Ni-Rh alaşımının bazı termodinamik özellikleri moleküler dinamik hücre kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca sıcaklığa bağlı radyal dağılım grafiği incelenmiştir. Ni-Rh alaşımı için %50 Ni, %50 Rh kullanılarak $\text{Ni}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ alaşımı, %60 Ni, %40 Rh kullanılarak $\text{Ni}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ alaşımı, %80 Ni, %20 Rh kullanılarak $\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ alaşımı incelenmiştir.

Sistemin atom sayısı 500 olduğu için örneğin $\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ alaşımı için;

$$500 \times 0,8 = 400 \text{ tane Ni atomu,}$$

$$500 \times 0,2 = 100 \text{ tane Rh atomu}$$

sistemin başlangıç değerlerinin bulunduğu dosyaya yazılır. Bu alaşımın yoğunluğu ise şu şekilde hesaplanır:

$$\text{Yoğunluk(Ni)}=8,90 \text{ g/cm}^3 \quad \text{Yoğunluk(Rh)}=12,45 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Yoğunluk(Ni8Rh2)}=0,8 \times 8,90 + 0,2 \times 12,45 = 9,61 \text{ g/cm}^3$$

Yoğunluk değerleri de sisteme eklenir.

Ni ve Rh için kullanılan potansiyel parametreleri de aynı şekilde sisteme eklenir. Sadece 2 element kullanıldığı sistemde belirtilmelidir.

3.3.1. Ni-Rh alaşımının termodinamik özelliklerinin sıcaklıkla değişimi

Ni_{0,5}Rh_{0,5} alaşımı

Ni_{0,5}Rh_{0,5} alaşımı için elde edilen termodinamik niceliklerin sıcaklığa bağlı değişimleri  izelge 3.11. ve  izelge 3.12.'da verilmiştir.

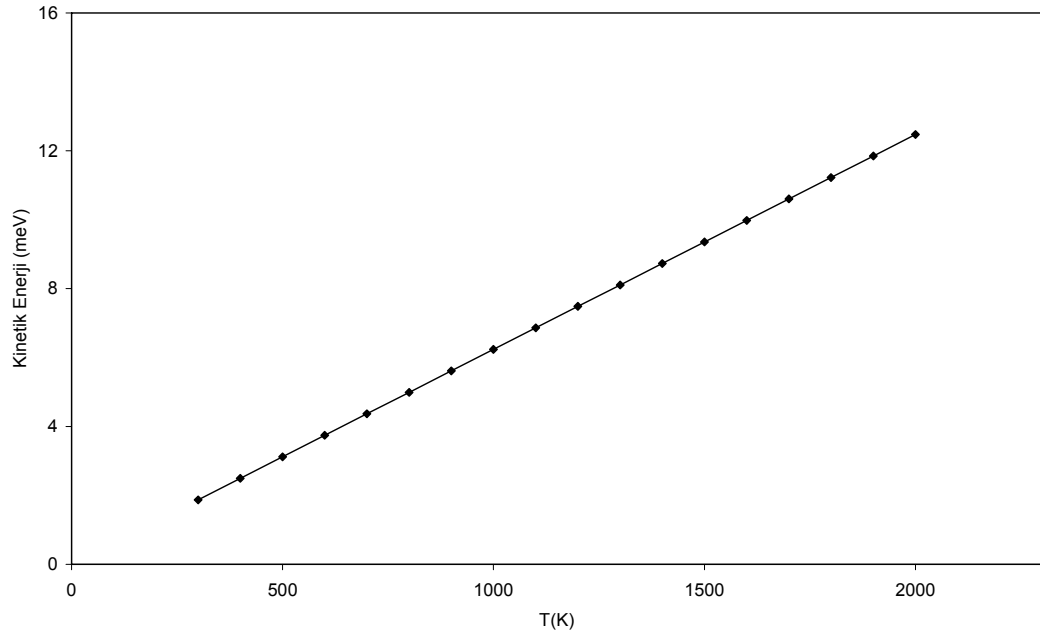
Çizelge 3.11. Ni_{0,5}Rh_{0,5} için termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık (C�)	Yoğunluk (g/cm ³)	E _p (eV)	E _k (meV)	E _t (kJ/mol)	V (� ³)
300	10,5800	-242,98953	1,87070	-241,11883	6,340368
400	10,5300	-242,33033	2,49427	-239,83606	6,370475
500	10,4700	-241,64269	3,11782	-238,52487	6,406982
600	10,4200	-240,96040	3,74139	-237,21901	6,437725
700	10,3700	-240,26517	4,36496	-235,90021	6,468765
800	10,3100	-239,53436	4,98852	-234,54585	6,506411
900	10,2500	-238,78146	5,61208	-233,16937	6,544497
1000	10,1900	-238,00899	6,23566	-231,77332	6,583032
1100	10,1300	-237,22188	6,85922	-230,36266	6,622023
1200	10,0700	-236,41425	7,48279	-228,93146	6,661479
1300	10,0000	-235,53928	8,10634	-227,43294	6,708110
1400	9,9400	-234,86712	8,72992	-226,13720	6,748601
1500	9,8700	-233,94274	9,35346	-224,58928	6,796464
1600	9,7900	-232,93393	9,97704	-222,95688	6,852002
1700	9,7000	-231,79023	10,60060	-221,18963	6,915577
1800	9,2100	-225,01262	11,22419	-213,78843	7,283507
1900	9,0900	-223,69074	11,84774	-211,84300	7,379659
2000	9,0100	-222,65861	12,47129	-210,18732	7,445183

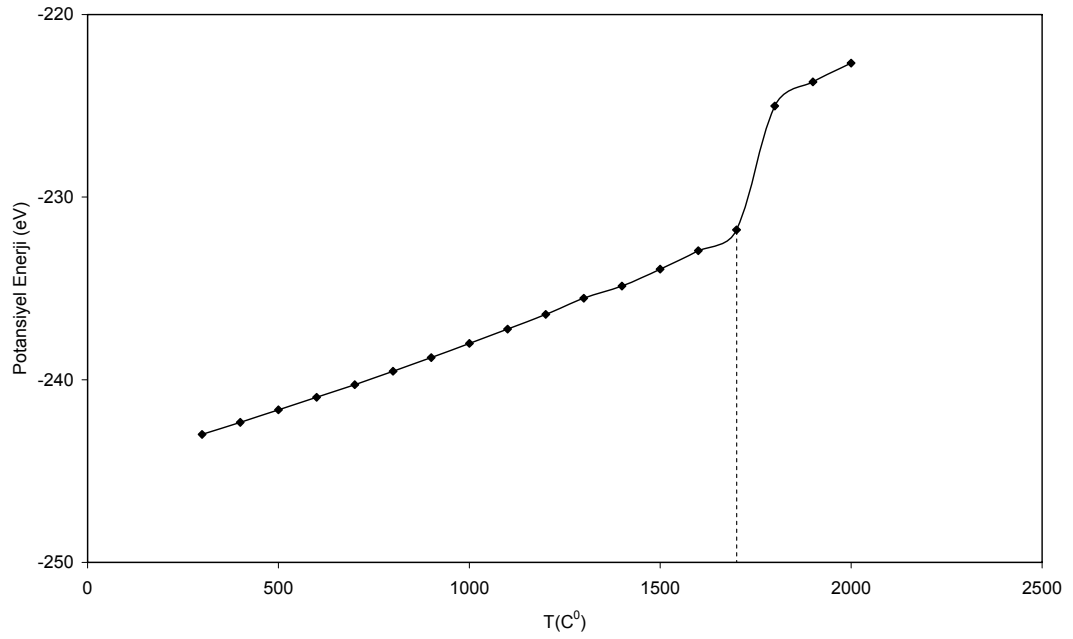
Çizelge 3.12. Ni_{0,5}Rh_{0,5} alaşımı için hesaplanan termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık (C°)	H (kJ/mol)	C _p (J/mol.K)	C _p /T (kJ/mol.K ²)
300	-241,596223	14,942799	0,049809
400	-240,101943	9,619430	0,024049
500	-239,140000	9,000000	0,018000
600	-238,240000	11,130600	0,018551
700	-237,126940	8,704772	0,012435
800	-236,256463	10,630822	0,013289
900	-235,193381	6,733807	0,007482
1000	-234,520000	10,565908	0,010566
1100	-233,463409	6,546778	0,005952
1200	-232,808731	10,175437	0,008480
1300	-231,791188	12,011877	0,009240
1400	-230,590000	12,072540	0,008623
1500	-229,382746	12,494017	0,008329
1600	-228,133344	13,433443	0,008396
1700	-226,790000	45,748753	0,026911
1800	-222,215125	9,351247	0,005195
1900	-221,280000	9,346408	0,004919
2000	-220,345359	-110,172680	-0,055086

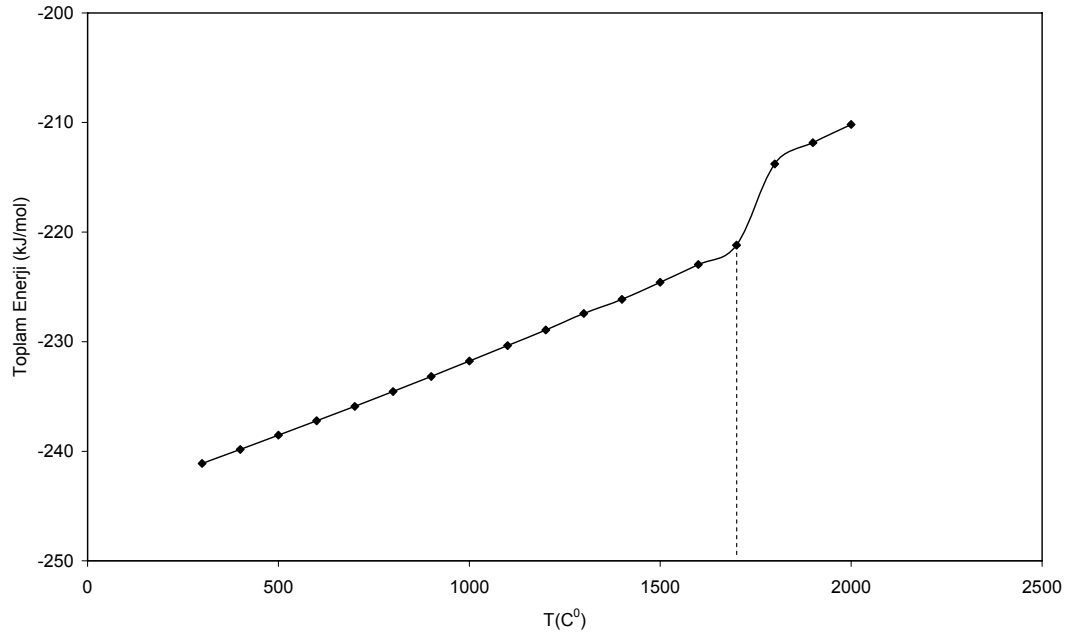
Aşağıdaki grafiklerde termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişim grafikleri verilecektir.



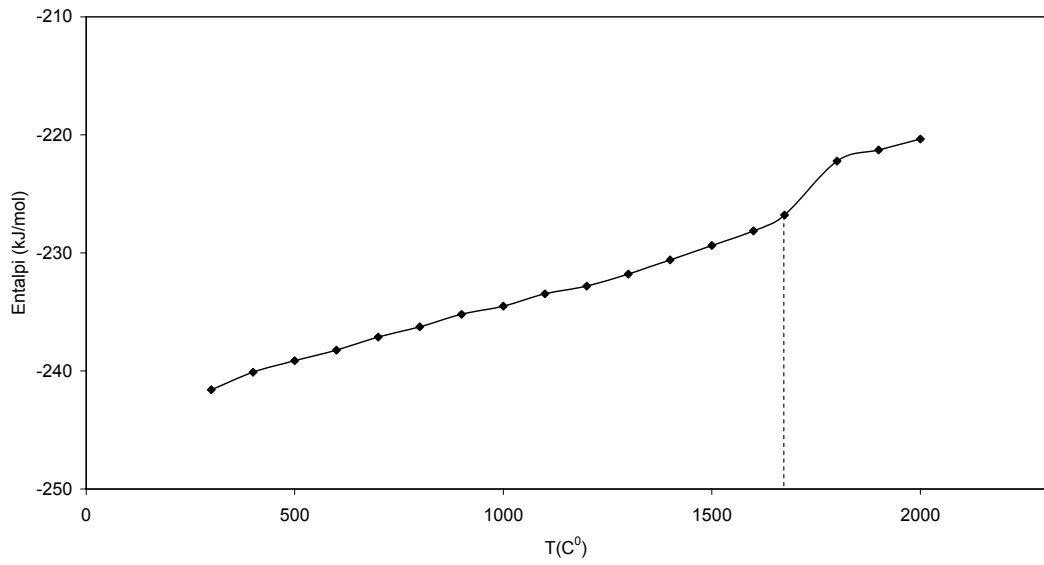
Şekil 3.19. $\text{Ni}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ için kinetik enerjinin sıcaklıkla değişimi



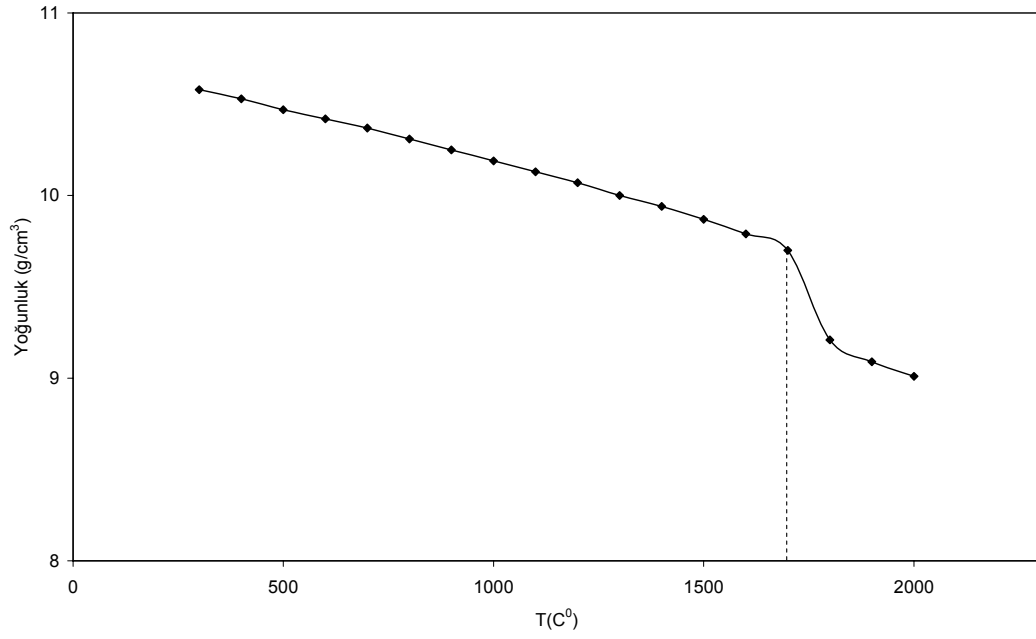
Şekil 3.20. $\text{Ni}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ için potansiyel enerjinin sıcaklıkla değişimi



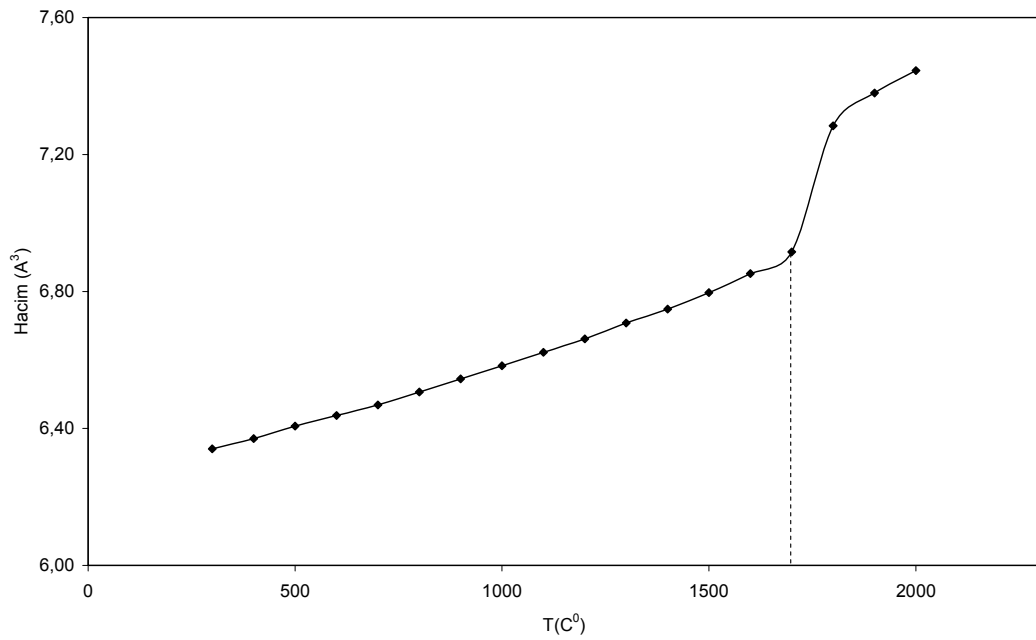
Şekil 3.21. $\text{Ni}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ için toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.22. $\text{Ni}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ için entalpinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.23. $\text{Ni}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ için yoğunluğun sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.24. $\text{Ni}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ için hacmin sıcaklıkla değişimi

Bu grafiklerden edindiğimiz bilgilere göre $\text{Ni}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ alaşımının erime sıcaklığı değerinin 1800 C° civarında olduğunu söyleyebiliriz.

Ni_{0,6}Rh_{0,4} alaşımları

Ni_{0,6}Rh_{0,4} alaşımları için elde edilen termodinamik niceliklerin sıcaklığa bağlı değişimleri Çizelge 3.12. ve Çizelge 3.13.'de verilmiştir.

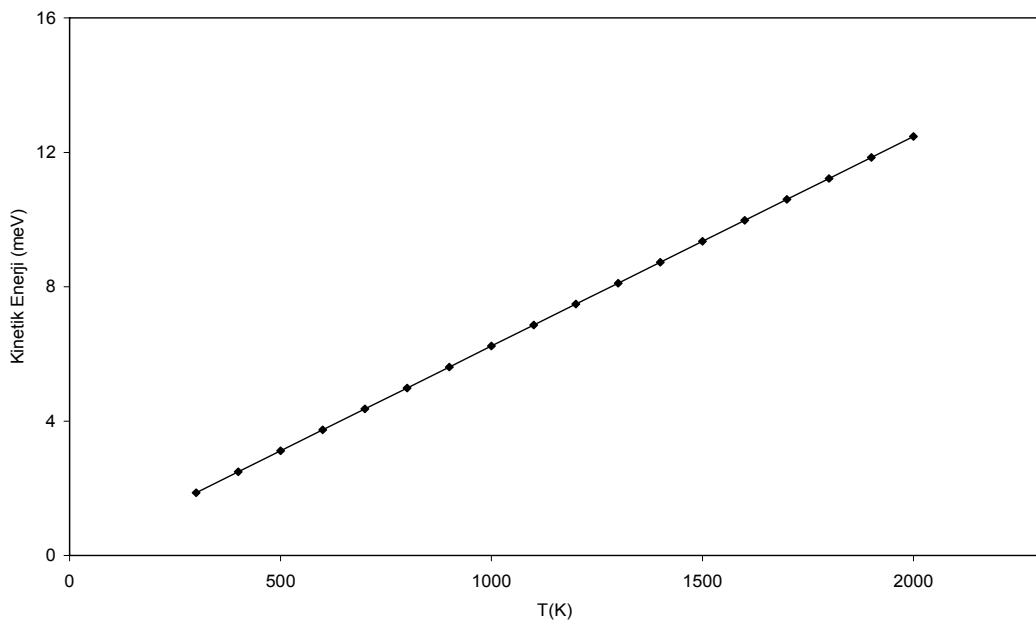
Çizelge 3.12. Ni_{0,6}Rh_{0,4} için termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık (C°)	Yoğunluk (g/cm ³)	E _p (eV)	E _k (meV)	E _t (kJ/mol)	V (Å)
300	10,22	-236,7238	1,8707	-234,8531	6,2046
400	10,17	-236,0612	2,4943	-233,5670	6,2351
500	10,12	-235,3891	3,1178	-232,2713	6,2659
600	10,06	-234,6834	3,7414	-230,9420	6,3032
700	10,01	-233,9156	4,3650	-229,5507	6,3347
800	9,95	-233,2478	4,9885	-228,2593	6,3729
900	9,89	-232,4901	5,6121	-226,8780	6,4116
1000	9,83	-231,7148	6,2357	-225,4792	6,4507
1100	9,77	-230,9163	6,8592	-224,0571	6,4903
1200	9,70	-230,0525	7,4828	-222,5698	6,5372
1300	9,63	-229,1626	8,1064	-221,0563	6,5847
1400	9,57	-228,4721	8,7299	-219,7422	6,6260
1500	9,49	-227,4693	9,3535	-218,1159	6,6818
1600	9,28	-225,3701	9,9770	-215,3931	6,8330
1700	8,91	-219,7841	10,6006	-209,1835	7,1168
1800	8,82	-218,7682	11,2242	-207,5440	7,1894
1900	8,74	-217,7498	11,8477	-205,9021	7,2552
2000	8,65	-216,6492	12,4713	-204,1778	7,3307

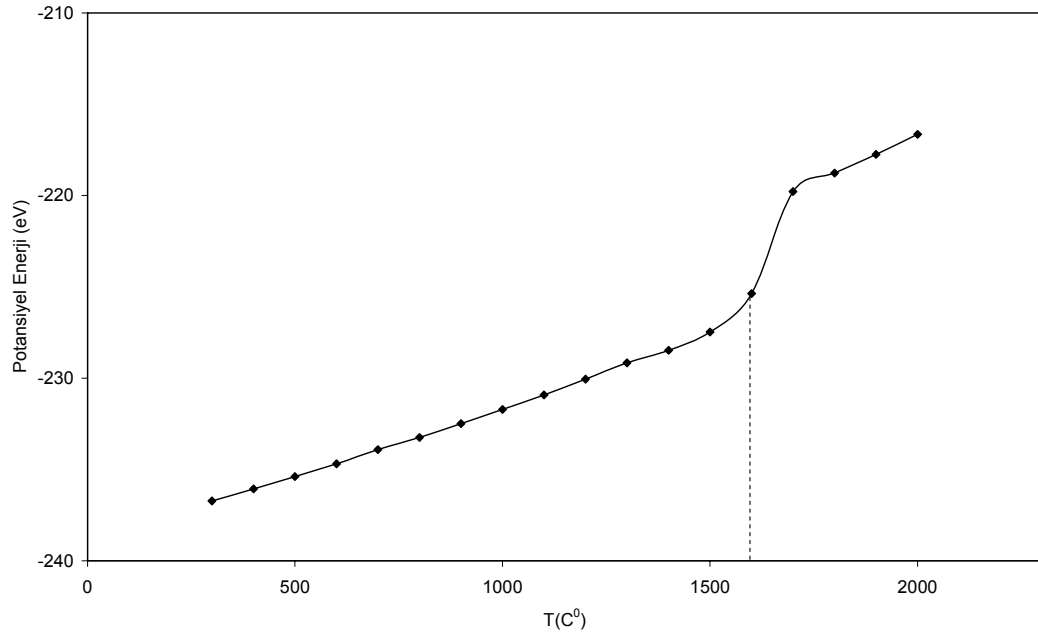
Çizelge 3.13. Ni_{0,6}Rh_{0,4} alaşımı için hesaplanan termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık (C°)	H (kJ/mol)	C _p (J/mol.K)	C _p /T (kJ/mol.K ²)
300	-236,064486	16,136397	0,053788
400	-234,450847	17,046578	0,042616
500	-232,746189	7,051559	0,014103
600	-232,041033	21,241796	0,035403
700	-229,916853	8,776969	0,012539
800	-229,039157	12,420903	0,015526
900	-227,797066	14,118504	0,015687
1000	-226,385216	16,819407	0,016819
1100	-224,703275	9,633799	0,008758
1200	-223,739895	13,452050	0,011210
1300	-222,394690	20,672781	0,015902
1400	-220,327412	12,627920	0,009020
1500	-219,064620	14,046203	0,009364
1600	-217,660000	79,657022	0,049786
1700	-209,694298	12,097643	0,007116
1800	-208,484534	20,123966	0,011180
1900	-206,472137	15,880655	0,008358
2000	-204,884071	-102,442036	-0,051221

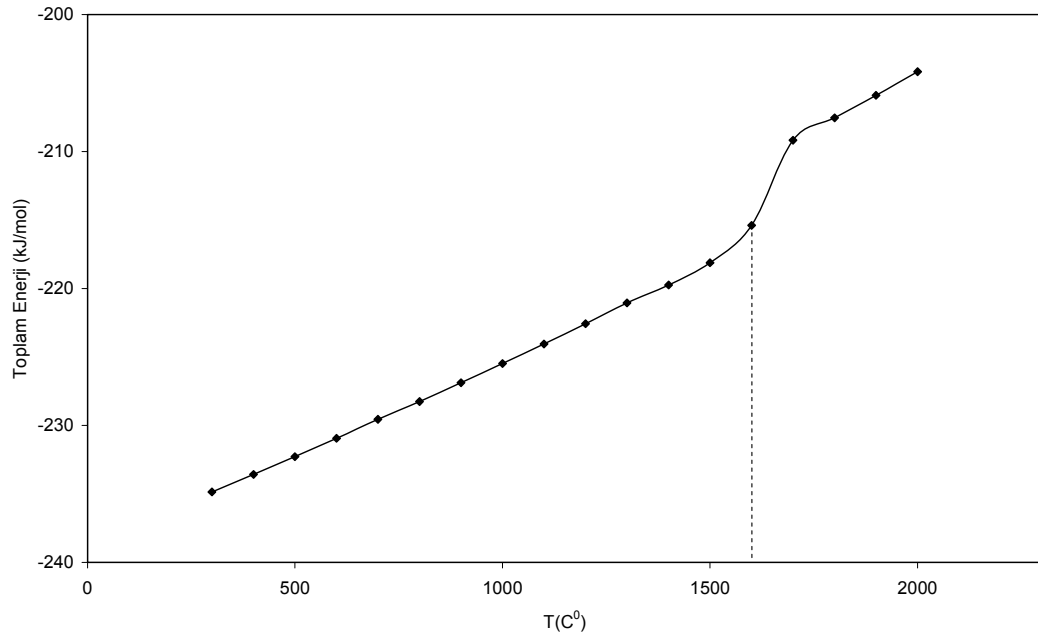
Aşağıda termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişim grafikleri verilecektir.



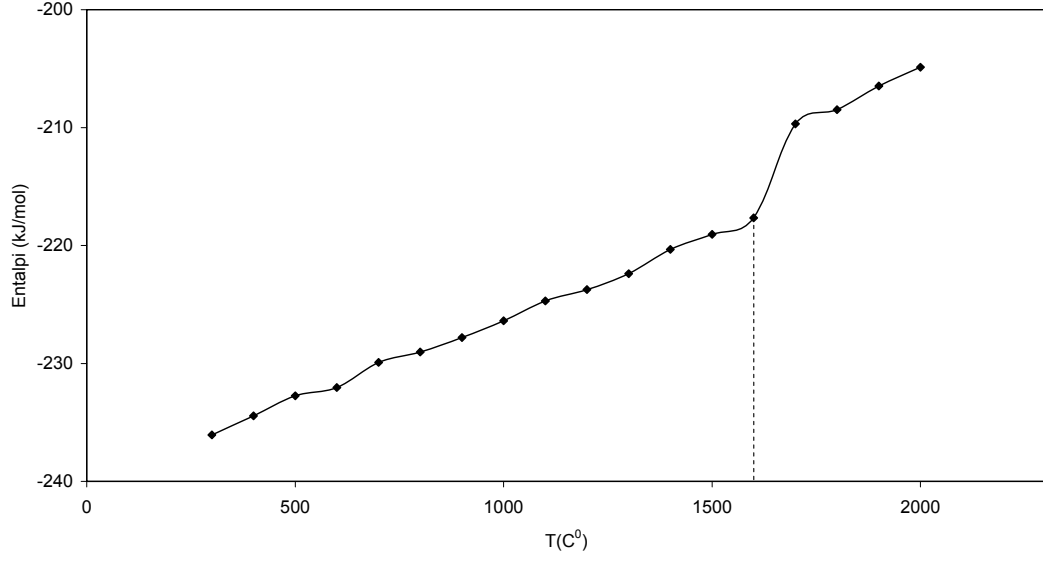
Şekil 3.25. Ni_{0,6}Rh_{0,4} için kinetik enerjinin sıcaklıkla değişimi



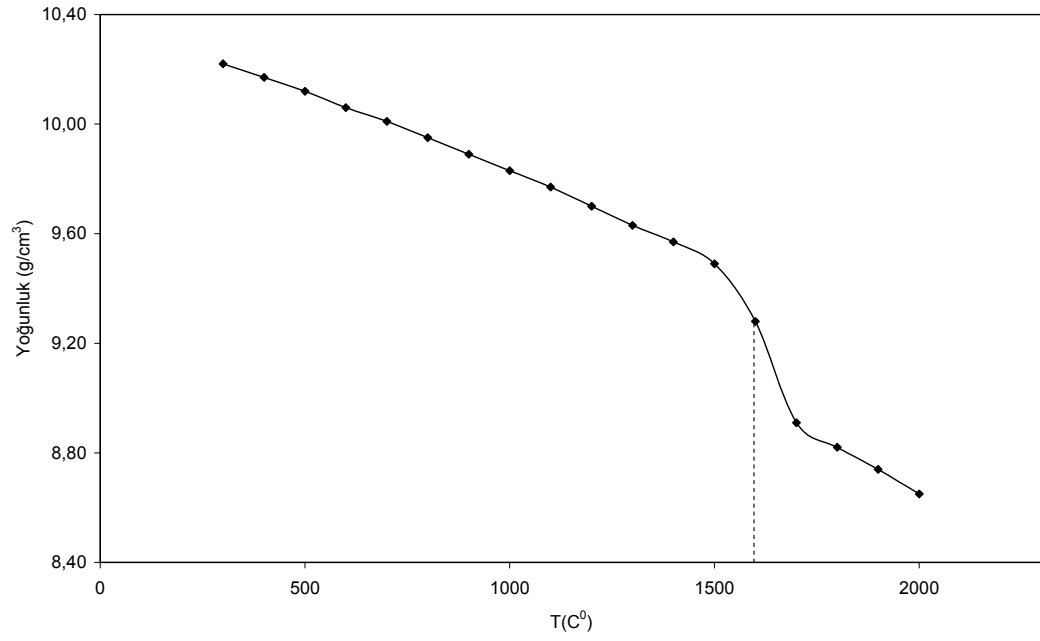
Şekil 3.26. $\text{Ni}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ alaşımı için potansiyel enerjinin sıcaklıkla değişimi



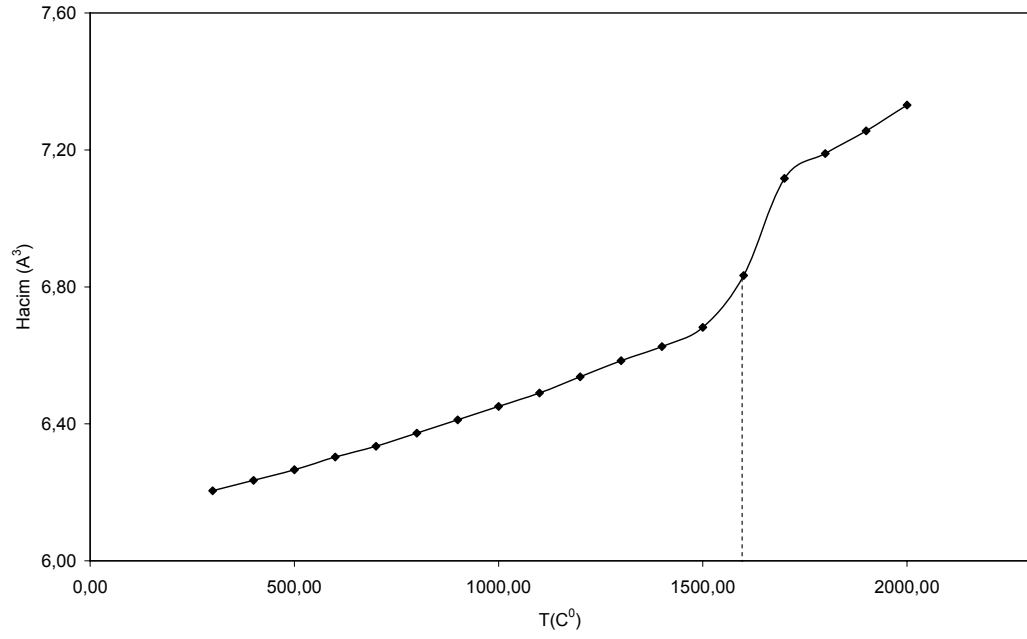
Şekil 3.27. $\text{Ni}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ alaşımı için toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.28. $\text{Ni}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ alaşımı için entalpinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.29. $\text{Ni}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ alaşımı için yoğunluğun sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.30. $\text{Ni}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ alaşımı için hacmin sıcaklıkla değişimi

$\text{Ni}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ alaşımı için elde ettiğimiz bu grafiklerden edindiğimiz bilgilere göre $\text{Ni}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ alaşımının erime sıcaklığı değerinin 1600 C° civarında olduğunu söyleyebiliriz.

Ni_{0,8}Rh_{0,2} alaşımı

Ni_{0,8}Rh_{0,2} alaşımı için elde edilen termodinamik niceliklerin sıcaklığa bağlı değişimleri izelge 3.14. ve izelge 3.15.'de verilmiştir.

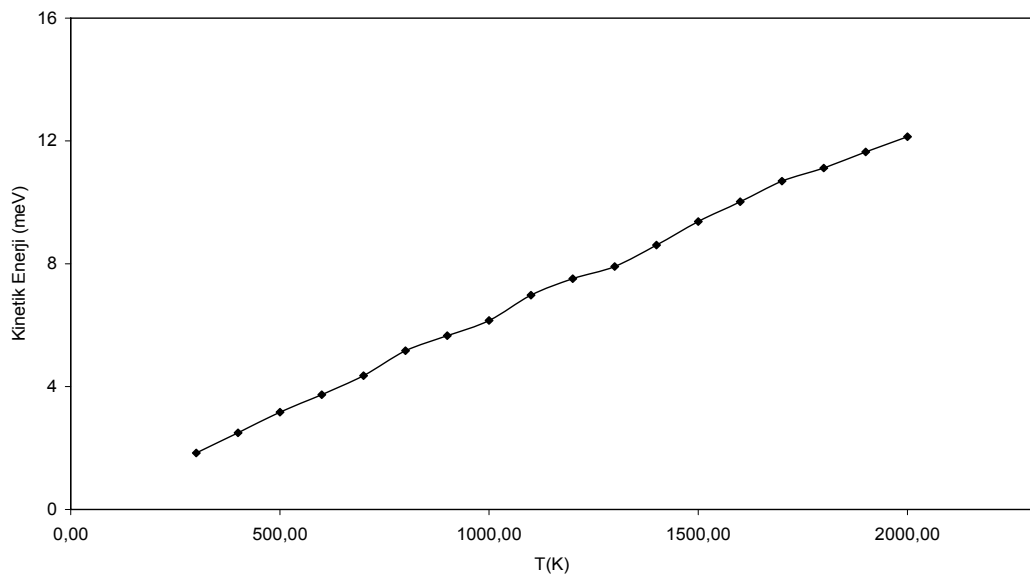
Çizelge 3.14. Ni_{0,8}Rh_{0,2} için termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık (C°)	Yoğunluk (g/cm ³)	E _p (eV)	E _k (meV)	E _t (kJ/mol)	V (Å)
300	9,50	-224,38450	1,83781	-222,54669	5,90204
400	9,44	-223,67288	2,49687	-221,17601	5,93956
500	9,39	-222,95491	3,16529	-219,78962	5,97118
600	9,33	-222,29017	3,73934	-218,55083	6,00958
700	9,27	-221,56540	4,35740	-217,20801	6,04848
800	9,21	-220,64470	5,16732	-215,47738	6,08788
900	9,15	-220,00221	5,65617	-214,34604	6,12780
1000	9,08	-219,28799	6,14945	-213,13854	6,17504
1100	9,02	-218,28669	6,98024	-211,30645	6,21612
1200	8,94	-217,42872	7,51416	-209,91456	6,27175
1300	8,87	-216,70263	7,91280	-208,78983	6,32124
1400	8,45	-211,01094	8,60394	-202,40700	6,63543
1500	8,32	-209,62565	9,37796	-200,24769	6,73911
1600	8,23	-208,54465	10,01832	-198,52632	6,81281
1700	8,15	-207,59000	10,69000	-197,00000	6,88300
1800	8,06	-206,69000	11,11760	-195,63000	6,95000
1900	7,99	-205,66000	11,64000	-194,26000	7,02100
2000	7,93	-204,76000	12,14000	-193,00000	7,08200

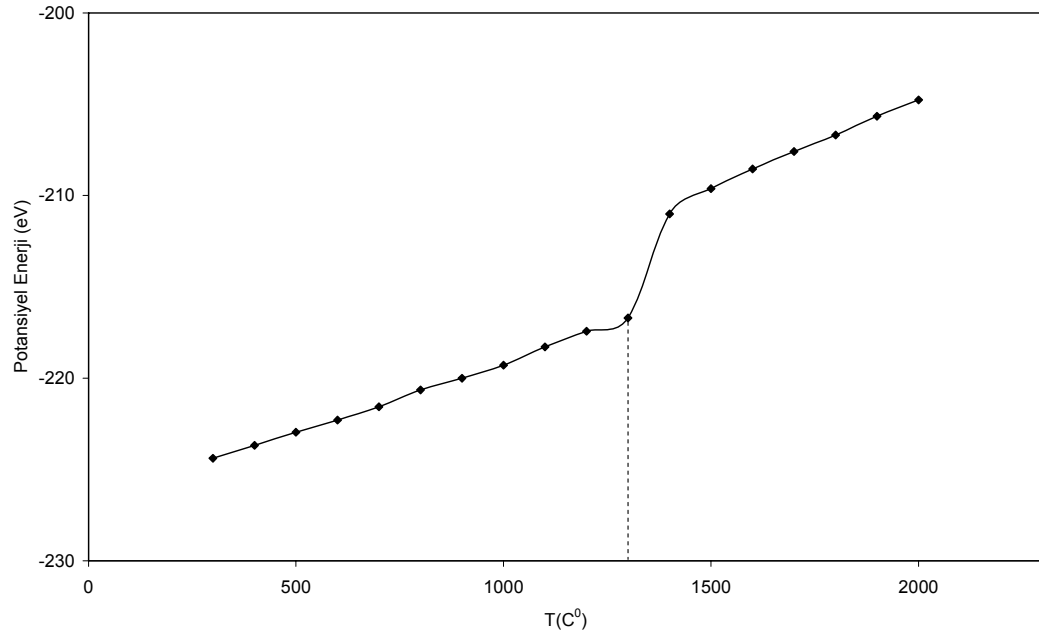
Çizelge 3.15. $\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ alaşımı için hesaplanan termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık (C°)	H (kJ/mol)	Cp (J/mol.K)	Cp/T (kJ/mol.K ²)
300	-223,30530	10,81485	0,03605
400	-222,22382	14,83818	0,03710
500	-220,74000	11,30000	0,02260
600	-219,61000	10,50000	0,01750
700	-218,56000	9,60000	0,01371
800	-217,60000	8,90000	0,01112
900	-216,71000	9,60000	0,01067
1000	-215,75000	8,90000	0,00890
1100	-214,86000	11,20000	0,01018
1200	-213,74000	19,15085	0,01596
1300	-211,82491	78,24915	0,06019
1400	-204,00000	27,40000	0,01957
1500	-201,26000	22,57188	0,01505
1600	-199,00281	16,82812	0,01052
1700	-197,32000	15,30000	0,00900
1800	-195,79000	16,10000	0,00894
1900	-194,18000	13,60000	0,00716
2000	-192,82000	-96,41000	-0,04821

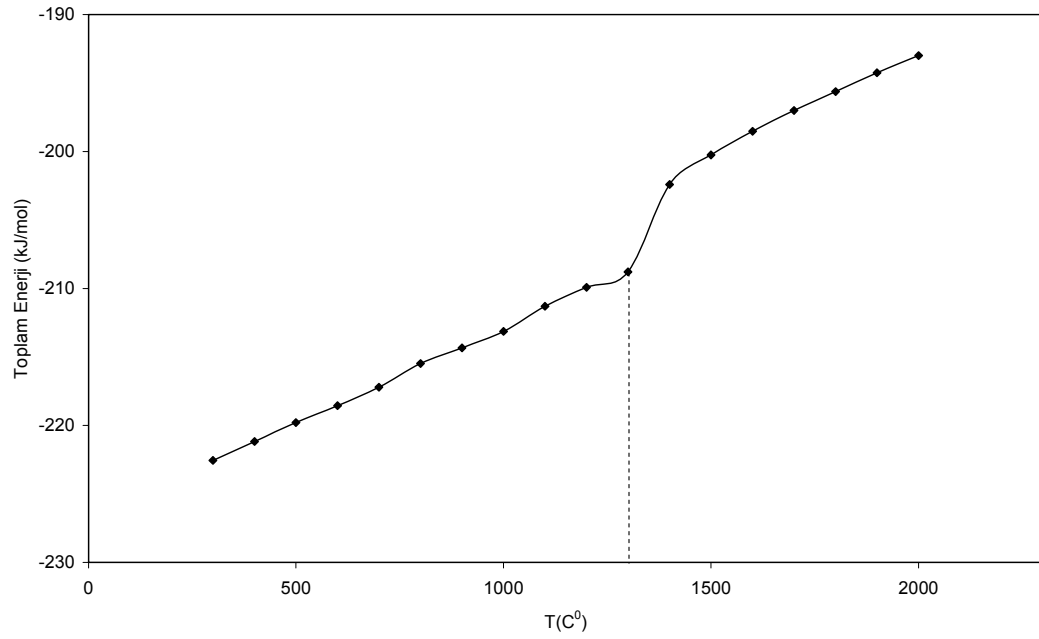
Aşağıda termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişim grafikleri verilmiştir.



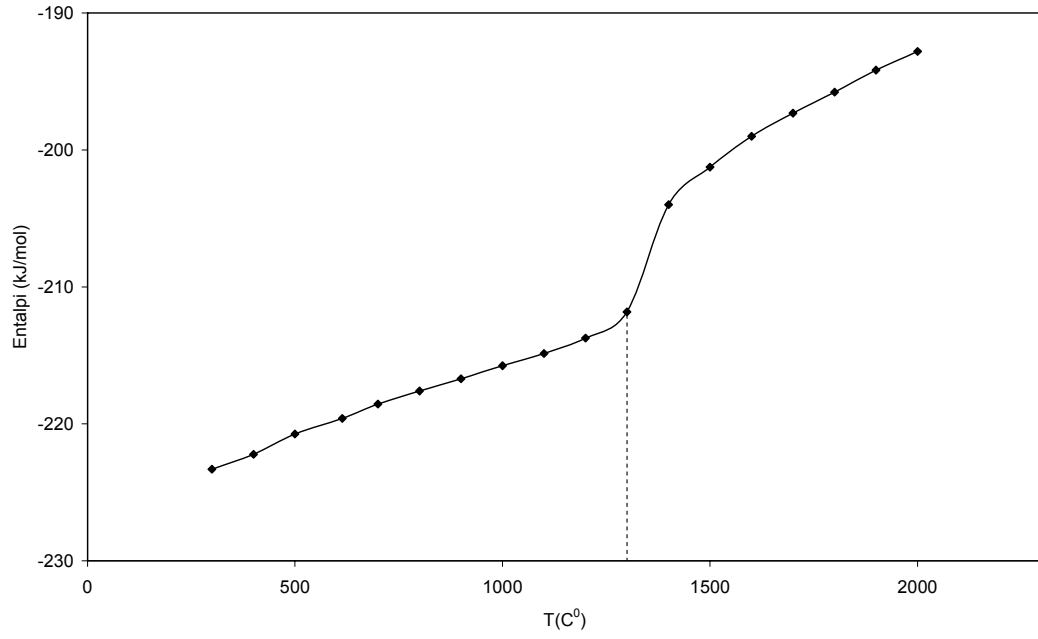
Şekil 3.31. $\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ için kinetik enerjinin sıcaklıkla değişimi



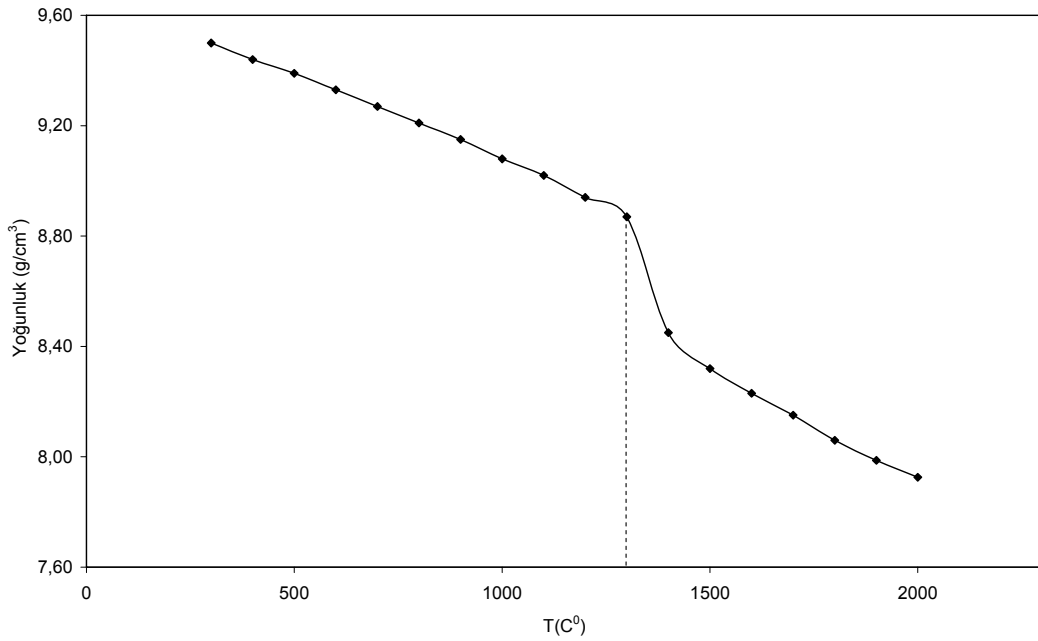
Şekil 3.32. $\text{Ni}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}$ için potansiyel enerjinin sıcaklıkla değişimi



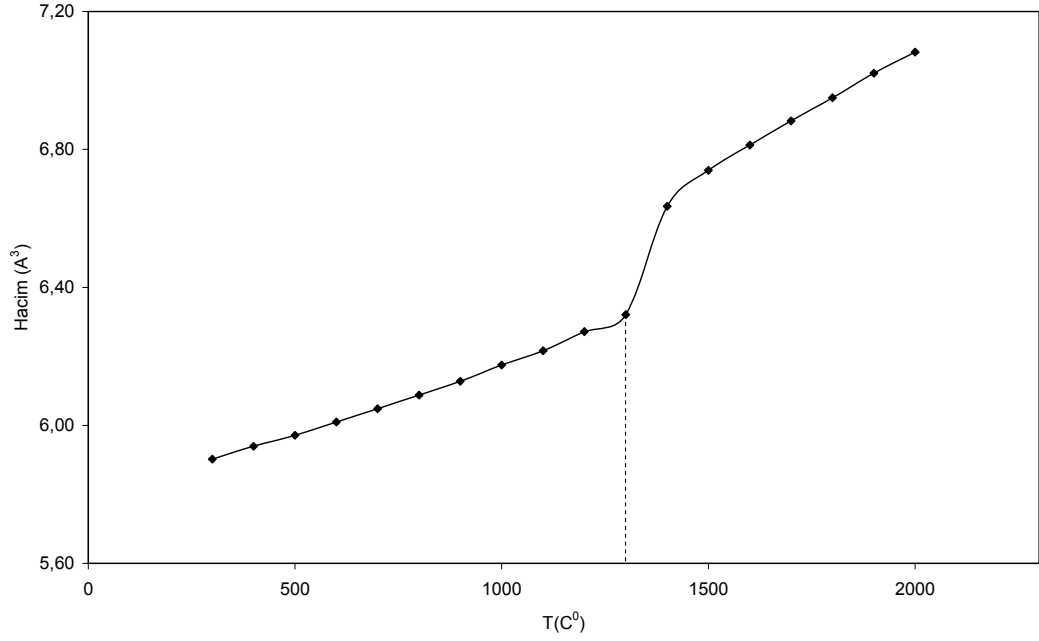
Şekil 3.33. $\text{Ni}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}$ için toplam enerjinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.34. $\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ için entalpinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.35. $\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ için yoğunluğun sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.36. $\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ için hacmin sıcaklıkla değişimi

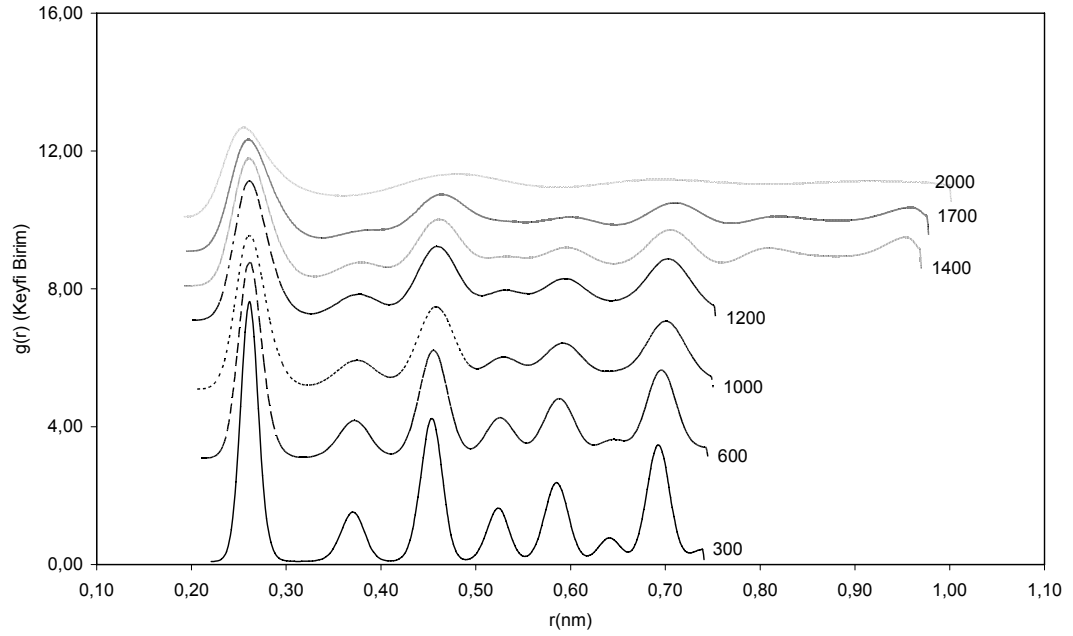
$\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ alaşımı için elde ettiğimiz bu grafiklerden edindiğimiz bilgilere göre $\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ alaşımının erime sıcaklığı değerinin 1400 C° civarında olduğunu söyleyebiliriz.

3.3.2. Ni-Rh alaşımı için radyal dağılım fonksiyonu

$\text{Ni}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ alaşımı

$\text{Ni}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ alaşımı için elde edilen RDF eğrisi üzerindeki değişimler Şekil 3.37.'de verilmiştir. Grafikte $\text{Ni}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ için 1900 C° sıcaklığına kadar RDF eğrisi üzerinde belirgin piklerin bulunduğu görülmektedir. Radyal dağılım eğrisinde ilk pik, en yakın komşu atom uzaklığı 300 C° sıcaklık değerinde $\text{Ni}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ için 2,6140 Å olduğu belirlenmiştir. İkinci pik konumunun, örgü parametresinin $\text{Ni}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ için 3,6960 Å olduğu görülmüştür.

Sıvı fazda atomların birbirleri etrafında kümелendiği, ancak ikinci komşulukların daha uzaklaştığı görülmüştür.

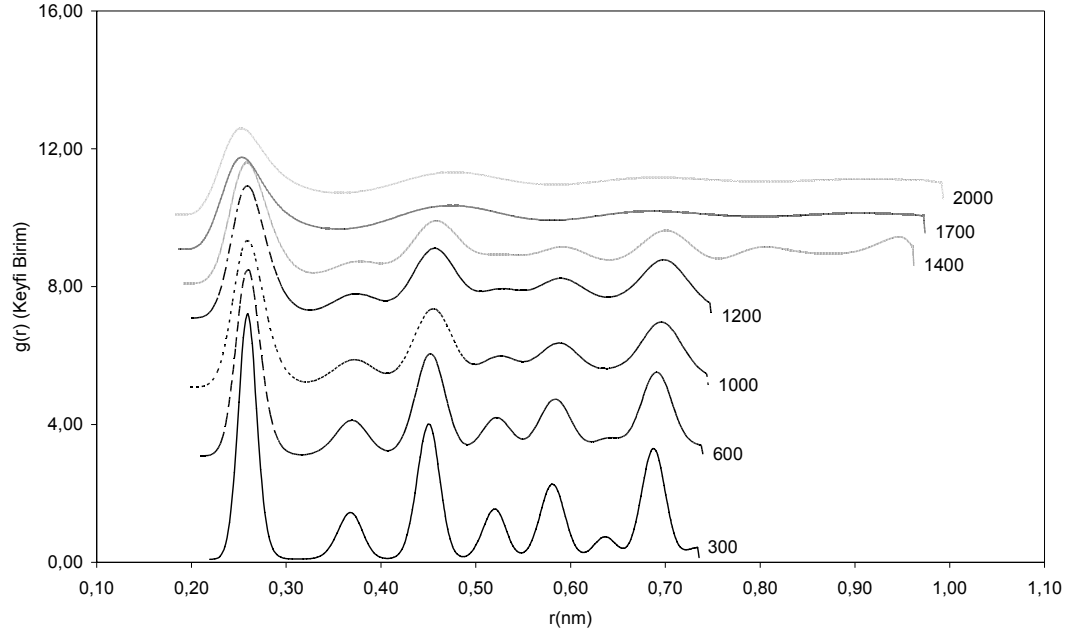


Şekil 3.37. $\text{Ni}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ alaşımı için radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi

$\text{Ni}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ alaşımı

$\text{Ni}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ alaşımı için elde edilen RDF eğrisi üzerindeki değişimler Şekil 3.38.'de verilmiştir. Grafikte $\text{Ni}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ için 1600 C° sıcaklığına kadar RDF eğrisi üzerinde belirgin piklerin bulunduğu görülmektedir. Radyal dağılım eğrisinde ilk pik, en yakın komşu atom uzaklığı 300 C° sıcaklık değerinde $\text{Ni}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ için 2,5950 Å olduğu belirlenmiştir. İkinci pik konumunun, örgü parametresinin $\text{Ni}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ için 3,67 Å olduğu görülmüştür.

Sıvı fazda atomların birbirleri etrafında kümелendiği, ancak ikinci komşulukların daha uzaklaştığı görülmüştür.

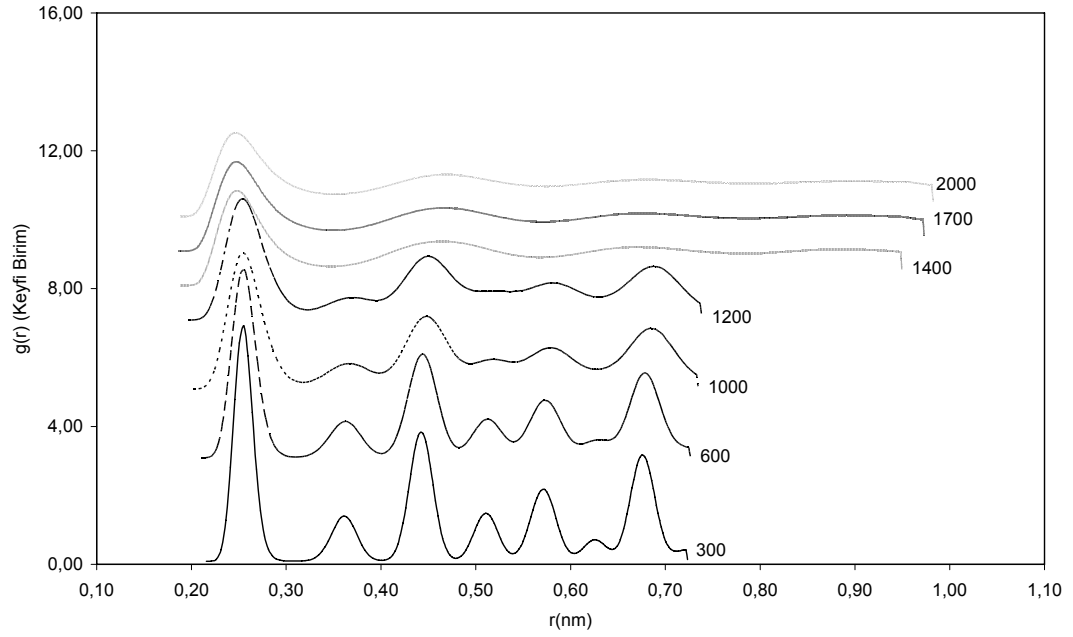


Şekil 3.38. $\text{Ni}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ alaşımı için radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi

$\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ alaşımı

$\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ alaşımı için elde edilen RDF eğrisi üzerindeki değişimler Şekil 3.39.'da verilmiştir. Grafikte $\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ için 1400 C° sıcaklığına kadar RDF eğrisi üzerinde belirgin piklerin bulunduğu görülmektedir. Radyal dağılım eğrisinde ilk pik, en yakın komşu atom uzaklığı 300 C° sıcaklık değerinde $\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ için 2,5520 Å olduğu belirlenmiştir. İkinci pik konumunun, örgü parametresinin $\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ için 3,6090 Å olduğu görülmüştür.

Sıvı fazda atomların birbirleri etrafında kümелendiği, ancak ikinci komşulukların daha uzaklaştığı görülmüştür.



Şekil 3.39. $\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ alaşımı için radyal dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi

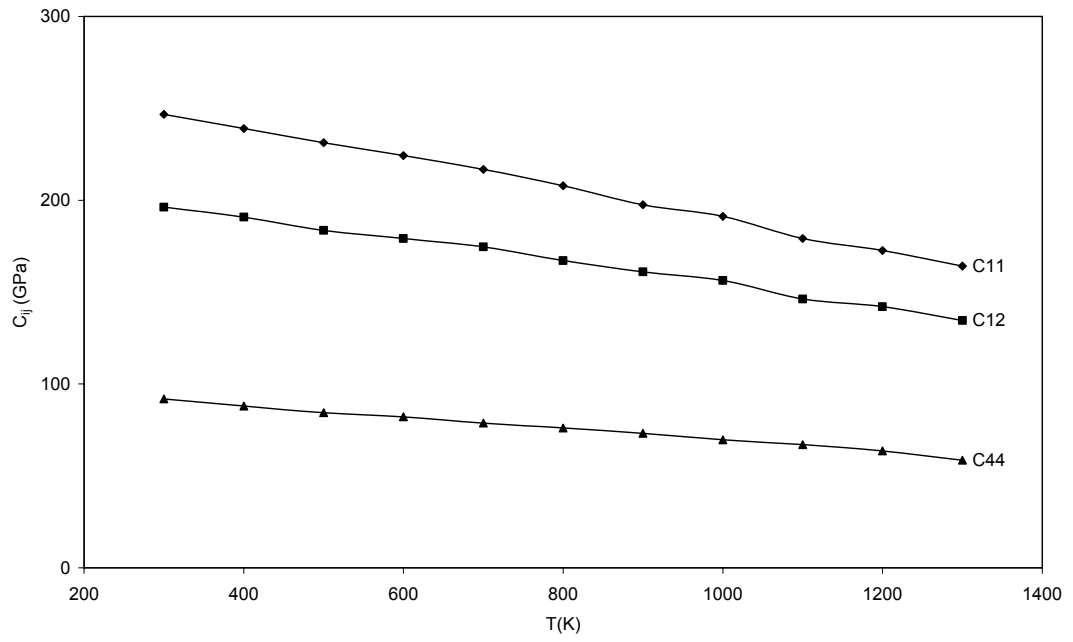
3.3.3. Ni-Rh alaşımının termoelastik özelliklerinin sıcaklıkla değişimi

$\text{Ni}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ alaşımı

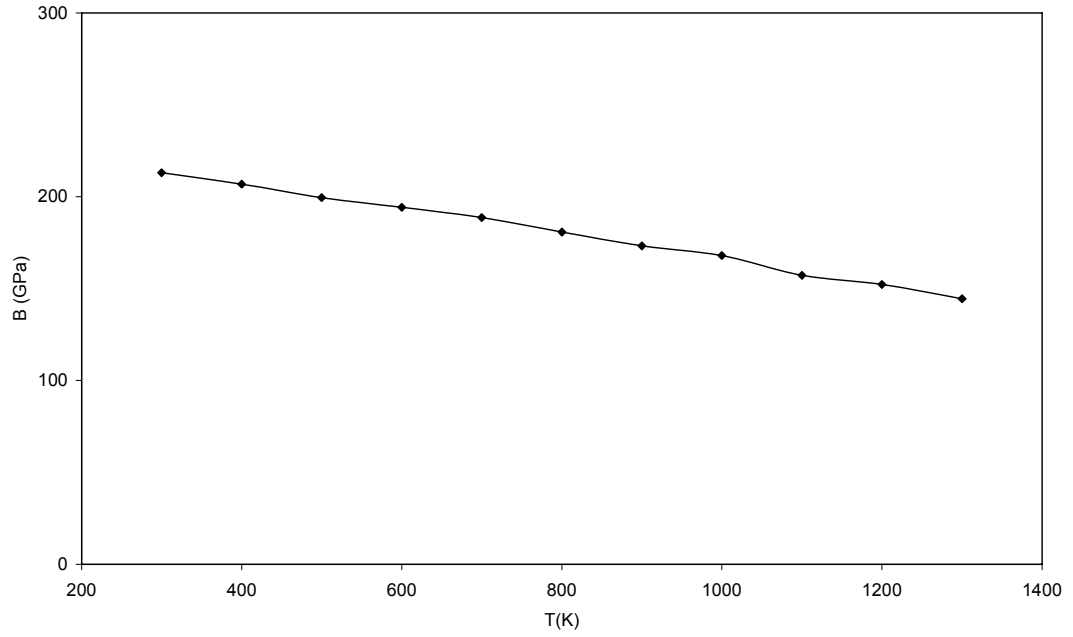
$\text{Ni}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ alaşımı için elastik sabitler program üzerinden elde edilmiştir. Elastik sabitler kullanılarak Bulk modülü hesaplanmıştır. Aşağıdaki çizelgede elastik sabitlerin ve Bulk modülünün sıcaklıkla değişim değerleri ve grafikleri verilmiştir:

Çizelge 3.16. $\text{Ni}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ için elastik sabitlerin ve Bulk modülünün sıcaklıkla değişimi

T (C°)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
300	246,725	196,228	91,955	213,060
400	238,968	190,783	87,999	206,845
500	231,298	183,527	84,385	199,451
600	224,232	179,219	82,140	194,223
700	216,716	174,551	78,781	188,606
800	207,909	167,147	76,149	180,734
900	197,576	161,027	73,225	173,210
1000	191,170	156,331	69,667	167,944
1100	179,136	146,277	67,088	157,230
1200	172,664	142,094	63,589	152,284
1300	164,124	134,597	58,537	144,439



Şekil 3.40. $\text{Ni}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ için elastik sabitlerin sıcaklıkla değişimi



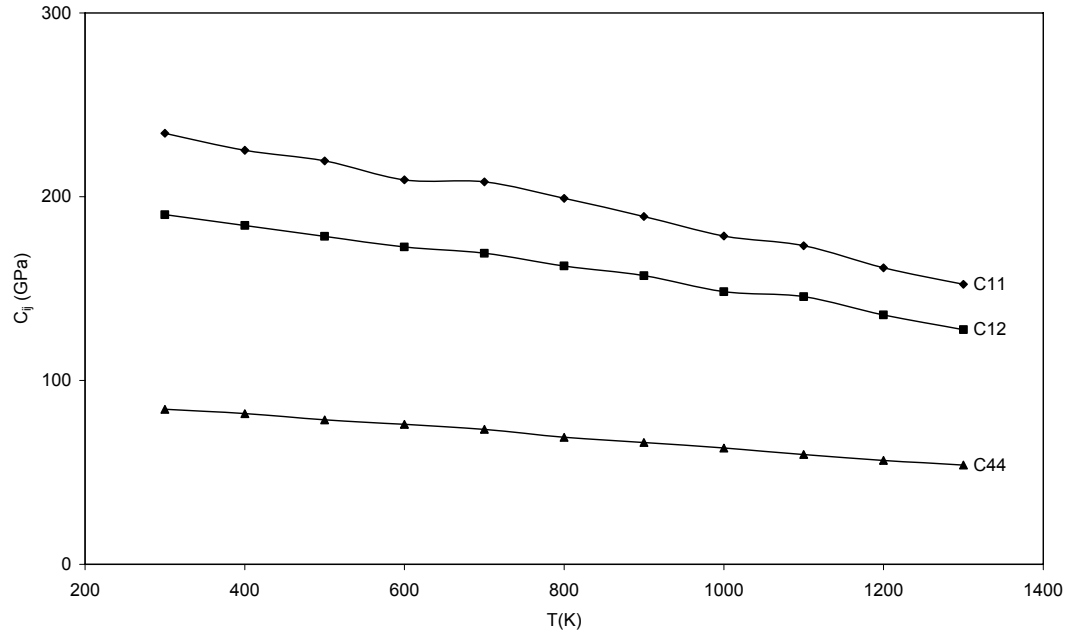
Şekil 3.41. Bulk modülünün sıcaklıkla değişimi

Ni_{0,6}Rh_{0,4} alaşımı

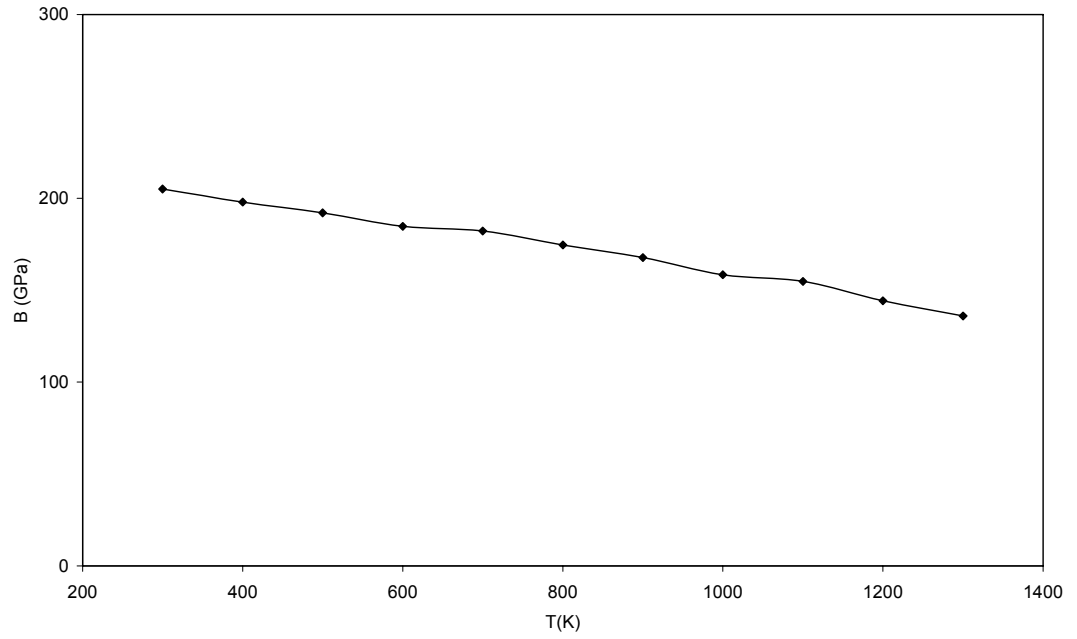
Ni_{0,6}Rh_{0,4} alaşımı için elastik sabitler ve Bulk modülü değerleri Çizelge 3.17.'deki gibidir:

Çizelge 3.17. Ni_{0,6}Rh_{0,4} alaşımı için elastik sabitler ve Bulk modüllerinin sıcaklıkla değişimi

T (C°)	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)	B (GPa)
300	234,513	190,250	84,324	205,004
400	225,207	184,328	82,017	197,954
500	219,472	178,367	78,540	192,069
600	209,112	172,604	76,115	184,773
700	208,092	169,246	73,359	182,195
800	199,124	162,342	69,111	174,603
900	189,233	157,052	66,222	167,779
1000	178,561	148,364	63,268	158,430
1100	173,282	145,603	59,771	154,829
1200	161,278	135,690	56,537	144,219
1300	152,337	127,698	53,946	135,911



Şekil 3.42. $\text{Ni}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ alaşımı için elastik sabitlerin sıcaklıkla eğişi



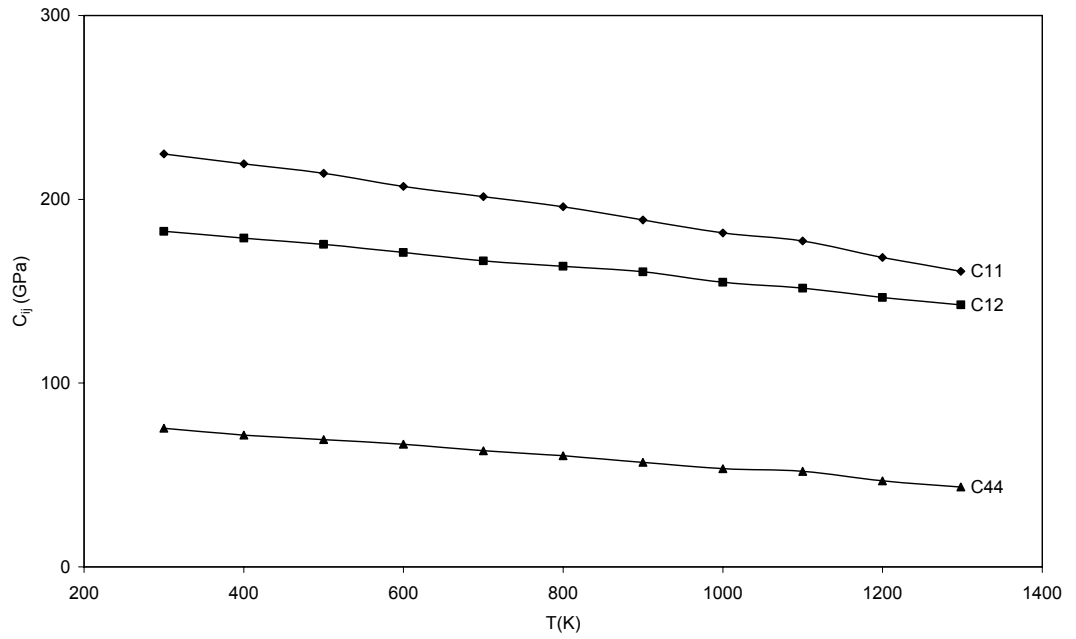
Şekil 3.43. $\text{Ni}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ alaşımı için Bulk modülünün sıcaklıkla değışı

Ni_{0,8}Rh_{0,2} alaşımı

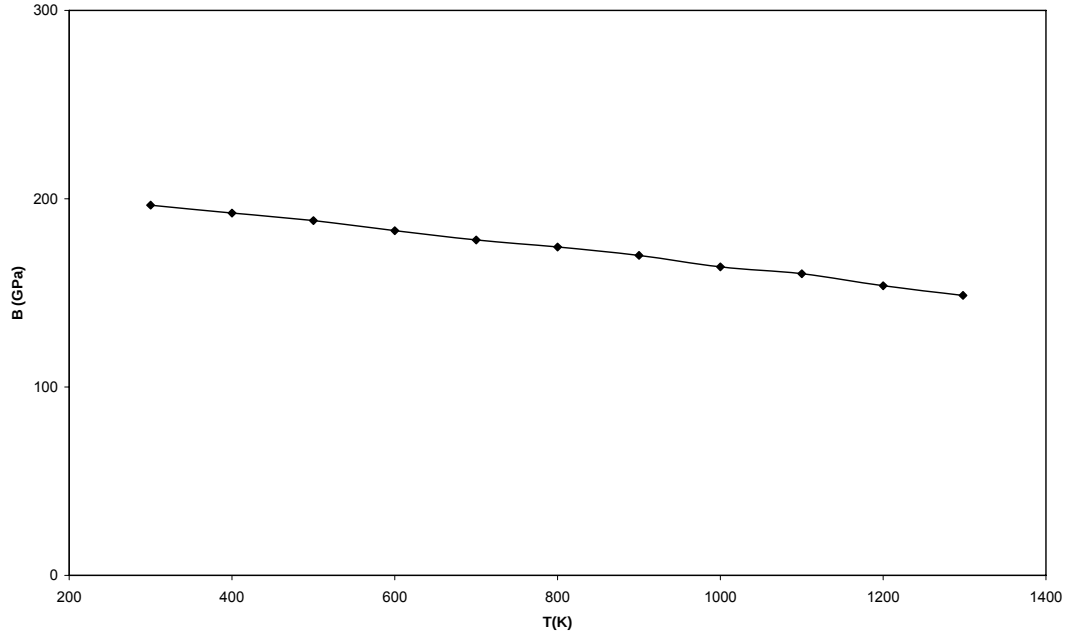
Ni_{0,8}Rh_{0,2} alaşımı için sıcaklığa bağlı elastik sabitler ve Bulk modl değerleri aşağıdaki gibidir:

Çizelge 3.18. Ni_{0,8}Rh_{0,2} alaşımı için elastik sabitlerin ve Bulk modlnn sıcaklıkla değişimi

T (C°)	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)	B (GPa)
300	224,612	182,590	75,468	196,597
400	219,317	178,871	71,728	192,353
500	214,098	175,514	69,323	188,375
600	207,002	171,042	66,760	183,029
700	201,418	166,479	63,209	178,125
800	195,921	163,614	60,536	174,383
900	188,776	160,525	56,871	169,942
1000	181,697	154,859	53,469	163,805
1100	177,335	151,686	51,986	160,236
1200	168,330	146,618	46,851	153,855
1300	160,878	142,560	43,504	148,666



şekil 3.44. Ni_{0,8}Rh_{0,2} alaşımı için elastik sabitlerin sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.45. $\text{Ni}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}$ alaşımı için Bulk modülünün sıcaklıkla değişimi

3.3.4. Ni-Rh alaşımı için farklı hızlarda ısıtma ve soğutmalar

Metalik yapıların; sıvı alaşımları çok hızlı soğutulduğunda oluşan amorf katı evreler çok sayıda fiziksel özellik içermektedir. Hem temel yapı hem uygulama açısından bu yarı kararlı (metastable) maddelerin yapısının ve termal dengesinin anlaşılması çok önemlidir [52]. Asıl önemli olan kararlılık (denge) halindeki sistemin yapısını ve atomik özelliklerini tarif edebilmektir [53-54]. Bunların kararlılığı ve oluşumu, elektronik etkileri [55], metal alaşımın kimyası ve düşük ergime ısıları yapıları ile ilişkilidir [56].

Metallerin ısıtma ve soğutma işlemleri sırasında metalik camsı yapılar ilk kez: 1960 yıllarında, Caltech'teki Duwez grubu tarafından incelenmiştir [57]. Bu çalışmada kolay eriyen; 10^6 K/s hızıyla Cu Ag soğutulularak incelenmiştir. Camsı oluşumunu sağlayacak Bir alaşımın önceden hazırlanma faktörleri anlayışı, Johnson ve diğerlerinin [58] TiZr tabanlı metal camsı yapıları yalnızca 1 K/s'lik soğutma hızlarında incelemeleriyle birlikte oldukça gelişti. Soğutma sırasında rol oynayan önemli faktörler; atomik büyüklükler bakımından uyumlu değildirler ve bağ karakteriyle de uyumsuzdurlar. Bu şekilde amorf metal camsı yapıların çok iyi

özellikleri vardır. Örneğin, son derece yumuşak ve aşınmaya (paslanmaya) dayanıklıdır [59]. TiZr tabanlı amorf metalleri (şu anda ticari alanda kullanılmaktadır) üretmedeki ilerlemeye rağmen, her biri sayısız kullanım kolaylığı sağlayacak olan Fe, Al, Cu'a dayalı amorf metal camı yapılar geliştirmek mümkündür.

Moleküler dinamik simülasyonları, daha önceleri Lennard-Jones sisteminde ve bir çok değişik güç alanlı gerçekçi sistemlerde sıvı fazdan geçiş sırasında camı yapı oluşumunu incelemek için kullanıldı [55-56]. Bunlar arasında sodyum, potasyum, rubidyum, nikel ve demir gibi saf mealler ve camı yapının iyi olarak gözlemlendiği; Ni-Zr, Ti-Al, Ni₃₃Y₆₇ ikili metal alaşımları bulunmaktadır.

Ergime, kristalizasyon ve camı yapı oluşumu ile ilgili daha önceki simülasyonlarda, örnek potansiyeller kullanılmıştır. Yakın geçmişteki çalışmalarda; çoğu değişim metallerinin yapısal özelliklerinde ve doğru olarak termodinamik parametreleri üretmede gerekli ampirik ve yarı ampirik çoklu potansiyellerin gelişmesinde, büyük ilerlemeler sağlanmıştır [60]. Daha basit olan ikili etkileşim potansiyellerine göre, çoklu potansiyellerin başlıca avantajı, metalik sistemlerin bazı temel özelliklerini daha iyi üretmesidir. Ayrıca çok-cisim potansiyellerin bir özelliği de bilgisayar simülasyonlarının yapılmasındaki kolaylıktır.

Bu bölümde yapılan ısıtma ve soğutma işlemlerinde atomların katı fazdan sıvı faza geçiş esnasındaki camı yapıya geçişleri gözlemlenmiştir. Ni_{0,8}Rh_{0,2} için ısıtma ve soğutma hızları aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır.

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \text{Sıcaklıktaki değişim}(\Delta T) / \text{Simülasyon zamanı}(\Delta t \times \text{MD adım sayısı})$$

Adım sayısını 20000 olarak alırsak;

Sıcaklıktaki değişim= 2000-1900=100 K

Simülasyon zamanı= MD adım sayısı X Soğutmada kullanılan adım zamanı

Simülasyon zamanı= 20000 X 0,002= 40 ps

Buna göre soğutma hızı;

Soğutma hızı= 100K/40ps=2,5 K/ps = $2,5 \times 10^{13}$ K/s

Adım sayısını 7500 olarak alırsak;

Sıcaklıktaki değişim= 2000-1900=100 K

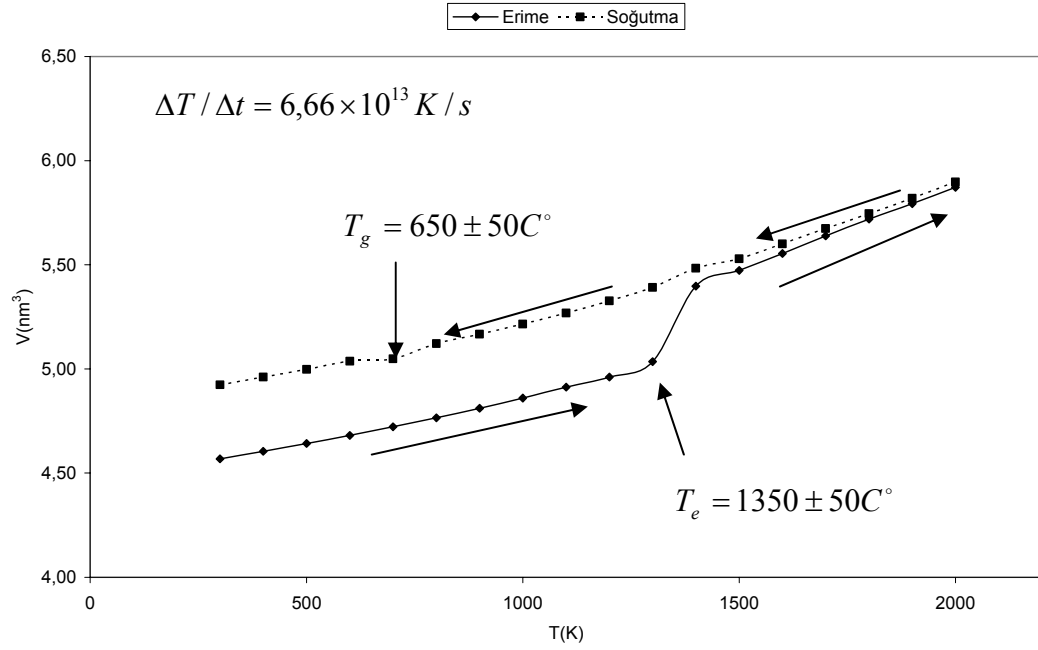
Simülasyon zamanı= MD adım sayısı X Soğutmada kullanılan adım zamanı

Simülasyon zamanı= 7500 X 0,002= 15 ps

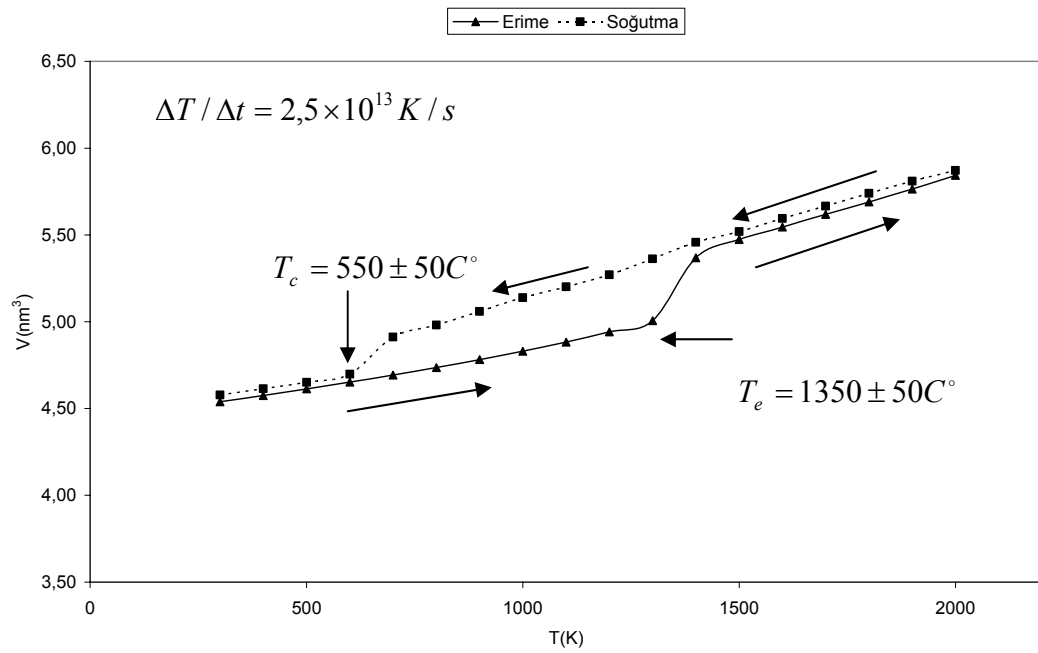
Buna göre soğutma hızı;

Soğutma hızı= 100K/15ps=6,66 K/ps = $6,66 \times 10^{13}$ K/s

Şekil 3.46. ve Şekil 3.47.'de $\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ alaşımı için sıcaklığın fonksiyonu olarak hacim değişiklikleri; farklı soğutma ve ısıtma oranlarında gösterilmiştir. Burada görüldüğü gibi, ısıtma ve soğutma sırasında ani bir sıçrama vardır. Bu ani çıkış ve düşüş ergime ve kristalleşme gibi birincil evre geçişten kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.46. ($\Delta T / \Delta t = 6,66 \times 10^{13} \text{ K/s}$) hızıyla $\text{Ni}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}$ için ısıtma ve soğutma



Şekil 3.47. ($\Delta T / \Delta t = 2,5 \times 10^{13} \text{ K/s}$) hızıyla $\text{Ni}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}$ için ısıtma ve soğutma

$\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ için bu çalışmada daha önceki grafiklerden erime noktasının 1400 C° civarında olduğunu gördük. Bu grafiklerden elde ettiğimiz değer $1350\text{C}^\circ \pm 20\text{C}^\circ$ diğer sonuçlarla uyumlu kabul edilebilir.

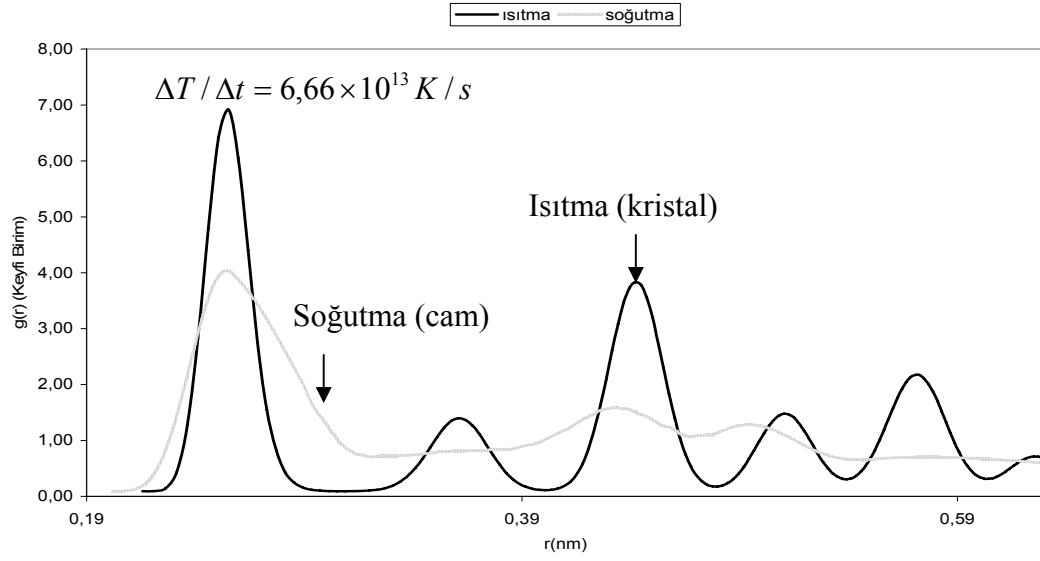
Isınmanın tersine, soğumanın devamlı bir hacim değişikliğine yol açtığı görülmektedir. Ancak, hacim-sıcaklık eğrisinin eğimi $\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ için farklı soğutma hızlarında 650 C° ve 590 C° 'nin altında azaldığı görülür. Bu camsı yapı oluşumunun bir göstergesidir. Camsı yapı donmuş bir sıvı olduğu için, konumsal entropideki değişiklikler kaybolur. Bu yüzden basınca göre entropinin türevi sıcaklığa göre hacmin türevidir.

Grafiklerden $\Delta T / \Delta t = 6,66 \times 10^{13} \text{ K} / \text{s}$ hızıyla yapılan ısıtma-soğutma Şekil 3.46'da $\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ için 650 C° 'de faz değişimi görülmektedir ve camsı (glass) yapıya geçiş $T_g = 650 \pm 50\text{ C}^\circ$ olarak bulunur. Soğutma ve ısıtmanın birbirine paralel olduğu da ortaya çıkmıştır. Şekil 3.47'de $\Delta T / \Delta t = 2,5 \times 10^{13} \text{ K} / \text{s}$ hızında $\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ için kristalizasyon sıcaklığı $T_c = 550 \pm 50\text{ C}^\circ$ değerindedir.

İncelenen sistemin bu hızlarda soğutulmasından sonra, sistem tekrar kristalleşir ve ısıtma evresinde gözlemlenen aynı yapıyı gösterir. Diğer soğutma hızında sistemde camsı yapı oluştuğu gözlenmektedir. Ayrıca daha hızlı soğutma oranları camsı yapı oluşumuna yol açar.

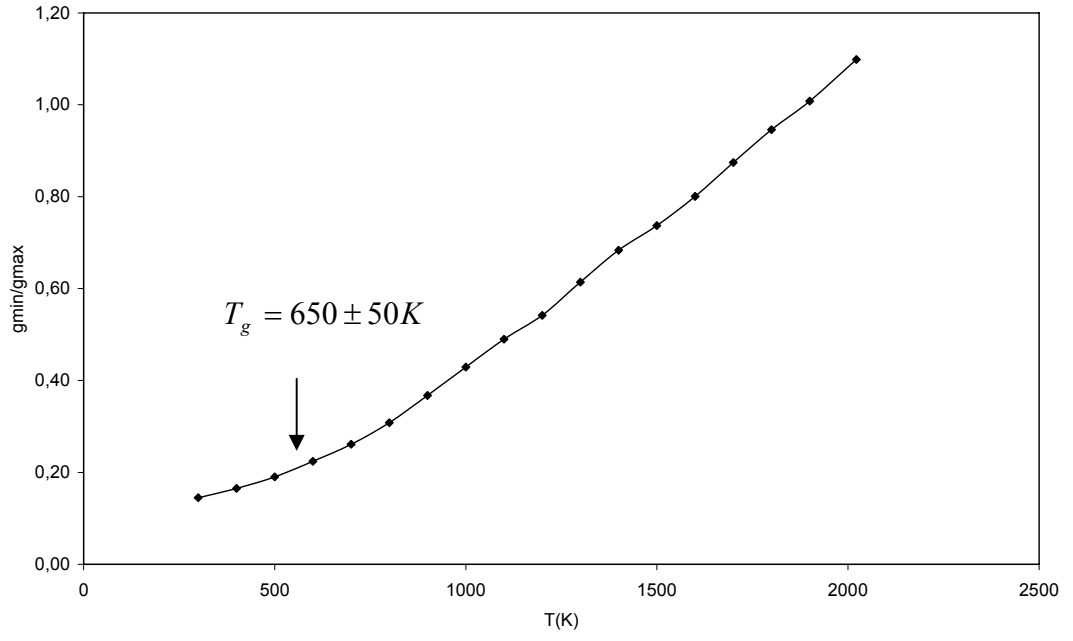
Camsı yapıya geçiş ve kristalleşme sıcaklıkları; büyük ölçüde seçilen soğutma hızlarına bağlıdır. Kristalize olan sistemlerde simülasyonun uzun zaman aralıklarına ihtiyacı vardır. Isıtma ve soğutma işlemleri sırasında difüzyon katsayıları da hesaplanabilir. Simülasyon sisteminin zamanındaki artışla birlikte sistemin kristalleşme sıcaklığında da bir artış beklenebilir. Bu çalışmalar sonucu elde edilecek olan sonuçlarla; sıvı, kristal yada camsı yapıların temel özellikleri daha kolay ve daha iyi anlaşılabilir. Bu sonuçlar aynı zamanda gerçek potansiyel sistemleri geliştirmek için yol gösterirler.

Şekil 3.48’de $\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma işlemleri esnasındaki radyal dağılım fonksiyonu verilmiştir. Radyal dağılım fonksiyonu da fcc yapı özelliğini taşımaktadır. Soğutma işlemi sonucunda sadece ilk pik değerinde bir ani çıkış olduğu görülmektedir. RDF grafiklerinde görülen ikinci pik ise camsı yapının karakteristik özelliğini taşımaktadır.



Şekil 3.48. $\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ alaşımında ısıtma ve soğutma için radyal dağılım fonksiyonu

Şekil 3.49’da $g_{\min} / g_{\max}$ değerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. $\text{Ni}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ için camsı yapıya geçiş sıcaklığı $T_g = 650 \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de gözlenmiştir. Bu değer hacim-sıcaklık değişim grafiğindekiyle aynı sonuçları vermiştir.



Şekil 3.49. $Ni_{0.8}Rh_{0.2}$ alaşımı için $g_{\min} / g_{\max}$ değerinin sıcaklıkla değişimi

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Son yıllarda katı maddelerin, özellikle kristal yapılı malzemelerin fiziksel özelliklerini araştırmak için, deneysel yöntemlerin yanı sıra bilgisayarlı simülasyon yöntemleri üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Bu konuda birçok yöntem ortaya çıkmıştır. Moleküler dinamik, Monte Carlo gibi yöntemlerin yanı sıra Yoğunluk Fonksiyoneline dayalı *ab-initio* metodlarla ilgilenilmektedir. Elde edilen sonuçlar, hem deneysel sonuçların desteklenmesi, hem de deneyleri yapılamayan veya henüz yapılmamış olan fiziksel özelliklerin daha iyi anlaşılmasında kullanılmaktadır. Bilgisayar desteğiyle yapılan bu çalışmalar gerçek bir deneyin sonuçlarına oldukça yakın olmakta ve bir çok benzer yanlarının olması nedeniyle elde edilen bulgular literatür ile karşılaştırılmaktadır.

Bu tez çalışmasında deneysel olarak çalışılmış ve fiziksel özellikleri elde edilmiş Ni ve Rh elementlerinden yola çıkarak, Ni-Rh alaşımının bazı termodinamik ve termoelastik özelliklerinin moleküler dinamik benzetim yöntemi ile incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, öncelikle deneysel verileri bulunan Ni ve Rh tek atomlu sistemleri Sutton-Chen potansiyel metodu kullanılarak modellenmeye çalışılmıştır. Ni ve Rh için elde edilen değerler deneysel verilerle kıyaslanmıştır. Bu şekilde deneysel verilerle uyum içinde olduğu görülmüştür. Bu durumdan yola çıkarak Ni-Rh alaşımının farklı oranlarıyla iki atomlu sistem, Sutton-Chen potansiyel metodu kullanılarak modellenmeye çalışılmıştır.

Çalışmadan önce, Ni ve Rh elementlerinin genel özellikleri ve Ni-Rh alaşımı için yapılmış olan çalışmalar bölüm 1’de kısaca değinilmiştir. Daha sonra konunun ana kısımları, bilgisayar simülasyonunun önemi, tarihçesi, simülasyonda kullanılan ortalama hesaplamaları, algoritmalar, MD hesaplama yöntemleri ve kullandığımız potansiyel enerji fonksiyonu bölüm 2’ anlatılmıştır. 3. Bölümde sırasıyla Ni, Rh ve Ni-Rh alaşımının farklı oranları için yaptığımız ölçümler ve analizler anlatılmıştır.

Genel hatları ile yukarıda verilen çalışmanın sonuçları aşağıda sıralanmıştır:

- ✓ Önce, deneysel verilere “fit “ etmek suretiyle kullandığımız potansiyel enerji fonksiyonunun en uygun parametreleri bulunmuştur. Ni ve Rh elementleri için bazı fiziksel özellikler ve deneysel veriler elde edilmiştir.
- ✓ Ni ve Rh için program çalıştırılıp alınan sonuçlarla Ni ve Rh elementleri için termodinamik özellikler elde edilmiştir. Bu termodinamik özelliklerin sıcaklıkla değişim grafikleri incelenmiştir
- ✓ Elde edilen entalpi ve sıcaklık değerlerinden C_p ısı sığası değerleri hesaplanmıştır. Bu değerlerin sıcaklıkla değişim grafikleri elde edilmiştir.
- ✓ Kinetik enerjinin, potansiyel enerjinin, toplam enerjinin entalpinin sıcaklıkla değişim grafiklerinden erime noktaları tespit edilmiş ve deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.
- ✓ Ni ve Rh elementlerinin varsa farklı faz yapıları hakkında bilgi almaya çalıştık. Bunun için radyal dağılım fonksiyonları (RDF) eğrilerini oluşturduk. RDF eğrilerinde meydana gelen piklerin durumlarını açıklayarak yeni bir katı fazın oluşmadığını gördük.
- ✓ Ni ve Rh için oluşan radyal dağılım fonksiyonları (RDF) eğrilerinden en yakın komşu uzaklığı ve örgü parametresi elde edilmiştir.
- ✓ Ni için en yakın komşu uzaklığı 2,5040 Å, örgü parametresi 3,5410 Å olarak bulunmuştur. Rh için en yakın komşu uzaklığı 2,705 Å, örgü parametresi 3,825 Å olarak bulunmuştur. Bu değerler deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır.
- ✓ Aynı işlemler Ni-Rh alaşımının farklı oranları olan %50 Ni, %50 Rh ile $Ni_{0,5}Rh_{0,5}$ alaşımı, %60 Ni, %40 Rh ile $Ni_{0,6}Rh_{0,4}$ alaşımı ve %80 Ni, %20 Rh ile $Ni_{0,8}Rh_{0,2}$ alaşımı için tekrarlanmıştır.
- ✓ $Ni_{0,5}Rh_{0,5}$ için en yakın komşu uzaklığı 2,6140 Å, örgü parametresi 3,6960 Å olarak bulunmuştur. $Ni_{0,6}Rh_{0,4}$ için en yakın komşu uzaklığı 2,5950 Å, örgü parametresi 3,67 Å olarak bulunmuştur. $Ni_{0,8}Rh_{0,2}$ için en yakın komşu uzaklığı 2,5520 Å, örgü parametresi 3,6090 Å olarak bulunmuştur.
- ✓ Ni, Rh elementleri ve Ni-Rh alaşımları için termoelastik özellikler elde edilmiştir. Elastik sabitler ve Bulk modülü değerleri hesaplanmıştır. Ni ve Rh için elde edilen elastik sabit değerleri deneysel verilerle kıyaslanmıştır
- ✓ Elastik sabitlerin ve Bulk modülünün sıcaklığa bağlı grafikleri incelenmiştir.

- ✓ Ni-Rh alaşımı için farklı hızlarda ısıtma ve soğutmalar gerçekleştirilmiştir.
- ✓ Alaşımların camsı yapı oluşumunu kontrol eden faktörleri daha iyi anlamak için, kristalizasyon ve camsı yapı oluşumu arasındaki dengeyi kontrol eden faktörleri açıklayabilecek bir atomik simülasyon programı hazırlanmıştır ve incelenen atomların faz geçişleri esnasındaki camsı yapıları incelenmiştir. Isıtma hızlarında yapılacak olan hız artışıyla birlikte camsı faza geçiş sıcaklığının da arttığı gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. E. Fruio, “Moleküler Dinamik El-Kitabı”, Çeviri Editörleri K.Çolakoğlu, C. Kara Springer College in Computational Physics, **ICTP**, Trieste, June, 65 (1997).
2. Kart H. H., Tomak M., Uludoğan M., Çağın T., “Thermodynamical and mechanical properties of Pd-Ag alloys”, **Computational Materials Science**,32: 107-117 (2005).
3. Uğurluoğlu N., “Altın ve Alüminyumun Bazı Termoelastik Özelliklerinin Moleküler Dinamik Simülasyon Tekniği ile İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 78 (2006).
4. Özgen, S., “Sayısal Hesaplama Yöntemlerinin Şekil Hatırlamalı Alaşımlarda Difüzyonsuz Faz Dönüşümlerine Uygulanması”, Doktora Tezi, **Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Elazığ, 117 (1997).
5. Güngör, Y., “Malzeme Bilgisi”, **Beta Yayın Dağıtım A.Ş.**, 141 (2001).
6. Demircioğlu Z., “Alüminyum iridyum ve alüminyum rodyum alaşımlarının bazı termoelastik özelliklerinin moleküler dinamik simülasyon yöntemi ile incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 104 (2007).
7. Ercolessi F., “Sprenger Collage in Computational Physics”, **ICTP**, Trieste, 35 (1997)
8. Cebe, M., “Fizikokimya 3”, **Uludağ Üniversitesi Basımevi**, Tekirdağ, 115-120 (1995).
9. Ciccotti G. and Hower W. D. (Eds.), “Molecular dynamics computer simulation of statical- mechanical systems, Contains chapters written by experts of the field on many aspects of simulation. A. Phace to dig in into specific topics, with plenty of technical details”, **P.3.**, North- Holland, 42 (1986)
10. Adler B. J. and Wainwright T. E., “Phase transition for a hard sphere system”, **J. Chemical Physics**,27: 1208 (1957)
11. Gibson J. B., Goland A. N., Milgram M. and Vineyard G. H., “Evidence for focusing collisions in irradiated Platinum”, **Phys. Rev.**,120: 1229 (1960)
12. Hansen J.P., and Verlet, L., “Phase transitions of the Lennard-Jones system”, **Phys. Rev.**,184: 151(1969)
13. Rapaport, D.C. “The Art of Molecular Dynamics Simulation”, **Cambridge Univ.Press.**, 8 (2002)

14. Verlet L., "Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard -Jones Molecules", **Physical Review**, 159:98 (1967)
15. Allen, M.P., and Tildesley, D.J., "Computer simulation of liquids, This is a classic how to book, containing a large number of technical details on a vast array of techniques", **Oxford Science Publications**, New York, 62 (1992).
16. Evans, D. J. ve Morriss, G. P., "Non-Newtonian Molecular Dynamics", **North-Holland Physics Publishing**, Amsterdam, 100 (1984)
17. Hale J.M., "Molecular Dynamics Simulation, elementary methods", **John Wiley & Sons, Inc.**, Canada, 107 (1992)
18. Heermann D.W., "Computer Simulation Methods", **Springer- Verlag**, 99 (1990)
19. Porter, D.A., and Easterling, K.E., "Phase Transformations in metals and alloys", second Edition, **Chapman & Hall, T.J. Pres (Padstow) Ltd.**, UK, 98 (1992)
20. Haasen, P., "Physical Metallurgy", Second Ed., **Cambridge University Press**, UK, 96 (1992)
21. Gürler, Y., "Termodinamik Faz Diyagramlarının Moleküler Dinamik Bilgisayar Benzetimi ile Elde Edilmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Elazığ, 50 (2004)
22. Barrera, G.D. ve Tendler, R.H., "Simulation of metals and alloys using quasi-harmonic lattice Dynamics", **Computer Phys. Comm.**, 105:159-168 (1997)
23. Morris, J.R. and Ho, K.M., "Calculating accurate free energies of solids directly from simulations", **Phys. Rev. Lett.**, 74:940-944 (1995)
24. Thaddeus, B., Massalski, "Binary Alloys Phase Diagrams", **American Society for Metals**, 52 (1987)
25. Kittel, C., "Introduction to solid state physics", **John Wiley & Sons, Inc.**, New York, 102 (1986).
26. Maeda K., Vitek V., and Sutton A. P., "Inter-atomic potentials for atomistic studies of defects in binary alloys", **Acta Metall**, 30: 2001 (1982).
27. Daw M. S. and Baskes M. I., "Embedded-atom method", **Phys. Rev.** 29: 6443 (1984).
28. Finnis M. W. , Sinclair J. E., "A simple empirical N-body potential for transition metals", **Phil. Mag. A.**, 50: 45 (1984).

29. Stott M. J. and Zaremba E., "Linear response theory within the density functional formalism", **Phys. Rev. B**, 22: 1564 (1980).
30. Norskov J. K. and Lang N. O., "Effective-medium theory of chemical binding", **Phys. Rev. B**, 21: 2131 (1980).
31. Ackland G. J., Tichy G., Vitek V., and Finnis M. W., "Quasicontinuum models of interfacial structure and deformation", **Phys. Rev. B**, 56: 735 (1987)
32. Sutton A. P. and Phil J. C., "Cu-Ag structural properties", **Mag. Lett.**, 61: 139 (1990)
33. Rafii-Tabar H. and Sutton A. P., "Long-range Finnis Sinclair potentials for fcc metallic alloys", **Mag. Lett.**, 63: 217 (1991).
34. Kart S., "Physical properties of Pd, Ni, metals and their binary alloys" **Middle East Technical University**, Ankara, 88 (2004)
35. Çağın T., Qi Y., Li H., Kimura Y., Ikeda H., Johnson W. L., and Goddard III W. A., "Molecular dynamics simulations of supercooled liquid metals", **MRS Symp. Ser.**, 554: 43 (1999).
36. Dereli G., Çağın T., Uludogan M., and Tomak M., "Thermal and machanical properties of some fcc transition metals", **Mag. Lett.**, 75: 209 (1997).
37. Dikici M., "Kristallerin Esneklik Özellikleri", **Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları**, Samsun 105 (1993)
38. Kaimi, M., Stapay, G., Kaplan, T. and Mostoller, M., "Temparature Dependence of the Elastic Contants of Ni: Reliabilityof EAM in Predicting Thermal Properties", **Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.**, 5: 337-346 (1997)
39. T. Çağın, G. Dereli, M. Uludogan, and M. Tomak, "Physical properties of some fcc transition metals", **Phys. Rev. B**, 59: 3468 (1999).
40. Maradudin A. A., Montroll E. W., and Weiss G. H., "Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation", **Academic Press**, 98 (1971).
41. Bruesch P., "Theory and Experiments I. Lattice Dynamics and Models of Interatomic Forces", **Springer-Verlag**, New York, 95 (1982).
42. Szpunar J., Ackland J., "Molecular-Dynamics Simulation of Rapid Solidification of Aluminum", **Acta Metall. Mater.**, 41: 2291-2295 (1995)
43. Andersen, K.O., "Elektronic structure of the fcc Transition Metals", **Phys. Rev. B**, (2), 4 (1970)

44. Dheng, H., Hu, W., Shu, X., Zhao, Zhang, L., B., “Monte Corlo Simulation of the Surface Segration of Pt-Ir and Pt-Pd alloys with an analytic EAM”, **Surface Science**, 517: 177- 185 (2002).
45. Beurden P.V., and Kramer, G.J., “Prametrization of Modified EAM potansials and Pt based on density functional theory calculations, with applications to surface properties”, **Phys. Rev. B**, 165: 106 (2001)
46. Masuda, K., Hung, Vu,Van, and Tam P.D., “Thermodynamic quantities of metals investigated by an anlytic statistical Moment method”, **Phys. Rev. B**, 94: 301(2003)
47. Lee, B.J., Shim, J.H., and Baskes, M.I., “Semiempirical atomic potential for the fcc metals”, **Phys. Rev. B**, 68:112 (2003)
48. Heid R, Bohnen K., Felix, P., Kmhoand, K., Reichardt, W. “Ab initio phonon dynamics of iridium”, **J. Phys.Condens. Matter**,10:7967-7973(1998)
49. Bhuiyon, G.M., Silbert, M., Stott, M.J., “Structure and thermodynamic properties of liquid transition Metals: an EAM approach”, **Phys. Rev.**, 53: 2,636-645(1996)
50. Karzhavin V.K., “Platinum group elements(PGE) Thermodynamic properties”, **Phys. Rev.**, Russia, 98 (1992)
51. Nayak, S.K., Khanna, S.N., Rao, B. K., and Jena, P., “Thermodynamics of small nickel clusters”, **J. Phys.**, 10:10853–10862(1998)
52. Guntherodt, H. I., Beck. H., “Glassy Metals I”, **Springer**, New York. 113-124 (1981).
53. Götze, W., Sjögren, L., “Relaxation process in supercooled liquids”, **Rep. Prog. Phys.**, 55: 241-376 (1992)
54. Ediger. M. D., Angell. C. A., Sidney, R., “Supercooled liquids and glasses”, **J. Phys. Chem.**, 100:13200-13212 (1996)
55. Nagel, S. R., Tauc, J., “Nearly free electron approach to the theory of metallic glasses” **Phys. Rev. Lett.**, 35: 380-383 (1975)
56. Hafne, J., “Theory of the metallic glasses”, **Phys. Rev. B**, 21: 406-426 (1980)

57. Duwez, P., Willens, R. H., "Characteristics of laser surface melted aluminum alloys", **J. Appl. Phys.**, 31: 1137-1148 (1960)
58. Peker, A., Johnson, W. L., "Time-temperature transformation diagram of highly processable metallic-glass", **Materials Science and Engineering A.**, 179: 173-175 (1994).
59. Choi-Yim, H., Johnson, W. L., "Bulk metallic glass matrix Composites", **Applied Physics Letters**, 71: 3808-3810 (1997).
60. Raxi, H. T., Sutton, A. P., "Modelling the nano-scale phenomena in. Condensed matter physics via computer-based numerical simulations" **Physics Reports**, 325: 239-310 (2000)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Güldem (AYDIN) DURAN
 Uyruğu : T.C.
 Doğum Tarihi ve Yeri : Ankara, 22.03.1983
 Medeni Hali : Evli
 Telefon : 0 (505) 276 50 90
 e-posta : guldemaydin@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/Fizik Bölümü	-
Lisans	Gazi Üniversitesi/Fizik Bölümü	2005
Lise	Fatih Sultan Mehmet(YDA) Lise	2001

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008	Assist Rehberlik ve Müşteri Hizmetleri A.Ş.	Çağrı Merkezi Operatörü

Bilgisayar Bilgileri

MS Windows Professional
 MS Office Uygulamaları
 MS Visual Fortran Programlama Dili
 Visual Basic
 Linux

Yabancı Dil

İngilize – Türk İngiliz Kültür Derneği