Erciyes Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

Cilt 34, Sayı 2 , 2018

Erciyes University

Journal of Institue Of Science and Technology

Volume 34, Issue 2, 2018

|  |
| --- |
|  |
| **Cu3Pd Alaşımın Fonon Spektrumu ve Termoelastik Özelliklerinin Moleküler Dinamik Benzetimi****Sefa Kazanç**Fırat Üniversitesi Eğitim Fakültesi Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, ELAZIĞ(Alınış / Received: 22.06.2018, Kabul / Accepted: 30.08.2018, Online Yayınlanma / Published Online: 31.08.2018) |
|  |
|  |  |
| **Anahtar Kelimeler**Moleküler dinamik,Fonon spektrumu,Kuantum Sutton-Chen,Cu3Pd alaşımı. | **Öz:** Bu çalışmada, Cu3Pd düzenli alaşım sisteminin artan sıcaklık ile akustik fonon frekansları ve doğrusal sıcaklık genleşme katsayısı, hacim modülü, ikinci derece esneklik sabitleri gibi termoelastik özelliklerinin değişimi incelendi. Atomlar arasındaki fiziksel etkileşmeleri belirlemek için çok cisim etkileşmeleri temeline dayanan Gömülmüş Atom Metodu’nun Sutton-Chen (SC) ve Kuantum Sutton-Chen (K-SC) potansiyel fonksiyonları kullanıldı. Hesaplamalar sonucu elde edilen değerler literatürde mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırıldı. Kuantum Sutton-Chen fonksiyonunun deneysel sonuçlara daha yakın değerler ürettiği belirlendi.  |
|  |  |
|  |  |
| **Molecular Dynamics Simulation of the Phonon Spectrum and Thermoelastic Properties of Cu3Pd Alloy** |
|  |
|  |
| **Keywords**Molecular dynamics,Phonon spectra,Quantum Sutton-Chen,Cu3Pd alloy. | **Abstract:** In this paper, the acoustic phonon frequencies and thermoelastic properties such as linear thermal expansion coefficient, bulk modulus, elastic constants of Cu3Pd order alloys was calculated by using the molecular dynamics simulation. Physical interactions among atoms in the Cu3Pd model alloy system were modelled using Sutton-Chen (SC) and Quantum Sutton-Chen (Q-SC) type of the Embedded Atom Method (EAM) based on many-body interactions. The effects of temperature on the physical properties of model alloy system was examined. The simulation results that obtained from this study was compared with the available experimental data and other theoretical calculations. The Quantum Sutton-Chen function was found to produce values closer to the experimental results. |
|  |  |

**1. Giriş**

Maddelerin termodinamik ve fiziksel özellikleri sıcaklık ve basınç gibi dış şartlarla önemli ölçüde değişmektedir. Teknolojinin gelişmesiyle yeni malzemelerin tasarlanması ve üretilmesi ihtiyacı gün geçtikçe artmaktadır. Düzenli alaşımlar yüksek sıcaklık uygulamalarında etkili kullanıldıklarından dolayı ilgi çeken çalışma konuları arasındadır [1]. Cu bazlı metallerin atomlararası bağları, uzun mesafe düzeni, kristal kusurları, düzenli-düzensiz geçişleri ve difüzyon gibi temel özellikleri bu alaşımlara duyulan ilgiyi arttırmıştır [2-6]. CuPd alaşımlarının hidrojen taşıma membranı [7-12] ve katalizör [13] olarak kullanılması, ayrıca iyi korezyon direncine sahip olmasından dolayı [14] ilgi çeken alaşımlar arasındadır. Yapılan çalışmalarda [15-17] Cu ve Pd alaşımlarından yapılan membranların teknolojide kullanımları açısından önemli özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

Simülasyon teknikleri atomik boyutta sistemlerin fiziksel yapısının anlaşılmasını sağlayan etkili araçlardandır. Moleküler Dinamik (MD) benzetim teknikleri intermetalik alaşımlar, yarıiletkenler, polimerler, nano yapılar gibi yüksek teknoloji malzemelerinin yapısal ve termodinamik özellikleri incelemek için yaygın olarak kullanılmaktadır [18-21]. Klasik MD benzetim tekniği *N* atomdan meydana gelen bir sistemin, Lagrange ve Hamiltonyen fonksiyonlarından elde edilen hareket denklemlerinin sayısal olarak çözülerek faz uzayındaki yörüngesinin belirlenmesini içerir [22, 23]. MD benzetimlerinden elde edilen sonuçların deneysel verilerle tutarlı olması, modellenecek sistem için seçilen ve atomlar arasındaki etkileşmeleri ifade eden potansiyel enerji fonksiyonunun seçimine bağlıdır. Diğer taraftan alaşım sistemlerinin modellenmesinde farklı atom türleri için potansiyel parametrelerinin belirlenmesi hala bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır [18-21]. Gerek tek atomlu gerekse alaşım sistemlerinin modellenmesinde kullanılan etkili potansiyel fonksiyonlarından biri Daw ve Baskes [24] tarafından öne sürülen çok cisim etkileşmelerini içeren Gömülmüş Atom Metodudur. Bununla birlikte, bu potansiyel fonksiyonun sade bir yapıya sahip olasından dolayı Vother-Chen [25], Finnis-Sinclair [26] and Sutton-Chen [27] tarafından farklı metalik sistemlerin modellenmesi için fonksiyonun farklı türleri geliştirilmiştir [28-29]. İlk prensip metotları incelenecek sistemleri daha gerçekçi modellemesine karşılık, düşük parçacık sayısı ve yüksek hızlı bilgisayarların kullanımını gerektirmektedir [30].

Bu çalışmada, matematiksel olarak aynı yapıya sahip fakat farklı parametreleri içeren Sutton-Chen [27] ve Kuantum Sutton-Chen (K-SC) [28] fonksiyonlarını kullanılarak Cu3Pd alaşım sisteminin fiziksel özellikleri belirlendi. Model alaşım sistemi için doğrusal termal genleşme katsayısı, hacim modülü, ikinci derece esneklik sabitleri ve Brillouin sınırının X, K ve L noktalarındaki akustik fonon frekanslarının sıcaklıkla değişimi hesaplandı. Bu çalışmanın amaçlarından biri de Cu3Pd alaşım sistemi için, SC ve K-SC potansiyel fonksiyonları kullanılarak elde edilen termoelastik ve titreşimsel özellikler arasındaki farkı belirlemektir. Elde edilen sonuçlar literatürde mevcut olan deneysel teorik değerle karşılaştırıldı.

Bu makalenin 2. bölümü benzetimin detaylarını içeren materyal ve metodu, 3. bölümü çalışmanın bulgularını ve son bölümü sonuç ve tartışmayı içerir.

**2. Materyal ve Metot**

Klasik MD hesaplamaları Lagrange veya Hamiltonyen fonksiyonlarından elde edilen denklemlerin sayısal çözümünü içerir. Parrinello ve Rahman tarafından ileri sürülen ve hesaplama hücresinin şekil ve hacimce değiştiği bir sistemin Lagrange fonksiyonu aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir [32-33].

$$L\_{PR}\left(r^{N},\dot{r}^{N},h,\dot{h}\right)=\frac{1}{2}\sum\_{i=1}^{N}m\_{i}\left(\dot{s}\_{i}^{t}G\dot{s}\_{i}\right)-\sum\_{i=1}^{N}\sum\_{j>i}^{N}ϕ\left(\left|hs\_{ij}\right|\right)+\frac{1}{2}MTr\left(\dot{h}^{t}\dot{h}\right)-P\_{ext}V (1)$$

Burada *mi*, *i* parçacığının kütlesi, *si*, değeri 0 ve 1 arasında değişen *i* atomunun skalalandırılmış koordinatı, **h** = (**a***,* **b***,* **c**); **a***,* **b** ve **c** MD hücre eksenlerini, **G**, **h**t**h** değerine sahip metrik tensörü, *M*, MD hücresinin kütlesini temsil eden keyfi bir sabiti, *P*ext sisteme uygulanan dış basıncı ve *V*, det(**h**) dan elde edilen MD hücresinin hacmini ifade etmektedir. *i* ve *j* atomları arasındaki mesafenin karesi *r*2*ij*= **s**t*ij***Gs***ij* ifadesiyle bulunur. Modellenecek sistemin, denklem (1) den elde edilen hareket denklemleri aşağıda verilmiştir.

$\ddot{s}\_{i}=-\frac{1}{m\_{i}}F\_{i}-G^{-1}\dot{G}\dot{s}\_{i}$(2)

$\ddot{h}=M^{-1}\left(Π-IP\_{ext}\right)σ$ (3)

burada σ= (**b**×**c***,* **c**×**a***,* **a**×**b**)= *V* (**h**t)−1 ve **Π**,denklem (4) te açık bir şekilde verilen mikroskobik zor tensörünü ifade etmektedir.

 (4)

Bu çalışmada model Cu3Pd alaşım sisteminin atomları, başlangıç konumları olarak fcc (yüzey merkezli kübik yapı) örgü noktalarına yerleştirildi. Sonlu hacim etkilerini en aza indirmek için MD hücresinin üç ekseni boyunca periyodik sınır şartları uygulandı. 2,2ACuCu değerine sahip potansiyel kesilim mesafesinden (cut-off) sonra potansiyel hesaplanmadı. Model sistemin atomlarının başlangıç hızları, verilen sıcaklıkta Maxwell-Boltzman dağılımı dikkate alınarak rasgele atandı. Sistemin sıcaklığı her iki integrasyon adımda atomik hızların yeniden hesaplanmasıyla kontrol altında tutuldu. Lagrange fonksiyonundan elde edilen sistemin hareket denklemleri Gear’ın 5. dereceden öngörücü-düzeltici algoritması (Gears’ 5th order predictor-corrector algorithm) kullanılarak çözüldü. MD hesaplama zamanı 4,85 fs olarak belirlendi. Uygulanan her bir sıcaklık değerinde sistemin fiziksel ve termodinamik özelliklerinin kararlı hale gelebilmesi için 50000 MD adımı dengeletildi. Akustik fonon frekansları, dengeleme süresinin son 5000 MD adımı üzerinden ortalama alınarak hesaplandı.

**2.1. Potansiyel Enerji Fonksiyonu**

Bu çalışmada ikili alaşım sisteminin atomları arasındaki fiziksel etkileşmeleri belirlemek için, matematiksel formülü aynı fakat farklı parametrelere sahip SC ve K-SC potansiyel fonksiyonları kullanıldı. EAM metodunda *a* ve *b* gibi iki farklı atom türünü içeren *N* atomdan meydana gelmiş bir sistemin toplam enerji;

 (5)

ifadesi ile verilmektedir. Burada, *ia* ve *ib* a ve b atom türleri üzerinden toplamı göstermektedir. Farklı atom türleri için potansiyel parametreleri Lorentz-Berthelet [18] tarafından aşağıdaki şekilde belirlenmiştir.

  (6)

 (7)

Burada *A* uzunluk boyutunda bir parametre; *m* ve *n* ise pozitif değere sahip tam sayılardır.

Hesaplamalarda kullanılan Cu-Cu, Pd-Pd ve Cu-Pd atom türleri için potansiyel parametreleri Tablo 1 de verilmiştir [27, 31].

**Tablo 1.** Cu ve Pd elementleri için SC [27] ve K-SC [31] potansiyel parametreleri.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Element | *n* | *m* | *ε* (eV) | *c* | *A* (Å) |
| Cu (SC) | 9 | 6 | 1,2382 x 10-2 | 39,432 | 3,61 |
| Pd (SC) | 12 | 7 | 4,1260 x10-3 | 108,526 | 3,89 |
| Cu (K-SC) | 10 | 5 | 5,7921 x10-3 | 84,843 | 3,6030 |
| Pd (K-SC) | 12 | 6 | 3,2864 x10-3 | 148,205 | 3,8813 |

**2.2 Esneklik Özellikleri**

Modellenecek sistem için hesaplanan esneklik sabitlerinin deneysel değerlerle uyumluluğu, kullanılan benzetim metodunun ve potansiyel fonksiyonunun geçerliliğini gösteren önemli bir göstergedir.

*EhN* (*E*, toplam enerji, *h*, hacmi gösteren matris ve *N* toplam parçacık sayısı) istatistik topluluğunda esneklik sabitlerinin hesaplanması için kullanılan dalgalanma terimi aşağıdaki şekilde verilmektedir [34].

 (8)

Burada *Pij*, virial teoreminden belirlenen mikroskobik zor tensörünü ifade etmektedir. Denklem (8) deki ilk ifade dalgalanma terimini, ikinci ifade sıcaklık düzeltme terimini ve son ifade ise Born terimi olarak adlandırılmaktadır. *B*1 ve *B*2, EAM fonksiyonundaki ikili terimleri içerirken, çok cisim etkileşmeleri *B*3 terimine katkı yapar. Hesaplamalarda kullanılan dalgalanma ve Born terimleri için detaylı formüller literatürden elde edilebilir [34, 35].

Bir sıcaklık değeri için hacim modülü ve doğrusal termal genleşme katsayısı geleneksel termodinamik denklemlerden aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$B\_{m}=-V\left(\frac{∂P}{∂V}\right)\_{T}$ (9)

$α=\frac{1}{a}\left(\frac{∂a}{∂T}\right)\_{P}$ (10)

**2.3 Fonon Frekanslarının Hesaplanması**

Modellenecek bir sistem için fonon frekansları denklem (11) de verilen seküler denklemin çözülmesiyle hesaplanır [36, 37].

 (11)

Burada **D** (3*n*×3*n*) boyutunda dinamik matris ve **I** ise birim matristir. *n*, ilkel birim hücredeki atomların sayıdır. Daw ve Hatcher tarafından [24] EAM metodu için belirlenen dinamik matris aşağıdaki şekilde yazılır.

 (12)

burada;

 (13)

 (14)

**f**\* ifadesi **f** in kompleks eşleniğidir. Denklemdeki sıfır alt indisi seçilen referans atomunu göstermektedir [24]. Dinamik matrisin hesaplanması sınırlı hacim etkilerini içerir ve fiziksel olarak anlamlı etkileşim sadece MD hücresinin hacmine bağlı olarak sonlu atomik mesafeler içindir [36]. Fonon frekansları dinamik matrisin özdeğerlerine karşılık gelmektedir. Bu hesaplamalar genellikler Brillouin sınırının [100], [110] ve [111] gibi yüksek simetri doğrultuları boyunca yapılmaktadır. Dinamik matris Hermityendir ve özdeğerleri gerçektir. Negatif özdeğerler genellikle çalışılan sistemin mekanik olarak karasızlığının bir göstergesidir [38]. Özdeğer hesaplamaları Jakobi metodu kullanılarak sayısal olarak yapılır.

**3. Bulgular**

MD benzetim çalışmasın başlangıcında alaşım sistemindeki Cu ve Pd atomları fcc birim hücre temeline dayalı L12 türü süperörgü noktalarına dağıtıldı. Çalışmada MD hesaplama hücresi 3000 Cu atomu ve 1000 Pd atomu olmak üzere toplam 4000 atomdan meydana gelmektedir. Kübik yapıdaki fcc hücrenin köşe noktalarına Pd atomları, yüzey merkezine Cu atomları yerleştirildi. Sistemin sıcaklığı 100K den başlayarak 1200K değerine 100K aralıklarla arttırıldı. Uygulanan her bir sıcaklık değerinde sistem 50000 MD adımı dengeye getirildi. Alaşıma uygulanan ısıtma hızı 4,53x1012 K/s değerindedir.

Şekil 1 de alaşım sistemi için farklı sıcaklık değerlerindeki radyal dağılım fonksiyonu (RDF) çizilmiştir. Elde edilen bu piklerden alaşımın 300K sıcaklık değerinde fcc yapıya sahip olduğu görülmektedir. RDF eğrilerindeki ilk pik konumu en yakın atomlararası mesafeyi vermektedir. İkinci pik konumu ise sistemin örgü parametresine karşılık gelir. Şekil 1 de SC fonksiyonu kullanılarak elde edilen RDF eğrilerinden ikinci pik konumu 3,697 Å ve K-SC fonksiyonu için ise 3,712 Å olarak belirlenmiştir. Literatürde Cu3Pd alaşımını için örgü sabiti değeri 3,694 Å ve 3,705 Å olarak verilmektedir [39]. Benzetim sonuçlarından elde dilen değerlerin deneysel değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür. Sıcaklık artışı ile pik şiddetleri azalmaktadır. Sıcaklık artışı atomik hareketliliğin artmasına neden olmakta ve bunun sonucunca referans atomdan *r* kadar uzaklıktaki Δ*r* kalınlığındaki hesaplama küre kabuğu içerisine giren atom sayısının azalması sonucu pik şiddetleri düşmektedir. Ayrıca RDF eğrilerinden SC için 1250 K ve K-SC için 1450 K sıcaklık değerinde model alaşımın sıvı faza geçiş yaptığı görülmektedir.



**Şekil 1.** Cu3Pd alaşım sisteminin **(a)** SC ve **(b)** K-SC potansiyel parametreleri için radyal dağılım fonksiyonu.

Cu3Pd alaşımının sıcaklık ile birim atom başına bağlanma enerjisinin (kohesif) değişimi Şekil 2 de verilmiştir. Sıcaklık ile birim atom başına bağlanma enerji değişiminde görülen süreksizlik sıvı faza geçiş noktasına karşılık gelmektedir. Bu göre sıfır basınç değerinde erime sıcaklığı SC için Tm=1250±25 K ve K-SC için ise Tm=1450±25 K olarak belirlenmiştir. Deneysel olarak belirlenen 1405K [39] değerindeki erime sıcaklığı ile karşılaştırıldığında bu değerden SC için %-11,03 ve K-SC için %3.2 oranında bir sapma görülmektedir. Bunun sonucu olarak model alaşım sistemi için K-SC potansiyel fonksiyonunun deneysel değerlerle daha uyumlu bir erime sıcaklığı ürettiği söylenebilir. Ayrıca erime sıcaklığının deneysel değerlerden sapma göstermesine, MD hücresinin başlangıç şartlarında herhangi bir yapı kusuru içermemesi, çalışmada kullanılan parçacık sayısının yetersiz olması gibi nedenler gösterilebilir.



**Şekil 2.** Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak birim atom başına bağlanma enerji değişimi.

Örgü parametresinin sıcaklığa bağlılığı Şekil 3 te çizilmiştir. Denklem (10) kullanılarak 100 K-500 K sıcaklık aralığında hesaplanan doğrusal termal genleşme katsayısı SC fonksiyonu için 2,62x10-5 K-1 ve K-SC fonksiyonu için ise 2,35x10~~-~~5 K-1 olarak belirlenmiştir. Cu3Pd alaşımı için literatürde herhangi bir deneysel değere rastlanamadığından bir karşılaştırma yapılamamıştır.



**Şekil 3.** Cu3Pd alaşım sisteminin sıcaklıkla örgü parametresinin değişimi.

300 K sıcaklık değerinde model alaşım sisteminin hacim modülü SC için 149,3 GPa ve K-SC için 139,6 GPa olarak belirlenmiştir. Kart ve arkadaşları [39], K-SC potansiyel parametrelerini kullanarak bu alaşım sistemi için hacim modülünü 134,2 GPa olarak bulmuşlardır. Hesaplamalardan elde edilen değerler arasındaki bu farklılığın sebebi olarak kullanılan parçacık sayısı, hareket denklemlerinin sayısal çözümü için seçilen algoritmalar, sıcaklık kontrolü için yapılan termostat işlemi gibi nedenler sayılabilir. Ayrıca hacim modülünün 100-1200K aralığındaki sıcaklıkla değişimi Şekil 4 te verilmiştir. Hacim modülünün artan sıcaklık değerleriyle hemen hemen doğrusal olarak azaldığı görülmektedir.



**Şekil 4.** Model alaşım sistemi için sıcaklıkla hacim modülünün değişimi.

Şekil 5 te model alaşım sisteminin ikinci derece esneklik sabitlerinin sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Sıcaklık 100 K ile 1200 K arasında 100 K lık değerlerle arttırılmış ve her bir sıcaklık değerinde sistem 50000 MD adımı bekletilerek dengeye getirilmiştir. Esneklik sabitleri özellikle malzemelerin kararlılığı ve sertliği hakkında önemli bilgi vermektedir. Model alaşım sistemi için 300 K de C11, C12 ve C44 esneklik sabitleri belirlendi. C11, C12 ve C44 değerleri sırasıyla SC için 181,3 GPa, 133,6 GPa, 64,1 GPa ve K-SC için 176,5 GPa, 121,2 GPa, 75,4 GPa olarak bulundu. Kart ve arkadaşları yaptıkları çalışmada [39] K-SC parametrelerini kullanarak C11=166,7 GPa, C12=117,9 GPa ve C44=67,8 GPa olarak hesaplamışlardır. Ayrıca esneklik sabitlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 5 te verilmiştir. Sıcaklık artışıyla hem SC hem de K-SC parametreleriyle hesaplanan esneklik sabitlerinin hemen hemen doğrusal olarak azaldığı görülmektedir. Deneysel olarak esnek sabitleri literatürde bulunamadığından herhangi nicel bir karşılaştırma yapılamamıştır.



**Şekil 5.** Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ikinci derece esneklik sabitleri.

Model alaşım sistemi için 12 farklı sıcaklık değerine karşı akustik fonon frekanslarının değişimi belirlendi. SC ve K-SC parametreleri kullanılarak [100], [110], ve [111] yüksek simetri doğrultuları boyunca 300 K ve 1000 K sıcaklık değerleri için hesaplanan fonon frekansları Şekil 6 (a ve b) ve Şekil 7 (a ve b) de verilmiştir. Diğer sıcaklık değerleri için belirlenen fonon spekrumları benzer değişim göstermektedir. ***q*** dalga vektörünün aynı değerine karşılık biri boyuna (*L*) ve ikisi enine (*T*1 ve *T*2) olmak üzere üç farklı akustik fonon frekansı mevcuttur.



**Şekil 6.** SC potansiyel parametreleri için **(a)** 300 K ve **(b)** 1000 K sıcaklık değerinde akustik fonon dispersiyon eğrileri.



**Şekil 7.** K-SC potansiyel parametreleri için **(a)** 300 K ve **(b)** 1000 K sıcaklık değerinde akustik fonon dispersiyon eğrileri.

Şekil 8 ve 9 da Brillouin sınırın X, K ve L noktalarında akustik fonon frekanslarının sıcaklıkla değişimi verildi. Elde edilen sonuçlardan akustik fonon frekanslarının yüksek simetri doğrultuları boyunca sıcaklık artışıyla azaldığı görülmektedir. Martensitik faz dönüşümleri ve erime gibi malzemelerin yapılarını etkileyen faz dönüşümleri esnasında fonon spektrumlarında anormallikler görülmektedir [40]. Bu durum fonon yumuşaması olarak bilinmekte ve malzemelerin ısıtılması esnasında fonon frekanslarında bir azalma şeklinde görülmektedir. Fonon frekanslarının sıcaklık değişiminden etkilenmesi, sıcaklık değişimine karşı hassas olan kuvvet sabitlerinden kaynaklanan termal genleşmedir. Yani sıcaklığın artmasıyla fonon-fonon etkileşmesinin artması yeni fonon modlarının ortaya çıkmasına neden olur. Bu anharmonik doğa genellikle fononların oluşturulduğu veya yok edildiği üç fonon veya dört fonon süreçleri kullanılarak araştırılır [36, 37]. Ayrıca Katsnelson ve arkadaşlarının [41] anharmonik etkilerin fcc metallerin karakteristik özellikleri üzerine etkilerinin belirlenmesi amacıyla yaptıkları çalışmada, anharmonik etkilerin Γ–X, X–W ve Γ–L yönlerindeki dalga vektörlerine keskin bir şekilde bağlı olduğunu bulmuşlardır. Bu nedenle düşük sıcaklık değerlerinde Γ–X ve Γ–L yönlerindeki *T*1 ve *T*2 akustik kolları hemen hemen aynı değere sahipken, yüksek sıcaklıklarda farklı değerlere sahip olmaktadır.



**Şekil 8.** SC potansiyel parametreleri için Brillouin sınırının X, K ve L noktalarında sıcaklıkla fonon akustik frekanslarının değişimi.



**Şekil 9.** K-SC potansiyel parametreleri için Brillouin sınırının X, K ve L noktalarında sıcaklıkla fonon akustik frekanslarının değişimi.

**4. Tartışma ve Sonuç**

Parrinello ve Rahman tarafından önerilen MD benzetim metodu kullanılarak farklı sıcaklık değerleri için Cu3Pd alaşım sisteminin doğrusal termal genleşme katsayısı, ikinci derece esneklik sabitleri, hacim modülü ve akustik fonon frekansları hesaplandı. Atomlar arasındaki kuvvetlerin belirlenmesi amacıyla çok cisim etkileşmeleri temeline dayalı EAM metodunu SC ve K-SC potansiyel fonksiyonları kullanıldı. Sıcaklık değerinin 100K dan 1200K ya yükseltilmesi esnasında esneklik sabiti ve hacim modülünün dikkat çekici bir şekilde bu değişimden etkilendiği görüldü. Sıcaklık artışı ile Brilliouin sınırının [100], [110] ve [111] yüksek simetri doğrultuları boyunca akustik fonon frekanslarının azaldığı belirlendi. Model alaşım sistemi için erime bölgesi yakınlarında akustik fonon frekanslarında bir anomali gözlenmedi.

SC ve K-SC fonksiyonlarının Cu3Pd alaşım sistemi için farklı termoelastik ve örgü titreşim değerleri ürettiği belirlendi. Erime sıcaklığı ve örgü sabiti dışında benzetim çalışmalarından elde edilen sonuçların karşılaştırılması için literatürden deneysel sonuçlar bulunamadı. K-SC potansiyel parametreleri kullanılarak elde edilen erime sıcaklığı ve örgü sabiti değerlerinin deneysel değerlerle daha uyumlu sonuç verdiği belirlendi. Bununla birlikte tek atomlu sistemlerin termodinamik ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalara göre K-SC potansiyel parametreleri SC parametrelerine göre deneysel değerlerle daha uyumlu sonuçlar üretmektedir.

**Kaynakça**

1. Mogck, S., Kooi, B.J., De Hosson, J.Th.M. 2004. Influence of metal–oxide interfaces on L12 ordering in Cu3Pd. Acta Materialia, 52 (2004), 4651–4658.
2. Shah, V., Yang, L. 1999. Nanometre fcc clusters versus bulk bcc alloy: the structure of Cu-Pd catalysts. Philosophical Magazine A, 79 (1999), 2025-2049.
3. Wang, X., Ludwig, K.F., Malis, O., Mainville, J. 2001. Temperature dependence of the diffuse-scattering fine structure in Cu-Pd alloys. Physical Review B, 63 (2001), 1-4.
4. Kamakoti, P., Sholl, D.S. 2003. A comparison of hydrogen diffusivities in Pd and CuPd alloys using density functional theory. Journal of Membrane Science, 225 (2003), 145-154.
5. Kamakoti, P., Sholl, D.S. 2005. Ab initio lattice-gas modeling of interstitial hydrogen diffusion in CuPd alloys. Physical Review B, 71 (2005), 1-9.
6. Wu, E.J., Ceder, G. Using bond-length-dependent transferable force constants to predict vibrational entropies in Au-Cu, Au-Pd, and Cu-Pd alloys. Physical Review B, 67 (2003), 1-7.
7. Rao, F., Way, J.D., McCormick, R.l., Paglieri, S.N. Preparation and characterization of Pd-Cu composite membranes for hydrogen separation. Chem. Eng. J. 93 (2003), 11-22.
8. Pan, X.L., Kilgus, M., Goldbach, A. 2005. Low-Temperature H2 and N2 Transport Through Thin Pd66Cu34Hx Layers. Catal. Today, 104 (2005), 225-230.
9. Morreale, B.D., Howard, B.H., Iyoha, O., Enick, R.M., Ling, C., Sholl, D.S. 2007. **Experimental and computational prediction of the hydrogen transport properties of Pd4S.** Ind. Eng. Chem. Res., 46 (19) (2007), 6313-6319.
10. O' Brien, C.P., Howard, B.H., Miller, J.B., Morreale, B.D., Gellman, A.J. 2010. Inhibition of hydrogen transport through Pd and Pd47Cu53 membranes by H2S at 350 C. J. Membr. Sci., 349 (1–2) (2010), 380-384.
11. Peters, T., Kaleta, T., Stange, M., Bredesen, R. 2011. Development of thin binary and ternary Pd-based alloy membranes for use in hydrogen production. J. Membr. Sci., 383 (1–2) (2011), 124-134.
12. Sharma, R., Sharma, Y. 2015. Hydrogen permeance studies in ordered ternary Cu-Pd alloys, International Journal of Hydrogen Energy. International Journal of Hydrogen Energy, 40 (2015), 14885-14899.
13. Pintar, A. 2003. Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents. Catal. Today, 77 (2003), 451-465.
14. Yu Volkov, A. 2004. Improvements to the Microstructure and Physical Properties of Pd-Cu-Ag Alloys. Platinum Met. Rev., 48 (2004), 3-12.
15. Dahal, S., Kafle, G., Kaphle, G. C., and Adhikari, N.P. 2014. Study of Electronic and Magnetic Properties of CuPd, CuPt, Cu3Pd and Cu3Pt: Tight Binding Linear Muffin-Tin Orbitals Approach. Journal of Institute of Science and Technology, 19(1) (2014), 137-144.
16. Li, M., Du, Z., Guo, C., Li, C. 2008. A thermodynamic modeling of the Cu–Pd system, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 32 (2008), 439–446.
17. Geng, F., Boes, J.R., Kitchin, J.R. 2017. First-principles study of the Cu-Pd phase diagram. CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 56 (2017), 224–229.
18. Cagin, T., Dereli, G., Uludogan, M., and Tomak, M. 1999. Thermal and mechanical properties of some fcc transition metals. Phys. Rev. B, 59(4) (1999), 3468-3472.
19. Zhang, X.J., and Chen, C.L. 2012. Phonon dispersion in the Fcc metals Ca, Sr and Yb. J. Low Temp. Phys., 169 (2012), 40-50.
20. Tolpin, K.A., Bachurin, V.I., and Yurasova, V.E. 2012. [Features of energy dependence of NiPd sputtering for various ion irradiation angles](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X11006872). Nucl. Instrum. Methods Phys.Res. B, 273 (2012), 76-79.
21. Louail, L., Maouche, D., Roumili, A., and Hachemi, A. 2005. [Pressure effect on elastic constants of some transition metals](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025405840400553X). Mat. Chem. Phys., 91 (2005), 17-20.
22. Marque´s, L.A., Pelaz, L., Aboy, M., Lopez, P., Barbolla, J. 2005. Atomistic modelling of dopant implantation and annealing in Si: damage evolution, dopant diffusion and activation. Comput. Mat. Sci., 33 (2005), 92-105.
23. Shao, Y., Clapp, P.C., Rifkin, J.A. 1996. Molecular dynamics simulation of martensitic transformations in NiAl. Metall. Mater. Trans. A, 27A (1996), 1477-1489.
24. Daw, M.S., Hatcher, R.D. 1985. Application of the embedded atom method to phonons in transition metals. Solid State Comm., 56 (1985), 697-699.
25. Voter, A.F., Chen, S.P. 1987. Accurate Interatomic Potentials for Ni, Al, and Ni3Al. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 82 (1987), 175.
26. Finnis M.W., and Sinclair, J.E. 1984. A simple empirical N-body potential for transition metals. Philosophical Magazine, 50 (1984), 45-55.
27. Sutton, A.P., Chen, J. 1990. Long-range Finnis-Sinclair potentials. J. Philosophical Magazine Letter, 61 (1990), 139-146.
28. Grujicic, M. Dang, P. 1995. Computer simulation of martensitic transformation in Fe-Ni face-centerd cubic alloys. Materials Science and Engineering A, 201 (1995), 194-204.
29. Gui, J., Cui, Y., Xu, S., Wang, Q., Ye, Y., Xiang, M., Wang, R. 1994. Embedded- atom method study of the effect of order degree on the lattice parameters of Cu based shape-memory alloys. J. Phys.: Condens. Matter, 6 (1994), 4601-4614.
30. Caprion, D., Schober, H.R. 2003. Computer Simulation of Liquid and Amorphous Selenium. J. of Non-Crys. Solids, 326 (2003), 369-373.
31. Çagin, T., Qi, Y., Li, H., Kimura, Y., Ikeda, H., Johnson, W.L., Goddard III, W.A. 1999. The quantum Sutton-Chen many-body potential for properties of fcc metals. MRS Symposium Ser., 554 (1999), 43.
32. Parrinello, M., and Rahman, A. 1980. Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study. Phys. Rev. Lett., 45 (1980), 1196-1201.
33. Parrinello M., and Rahman, A. 1981. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. J. Appl. Phys., 52 (1981), 7182-7190.
34. Wolf, R.J., Mansour, K.A., Lee M.W., and Ray, J.R. 1992. Temperature dependence of elastic constants of embedded-atom models of palladium. Phys. Rev. B, 46 (1992), 8027-8035.
35. Karimi, M., Stapay, G., Kaplan T., and Mostoller, M. 1997. Temperature dependence of the elastic constants of Ni: reliability of EAM in predicting thermal properties. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 5 (1997), 337-346.
36. Haas, H., Wang, C.Z., Ho, K.M., Fahnle M., and Elsasser, C. 1999. Temperature dependence of the phonon frequencies of molybdenum: a tight-binding molecular dynamics study. J. Phys., Condens. Matter, 11 (1999), 5455-5462.
37. Brüesch, P. 1982. Phonons: Theory and Experiments I. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg Germany 19s.
38. Kong, L.T. 2011. Phonon dispersion measured directly from molecular dynamics simulations. Computer Physics Communications, 182 (2011), 2201-2207.
39. Kart, S.Ö., Erbay, A., Kılıç, H., Cagin, T., Tomak, M. 2008. Molecular dynamics study of Cu-Pd ordered alloys. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 31(1) (2008), 41-46.
40. Prem, M., Krexner, G., Blaschko, O. 1999. Investigation of the two. martensitic phase transitions hcp-dhcp and dhcp-fcc in Co-0.85 at. %Fe by neutron scattering. Mater. Sci. Eng. A, A273–275 (1999), 491-493.
41. Katsnelson, M. I., Maksyutov, A. F., Trefilov, A. V. 2002. Peculiarities of anharmonic effects in the lattice thermodynamics of fcc metals. Condensed Matter Material Science, 0201412 (2002), 1-8.