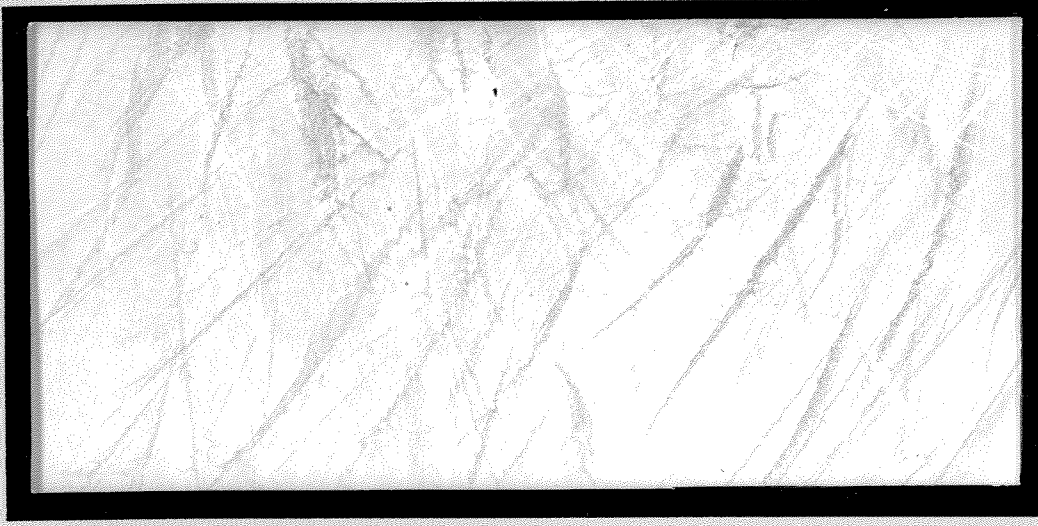


2001-105



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



Temel Bilimler Araştırma Grubu
Basic Sciences Research Grant Committee

İLERİ MALZEMELERDE ELEKTRONLARDAN MİKROYAPIYA

PROJE NO: TBAG-1592 (197 T023)

PROF. DR. MEHMET TOMAK

DOÇ. DR. GÜLAY DERELİ

DR. TAHİR ÇAĞIN

MUSTAFA ULUDOĞAN

ALPER BİBER

SUAT BEKKAYA

ARALIK 1999

ÖNSÖZ

Günümüz bilgi çağında gelişmenin temelini bilgisayar ve elektronik endüstrilerinde kullanılan malzemeler oluşturmaktadır. Aslında "malzeme" bilgi çağının temeli olan bilgisayar ve telekomünikasyon teknolojilerinin yanısıra geleneksel imalat sektörlerinin de en önemli girdisidir. Bu yüzden, araştırılması, karakterize edilmesi ve insan eliyle değiştirilebilmesi, yani istenilen özelliklere sahip olacak şekilde "dizayn" edilmesi gerekmektedir.

Bu aşamada, yapılacak en önemli çalışmalardan biri bilgisayar yardımıyla malzemenin değişik fiziksel özelliklerinin kontrollü bir şekilde araştırılmasıdır. TÜBİTAK tarafından desteklenen bu projede, proje grubu, önemli bir teknolojiyi Türkiye'ye kazandırmışlardır.

Genişletilmiş Hamiltonyen formalizmine dayalı Moleküler Dinamik benzetişim yöntemiyle Au, Ag, Cu, Ni, Pt, Rh ve ikili alaşımları Pt-Rh, Ag-Au ve Cu-Ni başarıyla incelenmiştir.

Projenin gecikerek te olsa başarıyla tamamlanmasında ODTÜ Fizik Bölümü ile ODTÜ Bilgisayar Merkezi'nin de önemli katkıları olmuştur.

Proje sonunda üç Master çalışması bitirilmiş, bir Doktora çalışması sona yaklaşmış ve üç makale [3, 4, 5] ve tebliğler yayınlanmıştır.

Proje grubu, bu projenin yürütülmesi ve tamamlanmasında emeği geçen tüm kişi ve kurumlara teşekkürü borç bilir.

Proje Grubu

ÖZ

Bu proje çalışmasında, ilk olarak Çağın tarafından geliştirilen moleküler dinamik programı, SİMÜLATÖR, proje için TÜBİTAK'ça verilen bilgisayara adapte edilmiştir. İkinci olarak, benzetişimdeki en önemli girdi verisi olan etkileşme potansiyeli, sıkı-bağ formalizmine dayanan Sutton-Chen potansiyeli olarak seçilmiştir. Ardından, çeşitli istatistiksel sistem topluluklarında, 500 atomdan oluşan Au, Ag, Cu, Ni, Pt ve Rh metalleri SİMÜLATÖR ile çalışılmıştır. Çalışmanın son kısmı, Pt-Rh, Ag-Au ve Ni-Cu ikili alaşımlarının, sıcaklık ve yoğunluğun fonksiyonu olarak, ısısal ve mekanik özelliklerinin bulunmasını içermektedir. Benzetişim sonuçları, elde bulunan deneysel veriler ile karşılaştırıldığında, bunlarla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, fcc metallerin ve bunların ikili alaşımlarının ısısal ve mekanik özelliklerini çalışmak için güçlü bir araç geliştirdiğimizi güvenle söyleyebiliriz.

ABSTRACT

In this project work, the molecular dynamics program, SIMULATOR developed by Çağın is first adapted to run on the computer acquired by TÜBİTAK for this project. Secondly, the most important input to the simulation, namely the interaction potential, is chosen to be the Sutton-Chen potential based on the tight-binding formalism. The SIMULATOR is then run to simulate Au, Ag, Cu, Ni, Pt and Rh using a system of 500 atoms in different ensembles. The last part of the work involved the simulation of the Pt-Rh, Ag-Au and Ni-Cu alloys to find their thermal and mechanical properties as functions of the temperature and concentration. The results compare reasonably well with the experimental findings wherever they exist.

It is safe to say that we have developed a powerful tool to study the thermal and mechanical properties of the fcc metals and their alloys.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
ÖZ	iii
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER	v
BÖLÜM	
1 GİRİŞ	1
2 YÖNTEM	3
3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA	8
3.1 SONUÇLAR	8
3.1.1 Saf Metaller	8
3.1.2 Alaşımlar	18
3.2 TARTIŞMA	32
REFERANSLAR	34

TABLO LİSTESİ

- 2.1 Bazı yüzey merkezli geçiş metalleri için Sutton-Chen potansiyel parametreleri. 4
- 3.1 Au, Ag, Cu, Ni, Pt ve Rh'un 20000 adımlık TPN moleküler dinamik simülasyonları sonucu elde edilen yoğunluk, entalpi, potansiyel enerji ve hacim sonuçları. Parantez içindeki sayılar, o sıcaklıktaki deneysel değerlerdir. 10
- 3.2 Sıcaklığın fonksiyonu olarak Au, Ag, Cu ve Ni' in lineer uzamaları. 13
- 3.3 Sıcaklığın fonksiyonu olarak Pt ve Rh'un lineer uzaması. 13
- 3.4 50000 adım sonucunda EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen Au'nin 300 K, 500 K, 750 K ve 1000 K' de hesaplanan elastik sabitleri ve hacim modülü. 13
- 3.5 50000 adım sonucunda EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen Ag'ün 300 K, 500 K, 750 K ve 1000 K' de hesaplanan elastik sabitleri ve hacim modülü. 14
- 3.6 50000 adım sonucunda EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen Cu'nin 300 K, 500 K, 750 K ve 1000 K' de hesaplanan elastik sabitleri ve hacim modülü. 14
- 3.7 50000 adım sonucunda EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen Ni'in 300 K, 500 K, 750 K ve 1000 K' de hesaplanan elastik sabitleri ve hacim modülü. 14
- 3.8 50000 adım sonucunda EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen Pt'un 300 K'den 1500 K'e 200 K'lik artımlarla hesaplanan elastik sabitleri ve hacim modülü. 15
- 3.9 50000 adım sonucunda EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen Rh'un 300 K'den 1500 K'e 200 K'lik artımlarla hesaplanan elastik sabitleri ve hacim modülü. 15
- 3.10 300 K'de yüzey merkezli kübik metallerin elastik sabitleri. Her bir veri kolonunda, ilk rakam MD simülasyon sonuçlarını verirken, parantez içindeki ikinci rakam deneysel değerleri vermektedir. Üçüncü rakam ise deneysel yoğunluktan hesaplanan MD değerleridir. 18
- 3.11 Ag-Au ikili alaşımlarının 20000'den 25000 adıma TPN moleküler dinamik simülasyonlarından 300 K'de elde edilen karışım entalpisini ve yoğunluğu. 19

3.12	Cu-Ni ikili alaşımının 20000'den 25000 adıma TPN moleküler dinamik simülasyonlarından 300 K'de elde edilen karışım entalpisi ve yoğunluğu.	20
3.13	300 K'de, Pt-Rh ikili alaşımının 20000 adımlık TPN moleküler dinamik simülasyonlari sonucu elde edilen yoğunluk, entalpi, potansiyel enerji, karışım entalpisi ve hacim sonuçları.	20
3.14	500 K'de, Pt-Rh ikili alaşımının 20000 adımlık TPN moleküler dinamik simülasyonlari sonucu elde edilen yoğunluk, entalpi, potansiyel enerji, karışım entalpisi ve hacim sonuçları.	21
3.15	700 K'de, Pt-Rh ikili alaşımının 20000 adımlık TPN moleküler dinamik simülasyonlari sonucu elde edilen yoğunluk, entalpi, potansiyel enerji, karışım entalpisi ve hacim sonuçları.	21
3.16	900 K'de, Pt-Rh ikili alaşımının 20000 adımlık TPN moleküler dinamik simülasyonlari sonucu elde edilen yoğunluk, entalpi, potansiyel enerji, karışım entalpisi ve hacim sonuçları.	21
3.17	1100 K'de, Pt-Rh ikili alaşımının 20000 adımlık TPN moleküler dinamik simülasyonlari sonucu elde edilen yoğunluk, entalpi, potansiyel enerji, karışım entalpisi ve hacim sonuçları.	22
3.18	1300 K'de, Pt-Rh ikili alaşımının 20000 adımlık TPN moleküler dinamik simülasyonlari sonucu elde edilen yoğunluk, entalpi, potansiyel enerji, karışım entalpisi ve hacim sonuçları.	22
3.19	1500 K'de, Pt-Rh ikili alaşımının 20000 adımlık TPN moleküler dinamik simülasyonlari sonucu elde edilen yoğunluk, entalpi, potansiyel enerji, karışım entalpisi ve hacim sonuçları.	22
3.20	Pt-Rh ikili alaşımının 300 K'de 50000 adımlık EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen elastik sabitleri ve hacim modülü.	23
3.21	Pt-Rh ikili alaşımının 500 K'de 50000 adımlık EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen elastik sabitleri ve bulk modülü. 26	
3.22	Pt-Rh ikili alaşımının 700 K'de 50000 adımlık EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen elastik sabitleri ve bulk modülü. 26	
3.23	Pt-Rh ikili alaşımının 900 K'de 50000 adımlık EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen elastik sabitleri ve bulk modülü. 26	
3.24	Pt-Rh ikili alaşımının 1100 K'de 50000 adımlık EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen elastik sabitleri ve bulk modülü. 27	
3.25	Pt-Rh ikili alaşımının 1300 K'de 50000 adımlık EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen elastik sabitleri ve bulk modülü. 27	
3.26	Pt-Rh ikili alaşımının 1500 K'de 50000 adımlık EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen elastik sabitleri ve bulk modülü. 27	

3.27 0 K'de yüzey merkezli kübik yapıdaki metallerin elastik sabitleri.
Her kolonda, ilk rakam deneysel sonucu, köşeli parantez içindeki ikinci rakam Sutton ve Chen'in statik hesap sonucunu, üçüncü rakam ise moleküler dinamik sonucunu vermektedir. 33

ŞEKİL LİSTESİ

- 3.1 Sıcaklığın fonksiyonu olarak Au, Ag, Cu, Ni, Pt ve Rh'un yoğunlukları. 11
- 3.2 Sıcaklığın fonksiyonu olarak Au, Ag, Cu, Ni, Pt ve Rh'un entalpileri. 12
- 3.3 Sıcaklığın fonksiyonu olarak Ni'in elastik sabitleri. 16
- 3.4 Sıcaklığın fonksiyonu olarak Au, Ag, Cu, Ni, Pt ve Rh'un hacim modülleri. 17
- 3.5 Ag-Au'da Au'in ve Cu-Ni'de Ni'in konsantrasyonlarının fonksiyonu olarak Ag-Au ve Cu-Ni yoğunlukları. 23
- 3.6 Pt-Rh ikili alaşımının farklı konsantrasyonunda yoğunluğun sıcaklık bağımlılığı. 24
- 3.7 Ag-Au, Cu-Ni ve Pt-Rh ikili alaşımlarının 300 K'deki konsantrasyonlarının fonksiyonu olarak karışım entalpileri. 25
- 3.8 Pt-Rh alaşımında Rh konsantrasyonunun fonksiyonu olarak çeşitli sıcaklıklardaki bulk modülü. 28
- 3.9 300 K sıcaklığında, Pt içindeki Rh konsantrasyonunun fonksiyonu olarak elastik sabitleri. 29
- 3.10 500 K sıcaklığında, Pt içindeki Rh konsantrasyonunun fonksiyonu olarak elastik sabitleri. 29
- 3.11 700 K sıcaklığında, Pt içindeki Rh konsantrasyonunun fonksiyonu olarak elastik sabitleri. 30
- 3.12 900 K sıcaklığında, Pt içindeki Rh konsantrasyonunun fonksiyonu olarak elastik sabitleri. 30
- 3.13 1100 K sıcaklığında, Pt içindeki Rh konsantrasyonunun fonksiyonu olarak elastik sabitleri. 31
- 3.14 1300 K sıcaklığında, Pt içindeki Rh konsantrasyonunun fonksiyonu olarak elastik sabitleri. 31
- 3.15 1500 K sıcaklığında, Pt içindeki Rh konsantrasyonunun fonksiyonu olarak elastik sabitleri. 32

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Yüksek performanslı malzemelerin endüstriyel uygulamalardaki kullanımının geliştirilmesinde, teorik ve bilgisayar modellerinin önemi hızla bir biçimde artmaktadır. Yüzey merlezli geçiş metallerinin çeşitli durumlar altında özelliklerinin atomik düzeyde anlaşılması, teknolojik uygulamaları açısından önemlidir. Bu projede, Sutton ve arkadaşları [1, 2] tarafından geliştirilen potansiyel, geniş bir sıcaklık aralığında, saf Au, Ag, Cu, Ni, Pt, Rh ve Au-Ag, Cu-Ni ve Pt-Rh alaşım simülasyonlarında [3, 4, 5] test edilmiştir. Kullanılan moleküler dinamik (MD) algoritmaları, genişletilmiş Hamiltonyen formalizmine dayanmaktadır ve olağan deneysel koşullar, sabit basınç, sabit sıcaklık (NPT) MD metodu kullanılarak simüle edilmiştir.

Çeşitli model sistemlerini kullanan bilgisayar simülasyonları genelde basit çiftler potansiyellerini kullanmaktadırlar. Çeşitli durumlarda, yönlü bağları da dikkate almak amacıyla üçlü cisim etkileşmeleri de uygulanmaktadır. Gerçek kristal malzemelerde ki etkileşmeler, sadece basit ikili etkileşmeler ile açıklanamazlar. Saf çiftler potansiyel modeli, gerçek metallerde geçerli olmayan, $C_{12} = C_{44}$ elastik sabitleri arasındaki Cauchy ilişkisini vermektedir. Bu tür sistemlerde elektron yoğunluğu, sonuçta ortaya çıkan fiziksel özelliklerde ve etkileşmelerde önemli

bir role sahiptir. Sonuçta çok-cisim etkileşmeleri, metaller ve metal alaşımları çalışıldığında göz önüne alınmalıdır. Basit *sp*-bağlı metallerde, etkileşim potansiyelleri, ikinci dereceden pertürbasyon teorisi kullanılarak görünür potansiyeller modelinden çıkartılabilir. Geçmişte, basit alkali metaller ve alkali metal alaşımlarını incelemek amacıyla yukarıda bahsedilen şartları sağlayan etkileşim potansiyelleri geliştirdik ve kullandık [6]. Bununla beraber, son 10 yılda, *d*-bağlı metal ve metal alaşımları için, ayrık-potansiyel modeli yaklaşımı çok cisim etkileşmelerini de dikkate alan yeni tekniklerin ortaya çıkmasını sağlamıştır. Bu yaklaşımlar arasında, Norskov'un etkili alan teorisine [7] dayanan deneysel çok cisimli potansiyeller, Daw ve Baskes'in yerleştirilmiş atom metodu [8], Finnis ve Sinclair'in deneysel çok cisim potansiyelleri [9, 10] ve çok daha yeni olan, yüzey merkezli geçiş metalleri için, sıkı bağı yaklaşımı [11] içeren Sutton ve arkadaşları tarafından geliştirilen çok cisim potansiyelleri [1, 2] sayılabilir. Matematiksel basit kuvvet formu ve uzun erişimli karakterinden dolayı, son yıllarda Sutton-Chen (SC) potansiyeli, çeşitli problemleri simülasyonlarda çalışmak amacıyla çok geniş bir alanda kullanılmıştır [12]-[18].

Bu rapor içeriği şöyle düzenlenmiştir: 2. Bölüm'de izlenen "Yöntem" özetlenmektedir. Kullanılan etkileşme potansiyeli, ve nümerik algoritmanın yanısıra hesaplanan fiziksel özelliklerin açık formülleri verilmektedir. 3. Bölüm'de "Sonuçlar ve Tartışma" ya ayrılmıştır. Burada önce saf metallerin, Au, Ag, Cu, Ni, Pt, Rh, sonra da ikili metal alaşımlarının hesaplanan özellikleri sunulmaktadır.

BÖLÜM 2

YÖNTEM

SC etkileşim potansiyeli, yüzey merkezli geçiş metalleri için uzun erişimli Finnis-Sinclair potansiyelinden başka bir şey değildir. Potansiyel, alaşımın toplam potansiyel enerjisi, çiftler cinsinden itici terim ve çok cisimli yoğunluğa bağlı çekici bir terimle ifade edilmektedir. Çekici terim, yüzey gevşemesini elde etmek amacıyla kısa-erişimli etkileşmelerin tanımını, çiftler etkileşmesi terimi ise van der Waals kuyruğu ile uzun-erişimli etkileşmeleri doğru bir biçimde vermektedir.

Alaşımın toplam potansiyel enerjisi aşağıdaki gibidir:

$$U_{tot} = \sum_a U_a = \sum_a \left[\frac{1}{2} \sum_{b \neq a} D_{ab} V(r_{ab}) - C_a D_{aa} \rho_a^{1/2} \right], \quad (2.1)$$

$$V(r_{ab}) = \left(\frac{\alpha_{ab}}{r_{ab}} \right)^{n_{ab}}, \quad (2.2)$$

$$\rho_a = \sum_{b \neq a} \phi(r_{ab}), \quad (2.3)$$

$$\phi(r_{ab}) = \sum_{a \neq b} \left(\frac{\alpha_{ab}}{r_{ab}} \right)^{m_{ab}}. \quad (2.4)$$

c , merkezdeki a atomu tarafından belirlenmektedir. Kaynaşma kuralları aşağıda gösterildiği gibidir:

$$D_{ab} = \sqrt{D_a D_b}, \quad (2.5)$$

Tablo 2.1: Bazı yüzey merkezli geçiş metalleri için Sutton-Chen potansiyel parametreleri.

α (\AA)	D ($10^{-2}eV$)	c	m	n	metal
4.08	1.27930	34.408	8	10	Au
4.09	0.25415	144.410	6	12	Ag
3.61	1.23820	39.432	6	9	Cu
3.52	1.57070	39.432	6	9	Ni
3.92	1.98330	34.408	8	10	Pt
3.80	0.49371	144.410	6	12	Rh

$$n_{ab} = \frac{1}{2} (n_a + n_b), \quad (2.6)$$

$$m_{ab} = \frac{1}{2} (m_a + m_b), \quad (2.7)$$

$$\alpha_{ab} = \frac{1}{2} (\alpha_a + \alpha_b). \quad (2.8)$$

SC potansiyel parametreleri D , c , m ve n , yüzey merkezli metallerin $0K$ sıcaklığındaki çekici enerji, sıfır basınç durumu ve hacim modülü gibi özellikleri aynen vermek üzere bulunmuştur. Burada, ikili metal alaşımları için olan Hamilton denklemleri saf metallerin parametrelerinden elde edilmiştir. Tablo.2.1 de, Au, Ag, Cu, Ni, Pt ve Rh için bu parametrelerin değerleri listelenmiştir.

SC potansiyelinin fonksiyonel formu, gömülmüş atom metodu potansiyelleri ile karşılaştırıldığında daha basit ve az çok uzun erişimlidir. Bu potansiyelin uzun erişimli olması, bu parametre setini yüzey ve ara-yüzey çalışmaları için çekici kılmaktadır, çünkü diğer potansiyellerin çoğu çok kısa erişimlidir (birinci veya ikinci en yakın komşu uzaklığına kadar).

Aşağıda, hesaplarda kullanılan çok cisimli potansiyellere ait olan ifadeler gösterilmektedir. a atomu üzerine $i (= x, y, z)$ yönünde etki eden çok cisimli kuvvet şöyle tanımlanmaktadır:

$$F_{ia} = -D \left(\sum_b^* u'(r) \frac{r_{abi}}{r_{ab}} - \frac{c_a}{2} \sum_b^* \phi'(r) \frac{r_{abi}}{r_{ab}} + \sum_b^* \frac{c_b}{2\rho_b} \phi'(r) \frac{r_{bai}}{r_{ba}} \right), \quad (2.9)$$

Burada', $\partial/\partial r'$ i göstermekte ve *, toplamdan $a = b$ terimlerini dışarılamaktadır. Çok cisim potansiyelinden gelen katkıları içeren izotropik olmayan basınç tensörü aşağıdaki denklemden hesaplanmaktadır:

$$\Omega P_{ij} = \sum_a \frac{p_{ai} p_{aj}}{m_a} - \frac{D}{2} \sum_a \left(\sum_b^* u'(r) \frac{r_{abi} r_{abj}}{r_{ab}} - c_a \frac{\sum_b^* \phi'(r) \frac{r_{abi} r_{abj}}{r_{ab}}}{\rho_a} \right), \quad (2.10)$$

Elastik sabitlere potansiyel enerjiden gelen katkı, χ_{ijkl} hipervirial tensörü aşağıda gösterilmektedir:

$$\begin{aligned} \Omega \chi_{ijkl} = & \frac{D}{2} \sum_a \left(\sum_b^* \left(u'' - \frac{u'}{r_{ab}} \right) \frac{r_{abi} r_{abj} r_{ack} r_{abl}}{r_{ab}^2} \right. \\ & \left. - c_a \frac{\sum_b^* \left(\phi'' - \frac{\phi'}{r_{ab}} \right) \frac{r_{abi} r_{abj} r_{ack} r_{abl}}{r_{ab}^2}}{\rho_a} \right. \\ & \left. + \frac{c_a}{2} \frac{\left(\sum_b^* \phi' \frac{r_{abi} r_{abl}}{r_{ab}} \right) \left(\sum_c^* \phi' \frac{r_{ack} r_{acl}}{r_{ac}} \right)}{\rho_a^3} \right). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Sıfır basınç durumunda, sabit sıcaklık ve sabit basınç (NPT) simülasyonları yapılarak, her sıcaklıkta ve yoğunlukta, sistemin sıfır gerilme durumu, h_o elde edilir. Bu, Parrinello-Rahman formalizmindeki referans şekil ve hacim matrisi, h_o i vermektedir. 50000 adımlık sabit sıcaklık sabit hacim simülasyonlarında (NVE), elastik sabitler hesaplanırken her durum noktası için, bu referans durumu kullanılmaktadır. Elastik sabitleri, aşağıdaki istatistiksel sapma formülü [19] kullanılarak hesaplanır:

$$C_{ijkl}^T = -\frac{\Omega_o}{k_B T} \left(\langle P_{ij} P_{kl} \rangle - \langle P_{ij} \rangle \langle P_{kl} \rangle \right)$$

$$+ \frac{2Nk_B T (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})}{\Omega_0} + \langle \chi_{ijkl} \rangle \quad (2.12)$$

Burada açılı parantezler, zaman üzerinden ortalamayı ve $\Omega_0 = \det h_0$ sistemin hacmini göstermektedir. İlk terim mikroskopik basınç tensörü P_{ij} 'nin saptamasından gelen katkıyı, ikinci terim ise kinetik enerji katkısını göstermektedir. Üçüncü terim ise Born terimidir.

Kullandığımız program, Çağın tarafından geliştirilen SIMULATOR programıdır. Bu program, Anderson [20], Parrinello ve Rahman [21], Nosé [22], Hoover [23] ve Çağın'ın [24] çalışmalarından ortaya çıkan genişletilmiş Hamiltonyen formalizmine dayanan MD algoritmalarını uygulamaktadır. Simülasyon, 500 atomlu bir kübik sistemi ele alarak, yüzey merkezli kübik bir örgü üzerine keyfi olarak dağıtılmış atomlarla başlamaktadır. Sistem $0.1K'$ sıcaklığından hedef sıcaklığa, sabit entalpi ve sabit basınç (HPN) topluluğu kullanılarak, adım başına $1K'$ bir sıcaklık artımı ile çıkarılmaktadır. Sıcaklık artımı yavaşça ve hızları ölçekleyerek yapılmaktadır. Bu işlemi, her hedef sıcaklıkta, hızları tamamen ölçekleyerek yapılan 2000 adımlık denge simülasyonları izlemektedir. Ardından sistemin hacmini, yoğunluğunu ve entalpisini hesaplamak için 20000 adımlık sabit sıcaklık, sabit basınç (TPN) simülasyonları yapılmaktadır. Buradan elde edilen sıfır gerilme ortalama matrisi $\langle h_0 \rangle$, 50000 adımlık EVN topluluğunda elastik sabitleri hesaplamak için kullanılmaktadır. Simülasyonlarda, hareket denklemlerini çözmek amacıyla $\Delta t = 2$ fs olan beşinci dereceden Gear öngörme-düzeltilme algoritması kullanılmaktadır. Parrinello-Rahman piston parametresi, $W = 400$ ve TPN

simülasyonlarında , Nosé-Hoover parametresi $Q = 100$ olarak seçilmişlerdir. Potansiyelin etkileşim uzaklığı iki örgü parametresi kadardır. Fakat sıcaklık etkilerini dikkate almak amacı ile yarım örgü parametresi kadar bir uzaklık eklenmiştir.

BÖLÜM 3

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 SONUÇLAR

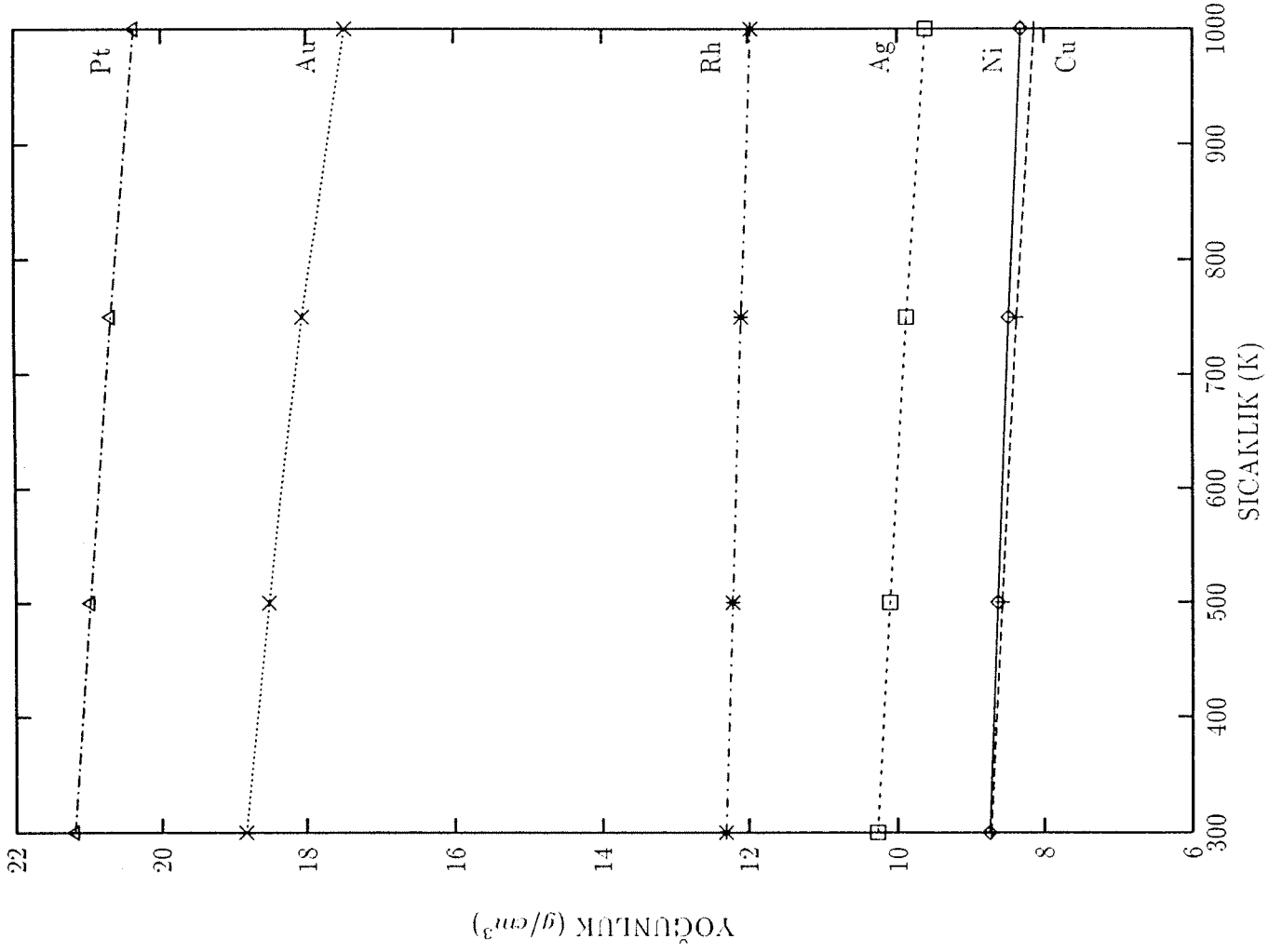
3.1.1 Saf Metaller

Bu bölümde yüzey merkezli kübik geçiş metalleri Au, Ag, Cu, Ni, Pt ve Rh'un moleküler simülasyon sonuçları verilmektedir. Tablo 3.1 de 20000 adımlık TPN moleküler dinamik simülasyonlarının sonuçları gösterilmektedir. Bunlar, değişik sıcaklıklarda hesaplanan yoğunluk, entalpi, potansiyel enerji ve 500 atomun hacmidir. Saf metallerin fiziksel özellikleri üzerinde sıcaklığın etkilerini gösterebilmek için, yoğunluk ve entalpi sonuçları 300, 500, 750 ve 1000 K sıcaklıklarında, Şekil 3.1 ve Şekil 3.2 de gösterilmektedir. Tablo 3.1'de, yoğunlukların deney ve simülasyon değerleri 0 ve 300K için gösterilmektedir. Simülasyon sonuçları deneyden, 0K sıcaklığında yaklaşık olarak %1, 300K sıcaklığında ise %2 lik bir sapma gösterilmektedir. Au, Ag, Cu, Ni, Pt ve Rh için, belirli sıcaklıklardaki örgü parametresindeki yüzdelik değişim (300K sıcaklığındaki örgü parametresi referans noktası olarak kullanılmıştır) Tablo 3.2 ve Tablo 3.3 de verilmektedir. Sonuç olarak, sıcaklık arttıkça, deneysel değerlerden sapma da artmaktadır.

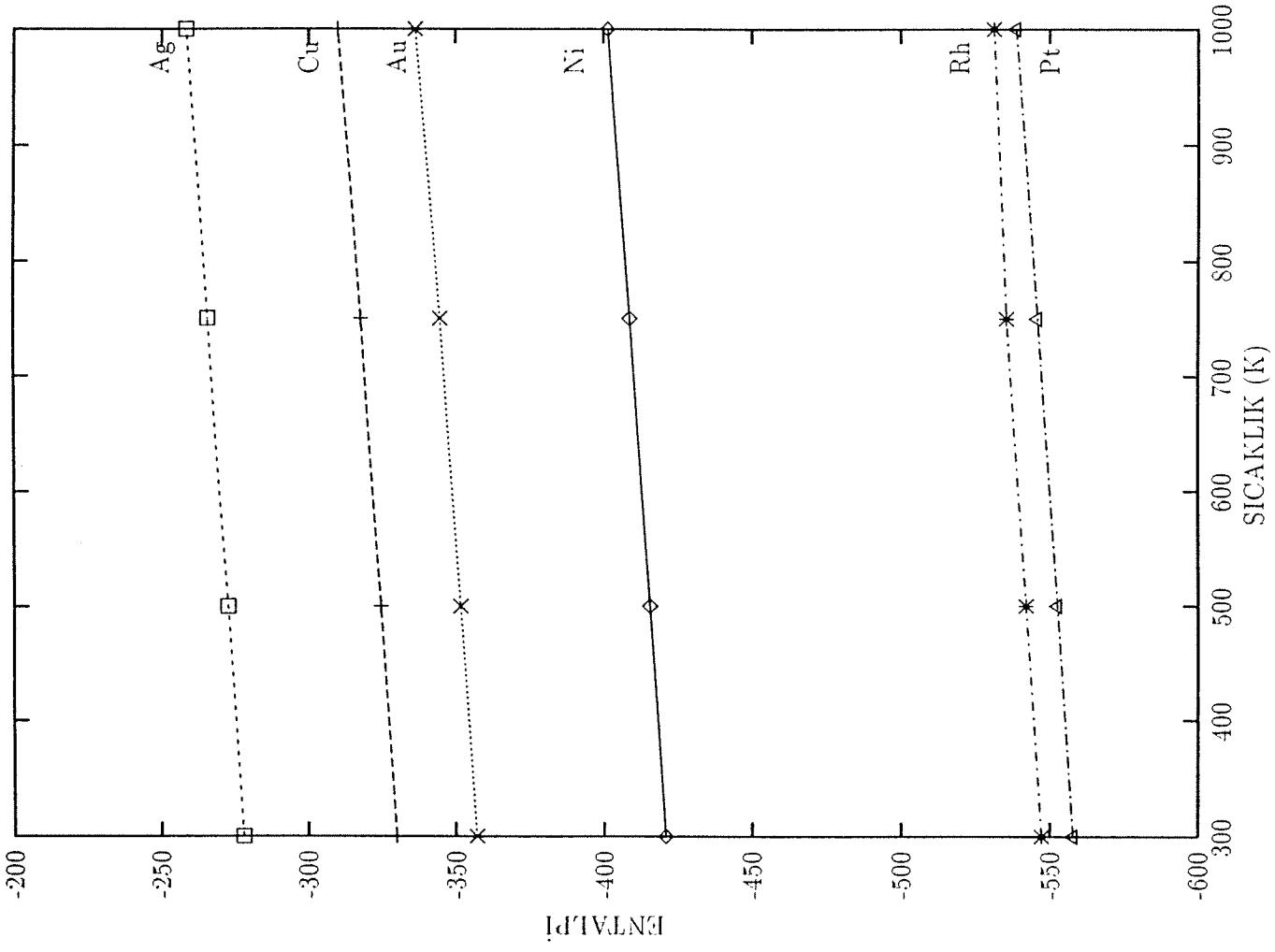
Tablolar 3.4-3.9'da, Au, Ag, Cu, Ni, Pt ve Rh'un 50000 adımlık EVN ben-zetişimlerinden elde edilen hacim modülü ve elastik sabitleri sunulmaktadır. Elastik sabitler, 300 ve 1500K sıcaklık aralığında hesaplanmışlardır. Hesaplarda, her yoğunlukta ve sıcaklıkta, TPN moleküler dinamik simülasyonundan, sistemin sıfır-gerilme durumu elde edilmektedir. Elastik sabitleri elde ederken, her sıcaklık için 50000 adımlık EVN simülasyonlarında bu referans durumu kullanılmıştır. 300K sıcaklığında deneysel sonuçlarla yapılan karşılaştırma Tablo 3.10'de gösterilmektedir. şekil 3.3'te, Ni için, elastik sabitlerdeki değişimin sıcaklık bağımlılığı verilmektedir. Bu metallerin, ısıtılıklarında, hacim modüllerindeki değişim şekil 3.4'te gösterilmektedir. 100K'deki hacim modülü simülasyon değerleri, bu metallerin erime sıcaklıklarının bir göstergesidir. Elastik sabitleri sonuçları, kristallerin elastik olarak kararlı olduklarını göstermektedir çünkü kararlılık şartları $C_{44} > 0$, $C_{11} > 0$ ve $C_{11} > C_{12}$ sağlanmışır ve sıcaklık arttırdıkça ısasal yumuşama davranışı elde edilmiştir.

Tablo 3.1: Au, Ag, Cu, Ni, Pt ve Rh'un 20000 adımlık TPN moleküler dinamik simülasyonları sonucu elde edilen yoğunluk, entalpi, potansiyel enerji ve hacim sonuçları. Parantez içindeki sayılar, o sıcaklıktaki deneysel değerlerdir.

T (K)	ρ (g/cm ³)	H (kJ/mol)	U (kJ/mol)	500 x V ₀ (nm ³)
0	8.9079 (8.968)	-428.27002	-428.28244	5.470
300	8.7468 (8.90)	-420.77492	-424.51844	5.571
500	8.6327	-415.54424	-421.78116	5.645
750	8.4815	-408.77260	-418.12898	5.745
1000	8.3176	-401.66660	-414.13714	5.858
0	8.9296 (9.018)	-337.51511	-337.52744	5.908
300	8.7235 (8.912)	-330.03778	-333.77963	6.048
500	8.5742	-324.71396	-330.95169	6.153
750	8.3717	-317.73297	-327.08560	6.302
1000	8.1334	-310.01874	-322.48972	6.486
0	10.5040 (10.635)	-285.52283	-285.53348	8.526
300	10.2710 (10.49)	-277.95578	-281.69931	8.719
500	10.1030	-272.64944	-278.88458	8.864
750	9.8755	-265.69861	-275.05511	9.068
1000	9.6191	-258.25937	-270.73138	9.310
0	19.2840 (19.488)	-364.67062	-364.68301	8.480
300	18.8411 (19.32)	-357.05188	-360.79401	8.679
500	18.5168	-351.69836	-357.93332	8.831
750	18.0595	-344.58054	-353.93341	9.055
1000	17.4804	-336.48160	-348.95288	9.355
0	21.5086	-565.39642	-565.40894	7.530
300	21.1954 (21.50)	-557.82990	-561.57330	7.641
500	20.9757	-552.62994	-558.86822	7.722
700	20.7427	-547.30029	-556.03040	7.808
750	20.6825	-545.93384	-555.28748	7.831
900	20.4961	-541.79057	-553.02002	7.902
1000	20.3664	-538.96735	-551.43976	7.952
1100	20.2303	-536.06519	-549.78400	8.006
1300	19.9378	-530.03790	-546.25262	8.123
1500	19.5992	-523.49762	-542.20453	8.264
0	12.4547	-554.75891	-554.77136	6.860
300	12.3152 (12.45)	-547.24719	-550.99084	6.937
500	12.2184	-542.09912	-548.33862	6.992
700	12.1191	-536.88055	-545.61493	7.049
750	12.0937	-535.56250	-544.91638	7.064
900	12.0162	-531.56805	-542.78949	7.110
1000	11.9637	-528.87659	-541.34656	7.141
1100	11.9099	-526.14417	-539.86707	7.173
1300	11.7990	-520.59625	-536.80499	7.241
1500	11.6838	-514.93768	-533.62976	7.312



Şekil 3.1: Sıcaklığın fonksiyonu olarak Au, Ag, Cu, Ni, Pt ve Rh'un yoğunlukları.



Şekil 3.2: Sıcaklığın fonksiyonu olarak Au, Ag, Cu, Ni, Pt ve Rh'un entalpileri.

Tablo 3.2: Sıcaklığın fonksiyonu olarak Au, Ag, Cu ve Ni' in lineer uzamaları.

		T (K)		500	750	1000
Ni	Simülasyon			0.44	1.04	1.72
	Deney			0.29	0.69	1.13
Cu	Simülasyon			0.58	1.40	2.42
	Deney			0.34	0.82	1.36
Ag	Simülasyon			0.55	1.34	2.26
	Deney			0.43	0.99	1.61
Au	Simülasyon			0.58	1.44	2.60
	Deney			0.31	0.70	1.14

Tablo 3.3: Sıcaklığın fonksiyonu olarak Pt ve Rh'un lineer uzaması.

T (K)	Pt		Rh	
	Deney	Simülasyon	Deney	Simülasyon
500	0.35	0.18	0.26	0.18
700	0.73	0.38	0.54	0.39
750	0.83	0.42	0.61	0.46
900	1.14	0.59	0.83	0.61
1000	1.36	0.70	0.98	0.73
1100	1.59	0.81	1.13	0.84
1300	2.10	1.04	1.46	1.11
1500	2.72	1.29	1.80	1.38

Tablo 3.4: 50000 adım sonucunda EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen Au'nin 300 K, 500 K, 750 K ve 1000 K' de hesaplanan elastik sabitleri ve hacim modülü.

T (K)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
300	158.24 ±0.64	131.56 ±0.02	34.92 ±0.10	140.45 ±0.23
500	141.74 ±0.75	118.92 ±0.21	30.08 ±0.56	126.52 ±0.39
750	123.92 ±0.62	107.42 ±0.92	24.10 ±0.58	112.92 ±0.82
1000	95.43 ±0.86	84.78 ±0.16	16.78 ±0.81	88.33 ±0.39

Tablo 3.5: 50000 adım sonucunda EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen Ag'nin 300 K, 500 K, 750 K ve 1000 K' de hesaplanan elastik sabitleri ve hacim modülü.

T (K)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
300	126.95 ±0.23	88.49 ±0.11	50.50 ±0.08	101.31 ±0.15
500	117.46 ±0.27	83.45 ±0.13	45.50 ±0.28	94.79 ±0.17
750	104.16 ±0.58	76.79 ±0.72	37.75 ±0.33	85.91 ±0.68
1000	91.88 ±0.86	70.59 ±1.27	31.54 ±0.80	77.69 ±1.14

Tablo 3.6: 50000 adım sonucunda EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen Cu'nin 300 K, 500 K, 750 K ve 1000 K' de hesaplanan elastik sabitleri ve hacim modülü.

T (K)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
300	153.06 ±0.42	119.45 ±0.16	49.35 ±0.27	130.65 ±0.25
500	140.87 ±0.19	112.78 ±0.24	43.46 ±0.40	122.14 ±0.23
750	126.46 ±1.06	104.43 ±0.32	36.37 ±1.39	111.77 ±0.57
1000	109.09 ±0.66	94.40 ±0.94	27.92 ±0.65	99.30 ±0.85

Tablo 3.7: 50000 adım sonucunda EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen Ni'nin 300 K, 500 K, 750 K ve 1000 K' de hesaplanan elastik sabitleri ve hacim modülü.

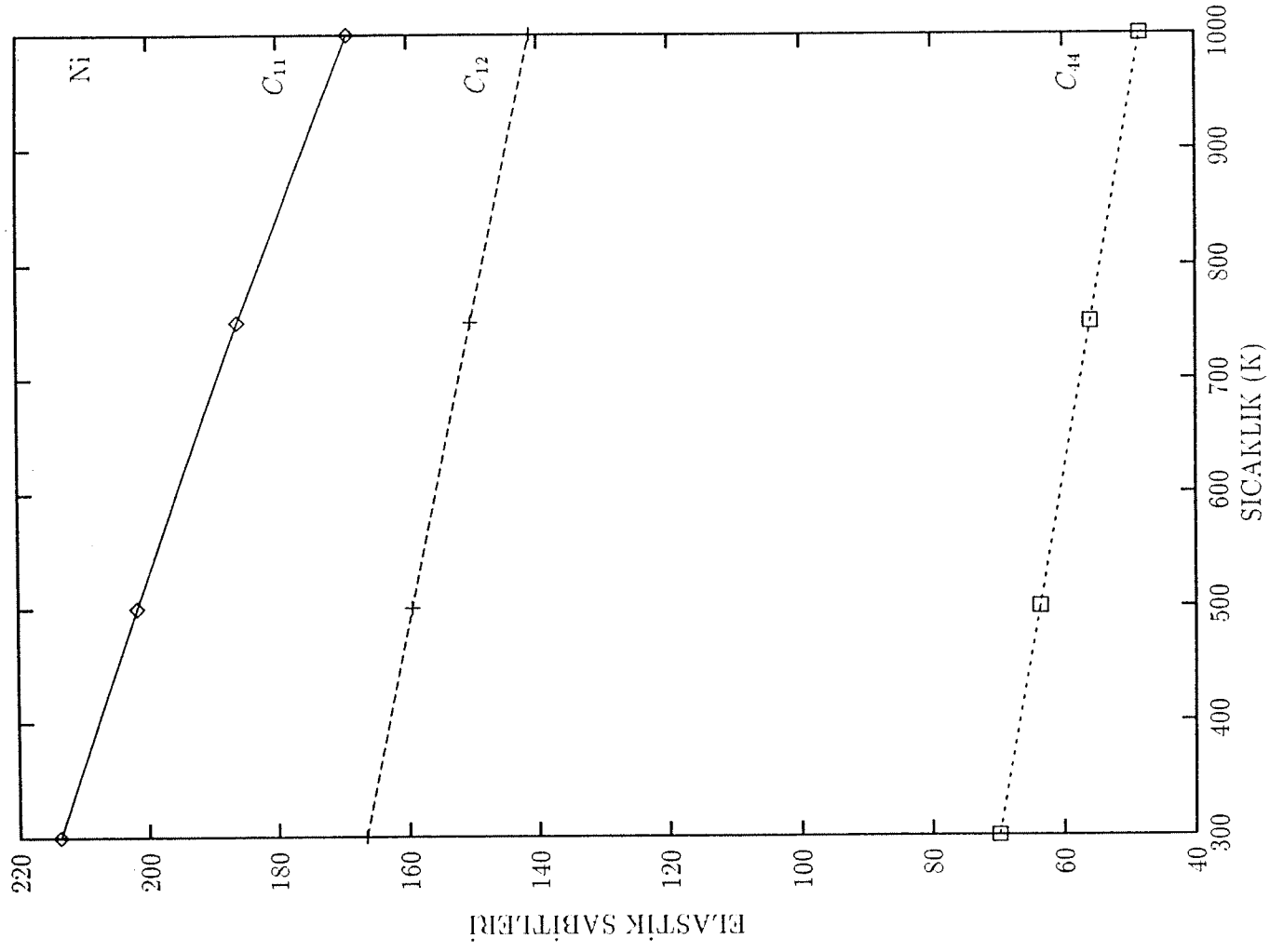
T (K)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
300	213.76 ±0.19	166.57 ±0.20	69.77 ±0.21	182.30 ±0.20
500	201.70 ±0.21	159.48 ±0.51	63.56 ±0.20	173.55 ±0.41
750	186.05 ±0.66	150.34 ±0.06	55.94 ±0.55	162.24 ±0.26
1000	169.14 ±1.99	141.08 ±0.87	48.29 ±0.28	150.43 ±1.24

Tablo 3.8: 50000 adım sonucunda EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen Pt'un 300 K'den 1500 K'e 200 K'lik artımlarla hesaplanan elastik sabitleri ve hacim modülü.

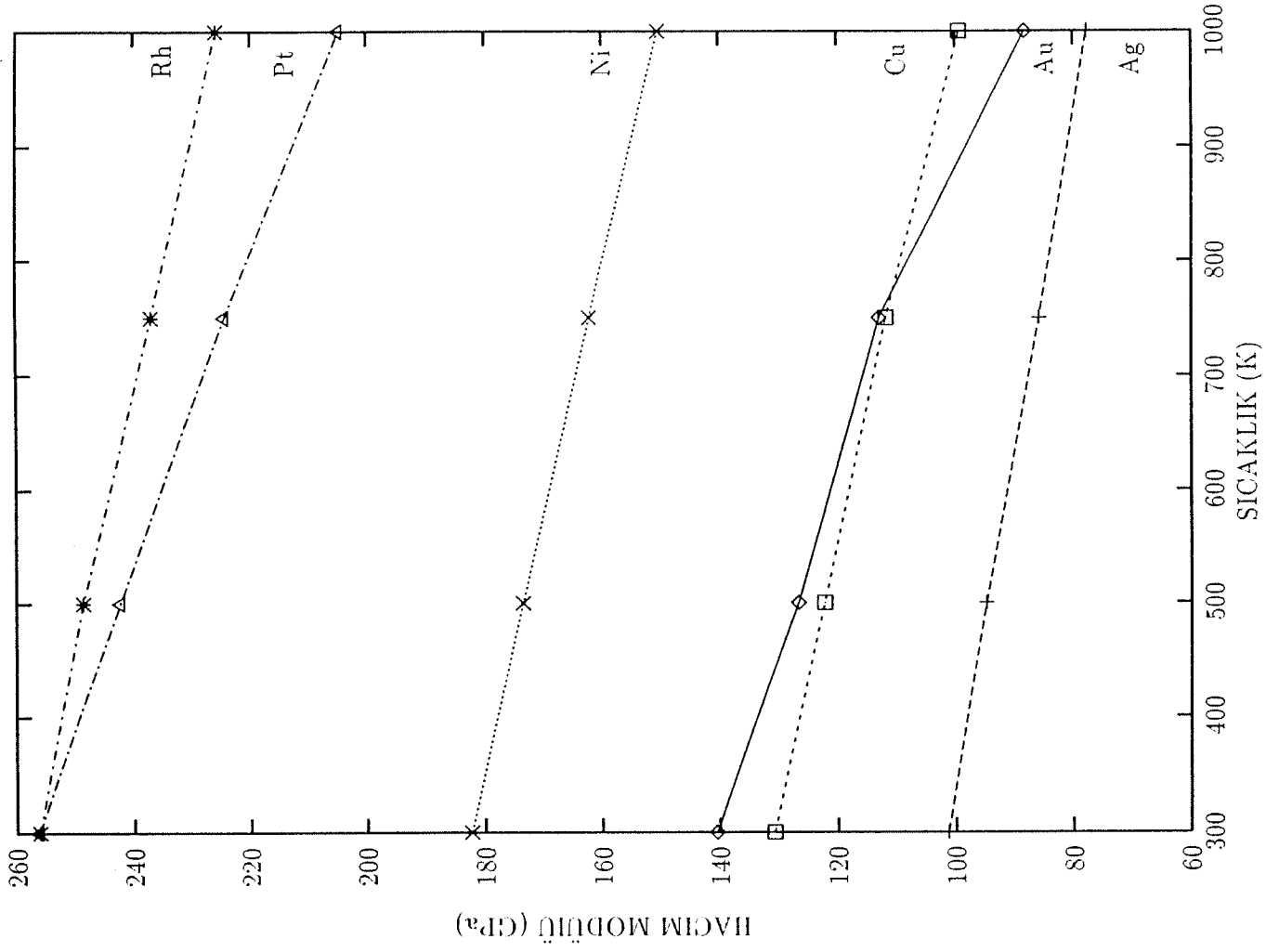
T (K)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
300	289.63 ±1.02	239.55 ±0.16	65.07 ±0.28	256.24 ±0.45
500	272.67 ±0.87	227.11 ±0.77	59.67 ±0.36	242.29 ±0.80
700	256.12 ±1.71	214.38 ±0.78	54.15 ±0.59	228.30 ±1.09
750	251.09 ±1.06	211.05 ±0.72	52.90 ±0.28	224.34 ±0.84
900	233.28 ±0.40	196.58 ±0.32	49.08 ±0.50	208.81 ±0.35
1000	227.47 ±2.66	193.46 ±0.81	45.50 ±0.50	204.80 ±1.43
1100	219.39 ±0.80	188.60 ±0.62	44.12 ±1.51	198.86 ±0.68
1300	200.63 ±2.39	174.16 ±0.51	38.78 ±0.55	182.98 ±1.14
1500	177.28 ±2.46	155.50 ±0.40	31.94 ±1.96	162.76 ±1.09

Tablo 3.9: 50000 adım sonucunda EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen Rh'un 300 K'den 1500 K'e 200 K'lik artımlarla hesaplanan elastik sabitleri ve hacim modülü.

T (K)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
300	322.30 ±0.66	223.02 ±0.90	131.95 ±0.69	256.11 ±0.82
500	312.03 ±0.69	216.89 ±0.44	124.72 ±0.15	248.60 ±0.52
700	298.92 ±0.77	210.23 ±0.78	117.44 ±0.14	239.79 ±0.78
750	295.14 ±0.88	207.72 ±0.73	116.27 ±1.27	236.86 ±0.78
900	286.44 ±0.62	203.55 ±0.69	110.80 ±0.97	231.17 ±0.67
1000	279.36 ±1.12	199.07 ±0.71	108.16 ±1.07	225.83 ±0.84
1100	274.83 ±1.49	197.32 ±0.20	104.07 ±0.10	223.15 ±0.63
1300	263.48 ±0.77	191.06 ±2.16	97.36 ±0.88	215.20 ±1.70
1500	249.59 ±0.12	184.75 ±1.18	91.29 ±1.32	206.36 ±0.83



Şekil 3.3: Sıcaklığın fonksiyonu olarak Ni'in elastik sabitleri.



Şekil 3.4: Sıcaklığın fonksiyonu olarak Au, Ag, Cu, Ni, Pt ve Rh'un hacim modülleri.

Tablo 3.10: 300 K'de yüzey merkezli kübik metallerin elastik sabitleri. Her bir veri kolonunda, ilk rakam MD simülasyon sonuçlarını verirken, parantez içindeki ikinci rakam deneysel değerleri vermektedir. Üçüncü rakam ise deneysel yoğunluktan hesaplanan MD değerleridir.

Metal	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
Au	158.24 (192.34)191.20	131.56 (163.14)151.60	34.92 (41.95)47.20
Ag	126.95 (123.99)147.70	88.49 (93.67)100.00	50.50 (46.12)60.44
Cu	153.06 (168.39)175.70	119.45 (121.42)132.00	49.35 (75.39)58.60
Ni	213.76 (250.8)239.3	166.50 (150.0)180.22	69.77 (123.5)81.40
Pt	289.63 (346.7)323.51	239.55 (250.7)259.85	65.07 (76.5)78.16
Rh	322.30 (412.6)340.59	223.02 (193.5)232.27	131.95 (184.1)139.86

3.1.2 Alaşımlar

Bu bölümde, Ag-Au, Ni-Cu ve Pt-Rh alaşımları için elde edilen moleküler simülasyon sonuçları sunulmaktadır. Tablo 3.11 ve 3.12'de, Ag-Au ve Cu-Ni ikili alaşımlarının simülasyon sonuçları verilmektedir. Bunlar 300K sıcaklığındaki karışım entalpisi ve yoğunluklardır. Tablolar 3.13-3.19'de, Pt-Rh alaşımları için, yoğunluk, 500 atomun hacmi ve karışım entalpisi Pt içindeki Rh yüzdesinin fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Buradaki bütün bu sonuçlar, TPN moleküler dinamik simülasyonu sonuçlarıdır. Şekil 3.5'te Cu-Ni ve Ag-Au'nun yoğunlukları atomik yüzdelere göre çizilmiştir. Şekil 3.6'da ise, Pt-Rh alaışımının 6 farklı % konsantrasyonunda sıcaklıkla yoğunluğun değişimi çizilmiştir. Aynı ikili alaşımların 300K'deki karışım entalpileri ise şekil 3.7'de gösterilmektedir. Burada karışım entalpisinin işaretleri bütün konsantrasyonlar için negatiftir. Bu da bu malzemelerin birbirlerini entalpik olarak tercih ettiklerini göstermektedir.

Tablolar 3.20-3.26'de, Pt-Rh alaışımının 50000 adımlık EVN simülasyonlarından elde edilen hacim modülü ve elastik sabitleri verilmektedir. Heasplar 300K

Tablo 3.11: Ag-Au ikili alaşımlarının 2000'den 25000 adıma TPN moleküler dinamik simülasyonlarından 300 K'de elde edilen karışım entalpisi ve yoğunluğu.

Yüzde Au @ Ag	ρ (g/cm^3)	H (kJ/mol)	ΔH (J/mol)
0	10.2708	-277.95450	0.0
10	11.1411	-286.73332	-869.67
20	12.0089	-295.38254	-1609.74
30	12.8757	-303.84702	-2165.07
40	13.7408	-312.16146	-2570.36
50	14.6009	-320.20978	-2709.53
60	15.4590	-328.08450	-2675.10
70	16.3107	-335.64754	-2328.99
80	17.1593	-343.42174	-2193.44
90	18.0029	-350.15168	-1014.83
100	18.8409	-357.04600	0.0

sıcaklığından 1500K sıcaklığına kadar 200K sıcaklık artımlarıyla tekrarlanmıştır.

Şekil 3.8'te, Pt-Rh alaşımının hacim modülü Rh'un konsantrasyonun fonksiyonu olarak 300K sıcaklığından 1500K sıcaklığına kadar olan 200K sıcaklık artımlı olan sıcaklıklarda gösterilmiştir.

Şekiller 3.9-3.15'de, farklı 6 konsantrasyon değerinde Pt-Rh alaşımının elastik sabitleri çizilmiştir. Sıcaklık etkilerini gözlemleyebilmek amacıyla, çizimler, 300K'den 1500K'e 200K'lik artımlarla tekrarlanmıştır.

Elastik sabit sonuçlarından, saf metallerde olduğu gibi, Pt-Rh alaşımının kristalleri elastik olarak karalıdır çünkü $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$ ve $C_{11} > C_{12}$ şartları sağlanmıştır.

Tablo 3.12: Cu-Ni ikili alaşımlarının 20000'den 25000 adıma TPN moleküler dinamik simülasyonlarından 300 K'de elde edilen karışım entalpisi ve yoğunluğu.

Yüzde Ni @ Cu	ρ (g/cm^3)	H (kJ/mol)	ΔH (J/mol)
0	8.7241	-330.03506	0.0
10	8.7368	-339.24688	-137.13
20	8.7490	-348.45416	-269.72
30	8.7560	-357.59454	-335.41
40	8.7629	-366.73834	-410.14
50	8.7667	-375.82918	-410.67
60	8.7663	-384.89876	-416.70
70	8.7650	-393.93110	-374.56
80	8.7611	-402.92374	-291.16
90	8.7550	-411.86898	-161.71
100	8.7691	-420.78196	0.0

Tablo 3.13: 300 K'de, Pt-Rh ikili alaışımının 20000 adımlık TPN moleküler dinamik simülasyonları sonucu elde edilen yoğunluk, entalpi, potansiyel enerji, karışım entalpisi ve hacim sonuçları.

Pt'daki Rh yüzdesi	ρ (g/cm^3)	H (kJ/mol)	U (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	$500 \times V_0$ (nm^3)
0	21.1954	-557.82990	-561.57330	0	7.641
20	19.5956	-559.32355	-563.06616	-3.61	7.484
40	17.9043	-559.18555	-562.92883	-5.59	7.336
60	16.1231	-557.02637	-560.77002	-5.55	7.197
80	14.2582	-552.93036	-556.67310	-3.57	7.065
100	12.3152	-547.24719	-550.99084	0	6.937

Tablo 3.14: 500 K'de, Pt-Rh ikili alaşımının 20000 adımlık TPN moleküler dinamik simülasyonları sonucu elde edilen yoğnluk, entalpi, potansiyel enerji, karışım entalpisi ve hacim sonuçları.

Pt'daki Rh yüzdesi	ρ (g/cm^3)	H (kJ/mol)	U (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	$500 \times V_0$ (nm^3)
0	20.9747	-552.62994	-558.86823	0	7.722
20	19.4114	-554.14758	-560.38312	-3.62	7.555
40	17.7480	-554.02161	-560.26007	-5.60	7.401
60	15.9901	-551.87250	-558.11035	-5.56	7.257
80	14.1447	-547.78296	-554.02094	-3.58	7.122
100	12.2184	-542.09912	-548.33862	0	6.992

Tablo 3.15: 700 K'de, Pt-Rh ikili alaşımının 20000 adımlık TPN moleküler dinamik simülasyonları sonucu elde edilen yoğnluk, entalpi, potansiyel enerji, karışım entalpisi ve hacim sonuçları.

Pt'daki Rh yüzdesi	ρ (g/cm^3)	H (kJ/mol)	U (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	$500 \times V_0$ (nm^3)
0	20.7427	-547.30029	-556.03040	0	7.808
20	19.2180	-548.84998	-557.58240	-3.63	7.631
40	17.5859	-548.75763	-557.48914	-5.63	7.469
60	15.8529	-546.63177	-555.36334	-5.58	7.320
80	14.0275	-542.57092	-551.29205	-3.61	7.182
100	12.1191	-536.88055	-545.61493	0	7.049

Tablo 3.16: 900 K'de, Pt-Rh ikili alaşımının 20000 adımlık TPN moleküler dinamik simülasyonları sonucu elde edilen yoğnluk, entalpi, potansiyel enerji, karışım entalpisi ve hacim sonuçları.

Pt'daki Rh yüzdesi	ρ (g/cm^3)	H (kJ/mol)	U (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	$500 \times V_0$ (nm^3)
0	20.4961	-541.79657	-553.02002	0	7.902
20	19.0161	-543.42926	-554.65161	-3.68	7.712
40	17.4170	-543.38116	-554.60815	-5.68	7.541
60	15.7095	-541.27362	-552.49847	-5.61	7.387
80	13.9060	-537.21973	-548.44653	-3.61	7.244
100	12.0162	-531.56805	-542.78949	0	7.110

Tablo 3.17: 1100 K'de, Pt-Rh ikili alaşımının 20000 adımlık TPN moleküler dinamik simülasyonları sonucu elde edilen yoğnluk, entalpi, potansiyel enerji, karışım entalpisi ve hacim sonuçları.

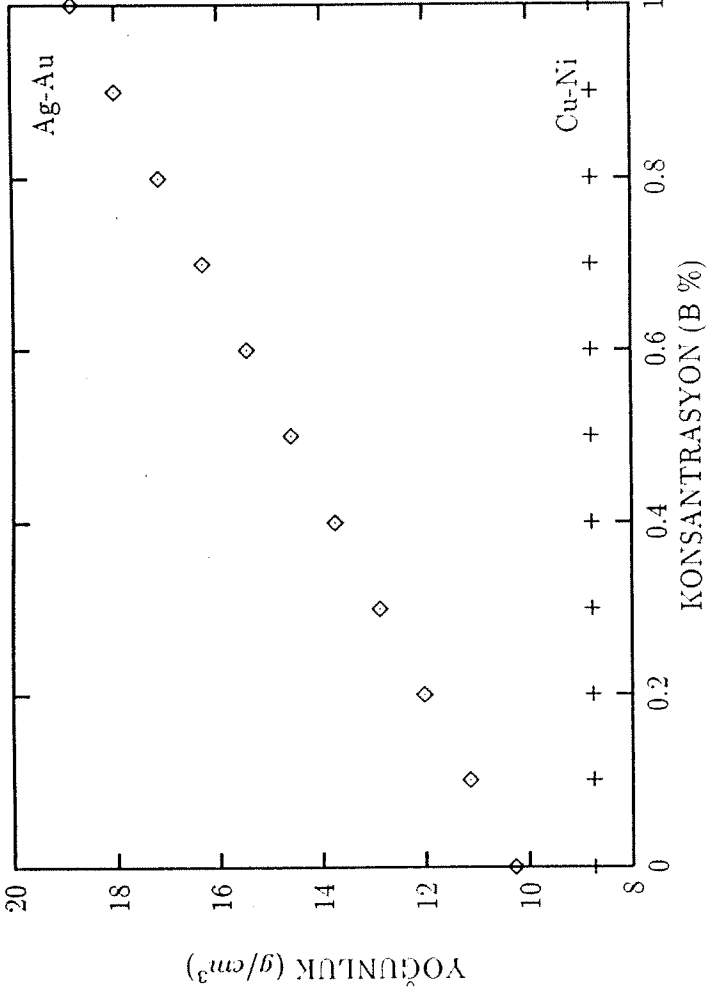
Pt'daki Rh yüzdesi	ρ (g/cm^3)	H (kJ/mol)	U (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	$500 \times V_0$ (nm^3)
0	20.2308	-536.06519	-549.78400	0	8.006
20	18.8018	-537.83844	-551.55670	-3.76	7.700
40	17.2391	-537.84790	-551.56866	-5.75	7.619
60	15.5611	-535.81415	-549.53125	-5.70	7.457
80	13.7803	-531.78235	-545.50494	-3.65	7.310
100	11.9099	-526.14417	-539.86707	0	7.173

Tablo 3.18: 1300 K'de, Pt-Rh ikili alaşımının 20000 adımlık TPN moleküler dinamik simülasyonları sonucu elde edilen yoğnluk, entalpi, potansiyel enerji, karışım entalpisi ve hacim sonuçları.

Pt'daki Rh yüzdesi	ρ (g/cm^3)	H (kJ/mol)	U (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	$500 \times V_0$ (nm^3)
0	19.9378	-530.03790	-546.25262	0	8.123
20	18.5713	-532.01422	-548.22675	-3.86	7.897
40	17.0512	-532.15912	-548.37323	-5.90	7.703
60	15.4037	-530.18121	-546.39642	-5.81	7.533
80	13.6479	-526.20264	-542.41376	-3.72	7.381
100	11.7990	-520.59625	-536.80499	0	7.241

Tablo 3.19: 1500 K'de, Pt-Rh ikili alaşımının 20000 adımlık TPN moleküler dinamik simülasyonları sonucu elde edilen yoğnluk, entalpi, potansiyel enerji, karışım entalpisi ve hacim sonuçları.

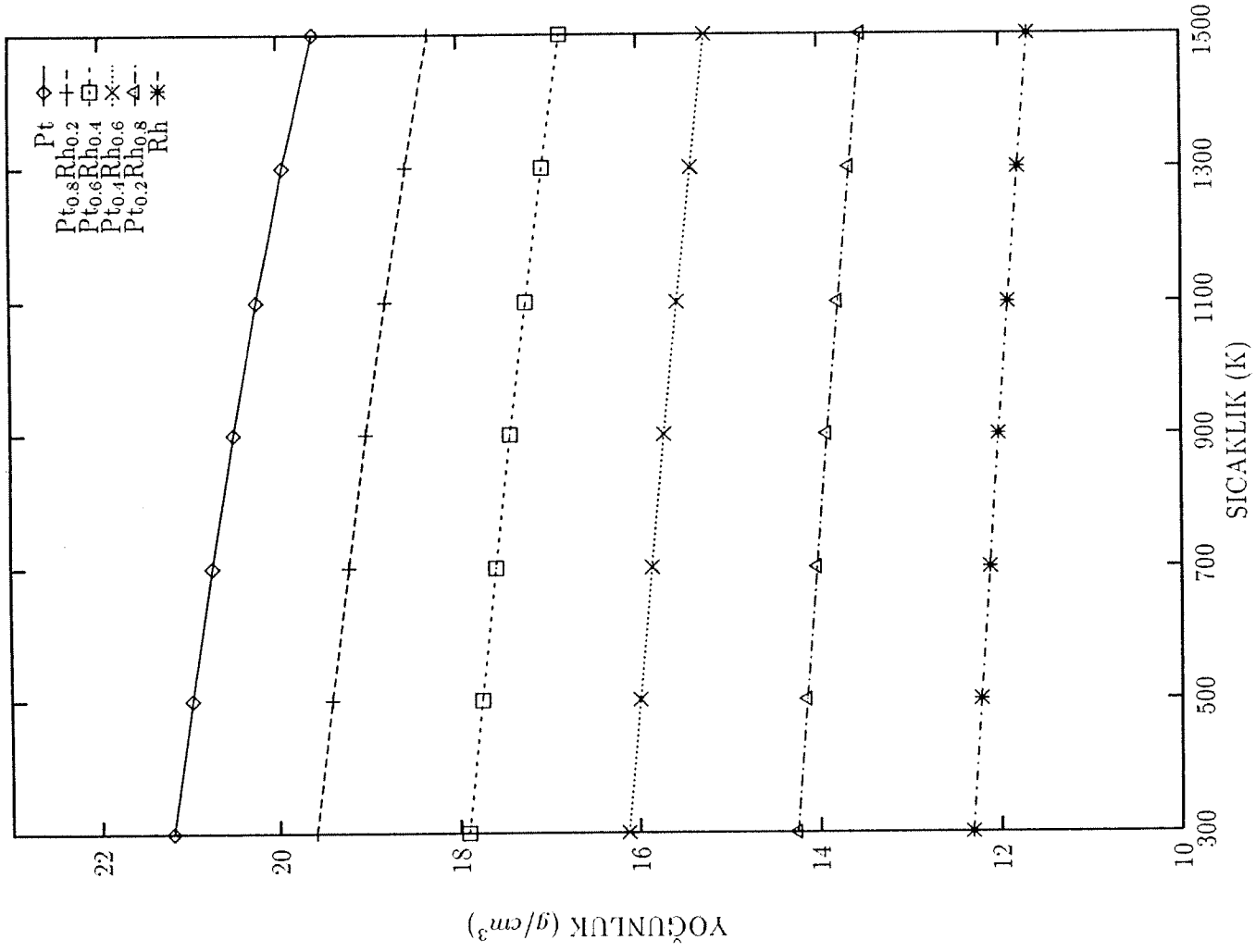
Pt'daki Rh yüzdesi	ρ (g/cm^3)	H (kJ/mol)	U (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	$500 \times V_0$ (nm^3)
0	19.5992	-523.49762	-542.20453	0	8.264
20	18.3153	-525.84515	-544.55426	-4.06	8.007
40	16.8505	-526.26013	-544.96924	-6.19	7.795
60	15.2393	-524.39423	-543.10083	-6.03	7.615
80	13.5118	-520.51141	-539.21655	-3.86	7.456
100	11.6838	-514.93768	-533.62976	0	7.312



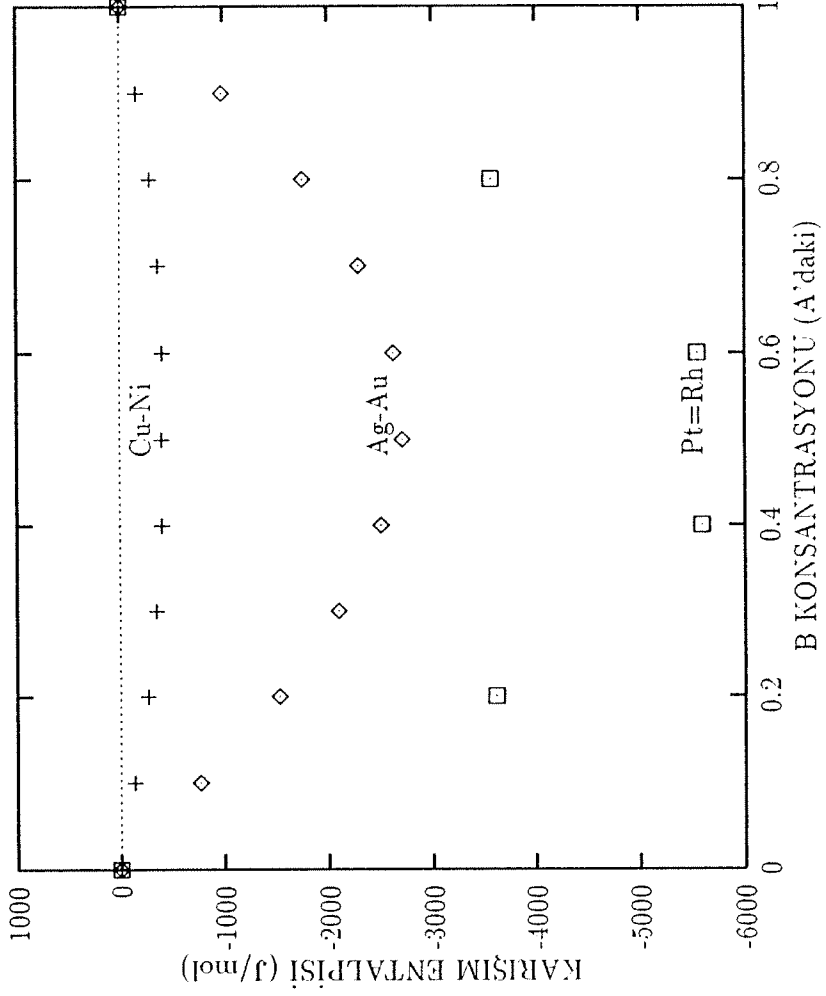
Şekil 3.5: Ag-Au'da Au'nin ve Cu-Ni'de Ni'nin konsantrasyonlarının fonksiyonu olarak Ag-Au ve Cu-Ni yoğunlukları.

Tablo 3.20: Pt-Rh ikili alaşımının 300 K'de 50000 adımlık EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen elastik sabitleri ve hacim modülü.

Pt içindeki Rh yüzdesi	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
0	289.63 ± 1.02	239.55 ± 0.16	65.07 ± 0.28	256.24 ± 0.45
20	299.59 ± 0.25	239.13 ± 0.29	79.22 ± 0.57	259.28 ± 0.27
40	308.43 ± 1.06	237.16 ± 0.63	94.06 ± 0.67	260.91 ± 0.77
60	316.17 ± 0.79	233.66 ± 0.74	107.94 ± 1.31	261.16 ± 0.75
80	321.02 ± 0.22	228.97 ± 0.26	120.90 ± 0.27	259.65 ± 0.24
100	322.30 ± 0.66	223.02 ± 0.90	131.95 ± 0.69	256.11 ± 0.82



Şekil 3.6: Pt-Rh ikili alaşımının farklı altı konsantrasyonunda yoğunluğun sıcaklık bağımlılığı.



Şekil 3.7: Ag-Au, Cu-Ni ve Pt-Rh ikili alaşımlarının 300 K'deki konsantrasyonlarının fonksiyonu olarak karışım entalpileri.

Tablo 3.21: Pt-Rh ikili alaşınının 500 K'de 50000 adımlık EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen elastik sabitleri ve bulk modülü.

Pt içindeki Rh yüzdesi	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
0	272.67 ±0.87	227.11 ±0.77	59.67 ±0.36	242.29 ±0.80
20	284.02 ±0.42	227.92 ±0.86	73.68 ±0.64	246.62 ±0.72
40	295.74 ±0.89	228.83 ±0.27	88.34 ±0.83	251.13 ±0.48
60	303.09 ±0.63	226.62 ±0.86	101.37 ±1.47	252.11 ±0.79
80	307.93 ±0.57	221.48 ±0.39	114.29 ±0.43	250.30 ±0.45
100	312.03 ±0.69	216.89 ±0.44	124.72 ±0.15	248.60 ±0.52

Tablo 3.22: Pt-Rh ikili alaşınının 700 K'de 50000 adımlık EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen elastik sabitleri ve bulk modülü.

Pt içindeki Rh yüzdesi	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
0	256.12 ±1.71	214.38 ±0.78	54.15 ±0.59	228.30 ±1.09
20	268.39 ±0.98	217.45 ±0.97	68.04 ±0.72	234.43 ±0.97
40	280.89 ±1.39	220.27 ±0.26	81.78 ±1.41	240.48 ±0.64
60	290.39 ±0.21	217.54 ±0.74	95.73 ±0.68	241.83 ±0.56
80	295.47 ±0.28	214.16 ±0.89	107.47 ±0.36	241.27 ±0.68
100	298.92 ±0.77	210.23 ±0.78	117.44 ±0.14	239.79 ±0.78

Tablo 3.23: Pt-Rh ikili alaşınının 900 K'de 50000 adımlık EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen elastik sabitleri ve bulk modülü.

Pt içindeki Rh yüzdesi	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
0	233.28 ±0.40	196.58 ±0.32	49.08 ±0.50	208.81 ±0.35
20	253.62 ±1.14	207.58 ±1.51	61.63 ±0.80	222.92 ±1.39
40	266.78 ±0.88	210.31 ±0.60	75.98 ±0.86	229.14 ±0.70
60	275.60 ±1.02	209.64 ±0.38	88.82 ±2.13	231.63 ±0.59
80	284.55 ±0.42	208.64 ±0.52	101.88 ±1.98	233.94 ±0.49
100	286.44 ±0.62	203.54 ±0.69	110.80 ±0.97	231.17 ±0.67

Tablo 3.24: Pt-Rh ikili alaşımının 1100 K'de 50000 adımlık EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen elastik sabitleri ve bulk modülü.

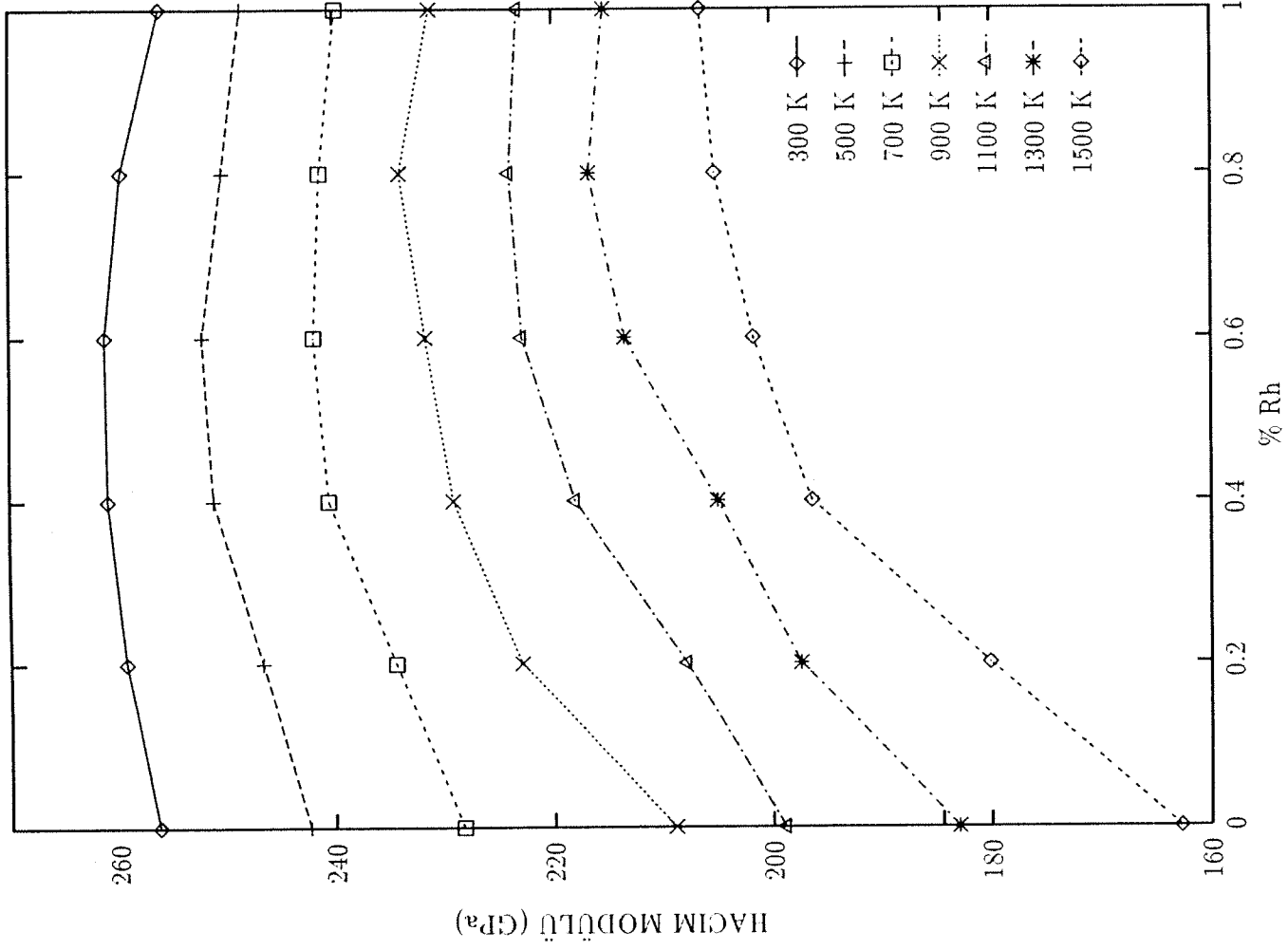
Pt içindeki Rh yüzdesi	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
0	219.39 \pm 0.80	188.60 \pm 0.62	44.12 \pm 1.50	198.86 \pm 0.68
20	235.55 \pm 1.58	193.89 \pm 1.12	56.77 \pm 0.58	207.77 \pm 1.27
40	253.07 \pm 1.08	200.44 \pm 1.04	69.14 \pm 2.31	217.99 \pm 1.05
60	263.03 \pm 1.26	202.75 \pm 0.42	82.82 \pm 0.87	222.84 \pm 0.70
80	270.66 \pm 1.33	200.58 \pm 0.78	93.93 \pm 0.82	223.94 \pm 0.97
100	274.83 \pm 1.49	197.32 \pm 0.20	104.07 \pm 0.10	223.15 \pm 0.63

Tablo 3.25: Pt-Rh ikili alaşımının 1300 K'de 50000 adımlık EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen elastik sabitleri ve bulk modülü.

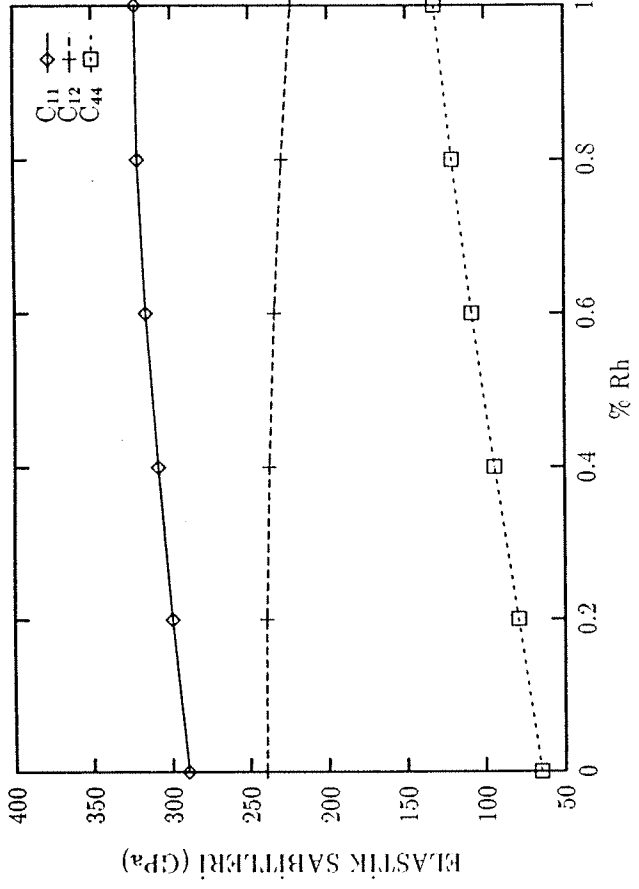
Pt içindeki Rh yüzdesi	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
0	200.63 \pm 2.39	174.16 \pm 0.51	38.78 \pm 0.55	182.98 \pm 1.14
20	223.11 \pm 3.91	184.60 \pm 1.96	52.05 \pm 1.69	197.44 \pm 2.61
40	235.54 \pm 0.97	189.62 \pm 0.60	64.96 \pm 1.17	204.93 \pm 0.72
60	251.12 \pm 0.32	194.52 \pm 1.68	76.43 \pm 0.70	213.39 \pm 1.23
80	259.86 \pm 0.51	195.03 \pm 0.32	88.05 \pm 0.72	216.64 \pm 0.39
100	263.48 \pm 0.77	191.06 \pm 2.16	97.36 \pm 0.88	215.20 \pm 1.70

Tablo 3.26: Pt-Rh ikili alaşımının 1500 K'de 50000 adımlık EVN Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilen elastik sabitleri ve bulk modülü.

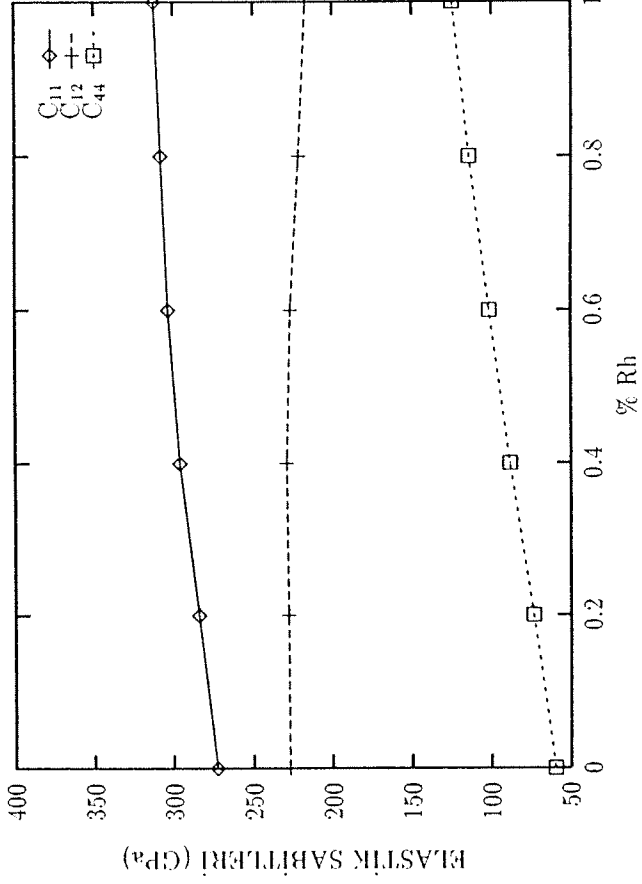
Pt içindeki Rh yüzdesi	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
0	177.28 \pm 2.46	155.50 \pm 0.40	31.94 \pm 1.96	162.76 \pm 1.09
20	199.89 \pm 0.23	170.22 \pm 1.53	44.74 \pm 0.85	180.11 \pm 1.10
40	224.07 \pm 2.13	182.51 \pm 0.83	57.30 \pm 0.58	196.36 \pm 1.26
60	234.25 \pm 0.99	185.31 \pm 0.50	69.44 \pm 1.34	201.62 \pm 0.66
80	243.44 \pm 1.78	185.95 \pm 0.89	81.30 \pm 0.92	205.11 \pm 1.19
100	249.59 \pm 0.12	184.75 \pm 1.18	91.29 \pm 1.32	206.36 \pm 0.83



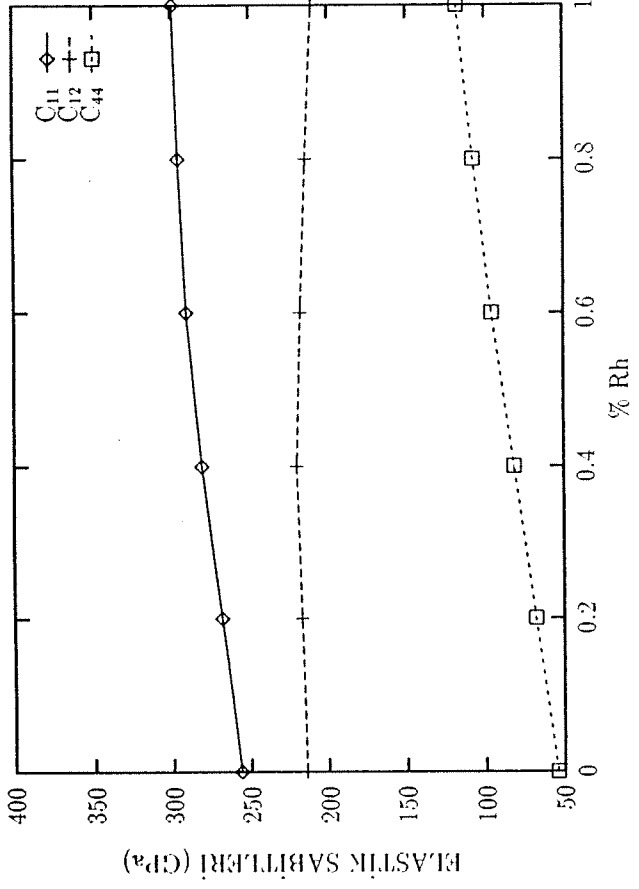
Şekil 3.8: Pt-Rh alaşımında Rh konsantrasyonunun fonksiyonu olarak çeşitli sıcaklıklardaki bulk modülü.



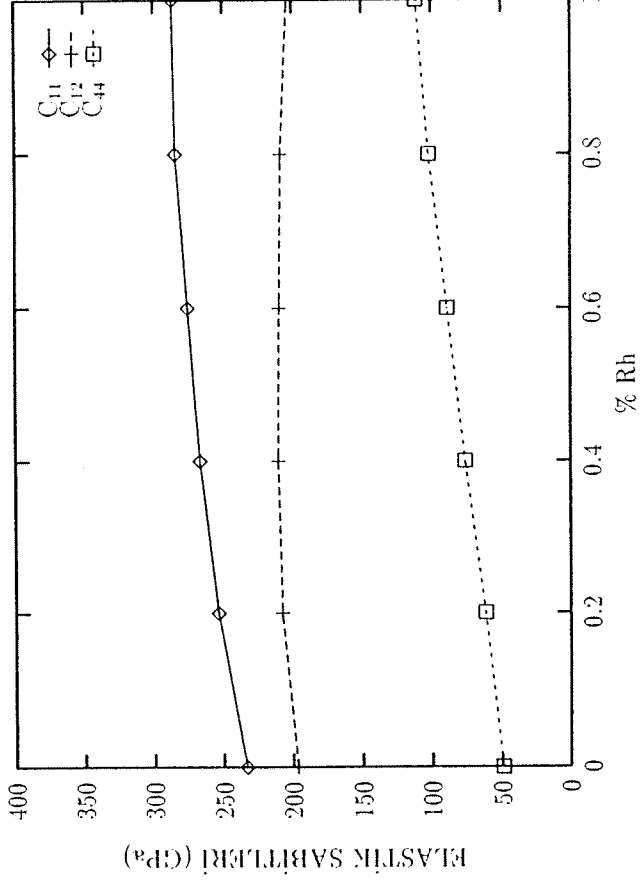
Şekil 3.9: 300 K sıcaklığında, Pt içindeki Rh konsantrasyonunun fonksiyonu olarak elastik sabitleri.



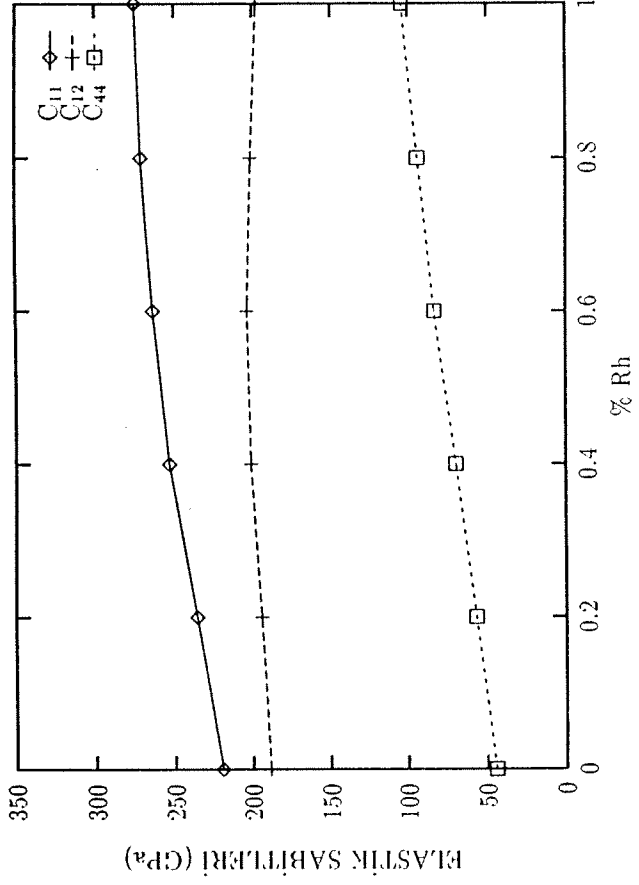
Şekil 3.10: 500 K sıcaklığında, Pt içindeki Rh konsantrasyonunun fonksiyonu olarak elastik sabitleri.



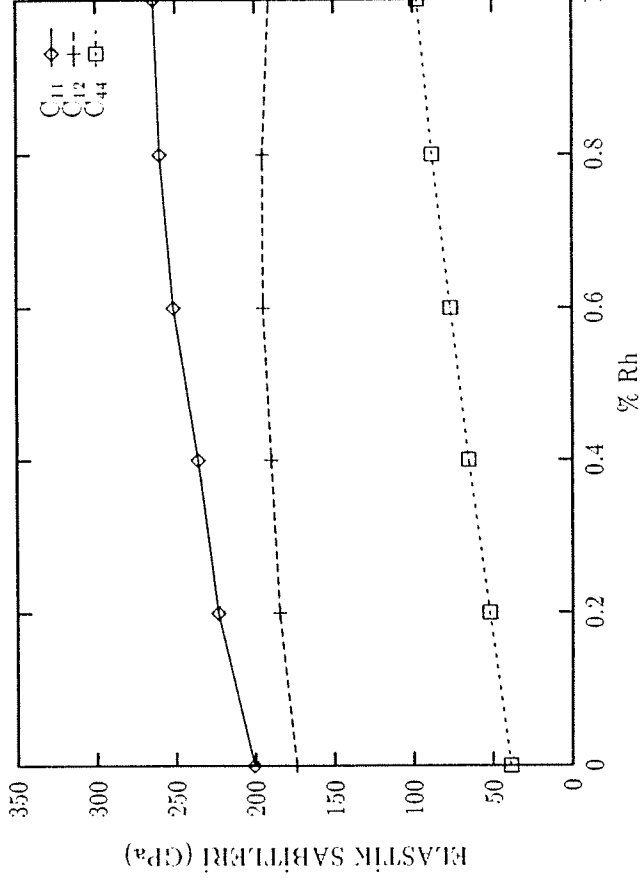
Şekil 3.11: 700 K sıcaklığında, Pt içindeki Rh konsantrasyonunun fonksiyonu olarak elastik sabitleri.



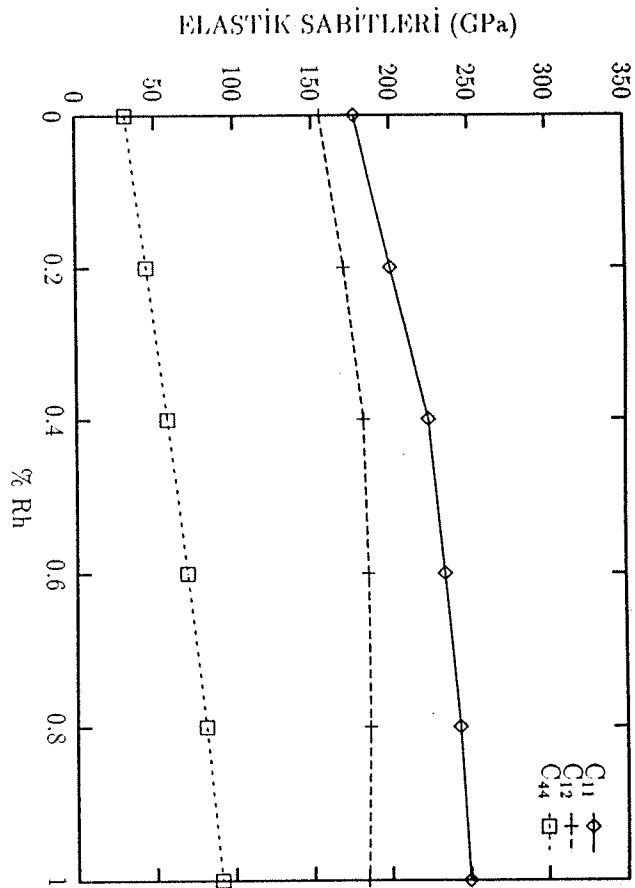
Şekil 3.12: 900 K sıcaklığında, Pt içindeki Rh konsantrasyonunun fonksiyonu olarak elastik sabitleri.



Şekil 3.13: 1100 K sıcaklığında, Pt içindeki Rh konsantrasyonunun fonksiyonu olarak elastik sabitleri.



Şekil 3.14: 1300 K sıcaklığında, Pt içindeki Rh konsantrasyonunun fonksiyonu olarak elastik sabitleri.



Şekil 3.15: 1500 K sıcaklığında, Pt içindeki Rh konsantrasyonunun fonksiyonu olarak elastik sabitleri.

3.2 TARTIŞMA

Bu projede 500 atomdan oluşan yüzey merkezli kübik yapılu kristallerin simülasyonu yapılmıştır. Bir takım termodinamiksel özellikleri hesaplarken, atom sayısındaki artım, istatistiksel olarak daha iyi sonuçlar verecektir. Fakat buradaki atom sayısı, tamamen bilgisayarın performansı ile ilgili bir büyüklüktür. Teknoloji ve buna paralel olarak bilgisayar sektöründeki ilerlemelerle birlikte, daha karmaşık problemlerde yapılabilir hale gelmiştir. Büyük bir sistemin simülasyonuna güzel örneklerden biri de parçacık simülasyonu ile akışkanlar dinamiği problemi dir. Buna ek olarak, hızlı bir biçimde soğutulmuş bir sıvının dinamik gevşemesini çalışmak için daha büyük simülasyon zamanına ihtiyaç duyulmaktadır çünkü sıcaklık cam geçiş noktasına yaklaştıkça, gevşeme daha yavaş gerçekleşmektedir.

Bir moleküler dinamik simülasyonunun deneysel sonuçlarla ne kadar uyumlu olduğu, kullanılan model potansiyeli ile birebir ilgilidir. Bu projeden elde edilen

Tablo 3.27: 0 K'de yüzey merkezli kübik yapıdaki metallerin elastik sabitleri. Her kolonda, ilk rakam deneysel sonucu, köşeli parantez içindeki ikinci rakam Sutton ve Chen'in statik hesap sonucunu, üçüncü rakam ise moleküler dinamik sonucunu vermektedir.

Metal	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
Au	187.43 (179.42)179.74	155.39 (147.38)147.49	44.86 (41.64)42.11
Ag	131.36 (140.98)140.98	97.72 (96.12)96.02	51.26 (59.27)59.10
Cu	176.22 (169.81)168.77	124.96 (129.76)128.77	81.70 (57.87)57.68
Ni	261.13 (230.69)231.37	150.59 (177.82)176.59	131.36 (80.10)79.08
Pt	357.25 (313.99)314.02	254.72 (257.92)257.70	76.90 (73.69)73.54
Rh	421.33 (339.62)340.63	192.24 (232.29)232.24	193.84 (142.58)142.73

sonuçlar incelendiğinde, sıfır basınçdaki yoğunluğun deneysel değerden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu farklılığı açıklayabilmek için OK'' 'de yoğunluk simülasyonları yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.1'de gösterilmektedir. Farkın halen mevcut olduğu görülmektedir.

Tablo 3.27'de, elastik sabitlerin OK'' deki değerleri verilmektedir. Simülasyon sonuçları deneysel sonuçlardan ziyade Sutton-Chen değerlerine yakındır. Sonuç olarak, deneysel değerlerle simülasyon sonuçları arasındaki fark, kullarılan simülasyon metodlarından ziyade potansiyel parametrelerinden kaynaklanmaktadır. Bu potansiyel parametreleri, OK'' deki bulk özelliklerine fit edilerek bulduğundan katının sıcaklık bağımlılığını ancak kalitatif olarak verebilmektedir.

REFERANSLAR

- [1] A. P. Sutton, *Phil. Mag. Lett.* **61**, 139 (1990)
- [2] H. Raffi-Tabar, and A. P. Sutton, *Phil. Mag. Lett.* **63**, 217 (1991)
- [3] G. Dereli, T. Çağın, M. Uludoğan, and M. Tomak, *Phil. Mag. Lett.* **75**, 209 (1997)
- [4] T. Çağın, G. Dereli, M. Uludoğan, and M. Tomak, *Phys. Rev.* **B 59**, 3468 (1999)
- [5] T. Çağın, G. Dereli, M. Uludoğan, and M. Tomak, *Phil. Mag. de yayınlanması kabul edilmiştir.*
- [6] S. Dalgıç, S. Dalgıç, G. Dereli, and M. Tomak, *Phys. Rev.* **B 50**, 113 (1994)
- [7] J. K. Norskov, *Phys. Rev.* **B 26**, 2875 (1982)
- [8] M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev.* **B 29**, 6443 (1984)
- [9] M. W. Finnis, and J. F. Sinclair, *Phil. Mag.* **A 50**, 45 (1984)
- [10] G. J. Ackland, and M. W. Finnis, *Phil. Mag.* **A 54**, 301 (1986)
- [11] D. D. Koleske, and S. J. Sibener, *Surf. Sci.* **290**, 179 (1993)
- [12] R. M. Lyndenbell, *Surf. Sci.* **259**, 129 (1991)
- [13] J. Uppenbrink, D. J. Wales, A. I. Kirkland, D. A. Jefferson, and J. Urban, *Phil. Mag.* **B 65**, 1079 (1992)
- [14] K. D. Hammonds, and R. M. Lyndenbell, *Surf. Sci.* **278**, 437 (1992)
- [15] B. D. Todd and R. M. Lyndenbell, *Surf. Sci.* **281**, 191 (1993)
- [16] B. D. Todd and R. M. Lyndenbell, *Surf. Sci.* **328**, 170 (1995)
- [17] K. D. Shiang, *Phys. Lett.* **A 180**,444 (1993)
- [18] D. J. Wales, and L. J. Munro, *J. Phys. Chem.* **100**, 2053 (1996)
- [19] T. Çağın, and J. R. Ray, *Phys. Rev.* **A 37**, 247 (1988); *Phys. Rev.* **B 37**, 699 (1988); *Phys. Rev.* **B 38**, 7940 (1988); T. Çağın, and B. M. Pettitt, *Phys. Rev.* **B 39**, 12484 (1989); T. Çağın, and J. R. Ray, *Phys. Rev.* **A 37**, 4510 (1988)

- [20] H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384 (1980)
- [21] M. Parrinello, and A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1196 (1980)
- [22] Shiuchi Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984)
- [23] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985)
- [24] T. Çağın, and B. M. Pettitt, *Mol. Phys.* **72**, 169 (1991); *Mol. Sim.* **6**, 5 (1991)

Thermal and mechanical properties of Pt-Rh alloys

By G. DERELI, T. ÇAĞINTI, M. ULUDOĞAN and M. TOMAK

Department of Physics, Middle East Technical University, 06531 Ankara, Turkey

†Materials and Process Simulation Center, California Institute of Technology,
Pasadena, CA 91125, USA

[Received in final form 3 December 1996 and accepted 10 December 1996]

ABSTRACT

We utilize the many-body potentials developed by Sutton and Chen within the context of the tight-binding approach to study the bulk properties of metals and metal alloys in molecular dynamics (MD) simulations. In the simulations of Pt-Rh alloys we used the MD algorithms based on an extended Hamiltonian formalism from the works of Andersen, Parrinello and Rahman, Nose, Hoover, and Çağın. The simulator program that we use generates information about various physical properties during the run time, along with critical trajectory and stepwise information which need to be analysed post production. The thermodynamical and mechanical properties are calculated using the statistical fluctuation expressions over the MD.

§ 1. INTRODUCTION

The development of advanced high-performance materials in the industrial world is increasingly coupled with theoretical and computational modelling. In this process, focus is on research areas having direct impact on innovative development of such materials. High-performance metallic alloys find use in various segments of the materials and chemical industries as catalysts, and as low-weight high-strength structural materials. In particular, Pt-Rh alloy is important for catalytic reactions in controlling exhaust gas emissions and NH_3 oxidation reactions in fertilizer manufacture.

The theory and computational efforts require and strive for (i) *a priori* determination of the ultimate properties of metals and metallic alloys, (ii) simulation and modelling of the processing conditions, and (iii) investigation of the performance characteristics of these metals and alloys. All these are extremely important for timely, cost-efficient and environmentally compliant development of such advanced materials. With advances in computational speed and emerging new computational algorithms, theoretical and computer simulations are positioned in the midst of this innovative process.

Computer simulations on various model systems usually use simple pair potentials. To account for the directionality of bonding, three-body interactions are also often employed. However, the interactions in metals and metal alloys cannot be represented by simple pairwise interactions. In these systems the electron density plays a dominant role in the interactions and resulting physical properties. Therefore interactions in metals and metal alloys are dominated by many-body interactions. In simple sp-bonded metals this effect may be represented by the interaction potentials derived from model pseudopotentials using second-order perturba-

simulation under isothermal-isobaric condition (*NPT*) at temperatures ranging from 300 K to 1500 K with 200 K increments.

In fig. 1, the density and enthalpy at six different atomic concentrations, 0, 20, 40, 60, 80 and 100% Rh in the Pt-Rh alloy are given. At the end points we found the density for Rh and Pt to be 12.3 g cm^{-3} and 21.2 g cm^{-3} , respectively, at 300 K. These values show approximately 1.5% deviation from the experimental values 12.45 g cm^{-3} and 21.50 g cm^{-3} . In fig. 2 we show the calculated enthalpy of

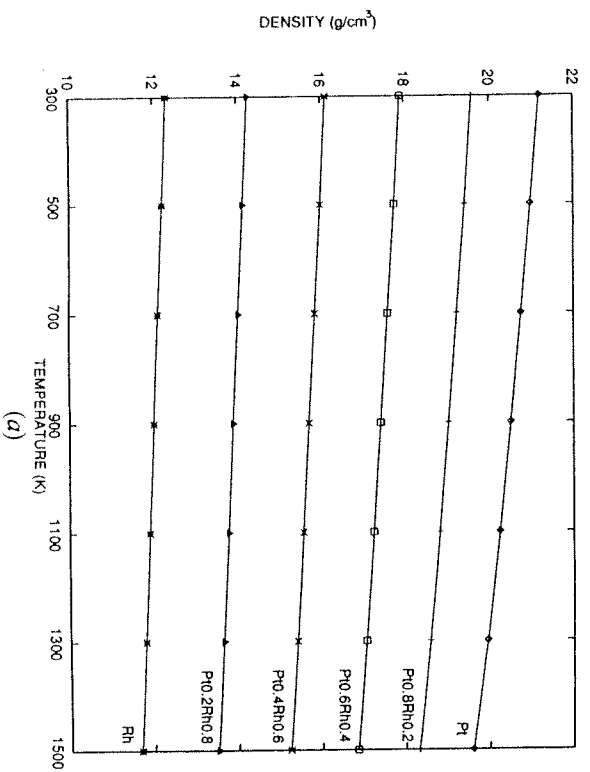
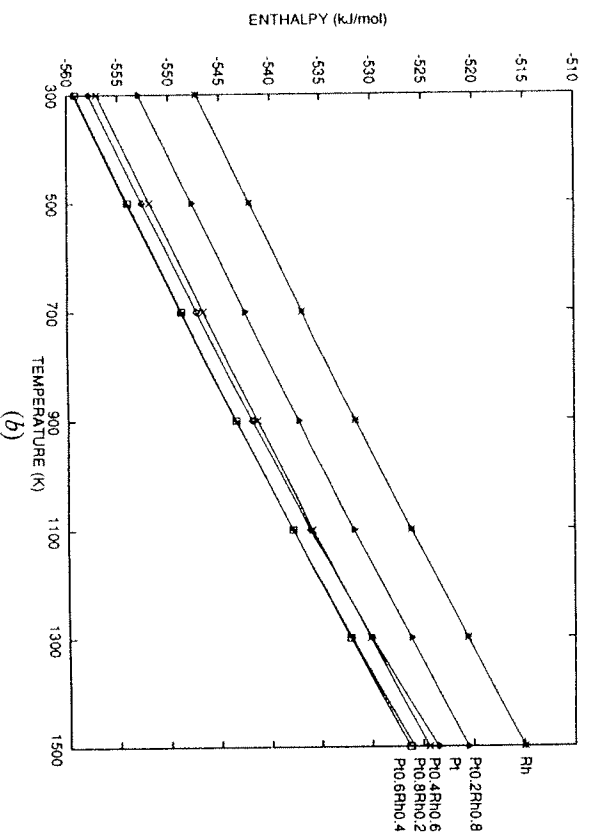
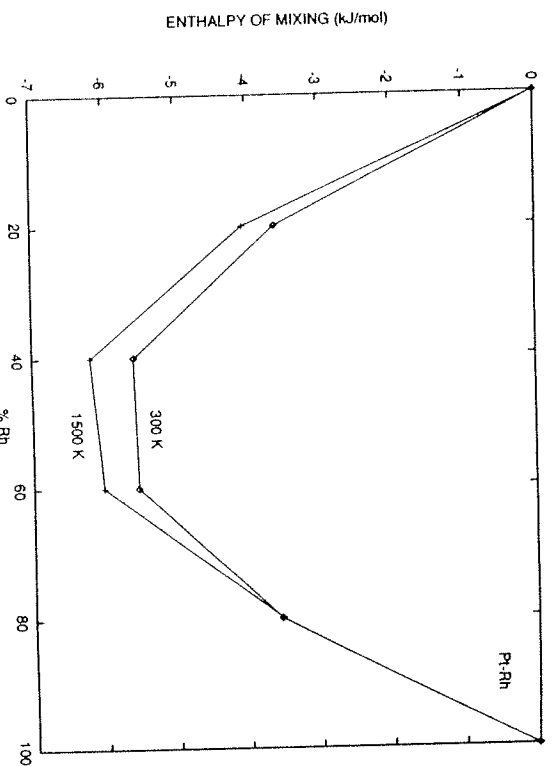


Fig. 1



(a) Density and (b) enthalpy as a function of temperature at different atomic concentrations of Rh in Pt-Rh alloys.

Fig. 2



Enthalpy of mixing as a function of atomic concentration of Rh in Pt-Rh alloys at 300 K and 1500 K.

mixing with respect to atomic concentration of Rh in the Pt-Rh alloy at the temperatures 300 K and 1500 K.

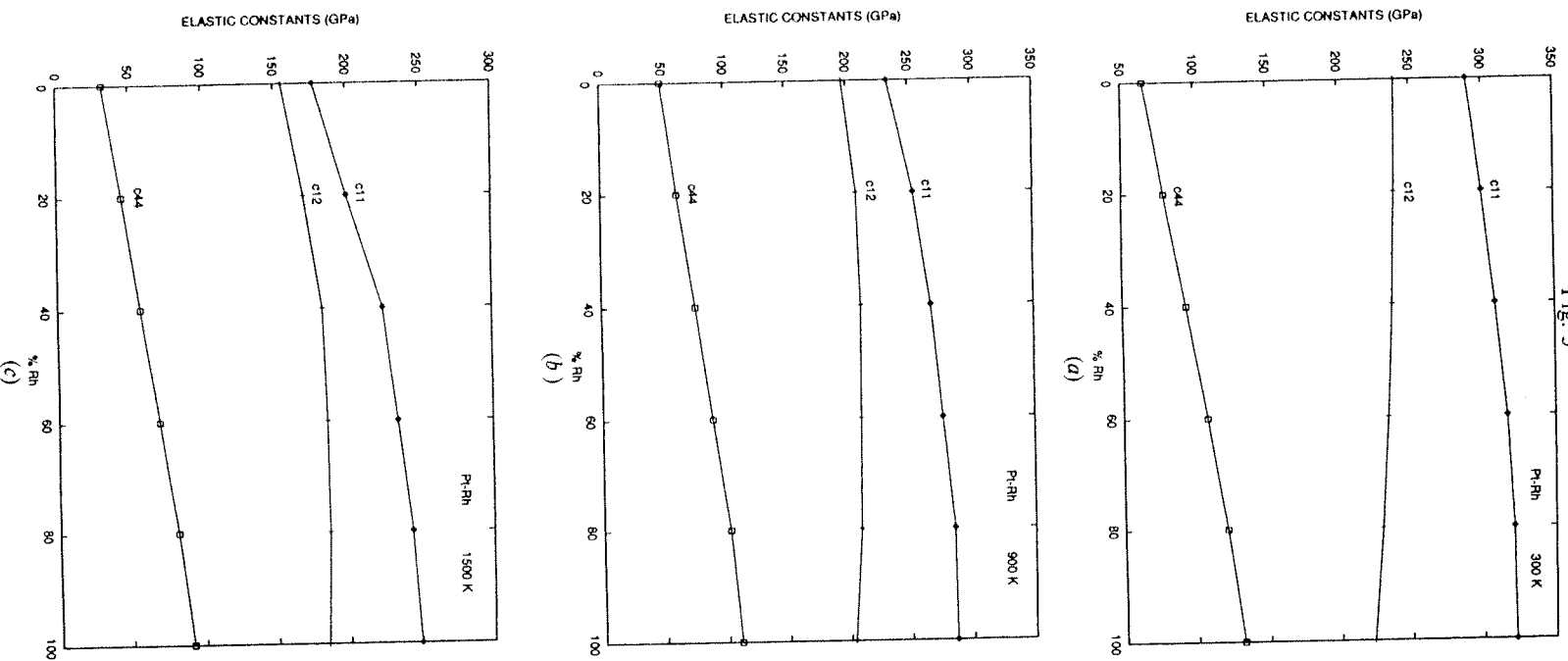
We also studied the thermal expansion behaviour of the Sutton-Chen potential used. The per cent change in the lattice parameter at each temperature (the lattice parameter at 300 K is used as the reference) is given in table 2. Comparison with experiment indicates that for Pt the theoretical thermal expansion coefficient is approximately twice that of the experimental value while for Rh it is around 1.3 higher.

In fig. 3 the elastic constants of Pt-Rh alloy at six different concentrations at temperatures 300 K, 900 K and 1500 K are shown. Thermal softening of the alloy is

Table 2. The per cent change in the lattice parameter from simulation and experiment. The changes are computed using the 300K lattice parameters from simulation and experiment as reference, respectively.

T (K)	Pt		Rh	
	This work	Experiment	This work	Experiment
500	0.35	0.18	0.26	0.18
700	0.73	0.38	0.54	0.39
750	0.83	0.42	0.61	0.46
900	1.14	0.59	0.83	0.61
1000	1.36	0.70	0.98	0.73
1100	1.59	0.81	1.13	0.84
1300	2.10	1.04	1.46	1.11
1500	2.72	1.29	1.80	1.38

Fig. 3



Elastic constants as a function of atomic concentration of Rh in Pt-Rh alloys at (a) 300 K, (b) 900 K and (c) 1500 K.

observed as the temperature increases. In fig. 4 the calculated bulk modulus values at the same temperatures are shown.

In our calculations at each concentration and at each temperature we have first determined the zero-strain state of the system by performing constant-temperature and constant-stress simulations. In determining the elastic constants this reference state is used in constant-temperature, constant-volume simulations of 50 000 steps for each state point. Comparison with experimental results is possible only at the end points where Pt or Rh is pure. This we have done in table 3. The static results of Sutton and Chen (1990) are also given to facilitate comparison.

To summarize, the potentials used in the present dynamic simulations take account of the anharmonic effects and give reasonably accurate description of the thermodynamic properties and the elastic constants of Pt–Rh alloys. The system is quite stable and the sign of the enthalpy of mixing is correct at all concentration values. For the concentrations and temperatures at which we performed our simulations we found that mixing is enthalpically favourable.

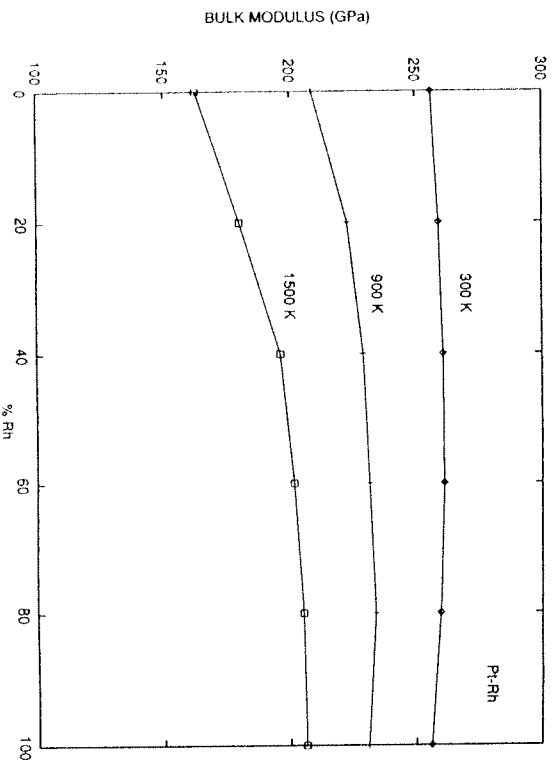


Fig. 4

Bulk modulus as a function of atomic concentration of Rh in Pt–Rh alloys at 300 K, 900 K and 1500 K.

Table 3. Elastic constants and bulk modulus of Pt and Rh. All values are in units of eV \AA^{-3} . At each entry, the first number gives the MD simulation result at 300 K. The number in round brackets is the corresponding experimental value at 0 K, while the number in square brackets is the statically calculated value from Sutton and Chen (1990) at 0 K.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B
Pt	1.81(2.23)[1.96]	1.50(1.59)[1.61]	0.41(0.48)[0.46]	1.60(1.80)[1.73]
Rh	2.01(2.63)[2.12]	1.39(1.20)[1.45]	0.82(1.21)[0.89]	1.60(1.68)[1.68]

REFERENCES

- ALLEN, M. P., and TILDSELEY, D. J., 1987, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Oxford University Press).
- ANDERSON, H. J., 1980, *J. chem. Phys.*, **72**, 2384.
- ÇAGIN, T., 1988a, *Phys. Rev. A* **37**, 199; 1988b, *Phys. Rev. A* **37**, 4510; 1989, *Computer Aided Innovation of New Materials* Vol. II, edited by M. Doyoma, J. Kihara, M. Tanaka and R. Yamamoto (Amsterdam:North-Holland), pp. 255-259.
- ÇAGIN, T., and PETTIT, B. M., 1991a, *Molec. Phys.*, **72**, 169; 1991b, *Molec. Simul.*, **6**, 5.
- ÇAGIN, T., and RAY, J. R., 1988, *Phys. Rev. B* **38**, 7940.
- DALGIÇ, S., DALGIÇ, S., DERELİ, G., and TOMAK, M., 1994, *Phys. Rev. B*, **50**, 113.
- DAW, M. S., and BASKES, M. L., 1984, *Phys. Rev. B*, **29**, 6443.
- FINNIS, M. W., and SINCLAIR, J. F., 1984, *Phil. Mag. A*, **50**, 45.
- HARRISON, W. A., 1979, *Solid State Theory* (New York:Dover); 1980, *Electronic Structure and Properties of Solids* (New York:Dover).
- HOOVER, W. G., 1985, *Phys. Rev. A*, **31**, 1695.
- KOLESKÉ, D. D., and SIBENER, S. J., 1993, *Surf. Sci.* **290**, 179.
- NORSKOV, J. K., 1982, *Phys. Rev. B*, **26**, 2875.
- NOSE, S., 1984, *J. chem. Phys.*, **81**, 511.
- PARINELLO, M., and RAHMAN, A., 1980, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1196.
- RAFII-TABAR, H., and SUTTON, A. P., 1991, *Phil. Mag. Lett.*, **63**, 217.
- SUTTON, A. P., and CHEN, J., 1990, *Phil. Mag. Lett.*, **61**, 139.

Thermal and mechanical properties of some fcc transition metals

T. Çağın

Materials and Process Simulation Center, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125

G. Derefil, M. Uludogan, and M. Tomak

Department of Physics, Middle East Technical University, 06531 Ankara, Turkey

(Received 4 September 1997; revised manuscript received 27 April 1998)

The temperature dependence of thermodynamic and mechanical properties of six fcc transition metals (Ni, Cu, Ag, Au, Pt, Rh) are studied using molecular dynamics (MD) simulations. The structures are described at elevated temperatures by the force fields developed by Sutton and co-workers within the context of the tight binding approach. In these simulations the thermodynamic and mechanical properties are calculated in the temperature range between 0 to 1500 K using the statistical fluctuation expressions over the MD trajectories. [S0163-1829(99)00805-X]

I. INTRODUCTION

Theoretical and computational modeling is becoming increasingly important in the development of advanced high performance materials for industrial applications. Atomistic level understanding of the properties of fcc transition metals under various conditions is important in their technological applications. The potentials developed by Sutton and co-workers^{1,2} are tested in simulations of pure silver, gold, copper, nickel, platinum, and rhodium over a wide temperature range. Our computer simulation results for Pt-Rh alloys are presented elsewhere.³ The molecular dynamics (MD) algorithms that we use are based on the extended Hamiltonian formalism and the ordinary experimental conditions are simulated using the constant-pressure, constant-temperature (NPT) MD method.

Computer simulations on various model systems usually use simple pair potentials. On many occasions to account for the directionality of bonding, three body interactions are also employed. The interactions in real crystalline materials cannot be represented by simple pairwise interactions alone. Pure pairwise potential model gives the Cauchy relation between the elastic constants $C_{12} = C_{44}$, which is not the case in real metals. In these systems the electron density plays a dominant role in interactions and resulting physical properties. Therefore, many-body interactions should be taken into consideration in any study of metals and metal alloys. In simple *sp*-bonded metals, the interaction potentials may be derived from model pseudopotentials using the second order perturbation theory. We have developed interaction potentials along these lines, and utilized them to study the properties of simple alkali metal and alkali metal alloys in the past.⁴ However, for *d*-band metal and metal alloys the model pseudopotential approach should give way to newer techniques evolved over the past ten years to account for the many body effects. Among these approaches, the empirical many body potentials based on Norskov's effective medium theory,⁵ Daw and Baskes' embedded atom method,⁶ Finnis and Sinclair's^{7,8} empirical many body potentials, and more recently the many body potentials developed by Sutton and co-workers^{1,2} within the context of tight binding approach

for fcc transition metals can be listed. Due to its mathematically simple power law form and fairly long range character, in recent years the Sutton-Chen (SC) potential has been widely used in simulations to study a range of problems.¹⁰⁻¹⁶ Recently, we applied this potential to study thermal properties of Pt, Rh, and Pt-Rh alloys.³

In this paper we present a comprehensive study of thermal and mechanical properties of fcc transition metals (Ni, Cu, Ag, Au, Pt, Rh) using a molecular dynamics method. In the following section we will describe briefly the Sutton-Chen form of empirical many body potentials used in this study and summarize the statistical expressions used in calculating thermal and mechanical properties and address the details of simulation procedures used in the study. Then in the following Sec. III, we will present and discuss the results obtained at temperatures ranging from 0-1500 K for each system.

II. THE METHOD

In the SC description the total potential energy of the metal is given as a sum of a pairwise repulsion term and a many-body density dependent cohesion term. The cohesion term supplies the description of short-range interactions to obtain a good description of surface relaxation, and the pairwise term gives a correct description of long-range interactions with a van der Waals tail. The total potential energy of the metal is given as follows:

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

where

$$V(r) = \left(\frac{D}{r} \right)^n, \quad (2)$$

$$\rho_i = \left(\sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) \right)^{1/2}, \quad (3)$$

$$\phi(r) = \left(\frac{D}{r} \right)^m. \quad (4)$$

The Sutton-Chen potential parameters D , c , and m and n are optimized to fit to the 0 K properties such as the cohesive energy, zero pressure condition, and the bulk modulus of the fcc metals.

The functional form of the Sutton-Chen potential is fairly simple in comparison to embedded atom method potentials and is moderately long ranged. The last property makes this

$$F_{i\alpha} = -D \left(\sum_b^* u'(r) \frac{r_{abi}}{r_{ab}} - \frac{c_a}{2} \sum_b^* \frac{\phi'(r)(r_{abi}/r_{ab})}{\rho_a} + \sum_b^* \frac{c_b}{2\rho_b} \phi'(r) \frac{r_{ba\alpha}}{r_{ba}} \right), \quad (5)$$

where r denotes $d/|r|$ and $*$ signifies the exclusion of $a=b$ from the sums. The anisotropic stress tensor including the contribution from the many body potential is calculated from

$$\Omega P_{ij} = \sum_a \frac{p_{ai} p_{aj}}{m_a} - \frac{D}{2} \sum_a \left(\sum_b^* u'(r) \frac{r_{abi} r_{abj}}{r_{ab}} - c_a \sum_b^* \frac{\phi'(r)(r_{abi} r_{abj}/r_{ab})}{\rho_a} \right). \quad (6)$$

The potential energy contribution to the elastic constants, the hypervirial tensor χ_{ijkl} , is given as

$$\Omega \chi_{ijkl} = \frac{D}{2} \sum_a \left[\sum_b^* \left(u'' - \frac{u'}{r_{ab}} \right) \frac{r_{abi} r_{abj} r_{abk} r_{abl}}{r_{ab}^2} - c_a \sum_b^* \left(\frac{\phi'' - \phi'}{r_{ab}} \right) \frac{r_{abi} r_{abj} r_{abk} r_{abl}}{\rho_a} \right. \\ \left. + \frac{c_a}{2} \left[\sum_b^* \frac{\phi'(r_{abi} r_{abj}/r_{ab})}{\rho_a^3} \right] \left[\sum_c^* \frac{\phi'(r_{ac} k'_{ac} l'/r_{ac})}{\rho_a^3} \right] \right]. \quad (7)$$

In our computations at each concentration and at each temperature, first the zero strain state h_0 of the system is determined by performing constant temperature and constant stress simulations (NPT) at zero stress. This yields the reference shape and size matrix, h_0 in the Parrinello-Rahman formalism. In determining elastic constants this reference state is used in constant temperature constant volume simulations (NVE) of 50 000 steps for each state point. The elastic constants are evaluated using the following statistical fluctuation formulas:¹⁷

$$C_{ijkl}^T = -\frac{\Omega_0}{k_B T} \left(\langle P_{ij} P_{kl} \rangle - \langle P_{ij} \rangle \langle P_{kl} \rangle \right) \\ + \frac{2Nk_B T (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})}{\Omega_0} + \langle \chi_{ijkl} \rangle, \quad (8)$$

where angular brackets denote the averaging over time and $\Omega_0 = \text{det} h_0$ is the reference volume for the model system. The first term represents the contribution from the fluctuation of the microscopic stress tensor P_{ij} , the second term represents the kinetic energy contribution, and the third term is the Born term.

We use the program SIMULATOR developed by Çağın that employs state of the art MD algorithms based on extended Hamiltonian formalisms emerging from the works of

set especially attractive for surface and interface studies among others, since most of them are very short ranged (are fitted up to first or second nearest neighbor distances).

In the following the expressions specific to many body potentials which are used in our computations are presented. The many body force on atom a along a direction i ($=x, y, z$) is given as

Anderson,¹⁸ Parrinello and Rahman,¹⁹ Nosé,²⁰ Hoover,²¹ and Çağın.²² A 500 atoms cubical system is used and the simulation started with atoms randomly distributed on a fcc lattice. The system is thermalized starting from 0 K to the target temperature using a constant enthalpy and constant pressure (NHP) ensemble by slowly heating while scaling velocities to increment the temperature of 1 K/step over the specific number of steps depending on the target temperature. This is followed by strict velocity scaling at each target temperature. Then, NPT dynamics at this temperature for 20 000 steps to calculate the volume, density and enthalpy of the system for each concentration is performed. The resulting zero strain averaged matrix (h_0) is used in calculating elastic constants

TABLE I. Sutton-Chen potential parameters for fcc metals.

a	D	c	m	n	Metal
(A)	(10^{-2} eV)				
3.52	1.57070	39.432	6	9	Ni
3.61	1.23820	39.432	6	9	Cu
4.09	0.25415	144.410	6	12	Ag
4.08	1.27930	34.408	8	10	Au
3.92	1.98330	34.408	8	10	Pt
3.80	0.49371	144.410	6	12	Rh

TABLE II. The density, enthalpy, potential energy, and volume of Ni, Cu, Ag, Au, Pt, and Rh as obtained from NPT molecular dynamics simulations after 20 000 steps. The number in parentheses is the corresponding experimental value at that temperature.

T (K)	ρ (g/cm ³)	H (kJ/mol)	U (kJ/mol)	$500 \times V_0$ (nm ³)
Ni				
0	8.9079 (8.968)	-428.27002	-428.28244	5.470
300	8.7468 (8.90)	-420.77492	-424.51844	5.571
500	8.6327	-415.54424	-421.78116	5.645
750	8.4815	-408.77260	-418.12898	5.745
1000	8.3176	-401.66660	-414.13714	5.858
Cu				
0	8.9296 (9.018)	-337.51511	-337.52744	5.908
300	8.7235 (8.912)	-330.03778	-333.77963	6.048
500	8.5742	-324.71396	-330.95169	6.153
750	8.3717	-317.73297	-327.08560	6.302
1000	8.1334	-310.01874	-322.48972	6.486
Ag				
0	10.5040 (10.635)	-285.52283	-285.53348	8.526
300	10.2710 (10.49)	-277.95578	-281.69931	8.719
500	10.1030	-272.64944	-278.88458	8.864
750	9.8755	-265.69861	-275.05511	9.068
1000	9.6191	-258.25937	-270.73138	9.310
Au				
0	19.2840 (19.488)	-364.67062	-364.68301	8.480
300	18.8411 (19.32)	-357.05188	-360.79401	8.679
500	18.5168	-351.69836	-357.93332	8.831
750	18.0595	-344.58054	-353.93341	9.055
1000	17.4804	-336.48160	-348.95288	9.355
Pt				
0	21.5086	-565.39642	-565.40894	7.530
300	21.1954 (21.50)	-557.82990	-561.57330	7.641
500	20.9757	-552.62994	-558.86822	7.722
700	20.7427	-547.30029	-556.03040	7.808
750	20.6825	-545.93384	-555.28748	7.831
900	20.4961	-541.79657	-553.02002	7.902
1000	20.3664	-538.96735	-551.43976	7.952
1100	20.2303	-536.06519	-549.78400	8.006
1300	19.9378	-530.03790	-546.25262	8.123
1500	19.5992	-523.49762	-542.20453	8.264
Rh				
0	12.4547	-554.75891	-554.77136	6.860
300	12.3152 (12.45)	-547.24719	-550.99084	6.937
500	12.2184	-542.09912	-548.33862	6.992
700	12.1191	-536.88055	-545.61493	7.049
750	12.0937	-535.56250	-544.91638	7.064
900	12.0162	-531.56805	-542.78949	7.110
1000	11.9637	-528.87659	-541.34656	7.141
1100	11.9099	-526.14417	-539.86707	7.173
1300	11.7990	-520.59625	-536.80499	7.241
1500	11.6838	-514.93768	-533.62976	7.312

over 50 000 steps of NVE dynamics. A fifth-order Gear predictor-corrector algorithm is used in $\Delta t = 2$ fs. The Parrinello-Rahman piston mass parameter is chosen as $W = 400$ and in NPT runs the Nosé-Hoover parameter is set to $Q = 100$. The interaction range of the potential is taken to be two lattice parameters. But the temperature effects are taken into consideration by extending the range by an additional distance of half a lattice parameter.

TABLE III. The linear expansion of Ni, Cu, Ag, and Au as a function of temperature.

	T (K)	500	750	1000
Ni				
	This Work	0.44	1.04	1.72
	Experiment	0.29	0.69	1.13
Cu				
	This Work	0.58	1.40	2.42
	Experiment	0.34	0.82	1.36
Ag				
	This Work	0.55	1.34	2.26
	Experiment	0.43	0.99	1.61
Au				
	This Work	0.58	1.44	2.60
	Experiment	0.31	0.70	1.14

III. RESULTS AND DISCUSSION

The potential parameters for the metals simulated in this work are given in Table I. The results of NPT molecular dynamics simulations after 20 000 steps are shown in Table II. These are density, enthalpy, potential energy, and volume of 500 atoms calculated at the temperature range 0 to 1500 K. In obtaining these values the system is thermalized starting from 0 K to the target temperature using 2000 steps NHP simulations. We then performed another 20 000 steps NPT

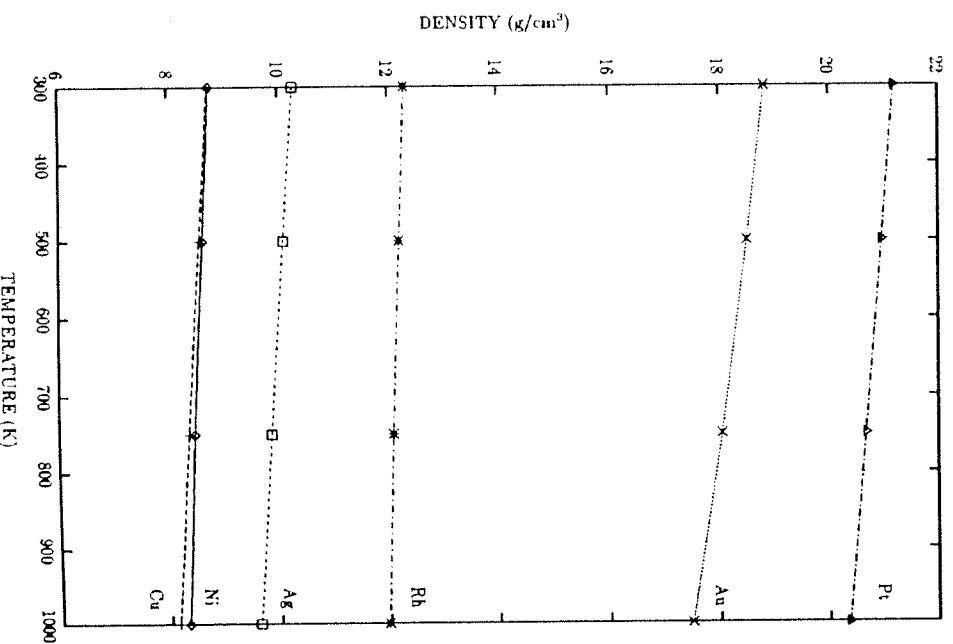


FIG. 1. Densities of Ni, Cu, Ag, Au, Pt, and Rh as a function of temperature.

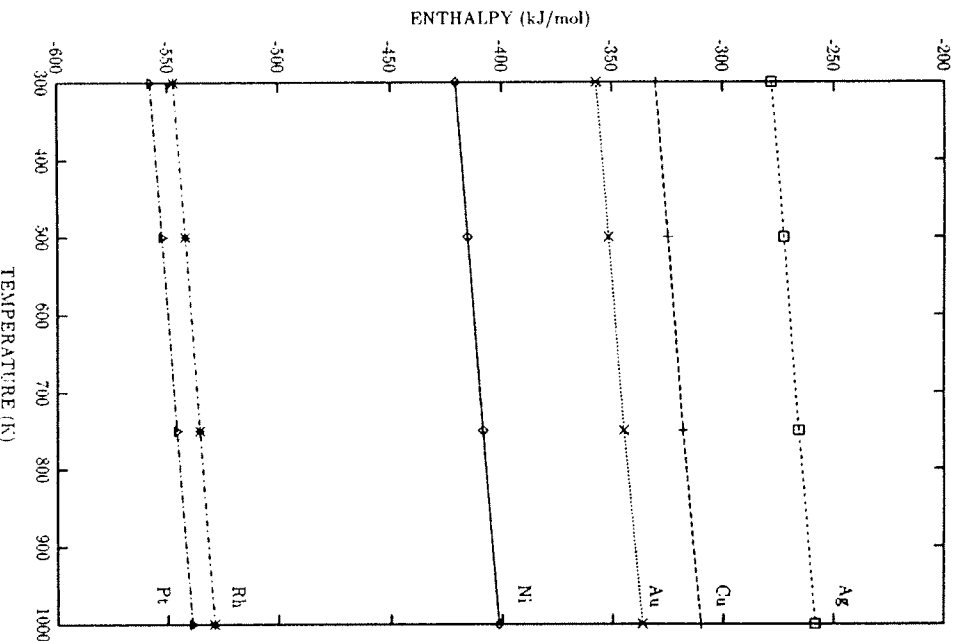


FIG. 2. Enthalpies of Ni, Cu, Ag, Au, Pt, and Rh as a function of temperature.

TABLE IV. Elastic constants and bulk modulus of Ni calculated at 300, 500, 750, and 1000 K as obtained from NVE molecular dynamics simulation after 50 000 steps.

T (K)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
300	213.76 ± 0.19	166.57 ± 0.20	69.77 ± 0.21	182.30 ± 0.20
500	201.70 ± 0.21	159.48 ± 0.51	63.56 ± 0.20	173.55 ± 0.41
750	186.05 ± 0.66	150.34 ± 0.06	55.94 ± 0.55	162.24 ± 0.26
1000	169.14 ± 1.99	141.08 ± 0.87	48.29 ± 0.28	150.43 ± 1.24

TABLE V. Elastic constants and bulk modulus of Cu calculated at 300, 500, 750, and 1000 K as obtained from NVE molecular dynamics simulation after 50 000 steps.

T (K)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
300	153.06 ± 0.42	119.45 ± 0.16	49.35 ± 0.27	130.65 ± 0.25
500	140.87 ± 0.19	112.78 ± 0.24	43.46 ± 0.40	122.14 ± 0.23
750	126.46 ± 1.06	104.43 ± 0.32	36.37 ± 1.39	111.77 ± 0.57
1000	109.09 ± 0.66	94.40 ± 0.94	27.92 ± 0.65	99.30 ± 0.85

TABLE VI. Elastic constants and bulk modulus of Ag calculated at 300, 500, 750, and 1000 K as obtained from NVE molecular dynamics simulation after 50 000 steps.

T (K)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
300	126.95 ± 0.23	88.49 ± 0.11	50.50 ± 0.08	101.31 ± 0.15
500	117.46 ± 0.27	83.45 ± 0.13	45.50 ± 0.28	94.79 ± 0.17
750	104.16 ± 0.58	76.79 ± 0.72	37.75 ± 0.33	85.91 ± 0.68
1000	91.88 ± 0.86	70.59 ± 1.27	31.54 ± 0.80	77.69 ± 1.14

TABLE VII. Elastic constants and bulk modulus of Au calculated at 300, 500, 750, and 1000 K as obtained from NVE molecular dynamics simulation after 50 000 steps.

T (K)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
300	158.24 ± 0.64	131.56 ± 0.02	34.92 ± 0.10	140.45 ± 0.23
500	141.74 ± 0.75	118.92 ± 0.21	30.08 ± 0.56	126.52 ± 0.39
750	123.92 ± 0.62	107.42 ± 0.92	24.10 ± 0.58	112.92 ± 0.82
1000	95.43 ± 0.86	84.78 ± 0.16	16.78 ± 0.81	88.33 ± 0.39

TABLE VIII. Elastic constants and bulk modulus of Pt calculated from 300 to 1500 K with 200 K increments as obtained from NVE molecular dynamics simulation after 50 000 steps.

T (K)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
300	289.63 ± 1.02	239.55 ± 0.16	65.07 ± 0.28	256.24 ± 0.45
500	272.67 ± 0.87	227.11 ± 0.77	59.67 ± 0.36	242.29 ± 0.80
700	256.12 ± 1.71	214.38 ± 0.78	54.15 ± 0.59	228.30 ± 1.09
900	251.09 ± 1.06	211.05 ± 0.72	52.90 ± 0.28	224.34 ± 0.84
1000	233.28 ± 0.40	196.58 ± 0.32	49.08 ± 0.50	208.81 ± 0.35
1100	227.47 ± 2.66	193.46 ± 0.81	45.50 ± 0.50	204.80 ± 1.43
1300	219.39 ± 0.80	188.60 ± 0.62	44.12 ± 1.51	198.86 ± 0.68
1500	200.63 ± 2.39	174.16 ± 0.51	38.78 ± 0.55	182.98 ± 1.14
1500	177.28 ± 2.46	155.50 ± 0.40	31.94 ± 1.96	162.76 ± 1.09

TABLE IX. Elastic constants and bulk modulus of Rh calculated from 300 to 1500 K with 200 K increments as obtained from NVE molecular dynamics simulation after 50 000 steps.

T (K)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
300	322.30 ± 0.66	223.02 ± 0.90	131.95 ± 0.69	256.11 ± 0.82
500	312.03 ± 0.69	216.89 ± 0.44	124.72 ± 0.15	248.60 ± 0.52
700	298.92 ± 0.77	210.23 ± 0.78	117.44 ± 0.14	239.79 ± 0.78
750	295.14 ± 0.88	207.72 ± 0.73	116.27 ± 1.27	236.86 ± 0.78
900	286.44 ± 0.62	203.55 ± 0.69	110.80 ± 0.97	231.17 ± 0.67
1000	279.36 ± 1.12	199.07 ± 0.71	108.16 ± 1.07	225.83 ± 0.84
1100	274.83 ± 1.49	197.32 ± 0.20	104.07 ± 0.10	223.15 ± 0.63
1300	263.48 ± 0.77	191.06 ± 2.16	97.36 ± 0.88	215.20 ± 1.70
1500	249.59 ± 0.12	184.75 ± 1.18	91.29 ± 1.32	206.36 ± 0.83

TABLE X. Elastic constants of fcc metals in units of GPa at 300 K. At each entry, the first number gives the MD simulation result while the second number in parentheses is the experimental value. The third number is the MD result calculated from the experimental density.

Metal	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
Ni	213.76 (250.8)239.3	166.50 (150.0)180.22	69.77 (123.5)81.40
Cu	153.06 (168.39)175.70	119.45 (121.42)132.00	49.35 (75.39)58.60
Ag	126.95 (123.99)147.70	88.49 (93.67)100.00	50.50 (46.12)60.44
Au	158.24 (192.34)191.20	131.56 (163.14)151.60	34.92 (41.95)47.20
Pt	289.63 (346.7)323.51	239.55 (250.7)259.85	65.07 (76.5)78.16
Rh	322.30 (412.6)340.59	223.02 (193.5)232.27	131.95 (184.1)139.86

dynamics at the target temperature. In order to show the behavior of Sutton-Chen potentials at elevated temperatures; the results of density and enthalpy are plotted at temperatures 300, 500, 750 and 1000 K in Figs. 1 and 2. The extra data for Pt and Rh at temperatures 700, 900, 1100, 1300, and 1500 K are coming from the calculations of Pt-Rh alloys.³ In Table II, the experimental and simulation results of the densities are shown for 0 and 300 K. Simulation results show approximately 1.0% deviation from the experimental values at 0 and 2.0% deviation at 300 K. The percent change in the lattice parameter at each temperature (the lattice parameter at 300 K is used as the reference) for Ni, Cu, Ag, Au are given in Table III. Pt and Rh results are discussed in Ref. 3. As a concluding remark, it can be said that as the temperature increases the deviation from the experimental values increases.

In Tables IV-IX, the results of the calculations of the elastic constants and bulk moduli of Ni, Cu, Ag, Au, Pt, and Rh obtained from NVE simulations of 50 000 steps are presented. Elastic constants are calculated in the temperature range between 300 to 1000 K. In the calculations at each concentration and at each temperature first the zero-strain state of the system is determined by performing constant-temperature and constant-stress simulations. In determining the elastic constants this reference state is used in constant-temperature, constant-volume simulations of 50 000 steps for each state point. Comparison with experimental results at

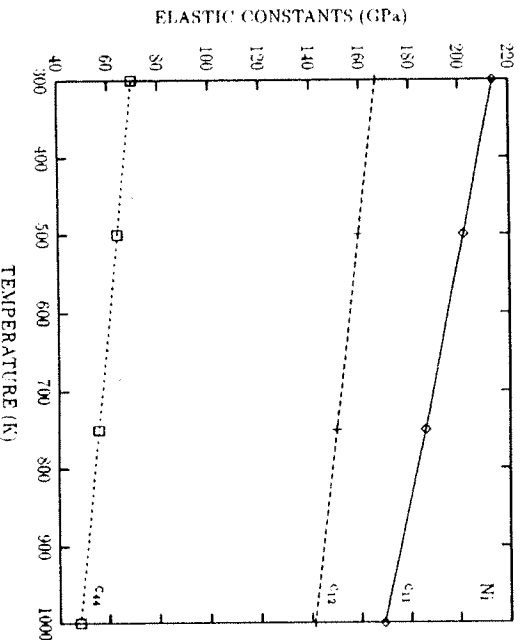


FIG. 3. Elastic constants of Ni as a function of temperature.

300 K is shown in Table X. The ratio of C_{12}/C_{44} is 2.38 for Ni, 2.42 for Cu, 1.75 for Ag, 3.76 for Au, 3.68 for Pt, and 1.69 for Rh. In Fig. 3, the variations of elastic constants with respect to temperature is given for Ni. The change in the bulk moduli of these metals by heating is shown in Fig. 4. The simulation values of the bulk moduli at 1000 K are the fingerprints for the melting temperature of these metals. The bulk modulus is higher for higher melting temperature. The elastic constants results show that the crystals are elastically stable since the stability conditions $C_{44} > 0$, $C_{11} > 0$, and $C_{11} > C_{12}$ are satisfied and thermal softening behavior is observed as the temperature is increased.

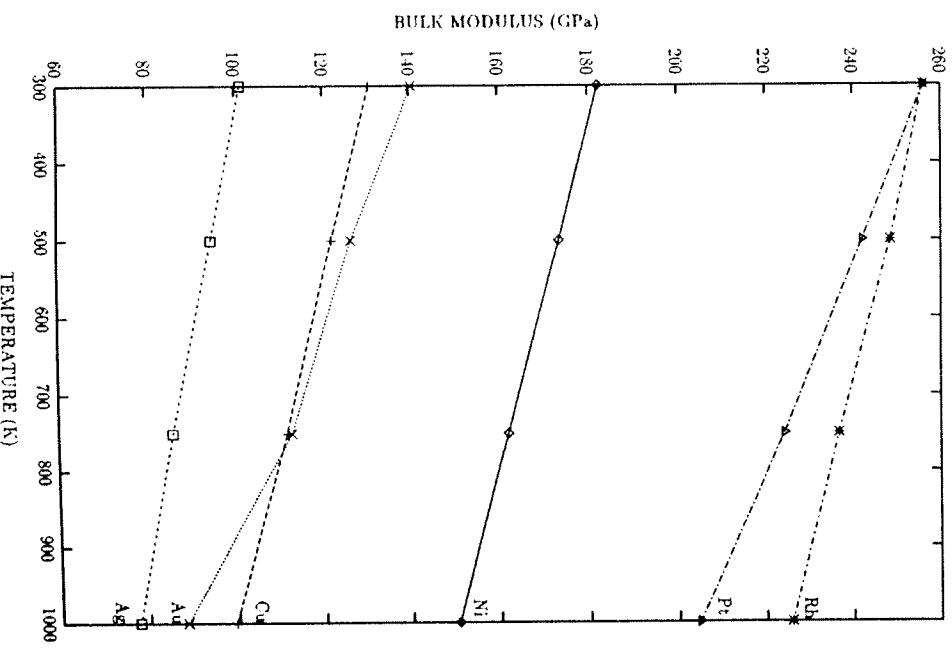


FIG. 4. Bulk moduli of Ni, Cu, Ag, Au, Pt, and Rh as a function of temperature.

TABLE XI. Elastic constants of fcc metals in units of GPa at 0 K. At each entry, the first number gives the experimental result while the second number in round brackets is the static calculation of Sutton and Chen (Ref. 1). Third number is the MD result.

Metal	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
Ni	261.13(230.69)231.37	150.59(177.82)176.59	131.36(80.10)79.08
Cu	176.22(169.81)168.77	124.96(129.76)128.77	81.70(57.87)57.68
Ag	131.36(140.98)140.98	97.72(96.12)96.02	51.26(59.27)59.10
Au	187.43(179.42)179.74	155.39(147.38)147.49	44.86(41.64)42.11
Pt	357.25(313.99)314.02	254.72(257.92)257.70	76.90(73.69)73.54
Rh	421.33(339.62)340.63	192.24(232.29)232.24	193.84(142.58)142.73

It is important to note the following for a realistic assessment of the performance of the input potential. It seems that the density at zero stress is consistently lower than the experimental results. To study this discrepancy, we have done density simulations at low temperatures (0 K). The results are shown in Table II. The discrepancy is still present. This can also be seen in the linear expansion data given in Table III.

The low-temperature values of the elastic constants calculated at 0 K are given in Table XI. Our simulation results are closer to the Sutton-Chen values than the experimental values.

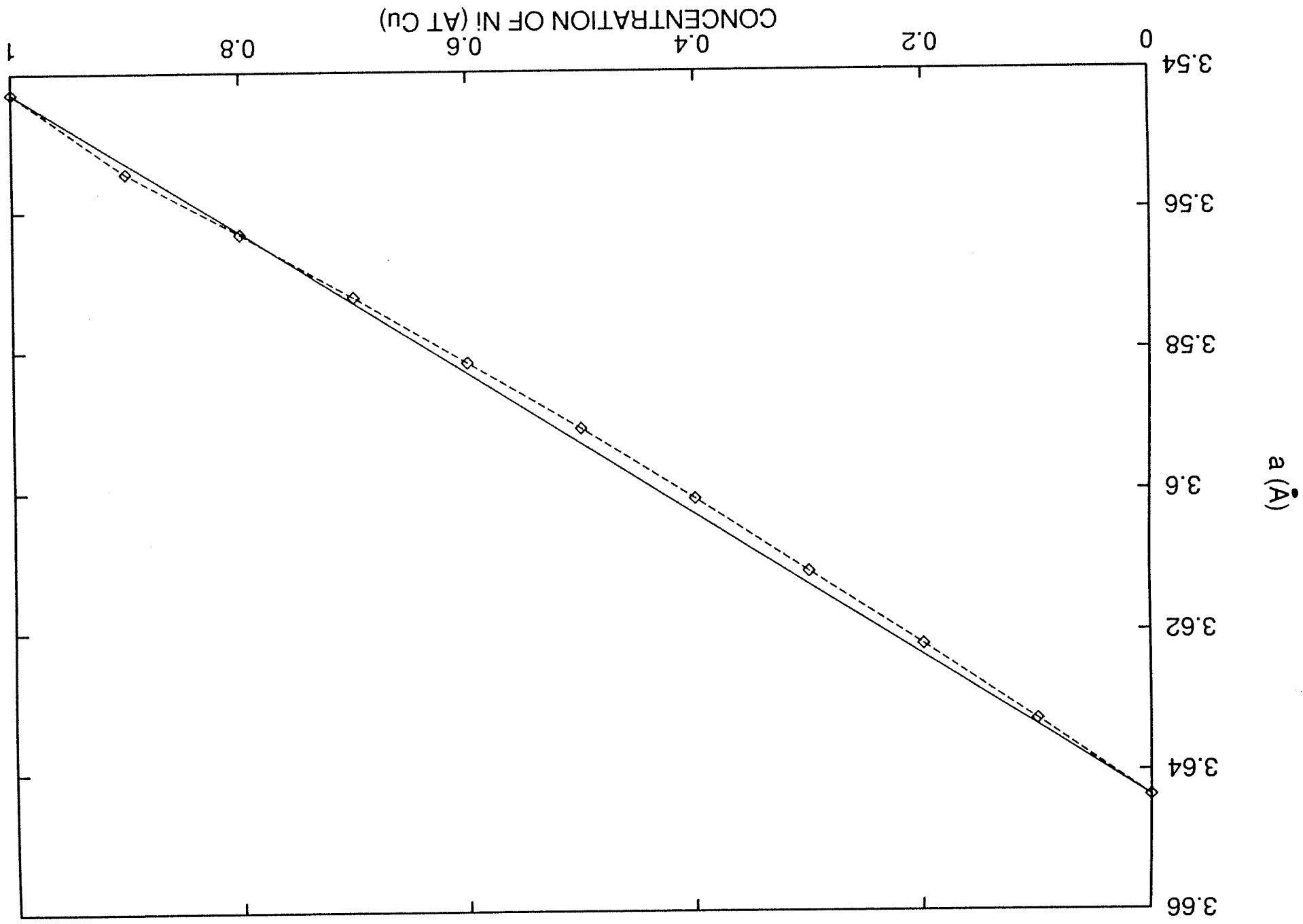
The elastic constants obtained by using the experimental density at 300 K are compared with experimental and simulation values obtained by using the *simulated* density in Table X. As it is seen from this table, there is no consistent improvement.

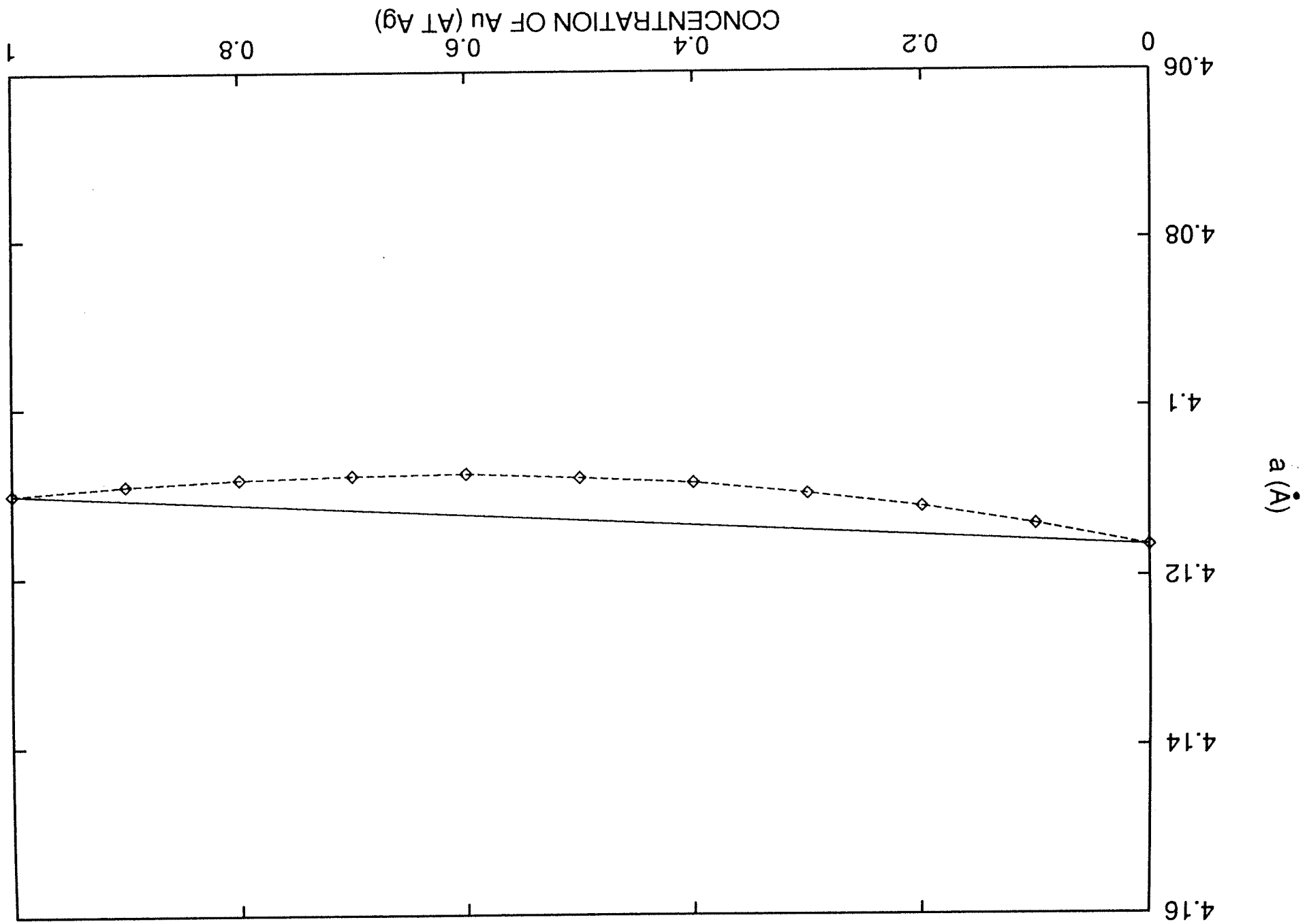
Since the parametrization of these potentials is based on the bulk properties at 0 K, it can describe the temperature-dependent behavior of the solid only qualitatively. As an overall conclusion we can state that the problem seems to be originating from the potential parameters used rather than the NPT MD method which works quite well in determining the zero strain state h_0 of the system at each concentration and at each temperature.

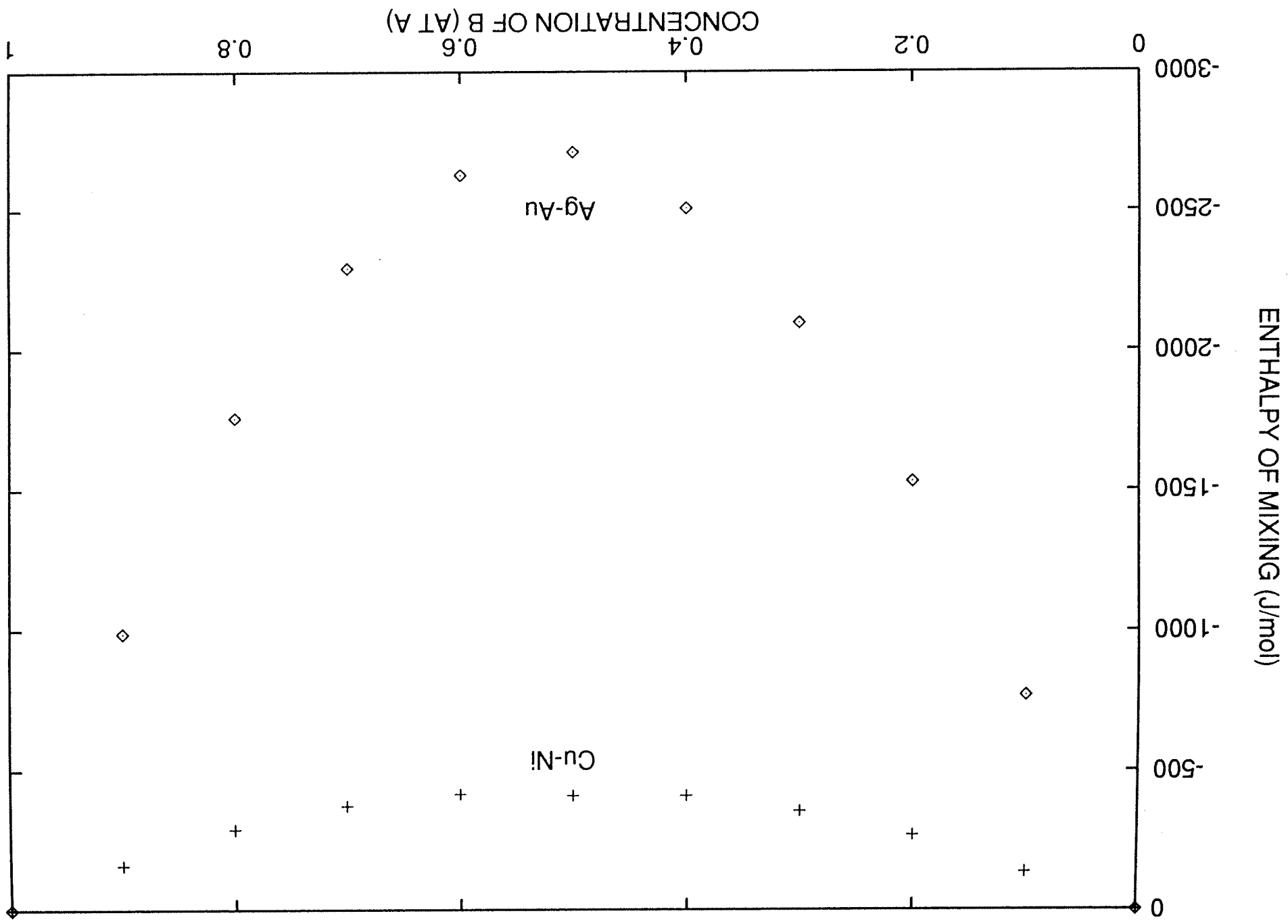
ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by the Scientific and Technical Research Council of Turkey (TUBITAK) through Project No. TBAG 1592 and by the Middle East Technical University Research Fund through Project No. AFP-96-01-05-03.

- ¹A. P. Sutton, Philos. Mag. Lett. **61**, 139 (1990).
- ²H. Rafii-Tabar and A. P. Sutton, Philos. Mag. Lett. **63**, 217 (1991).
- ³G. Dereli, T. Çağın, M. Uludogan, and M. Tomak, Philos. Mag. Lett. **75**, 209 (1997).
- ⁴S. Dalgic, S. Dalgic, G. Dereli, and M. Tomak, Phys. Rev. B **50**, 113 (1994).
- ⁵J. K. Nørskov, Phys. Rev. B **26**, 2875 (1982).
- ⁶M. S. Daw and M. I. Baskes, Phys. Rev. B **29**, 6443 (1984).
- ⁷M. W. Finnis and J. F. Sinclair, Philos. Mag. A **50**, 45 (1984).
- ⁸G. J. Ackland and M. W. Finnis, Philos. Mag. A **54**, 301 (1986).
- ⁹D. D. Kolecko and S. J. Sibener, Surf. Sci. **290**, 179 (1993).
- ¹⁰R. M. Lyndenbell, Surf. Sci. **259**, 129 (1991).
- ¹¹J. Uppenbrink, D. J. Wales, A. I. Kirkland, D. A. Jefferson, and J. Urban, Philos. Mag. B **65**, 1079 (1992).
- ¹²K. D. Hammonds and R. M. Lyndenbell, Surf. Sci. **278**, 437 (1992).
- ¹³B. D. Todd and R. M. Lyndenbell, Surf. Sci. **281**, 191 (1993).
- ¹⁴B. D. Todd and R. M. Lyndenbell, Surf. Sci. **328**, 170 (1995).
- ¹⁵K. D. Shang, Phys. Lett. A **180**, 444 (1993).
- ¹⁶D. J. Wales and L. J. Munro, J. Phys. Chem. **100**, 2053 (1996).
- ¹⁷T. Çağın and J. R. Ray, Phys. Rev. A **37**, 247 (1988); Phys. Rev. B **37**, 699 (1988); **38**, 7940 (1988); T. Çağın and B. M. Pettit, **39**, 12484 (1989); T. Çağın and J. R. Ray, Phys. Rev. A **37**, 4510 (1998).
- ¹⁸H. C. Andersen, J. Chem. Phys. **72**, 2384 (1980).
- ¹⁹M. Parrinello and A. Rahman, Phys. Rev. Lett. **45**, 1196 (1980).
- ²⁰Shuichi Nose, J. Chem. Phys. **81**, 511 (1984).
- ²¹W. G. Hoover, Phys. Rev. A **31**, 1695 (1985).
- ²²T. Çağın and B. M. Pettit, Mol. Phys. **72**, 169 (1991); Mol. Simul. **6**, 5 (1991).







BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU

1- Proje No: TBAG- 1592
2- İlgili Araştırma Grubu: Temel Bilimler Araştırma Grubu
3- Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:
4- Projenin Adı: İleri Malzemelerde Elektronlardan Mikroyapıya
5- Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Prof.Dr. Mehmet Tomak Doç.Dr. Gülay Dereli Dr. Tahir Çağın
6- Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: ODTÜ Fizik Bölümü İnönü Bulvarı, Ankara 06531
7- Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
8- Özet (Abstract) Özet, projenin amacını, yöntemini ve sonuçlarını içermelidir. Türkçe ve İngilizce hazırlanacak özeti içeriği birbirinin aynı olmalı ve en az 100, en çok 250 kelimedenden oluşmalıdır. Bu çalışmada, Au, Ag, Cu, Ni, Pt ve Rh fcc metalleri ile Pt-Rh, Ag-Au ve Ni-Cu ikili alaşımlarının termodinamik ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Bunun için Moleküler-Dinamik (MD) simülasyon yöntemi kullanılmıştır. MD-Hesaplama yönteminin en önemli girdisi olan atomlararası etkileşme potansiyeli, sıkı-bağ formalizmine dayanan Sutton-Chen potansiyeli olarak seçilmiştir. Termodinamik ve mekanik özelliklerin sıcaklık ve yoğunluk olarak bağımlılıkları ayrıntılı olarak incelenmiştir. Simülasyon sonuçları, eldeki deneysel veriler ile uyum içindedir.
9- Anahtar Kelimeler: 4-10 adet anahtar kelime verilmelidir. fcc metaller, moleküler-dinamik, termodinamik, mekanik özellikler, ikili-alaşımlar, Sutton-Chen potansiyeli.
10- Projede Yapılan Çalışmaların Sonuçları ile İlgili Yayınlar (makale, tebliğ): Thermal and Mechanical Properties of Pt-Rh Alloys Phil. Mag. Letters <u>75</u> , 209 (1997) G. Dereli, T. Çağın, M. Uludoğan, M. Tomak Thermal and Mechanical Properties of some fcc transition metals Phys. Rev. <u>B59</u> , 3468 (1999)
11- Proje Sonuçlarının Gizlilik Durumu: Gizli <input type="checkbox"/> Gizli Değil <input checked="" type="checkbox"/>

Accepted for publication
in Phil. Mag. Lett.

Alloying Behavior of some FCC Transition Metals from Simulation

T. Çağın

Materials and Process Simulation Center
California Institute of Technology
Pasadena, CA91125, U.S.A.

G. Derehi, M. Uludoğan, M. Tomak

Department of Physics
Middle East Technical University
06531 Ankara, Turkey

Abstract

The many-body, long-range potentials developed by Sutton-Chen [A. P. Sutton, J. Chen, Phil. Mag. Lett. **61**, 139 (1990)] (SC) are tested in the atomistic simulations of binary f.c.c. metallic alloys. As an example, the alloying behavior of Ag-Au and Cu-Ni are studied at 300K using the Molecular Dynamics (MD) method. The MD algorithms that we use are based on the extended Hamiltonian formalism and the ordinary experimental conditions are simulated using the constant-pressure, constant-temperature (NPT) MD method. The enthalpy of mixing and density values of the random Ag-Au and Ni-Cu binary alloys are obtained as a function of concentration after 20000 to 25000 steps of NPT MD simulations. Simulation results are compared with the statically calculated values of Rafi-Tabar and Sutton [H. Rafi-Tabar and A. P. Sutton, Phil. Mag. Lett. **63**, 217 (1991)] and experiment.

used the following combination rules for the representation of interactions in alloys.

The functional form of the Sutton-Chen potential is fairly simple in comparison to Embedded Atom Potentials [10] and is moderately long ranged. The last property makes this set especially attractive for surface and interface studies amongst others, since most of them are very short ranged (fitted up to first or second nearest neighbor distances).

The many body force on atom a along a direction i ($= x, y, z$) is given as:

$$F_{ia} = - \left(\sum_b^* D_{ab} V'(r) \frac{r_{abi}}{r_{ab}} - \frac{C_a}{2} \frac{\sum_b^* \phi'(r) \frac{r_{abi}}{r_{ab}}}{\rho_a} + \sum_b^* \frac{C_b}{2\rho_b} \phi'(r) \frac{r_{bai}}{r_{ba}} \right), \quad (9)$$

where $'$ denotes $\frac{\partial}{\partial r}$ and $*$ signifies the exclusion of $a = b$ from the sums. For simplicity we have introduced C_a to represent the product $C_a = c_a D_{aa}$. The anisotropic stress tensor including the contribution from the many body potential is calculated from

$$\Omega P_{ij} = \sum_a \frac{\rho_a D_{aj}}{m_a} - \frac{1}{2} \sum_a \left(\sum_b^* D_{ab} V'(r) \frac{r_{abi} r_{abj}}{r_{ab}} - C_a \frac{\sum_b^* \phi'(r) \frac{r_{abi} r_{abj}}{r_{ab}}}{\rho_a} \right), \quad (10)$$

In our computations at each concentration and at each temperature, first the zero strain state, h_0 , of the system is determined by performing constant temperature and constant stress simulations (NPT) at zero stress. This yields the reference shape and size matrix, h_0 , in Parrinello-Rahman formalism.

We use a molecular dynamics program that employs the state of the art MD algorithms based on extended Hamiltonian formalisms emerging from the works of Andersen [1], Parrinello and Rahman [17], Nosé [16], Hoover [13] and Çağın [2, 4, 6, 8]. A 500 atoms cubical system is used and the simulation started with atoms randomly distributed on a fcc lattice. The system is thermalized starting from 0K to the target temperature using a constant enthalpy and constant pressure (NHP) ensemble by slowly heating while scaling velocities to increment the temperature of 1K/step over the specific number of steps depending on the target temperature. This is followed by strict velocity scaling at each target temperature. Then, NPT dynamics at this temperature for 20000 steps to calculate the volume, density and enthalpy of the system for each concentration is performed.

A fifth-order Gear predictor-corrector algorithm is used in $\Delta t = 2$ fs. The Parrinello-Rahman piston mass parameter is chosen as $W=400$ and in NPT runs the Nosé-Hoover parameter is set to $Q=100$. The interaction range of the potential is taken to be two lattice parameters.

3 Results and Discussion

The potential parameters for the pure metals are given in Table 1. The parameters for the alloy potentials are obtained directly from the parameters of the pure metals without any further fitting. The enthalpy and density values for the random Ag-Au and Cu-Ni binary alloys at 300K are obtained as a function of concentration from NPT MD simulations of 20000 to 25000 steps.

In obtaining these values the system is thermalized starting from 0K to the target temperature using 20000 steps NHP simulations. We then performed another 20000 steps NPT dynamics at the target temperature. In Figure 1, the lattice parameters of Ag-Au and Cu-Ni are drawn with respect to atomic concentrations along with Vegard's law ($a_{AB} = c_A a_A + c_B a_B$; $0 \leq c_A, c_B \leq 1$) values for these alloys. Comparison with the experiment is only possible at the end points where the densities for Ag, Au, Cu, Ni are found to be 10.27, 18.84, 8.72, 8.75g/cm³, respectively at 300K. These values show approximately 2.0% deviation from the experimental values at 300K [3]. The Ni-Cu lattice parameters follow Vegard's law closely, whereas those of Ag-Au show larger deviations.

The enthalpy of mixing ΔH per atom at 300K are obtained from

$$\Delta H = E^I - c_A E^A - c_B E^B, \quad (11)$$

where E^A and E^B are the cohesive energies per atom of the elemental A and B metals and the constants are such that $c_A + c_B = 1$.

In Figure 2, the enthalpy of mixing for the same alloys are shown as a function of atomic concentrations. The sign of enthalpy of mixing is correct at all concentration values. The mixing of these alloys are enthalpically favorable.

In Figure 2, for Ag-Au system, we can make a comparison of mixing enthalpy values with the experiment and the static lattice summation method of Rafti-Tabar and Sutton [20]. At the $Ag_{0.5}Au_{0.5}$ concentration their mixing enthalpy value (-28meV) was compared with the experimental value of (-48meV). It was concluded that the local relaxations would improve the

mixing enthalpy values. However our dynamic simulation results still give the same value of (-28meV) after an appropriate unit conversion .

It is important to note the following for a realistic assessment of the performance of the input potential. It seems that the density and enthalpy values at zero stress is consistently lower than the experimental results. To study this discrepancy, we have done simulations at low temperatures(0K). The results were shown in[3]. The discrepancy is still present and our simulation results are closer to the Sutton et al. values rather than the experimental values. We must note that these empirical potentials, parametrized only for pure metals using a limited data set performed well in evaluating the enthalpy of mixing for the alloys Ag-Au and Ni-Cu. Relaxation of alloys through Molecular Dynamics simulations does not considerably improve the results. For these strongly bonded metals, at low temperatures it seems that the mean field calculation of enthalpy of mixing yields fairly accurate results.

As an overall conclusion we can state that the problem seems to be originating from the potential parameters used rather than the NPT MD method which works quite well in determining the zero strain state, h_0 , of the system at each concentration and at each temperature. It might be necessary to include the temperature dependence of interatomic interactions to improve the agreement between the experiment and simulations as in [22]. To address these problems, recently, Çağın and coworkers have developed a new parametrization approach to empirical many body potentials for FCC metals and alloys by taking into account the zero point energy in determining the parameters[5, 18]. They have applied these new parameters to study the transport (viscosity), melting, glass formation of model binary alloys [5, 19] and metallic nanowires [14].

Acknowledgement

This research is supported by the Scientific and Technical Research Council of Turkey (TUBITAK) through the Project TBAG 1592 and by the Middle East Technical University Research Fund through the Project AFP-96-01-05-03. T. Ç. acknowledges the travel grant from TOKTEN/UNISTAR program of UNICEF and TUBITAK for initiation of this research.

References

- [1] ANDERSEN, H. C., 1980, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384.
- [2] ÇAĞIN, T., 1993, "Molecular Dynamics Methods in Studying Phase Equilibria," in *Computer Aided Innovation of New Materials II*, pp 255-259, Eds. M. Doyoma, J. Kihara, M. Tanaka, and R. Yamamoto.
- [3] ÇAĞIN, T., DERELİ, G., ULUDOĞAN, M., TOMAK, M., 1999, *Phys. Rev. B* **59**, 3468.
- [4] ÇAĞIN, T., PETTITT, B. M., 1991a, *Molec. Phys.* **72**, 169; 1991b, *Molec. Simul.* **6**, 5.
- [5] ÇAĞIN, T., QI, Y., LI, H., KIMURA, Y., IKEDA, H., JOHNSON, W. L., GODDARD III, W. A., 1999, "Calculation of thermal, mechanical and transport properties of model glass formers" in *Bulk Metallic Glasses MRS Series*, Volume: 554 Eds. A. Inoue, W. L. Johnson, C. T. Liu (MRS Publishers, New York).
- [6] ÇAĞIN, T., RAY, J. R., 1988, *Phys. Rev. A* **37**, 247.
- [7] ÇAĞIN, T., RAY, J. R., 1988, *Phys. Rev. B* **37**, 699.
- [8] ÇAĞIN, T., RAY, J. R., 1988, *Phys. Rev. A* **37**, 4510.
- [9] DALGIÇ, S., DALGIÇ, S., DERELİ, G., TOMAK, M., 1994, *Phys. Rev. B* **50**, 113.
- [10] DAW, M. S. and BASKES, M. I., 1984, *Phys. Rev. B* **29**, 6443.
- [11] DERELİ, G., ÇAĞIN, T., ULUDOĞAN, M., TOMAK, M., 1997, *Phil. Mag. Lett.* **75**, 209.
- [12] HAMMONDS, K. D., LYNDENBELL, R. M., 1992, *Surf. Sci.* **278**, 437.
- [13] HOOVER, W. G., 1985, *Phys. Rev. A* **31**, 1695.
- [14] IKEDA, H., QI, Y., ÇAĞIN, T., SAMWER, K., JOHNSON, W. L., GODDARD III, W. A., 1999, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2900.
- [15] LYNDENBELL, R. M., 1991, *Surf. Sci.* **259**, 129.
- [16] NOSÉ, S., 1984, *J. Chem. Phys.* **81**, 511.

- [17] PARINELLO, M., RAHMAN, A., 1980, Phys. Rev. Lett. **45**, 1196.
- [18] QI, Y., ÇAĞIN, T., GODDARD III, W. A., unpublished.
- [19] QI, Y., ÇAĞIN, T., KIMURA, Y., GODDARD III, W. A., 1999, Phys. Rev. **B 59**, 3527.
- [20] RAFII-TABAR, H., and SUTTON, A. P., 1991, Phil. Mag. Lett. **63**, 217.
- [21] SHIANG, K. D., 1993, Phys. Lett. **A 180**, 444.
- [22] SUTTON, A. S., 1989, Phil. Mag. **A 60**, 1247.
- [23] SUTTON, A. P., and CHEN, J., 1990, Phil. Mag. Lett. **61**, 139.
- [24] TODD, B. D., LYNDENBELL, R. M., 1993, Surf. Sci. **281**, 191.
- [25] TODD, B. D., LYNDENBELL, R. M., 1995, Surf. Sci. **328**, 170.
- [26] UPPENBRINK, J., WALES, D. J., KIRKLAND, A. I., JEFFERSON, D. A., URBAN, J., 1992, Phil. Mag. **B 65**, 1079.
- [27] WALES, D. J., MUNRO, L.J., 1996, J. Phys. Chem. **100**, 2053.

Figure 1: Lattice parameters calculated from molecular dynamics simulations at 300 K as a function of concentrations of a) Cu-Ni , b) Ag-Au. Vegard's law $a_{AB} = c_A a_A + c_B a_B$ is also shown as solid lines.

Figure 2: Enthalpies of mixing of Ag-Au and Cu-Ni as a function of concentration at 300 K

Table: 1 Sutton-Chen potential parameters for f.c.c. metals.

A (\AA)	D ($10^{-2}eV$)	c	m	n	Metal
3.52	1.57070	39.432	6	9	Ni
3.61	1.23820	39.432	6	9	Cu
4.09	0.25415	144.410	6	12	Ag
4.08	1.27930	34.408	8	10	Au