
Araştırma Makalesi / Research Article

Saf Kalsiyum Elementinin Isıtma Sürecinin Moleküler Dinamik Benzetim Yöntemi ile İncelenmesi

Murat ÇELTEK*

*Trakya Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Edirne
(ORCID: 0000-0001-7737-0411)*

Öz

Çalışmada, gömülü atom metot (EAM) ve sıkı-bağ (TB) çok cisim potansiyelleri kullanılarak, ısıtma süreci boyunca saf kalsiyum (Ca) elementinin yapısal ve bazı fiziksel özellikleri klasik moleküler dinamik (MD) benzetim yöntemi ile incelendi. Bu süreç boyunca fiziksel parametrelerin sıcaklığa bağlı değişimlerini görebilmek için enerji-, örgü parametresi- ve yoğunluk-sıcaklık eğrilerinden yararlanıldı. Ayrıca sistemin atomik yapısının gelişimi ise, çiftler dağılım fonksiyonu, yapı faktörü ve Honeycutt-Andersen (HA) metodu gibi farklı analiz yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Her iki potansiyel için elde edilen sonuçlar, literatürde rapor edilen uygun deneysel ve diğer MD benzetim sonuçları ile karşılaştırıldı ve birlikte tartışıldı. Geniş sıcaklık aralığında EAM potansiyelinin, TB potansiyeline göre daha başarılı sonuçlar ürettiği gözlenmiştir. HA sonuçları, sistemin erime sürecinde özellikle 1541 ve 1551 tipi beşli kümelerin, sıvı bölgede ise 1431 tipi dördümlü kümelerin daha etkin roller üstlendiğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Kalsiyum, Moleküler Dinamik, Honeycutt-Andersen Metodu, Gömülü atom metodu, Sıkı-bağ potansiyeli

Investigation of Heating Process of Pure Calcium Element by Molecular Dynamics Simulation Method

Abstract

In the study, the structural and some physical properties of pure calcium (Ca) during the heating process were investigated by classical molecular dynamic (MD) simulations method by using the embedded atom method (EAM) and tight-binding (TB) many body potentials. During this process, energy-, lattice-parameter and density-temperature curves were used to see the changes in physical parameters depending on temperature. In addition, the evolution of the atomic structure of the system was investigated using different analysis methods such as the pair distribution function, the structure factor and the Honeycutt-Andersen (HA) method. The results obtained for both potentials were compared with appropriate experimental and other MD simulation results reported in the literature and discussed together. It has been observed that the EAM potential in a wide temperature range produces more successful results than the TB potential. HA results showed that especially 1541 and 1551 type quintet clusters and 1431 type quartet clusters play more effective roles in the melting process of the system.

Keywords: Calcium, Molecular Dynamics, Honeycutt-Andersen Method, Embedded atom method, Tight-binding potential

1. Giriş

Atomik ölçekte malzemelerin yapısal, dinamik, mekanik ve termodinamik gibi birçok fiziksel özelliğinin hızlı, doğru ve güvenilir bir şekilde açıklanabilmesi büyük önem arz etmektedir. Bu anlamda, yapılan deneysel ve kuantum temele dayalı moleküler dinamik (MD) benzetim yöntemleri en doğru ve başarılı sonuçlar sağlıyor olsa da, bu yöntemlerin çoğunlukla pahalı olması ya da yavaş olması gibi dezavantajlarından dolayı araştırmacılar, daha hızlı ve ucuz olan, ayrıca doğru modellendiğinde oldukça

*Sorumlu yazar: mceltek@trakya.edu.tr

Geliş Tarihi: 02.04.2021, Kabul Tarihi: 03.06.2021

başarılı sonuçlar sunabilen klasik MD benzetim metoduna yönelmektedir. Sistemdeki parçacık sayısı arttıkça, hareket denklemlerini analitik olarak çözmekte zorlaşmaktadır, fakat bu metot ile sistemdeki atom veya moleküllerin belirlenen sürelerde etkileşmelerine izin verilmekte ve sayısal yöntemler kullanılarak zor olan hesaplamaların üstesinden daha kolay bir şekilde gelinebilmektedir. Artık MD benzetim yöntemi günümüzde fizik, nano-teknoloji, kimya, biyoloji ve mühendislik temel alanlarının birçoğunda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [1-10]. MD benzetim yönteminin başarılı olabilmesi için en önemli kısıtlardan biri, atomlar arasındaki itici ve çekici etkileşme kuvvetlerinin en doğru şekilde açıklanabilmesidir. Bunu sağlayabilmenin yolu, sistem içindeki etkileşmeleri doğru bir şekilde tanımlayabilecek olan en uygun atomlar-arası potansiyel fonksiyon seçiminden geçmektedir [11-13]. Eğer bu süreçte seçilen potansiyel fonksiyon sistemdeki atom veya moleküllerin davranışlarını çok iyi açıklayamazsa, o zaman MD benzetim sonuçlarının güvenilirliği tartışılır duruma düşecektir [14-16]. Literatürde pek çok potansiyel fonksiyon türü vardır ve bunlar atomlar arasındaki etkileşmeleri tanımlamaları açısından en temel olarak iyi gruba ayrılırlar [17]. MD benzetimler için en sık kullanılan ilk grup potansiyeller, Lennard-Jones [18] ve Morse [19] gibi çiftler potansiyelleridir, ikinci grup ise gömülü atom metodu (EAM) [20, 21], Finnis-Sinclair [22], Sutton-Chen [23, 24], etkin ortam teorisi [25] ve sıkı-bağlı (TB) [26] gibi çok cisim potansiyelleridir.

Mevcut çalışmada kalsiyum (Ca) elementinin ısıtma süreci boyunca atomik yapısında meydana gelen değişimler klasik MD benzetim tekniği ile incelenmiştir. Bu elementi seçmemizin nedenlerinden biri, doğada en fazla bulunan ve canlı yaşamının sürdürebilmesi için en çok ihtiyaç duyulan elementlerden biri olmasıdır. Diğer yandan bu element, gıda sanayinde, tıp-sağlık, kimya ve endüstri sektöründe en çok ihtiyaç duyulan ve kullanılan elementlerden biridir. Ayrıca farklı pek çok elementin üretim sürecinde uygulanan kimyasal işlemlerde yine bu elementin rolü çok fazladır. Alüminyum, bakır, çelik ve nikel alaşımları için lityum ile birlikte deoksidan olarak ta kullanılmaktadır [27]. Kalsiyumun ısıtma süreci, EAM ve TB çok cisim potansiyellerini kullanarak incelendi ve literatürdeki uygun deneysel ve diğer MD benzetim sonuçları ile karşılaştırılarak tartışıldı. Çalışmanın ikinci bölümünde, kullanılan potansiyel fonksiyonlar (EAM ve TB) hakkında bilgi verildi ve MD benzetim sürecinin açıklaması yapıldı. Üçüncü bölümde, elde edilen bulgular, onların açıklama ve detaylı tartışması yapıldı. Son bölüm olan sonuç ve tartışma kısmında ise, çalışmanın önemli noktalarının kısa bir özeti çıkarıldı.

2. Materyal ve Metot

2.1. Gömülü Atom Metot Potansiyeli

EAM modeline göre, N atomlu bir sistemdeki atomlar-arası etkileşimler neticesinde ortaya çıkan toplam enerji,

$$E_T = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \varphi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i^N F_i(\rho_i) \quad (1)$$

formu ile hesaplanır. Buradaki ilk terim $\varphi_{ij}(r_{ij})$, iki cisim arasındaki itici etkileşimleri temsil eden çiftler etkileşim enerjisidir. İkinci terim F_i ise, çekici etkileşmeleri içeren ρ_i yük yoğunluğuna bağlı olan gömme enerjisidir.

$$\rho_i = \sum_{j,j \neq i} f_j(r_{ij}). \quad (2)$$

Burada $f_j(r_{ij})$ atomik yük yoğunluk fonksiyonudur. Çalışmada, Sheng ve arkadaşları [28] tarafından belirlenen ve [https:// sites.google.com/site/eampotentials/Ca](https://sites.google.com/site/eampotentials/Ca) web adresinde Howard Sheng tarafından paylaşılan EAM potansiyel veri seti kullanılmıştır.

2.2. Sıkı-Bağlı Çok Cisim Potansiyeli

TB metodu, kuantum mekanik kökene sahip olan ve metal özelliklerin çoğunluğunun en dış kabuktaki d -elektron yoğunluğundan türetebileceği kabulünü benimsemektedir. TB potansiyelinin formu da EAM metoduna benzer şekilde çekici ve itici olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır [26].

$$E_T = - \left\{ \sum_{j \neq i} \xi^2 \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2} + \sum_{j \neq i} A \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \quad (3)$$

Birinci kısım EAM bağıntısındaki $F_i(\rho_i)$ gömme enerji fonksiyonunun üstlendiği görevi sahiptir, yani sistemdeki çekici etkileşimlerden sorumludur [29]. İkinci kısım ise, sistemdeki itici etkileşimlerden sorumludur ve Born-Mayer iyon-iyon çiftler potansiyel tipine sahiptir. Denklem 3’de verilen bağıntıda i . ve j . atomlar arasındaki uzaklık r_{ij} , en yakın komşu mesafesi ise r_0 ile ifade edilir. Diğer A , p , ζ , ve q parametreleri ise ilgili elementin farklı fiziksel özellikleri ile alakalı parametrelerdir. TB potansiyeli ile ilgili daha fazla bilgi [16,26,30–34] kaynaklarından alınabilir. Ca elementi için kullanılan TB potansiyel parametreleri Tablo 1’de verilmektedir.

Tablo 1. Ca elementi için TB potansiyel giriş parametreleri [35].

Potansiyel	$A(\text{eV})$	$\xi(\text{eV})$	p	q	$r_0(\text{Å})$
TB	0.0058	0.4242	16.7684	1.8438	4.1060

2.3. Moleküler Dinamik Benzetim Metodu

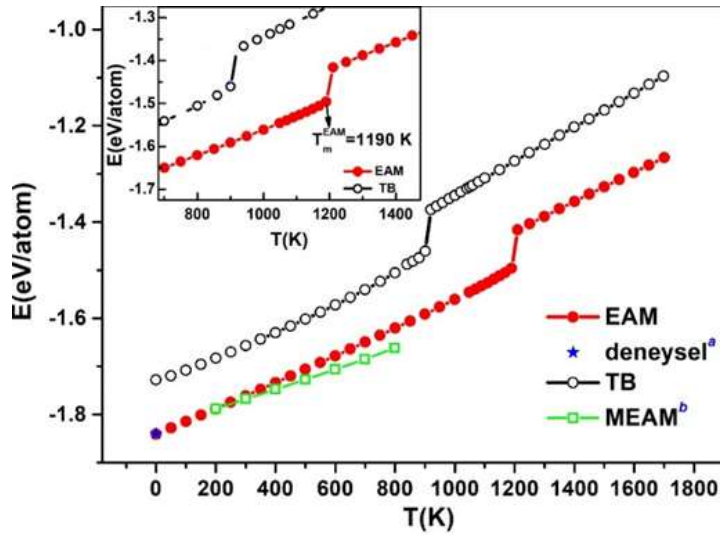
Ca elementinin MD benzetimleri, DL POLY 2.0 açık kaynak benzetim paket programı ile gerçekleştirilmiştir [36]. Katı-sıvı faz geçişlerini gözleyebilmek için benzetimler süresince 0 GPa basınç altında NPT izotermal izobarik topluluğu kullanıldı. Bu süreçte hem sıcaklık hem de basınç Berendsen termostat ve barostatı ile kontrol altında tutuldu. Ca atomları fcc (yüzey merkezli kübik) kristal hücrelerini oluşturacak şekilde süper örgü noktalarına yerleştirilmiştir ve MD benzetim hücresindeki atom sayısı $15 \times 15 \times 15 \times 4 = 13,500$ olacak şekilde belirlenmiştir. Bu hücrenin bütün yönlerine periyodik sınır şartları uygulanmıştır. Verlet algoritmasının hız formu ve zaman adımı olarak 1 fs kullanılarak Newton hareket denklemleri çözülmüştür. İlk olarak sistem 300 K ısıtıldı ve daha sonra 0 K’e soğutularak sistem üzerindeki zor (stres) alındı. Daha sonra 0 K’den başlayarak kalsiyumun ($T_m = 1113$ K [37]) deneysel erime noktasından yeterince yüksek olan 1700 K’e kadar $\Delta T = 50$ K adımlar ile ısıtma işlemi uygulandı. Her sıcaklık için sistem toplam 50,000 MD benzetim adımı bekletildi. Bunun 40,000 adımı denge için, geri kalan 10,000 adımı ise istatistik hesaplamalara ayrıldı. Birinci derece katı-sıvı faz geçişlerini daha net belirlemek için sistemin erime noktası civarı $\Delta T = 20$ K adımlar ile çalşılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

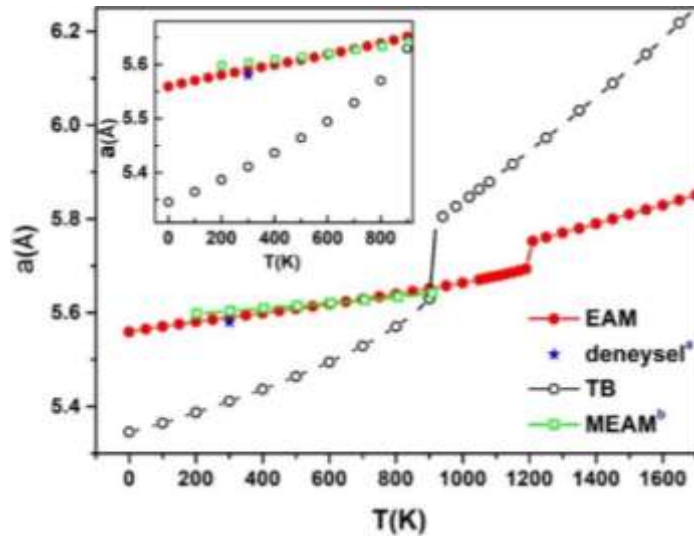
3.1. Kohesif Enerji, Örgü Parametresi ve Yoğunluk Hesaplamaları

Bu çalışmada Ca elementinin ısıtma sürecindeki yapısal özelliklerini araştırmak için kullanılan EAM, TB potansiyellerinden elde edilen sıcaklığa bağlı kohesif enerji eğrileri (E-T), hem deneysel [37] hem de Moitra ve arkadaşları [38] tarafından rapor edilen yeniden düzenlenmiş EAM MD (MEAM-MD) sonuçları ile karşılaştırmalı olarak Şekil 1’de gösterilmiştir. Erime noktası civarındaki değişimleri daha net görülebilmek için 700-1500 K arası büyütülerek çizilmiş ve Şekil 1’in sol üst köşesinde gösterilmiştir. TB sonuçlarına nazaran, düşük sıcaklıklarda EAM sonuçlarının deney ile tutarlı ve MEAM sonuçları ile de uyumlu olduğu görülmektedir. Isıtma sürecinde EAM ve TB potansiyelleri için kohesif enerji değerlerini erime noktası civarlarına kadar neredeyse lineer olarak bir artış göstermektedir. Artan sıcaklık ile birlikte, EAM için 1190 K ve TB için 900 K civarında E-T eğrilerinde ani ve çok keskin bir sıçrama meydana gelmiştir. Buda, sistemin faz değiştirerek fcc -kristal yapıdan sıvı yapıya geçiş yaptığının açık bir delilidir. Atom başına enerjide gözlenen süresizliğin başladığı nokta

hem katı hem de sıvı fazı bir arada bulduran Ca elementinin erime sıcaklığına/noktasına (T_e), sıçramanın son bulunduğu sıcaklık/nokta ise sıvı olma sıcaklığına karşılık gelmektedir. Çalışmada E-T eğrilerinden T_e sıcaklığı, EAM için $T_e^{EAM} = 1190 \pm 10$ K ve TB için $T_e^{TB} = 900 \pm 10$ K olarak belirlenmiştir. Deneysel erime sıcaklığına ($T_e^{den.} = 1113$ K) göre, Ca için T_e^{EAM} ve T_e^{TB} sıcaklık değerlerinde, sırasıyla %6.92 ve %-19.14 civarında bir sapma olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar bize, sistemin ısıtma sürecini EAM potansiyelinin TB potansiyeline göre daha başarılı bir şekilde kontrol altında tutabildiğini göstermektedir. Diğer yandan TB sonuçları da, MD benzetimleri ve deneysel şartlar arasındaki farklılıklar göz önüne alındığında makul görülebilir aralıklardadır. MD benzetim analizlerinden her iki potansiyel için örgü parametreleri hesaplandı ve elde edilen sonuçlar literatürdeki diğer MD sonuçlar ve ilgili deneysel sonuçlar ile karşılaştırmalı olarak Şekil 2 gösterilmiştir. Burada da EAM potansiyel sonuçları literatürde rapor edilen hem MEAM-MD hem de deneysel sonuçları ile oldukça uyumludur. Diğer yandan TB potansiyelinden hesaplanan örgü parametrelerinin değerleri ise deneysel değerden daha küçük çıkmaktadır. EAM ve TB potansiyelleri için 300 K de hesaplanan örgü parametreleri sırasıyla $a^{EAM} = 5.59$ Å ve $a^{TB} = 5.41$ Å dir. Şekil incelediğinde büyük bir fark varmış gibi gözükse de bunu daha iyi anlamının yolu sapma miktarını belirlemektir. Bu değerlerin Ca için $a^{den} = 5.58$ Å olarak rapor edilen deneysel değere göre sapma miktarları sırası ile % ~0.002 ve %-3.05'dir.



Şekil 1. EAM ve TB potansiyellerinden hesaplanan kohesif enerji değerlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi. Diğer çalışmalarda rapor edilen ^bMEAM-MD [38] ve ^adeneysel [37] sonuçlar.



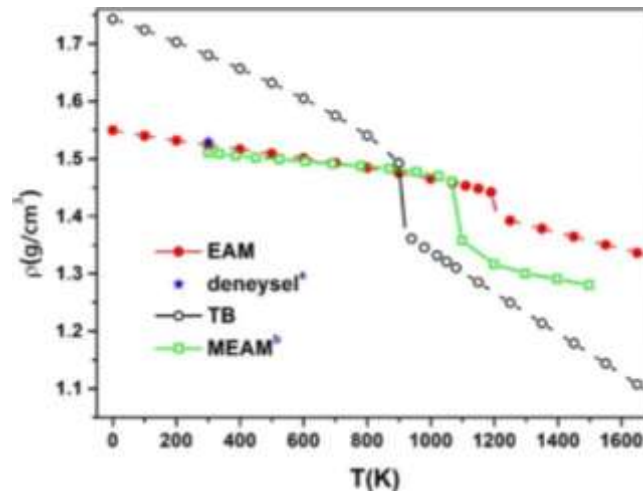
Şekil 2. EAM ve TB için örgü parametrelerinin artan sıcaklık ile değişimi. Diğer çalışmalarda rapor edilen ^bMEAM-MD [38] ve ^adeneysel [37] sonuçlar.

MD benzetimlerin analizlerinden belirlenen kohesif enerji, örgü parametresi, erime sıcaklığı ve bunların dışında yine düşük sıcaklıklar için hesaplanan, lineer termal genişleme katsayısı, ısı sığası ve yoğunluk değerleri, diğer MD benzetim sonuçları ve uygun deneysel sonuçlar ile birlikte Tablo 2’de verilmiştir. Deneysel ve literatürdeki diğer sonuçlar ile karşılaştırıldığında, mevcut sonuçlar gösteriyor ki, bu çalışmada kullanılan EAM potansiyeli, TB potansiyeli ve diğer MD benzetim sonuçlarına kıyasla daha başarılı sonuçlar üretmektedir. TB potansiyel sonuçları, diğer MD benzetim sonuçları ile karşılaştırıldığında saf kalsiyumun erime sıcaklığı ve ısı sığası gibi değerlerini daha başarılı bir şekilde açıklayabildiği görülmektedir. Araştırmacılar rapor edilen diğer MD benzetim sonuçlarında (2NN MEAM [39] ve MEAM [38]) erime sıcaklıkları iki faz, yani sıvı-katı fazları bir arada kullanarak belirlemişlerdir. Örneğin Moitra ve arkadaşları [38], MEAM-MD benzetimlerinde ısıtma yöntemi olarak tek faz kullandıklarında, örgü parametresinin sıcaklığa bağlı değişimden saf kalsiyumun erime sıcaklığını $T_e^{MEAM} = 1100$ K olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada saf Ca elementinin erime noktası tek faz yöntemi kullanılarak belirlenmiş ve rapor edilmiştir. Ancak EAM potansiyeli için sistem daha yüksek sıcaklıklarda eridiğinden, erime noktası civarındaki deneysel sonuçlarla (sıvı $g(r)$ ve $S(q)$) ile karşılaştırma yapabilmek adına yalnızca bu potansiyel için iki faz (katı-sıvı) yöntemi uygulanmıştır. İki faz kullanıldığında, sistemin erime sıcaklığı 980 ± 10 K olarak belirlenmiştir ve burada rapor edilen deneysel erime noktasından daha düşüktür. Burada kullanılan iki faz yöntemi ile ilgili daha ayrıntılı bilgi için lütfen kaynağına [38] bakınız. MD benzetimlerde kullanılan potansiyel fonksiyonun hem düşük hem de yüksek sıcaklıklarda sistemin yoğunluğunu doğru bir şekilde açıklayabilmesi büyük önem arz etmektedir. Bu yüzden mevcut çalışmada, her iki potansiyelin MD benzetimlerinden çıkan veriler kullanılarak sistemin her sıcaklıktaki yoğunluğu hesaplanmıştır ve elde edilen sonuçlar Şekil 3’de sıcaklığın fonksiyonu olarak deneysel veri ve diğer MD benzetim sonuçları ile birlikte verilmiştir. Şekil, artan sıcaklık ile birlikte her iki potansiyel için hesaplanan Ca yoğunluğunun erime sıcaklığına kadar doğrusal olarak azaldığını ve burada başka bir doğrusal bölgeye keskin bir şekilde düştüğünü göstermektedir. Bu keskin düşüşün meydana geldiği noktalar sistemin katı-sıvı faz geçişinin gerçekleştiği bölgeye karşılık gelmektedir. Yukarıda tartışılan sonuçlara benzer bir şekilde, yine EAM potansiyeli kullanılarak hesaplanan yoğunluk değerlerinin 300 K için verilen deneysel veri [37] ve MEAM-MD sonuçları [38] ile büyük oranda tutarlı olduğu açıktır.

Tablo 2. Saf Ca için hesaplanan ve literatürde rapor edilen bazı fiziksel özellikler.

Özellikler	Bu çalışma		Diğer çalışmalar		Deneysel
	EAM	TB	2NN MEAM ^a	MEAM ^b	
E_c (eV/atom)	1.84	1.73	1.84	1.84	1.84 ^c
a (Å)	5.59	5.41	5.58	5.58	5.59 ^d
T_e (K)	1190±10	900±10	975	825	1113 ^c
ϵ ($\times 10^{-6}$, K ⁻¹)	20.00	45.40	23.50	11.20	22.00 ^d
C_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	26.10	25.50	23.30	25.70	25.40 ^d
ρ (g/cm ³)	1.52	1.68	-	1.51	1.53 ^c

^a[39], ^b[38], ^c[37], ^d[40]



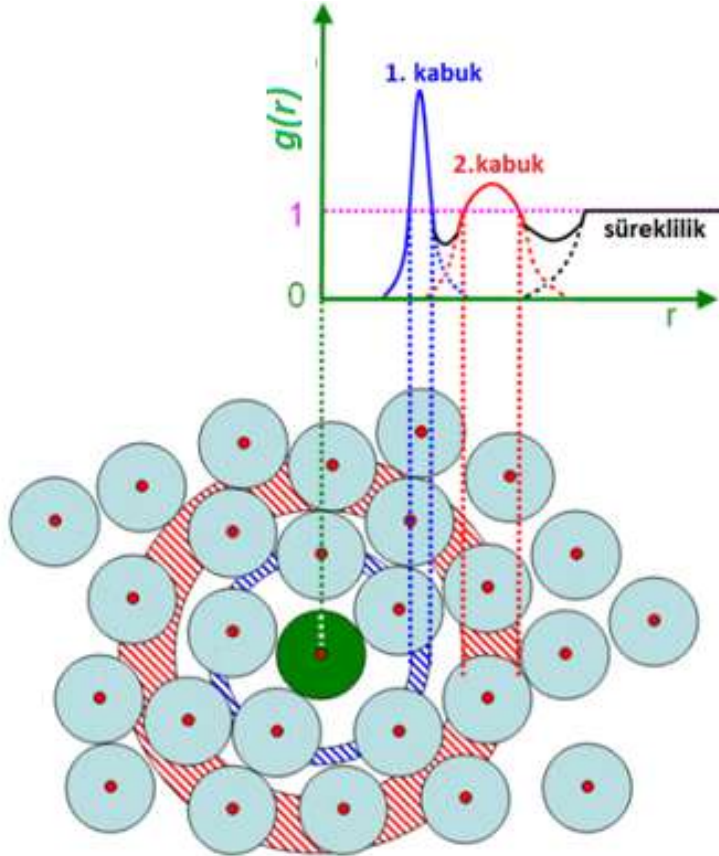
Şekil 3. Isıtma sürecinde EAM ve TB potansiyelleri için hesaplanan yoğunluğun sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimi. Diğer çalışmalarda rapor edilen ^bMEAM-MD [38] ve ^adeneysel [37] sonuçları.

3.2. Çiftler Dağılım Fonksiyonu ve Yapı Faktörü

MD benzetimlerinde sistemin yapısal analizini doğru bir şekilde yapabilmek için, en basit şekliyle merkez atom ve onun çevresinde neler olup bittiğinin ve diğer atomlar ile aralarındaki mesafe gibi özelliklerin iyi biliniyor olması gerekir. Bunun içinde MD benzetimlerde kristal ve sıvıların yapılarını karakterize etmek için çoğunlukla çiftler dağılım fonksiyonundan ($g(r)$) yararlanılır. $g(r)$ analizi, belirli atomlar arası mesafelerde herhangi iki atomun bulunma olasılığını açıklar, aynı zamanda bir katının içindeki mesafe haritası olarak da adlandırılır. Burada toplam $g(r)$ 'nin ifadesi;

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^n \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \quad (4)$$

şeklinde verilir. Bu denklemden N , MD benzetim hücresindeki atom sayısını, V ise aynı hücrenin hacmini temsil eder. $g(r)$ fonksiyonunun atomlar arası mesafeye (r 'ye) bağlılığı şematik olarak Şekil 4'de gösterilmiştir [41].



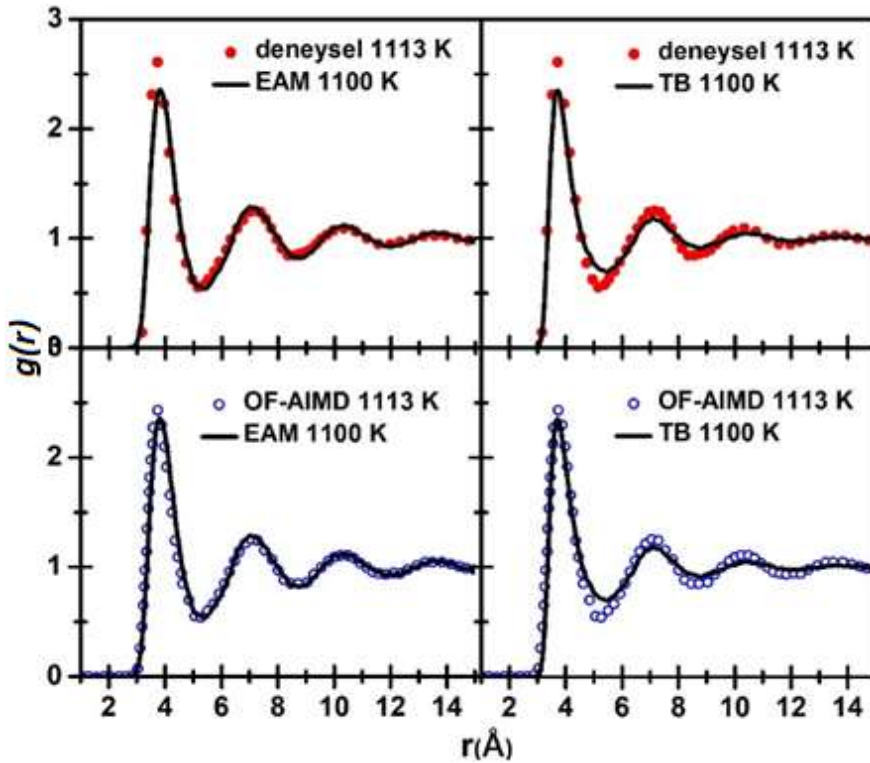
Şekil 4. $g(r)$ 'nin r 'ye bağlılığının şematik gösterimi [41].

Diğer bir önemli fonksiyon ise yapı faktörüdür $S(q)$. Bu fonksiyon deneysel olarak direkt olarak elde edilebilir, fakat MD benzetimlerde bu fonksiyonu hesaplayabilmek için $g(r)$ fonksiyonuna Fourier dönüşümü uygulanır. $S(q)$ sistemin uzaysal yapısı hakkında bilgiler sunar ve atomların uzaysal dağılımlarını karakterize eder [42]. $S(q)$ 'nin $g(r)$ 'ye bağlı formu aşağıdaki şekilde verilir [43].

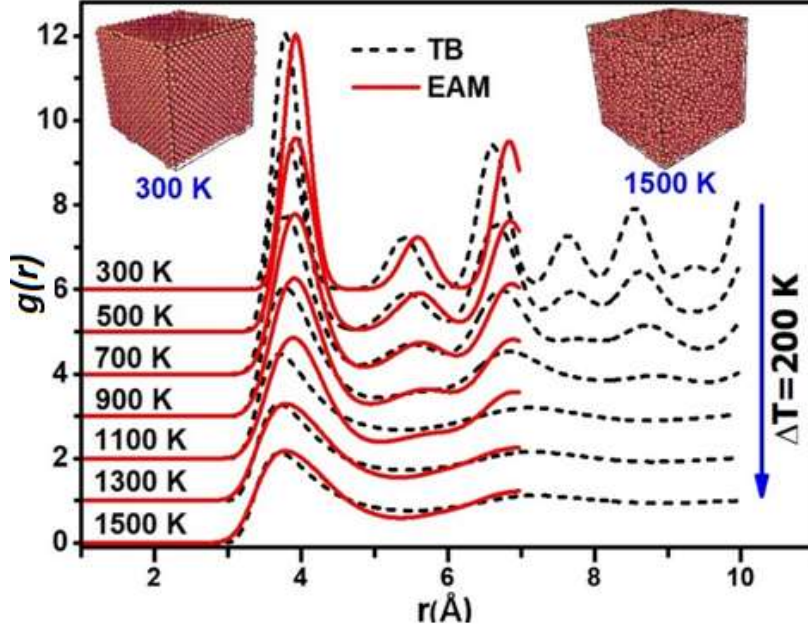
$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} r^2 \frac{\sin qr}{qr} (g(r) - 1) dr. \quad (5)$$

Burada ρ , sistemin ortalama sayı yoğunluğudur. İki potansiyel için erime noktası civarında hesaplanan $g(r)$ 'ler, literatürdeki deneysel [43] ve orbital-free *ab initio* moleküler dinamik (OF-AIMD) [44] sonuçları ile Şekil 5'te karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Bu sıcaklıklarda (1100 K) bütün $g(r)$ 'ler sıvı yapıların karakteristiğine uygun bir şekilde daha geniş ve yumuşak piklere sahiptir. Her iki potansiyel için elde edilen $g(r)$ 'lerin ilk ve diğer piklerinin konumları, hem deneysel hem de OF-AIMD sonuçları ile iyi bir uyum içindedir. Buda her iki potansiyel fonksiyonun sistemdeki atomlar-arası mesafeleri büyük ölçüde doğru bir şekilde tahmin edebildiğinin göstergesidir. Şekillere daha geniş açıdan bakıldığında, her ne kadar konumlar açısından iki fonksiyon sonuçları benzer olsa da, EAM $g(r)$ 'lerinin salınım genlikleri TB sonuçları ile kıyaslandığında, deney ve OF-AIMD ile daha uyumlu/tutarlı olduğu açıktır. Sonuç olarak, EAM potansiyelinin düşük sıcaklıklarda Ca elementinin fiziksel özelliklerini açıklamadaki başarısı, daha yüksek sıcaklıklarda da TB potansiyeline göre daha öne çıkmaktadır. Mevcut çalışmadaki sonuçlara göre, Ca elementi için seçilen potansiyel fonksiyonun daha başarılı ve güvenilir sonuçlar vermesi açısından, TB potansiyeline göre EAM potansiyelini tercih sebebi yapmaktadır.

Ek olarak her iki potansiyel için erime sürecinde $g(r)$ eğrilerinin sıcaklığa bağlı değişimlerini daha net görebilmek için farklı sıcaklıklarda (300, 500, 700, 900, 1100, 1300 ve 1500 K) hesaplanan $g(r)$ 'ler Şekil 6'te karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Düşük sıcaklıklarda hesaplanan $g(r)$ 'ler *fcc* yapıları ait pik davranışlarına sahiptir. Pikler daha yüksek ve belirgin şekildedir. Artan sıcaklık ile birlikte bütün piklerin yükseklikleri azalmakta ve genlikleri artmaktadır. Sıcaklık daha da arttırıldığında, 1300 ve 1500 K sıcaklıklarda, ise artık dar ve yüksek pikler yerini daha geniş ve yumuşak piklere bırakmaktadır ve bu davranışta sistemin eridiğine atfedilir. Ayrıca düşük sıcaklarda EAM ve TB için hesaplanan $g(r)$ 'lerin pik konumlarında küçük sapmalar gözlenmektedir. Artan sıcaklık ile birlikte konumlardaki sapma miktarları azalmaktadır. Isıtma sürecinde EAM potansiyeli için, *fcc* kristal (300 K) ve sıvı (1500 K) yapıya ait benzetim hücresinin görüntüleri Şekil 6'nın sağ ve sol üst köşesinde verilmiştir. Görüntülerden, 300 K'de Ca atomlarının düzenli bir dizilişe sahip olduğu görülürken, 1500 K ise artık bu düzenin kaybolduğu ve yerini düzensizliğe bırakarak rastgele bir dizilişe sahip olduğu görülmektedir.

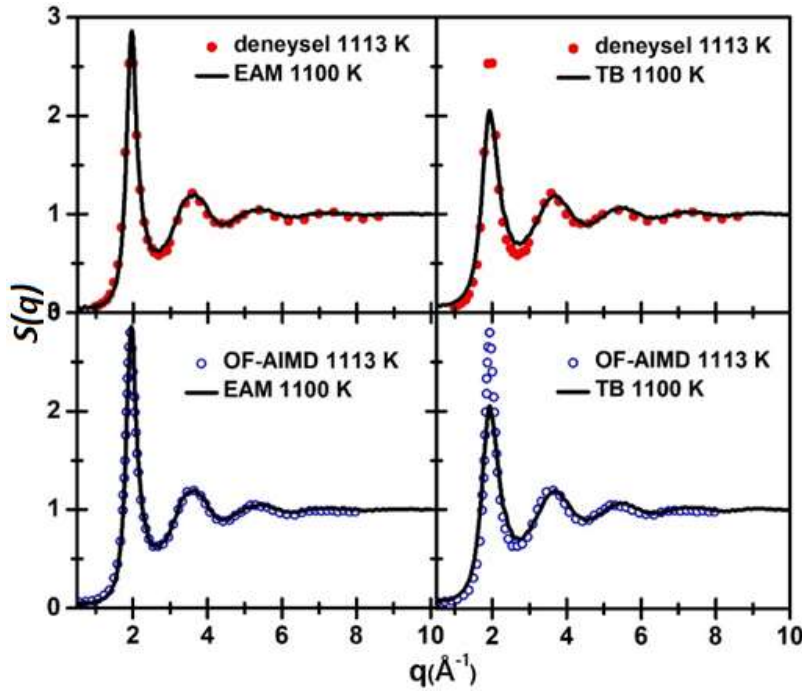


Şekil 5. EAM ve TB potansiyelleri için hesaplanan sıvı $g(r)$ 'ler ile deneysel [43] ve OF-AIMD $g(r)$ 'lerin [44] karşılaştırması.



Şekil 6. EAM ve TB potansiyeli için farklı sıcaklıklarda elde edilen $g(r)$ 'ler.

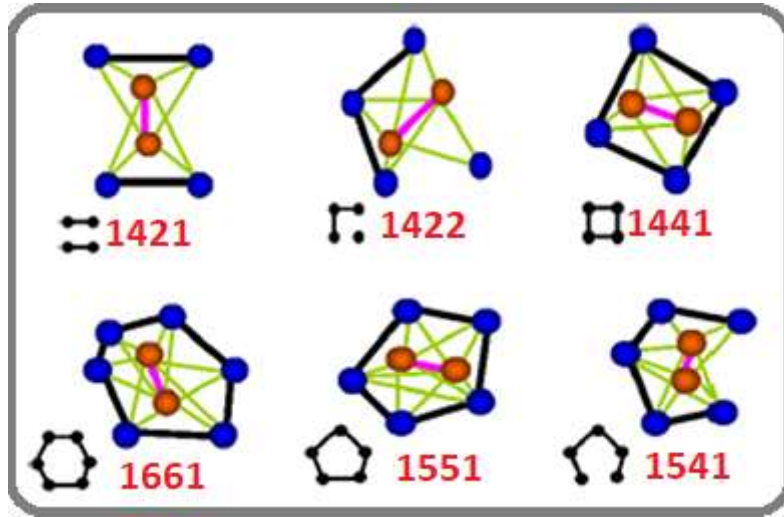
Sıvı Ca için EAM ve TB potansiyellerinden hesaplanan $S(q)$ 'lar, deneysel ve OF-AIMD sonuçları ile birlikte Şekil 7'de verilmiştir. Yukarıda tartışılan $g(r)$ sonuçlarına benzer şekilde bütün $S(q)$ 'lar sıvı yapıya has pikler sergilemektedir. Her iki potansiyel için yine piklerin salınımları ve konumları, hem deneysel hem de OF-AIMD sonuçları ile büyük oranda tutarlı gözükmemektedir. TB potansiyel sonuçlarından hesaplanan $S(q)$ eğrilerinin ilk pik yükseklikleri rapor edilen sonuçlardan daha düşükken, EAM dan elde edilen $S(q)$ 'lar deney ve OF-AIMD sonuçları ile oldukça iyi bir uyum içindedir. Diğer yandan ikinci, üçüncü ve diğer piklerin genlikleri, konumları ve yükseklikleri de deney ve OF-AIMD sonuçları ile neredeyse tamamen örtüşmektedir. Mevcut veriler, EAM potansiyelinin saf kalsiyumun yapısal ve birçok fiziksel özelliğini açıklayabilme ve atomlar-arası etkileşmeleri doğru üretebilme açısından TB potansiyelinden daha başarılı olduğunu açık bir şekilde göstermektedir.



Şekil 7. EAM ve TB potansiyelleri için hesaplanan sıvı $S(q)$ 'lar ile deneysel [43] ve OF-AIMD $S(q)$ 'ların [44] karşılaştırması.

3.3. Honeycutt-Andersen Metodu

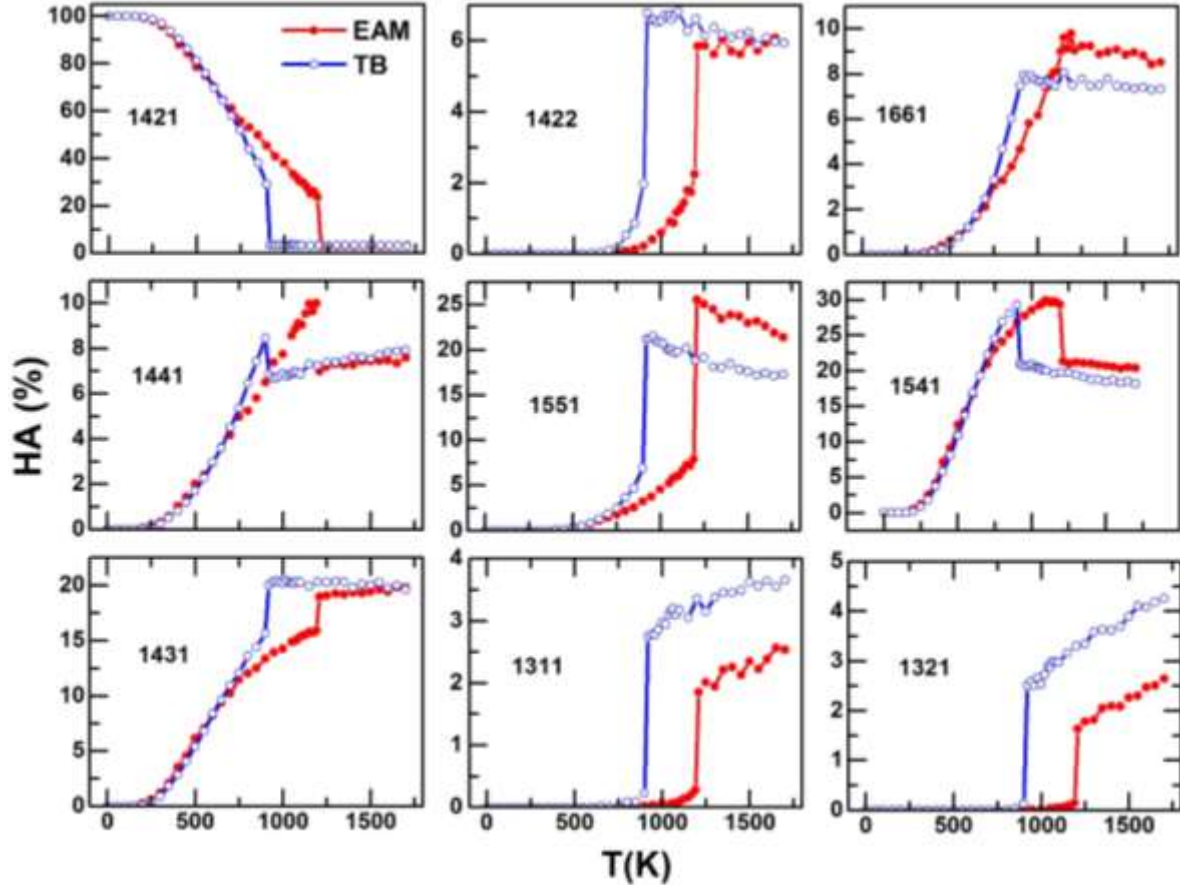
Isıtma sürecinde sistemin mikro yapısında ne gibi değişimlerin olduğunu bilmek süreç hakkında sağlıklı yorumlar yapabilme imkânı sağlamaktadır. Bu yüzden sistemdeki komşu atomların bir birleri ile yaptığı bağları, aralarındaki açıları ve atomların konumlarını istatistik açıdan ele alabilmek oldukça önemlidir [5]. Bu analizleri yapabilmek için literatürde en yaygın olarak kullanılan yöntemlerin başında Honeycutt-Andersen (HA) metodu gelmektedir [45–48]. Bu metotta, atom çiftleri ve onların yerel çevreleri $ijkl$ tam sayıları ile karakterize edilir. Burada i , kök atomların bağlı olup olmadığını ifade eder (eğer bağlıysa 1, değilse 2 değerini alır.). İkinci sayı j , kök çifti oluşturan atomların sahip oldukları ortak komşu atomların sayısını temsil eder. Üçüncü sayı k , bu ortak komşu atomları arasında kaç tane bağ olduğunu temsil eder. Son sayı l ise, ayırt edici bir özelliğe sahiptir, yani eğer ijk sayıları aynı ise yerel yapıdaki farklılığı ayırt etmek için kullanılır. Bu tekniğe göre, 1551 balı çifti ideal ikosahedra (*icos*), 1541 ve 1431 çiftleri kusurlu ikosahedra (*deficos*) düzeni temsil eder. 1421 bağlı çifti *fcc*, 1422 bağlı çifti sıkı paketlenmiş altıgen (*hcp*), 1661 ve 1441 bağlı çiftleri ise cisim merkezli kübik (*bcc*) kristal yapıları temsil eder. Mevcut çalışmada en sık rastlanan bağlı çiftlerden bazıları Şekil 8’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 8. En popüler olan bazı bağlı çiftler [49].

EAM ve TB için en popüler bağlı çiftlerden her birinin sıcaklığa bağlı değişimleri Şekil 9’da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu şekil, yukarıdaki bölümlerde tartışılan yöntemlere ek olarak, ısıtma sürecinde katı-sıvı faz geçişi civarında sistemin mikro yapısında meydana gelen değişimleri de göstermektedir. Şekilden *fcc* yapıyı temsil eden 1421 kümelerin düşük sıcaklıklardaki dağılımına bakıldığında her iki potansiyel için bu dağılımın %100 civarında olduğu görülmektedir. Buda sistemin düşük sıcaklıklarda ideal *fcc* kristal yapısını koruduğunu gösterir. Sıcaklık arttırıldığında, bu kümelerin sayısında azalma ve her iki potansiyel için erime sıcaklığına karşılık gelen noktalarda ise çok ani ve bir o kadar da keksin bir düşüş (%0’lar civarına) gözlenmektedir. 1421 bağlı çiftlerinin sayısı azalırken, diğer yandan şekilde verilen 1422, 1431, 1541, 1551, 1441, 1661, 1311 ve 1321 bağlı çiftlerinin sayısında ise artış meydana gelmektedir. Bu durum ideal *fcc* yapının artan sıcaklık ile bozulmaya başladığını ve sistem içinde farklı yapılara ait kümelerin oluşmaya başladığı anlamını taşımaktadır. Özellikle *bcc* yapıyı temsil eden 1441 ve 1661 bağlı çiftlerinin erime noktasında EAM için %20 ve TB için %16 civarına çıkması, sistemdeki *fcc* tipi kümelerin önemli bir bölümünün *bcc* tipi kristal kümeler evrilmesi şeklinde açıklanabilir. Diğer yandan daha çok sıvı ve amorf yapılarda gözlenen *icos* ve *deficos* tipi kümelerin sayısı düşük sıcaklıklarda sıfır civarında iken, artan sıcaklık kristal yapıda kusurlar oluşturmaya başlamakta ve *icos-deficos* tipi kümelerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır [50]. Tam erime noktası civarlarında yapıdaki düzensizliklerden dolayı *icos* ve *deficos* tipi kümelerin sayısı belirgin bir şekilde artmaktadır. Bu süreçte 1541 ve 1551 kümelerini ani bir atışım yanında yapı sıvı olduktan sonra da ani bir düşüş sergilerken, 1431 kümeleri sayısı erime noktası civarında maksimum değerine ulaşmakta ve bu değer daha yüksek sıcaklıklarda da neredeyse bu değer civarında sabit kalmaktadır. Mevcut durum ancak sıvı faz bölgesinde dördü kümelerin çokluğu veya baskın oluşu ile

açıklanabilir. Diğer yandan ise bu durum, beşli kümelerin sistemin erime sürecini belirlemede daha etkin bir role sahip olduğunu göstermektedir. 1551 paketleme formları oluştuğunda ve icosahedra atomik paketlemenin yan ürünü olarak görülebilen eşkenar-dörtgen çiftleri temsil eden 1321 ve 1311 kümeleri ise sıvı faz bölgesinde artan sıcaklık ile birlikte etkin olarak varlığını göstermektedir. Her iki potansiyel için, HA analizinden elde edilen sonuçlarda artan sıcaklık ile benzer bir eğilim gözlenmiştir. Sonuçlar, MD benzetim çalışmaları için potansiyel fonksiyon seçiminin çok belirleyici olduğunu göstermiştir. TB potansiyeli saf kalsiyumun ısıtma sürecindeki yapısal özelliklerini açıklamada kısmen başarılı olmasına rağmen, EAM potansiyeli her sıcaklık aralığında daha önce rapor edilen deney ve OF-AIMD sonuçları ile büyük bir uyum göstererek bir adım daha öne çıkmaktadır. TB potansiyel parametrelerinin saf kalsiyumun mutlak özellikleri göz önünde tutularak tekrar gözden geçirilmesi önerilmektedir.



Şekil 9. EAM ve TB için en popüler bazı çiftlerin ısıtma sürecindeki değişimleri.

4. Sonuç ve Öneriler

Mevcut çalışmada *fcc* kristal örgüye sahip olan saf Ca elementinin ısıtma süreci, EAM ve TB çok cisim potansiyelleri kullanılarak klasik MD benzetim yöntemiyle araştırıldı. Her iki potansiyelin deneysel erime sıcaklığına ($T_e^{den.} = 1113$ K) yakın $T_e^{EAM} = 1190 \pm 10$ K ve $T_e^{TB} = 900 \pm 10$ K sıcaklık noktalarında sistemi erittiği gözlenmiştir. Bu potansiyeller için düşük ve yüksek sıcaklıklarda Ca elementinin fiziksel ve yapısal özellikleri, deneysel ve diğer MD sonuçları ile büyük oranda tutarlı olmasına rağmen, EAM potansiyelinin TB ve MEAM potansiyellerine göre daha tutarlı sonuçlar ürettiği gözlenmiştir. Özellikle erime noktası civarında EAM-MD sonuçlarından hesaplanan $g(r)$ ve $S(q)$ 'lar, hem deney hem de OF-AIMD sonuçları ile çok mükemmel bir uyum göstermiştir. HA yönteminden elde edilen sonuçlar ise, *fcc* kristal yapıyı temsil eden 1421 kümelerinin sayısının artan sıcaklık ile azalırken, diğer kümelerin sayısının arttığını göstermiştir. Özellikler erime sürecinde beşli kümelerin (1541 ve 1551 gibi) ve sıvı bölgelerde ise dördü kümelerin (1431 gibi) daha etkin bir rol üstlendiği gözlenmiştir. Diğer yandan *bcc* kristal yapıyı temsil eden 1441 ve 1661 kümelerinin sayısı da erime noktasında %20 olarak maksimum değere ulaşmıştır. Mevcut sonuçlar, saf Ca elementi için EAM potansiyelinin TB potansiyeline kıyasla daha başarılı ve güvenilir sonuçlar verdiğini göstermiştir. Son

olarak, TB potansiyel parametrelerinin saf kalsiyumun farklı fiziksel özellikleri göz önünde tutularak tekrar gözden geçirilmesi önerilmektedir.

Yazarların Katkısı

Makalede tüm katkı şahsıma aittir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Sheng H.W., Luo W.K., Alamgir F.M., Bai J.M., Ma E. 2006. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature*, 439 (7075): 419–425.
- [2] Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G. 2004. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers. *Physical Review B*, American Physical Society; 69(14): 144113.
- [3] Celik F.A. 2014. Molecular dynamics simulation of polyhedron analysis of Cu–Ag alloy under rapid quenching conditions. *Physics Letters A*, 378 (30–31): 2151–2156.
- [4] Domekeli U., Sengul S., Celtek M., Canan C. 2018. The melting mechanism in binary Pd_{0.25}Ni_{0.75} nanoparticles: molecular dynamics simulations. *Philosophical Magazine*, 98 (5): 371–387.
- [5] Sengul S., Celtek M., Domekeli U. 2017. Molecular dynamics simulations of glass formation and atomic structures in Zr₆₀Cu₂₀Fe₂₀ ternary bulk metallic alloy. *Vacuum*, 136: 20–27.
- [6] Zhang Y., Mattern N., Eckert J. 2011. Atomic structure and transport properties of Cu₅₀Zr₄₅Al₅ metallic liquids and glasses: Molecular dynamics simulations. *Journal of Applied Physics*, 110 (9): 093506.
- [7] Sengul S., Celtek M. 2018. Pressure Effects on the Structural Evolution of Monatomic Metallic Liquid Hafnium. *BEU Journal of Science*, 7 (1): 144–158.
- [8] Johnson M.L., Blodgett M.E., Lokshin K.A., Mauro N.A., Neuefeind J., Pueblo C., vd. 2016. Measurements of structural and chemical order in Zr₈₀Pt₂₀ and Zr₇₇Rh₂₃ liquids. *Physical Review B*, 93: 054203.
- [9] Çeltik M., Güder V. 2020. Sıvı Vanadyumun Kristalizasyon Sürecine Soğutma Oranı Etkisinin Moleküler Dinamik Benzetim Metodu ile İncelenmesi. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13 (2): 730–745.
- [10] Kizilgac S., Celik F., Koksak K. 2018. The Impact of Pt Concentration on Crystal Growth Mechanism in Pt-Pd Binary Alloy System in the Context of Molecular Dynamics. *Metals*, 8 (11): 926.
- [11] Erkoç Ş. 1997. Empirical many-body potential energy functions used in computer simulations of condensed matter properties. *Physics Reports*, 278 (2): 79–105.
- [12] Celtek M., Domekeli U., Sengul S., Canan C. 2021. Effects of Ag or Al addition to CuZr-based metallic alloys on glass formation and structural evolution: a molecular dynamics simulation study. *Intermetallics*, 128: 107023.
- [13] Sengul S., Celtek M., Domekeli U. 2020. The structural evolution and abnormal bonding ways of the Zr₈₀Pt₂₀ metallic liquid during rapid solidification under high pressure. *Computational Materials Science*, 172: 109327.
- [14] Oluwajobi A., Chen X. 2011. The effect of interatomic potentials on the molecular dynamics simulation of nanometric machining. *International Journal of Automation and Computing*, 8 (3): 326–332.
- [15] Çeltik M., Şengül S., Dömekeli Ü. 2019. Hızlı Soğutma Sürecinde Dörtlü Zr₄₈Cu₃₆Ag₈Al₈ İri

- Hacimli Metalik Camının Atomik Yapısının Gelişimi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 23 (3): 954–962.
- [16] Celtek M., Sengul S., Domekeli U. 2017. Glass formation and structural properties of Zr₅₀Cu_{50-x}Al_x bulk metallic glasses investigated by molecular dynamics simulations. *Intermetallics*, Elsevier Ltd; 84: 62–73.
- [17] Allen M.P., Tildesley D.J. 1991. *Computer simulation of liquids*. Oxford, NY, USA: Clarendon Press.; 1991.
- [18] Jones J.E., Ingham A.E. 1925. On the calculation of certain crystal potential constants, and on the cubic crystal of least potential energy. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 107: 363.
- [19] Morse P.M. 1929. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Physical Review*, 34 (1): 57–64.
- [20] Daw M.S., Baskes M.I. 1984. Embedded atom method: derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metal. *Physical Review B*, 29 (12): 6443–6453.
- [21] Daw M.S., Baskes M.I. 1983. Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals. *Physical Review Letters*, 50 (17): 1285–1288.
- [22] Finnis M.W., Sinclair J.E. 1984. A simple empirical *N*-body potential for transition metals. *Philosophical Magazine A*, Taylor & Francis Group ; 50 (1): 45–55.
- [23] Sutton A.P., Chen J. 1990. Long-range Finnis–Sinclair potentials. *Philosophical Magazine Letters*, 61 (3): 139–146.
- [24] Rafii-Tabar H., Sutton A.P. 1991. Long-range Finnis–Sinclair potentials for f.c.c. metallic alloys. *Philosophical Magazine Letters*, 63 (4): 217–224.
- [25] Jacobsen K.W., Norskov J.K., Puska M.J. 1987. Interatomic interactions in the effective-medium theory. *Physical Review B*, 35 (14): 7423–7442.
- [26] Cleri F., Rosato V. 1993. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*, 48 (1): 22–33.
- [27] Eskier U. Kalsiyum Nedir? (Özellikleri, Kullanımı, Faydaları). <https://www.makaleler.com/kalsiyum-nedir-ozellikleri-kullanimi-faydalari>. (Erişim Tarihi: 01.04.2021)
- [28] Sheng H.W., Kramer M.J., Cadien A., Fujita T., Chen M.W. 2011. Highly optimized embedded-atom-method potentials for fourteen FCC metals. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 83 (13): 1–20.
- [29] Celtek M., Domekeli U., Sengul S. 2019. Moleküler Dinamik Benzetim Yöntemi ile Isıtma İşlemi Sırasında Platin Metalinin Yapısal Gelişimi ve Erime Noktası Üzerine Atomlar-arası Potansiyel Etkisinin Araştırılması. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8 (2): 413–427.
- [30] Celtek M., Sengul S., Domekeli U., Canan C. 2016. Molecular dynamics study of structure and glass forming ability of Zr₇₀Pd₃₀ alloy. *The European Physical Journal B*, 89 (3): 1–6.
- [31] Celtek M., Sengul S. 2018. The characterisation of atomic structure and glass-forming ability of the Zr–Cu–Co metallic glasses studied by molecular dynamics simulations. *Philosophical Magazine*, 98 (9): 783–802.
- [32] Senturk Dalgic S., Celtek M. 2011. Molecular dynamics study of the ternary Cu₅₀Ti₂₅Zr₂₅ bulk glass forming alloy. *EPJ Web of Conferences*, 15:03008.
- [33] Senturk Dalgic S., Celtek M. 2011. Glass forming ability and crystallization of CuTi intermetallic alloy by molecular dynamics simulation. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 13 (11–12): 1563–1569.
- [34] Senturk Dalgic S., Celtek M. 2011. Liquid -to-glass transition in bulk glass-forming Cu_{55-x}Zr₄₅Ag_x alloys using molecular dynamic simulations. *EPJ Web of Conferences*, 15: 03009.
- [35] Ju S.-P., Huang H.-H., Wu T.-Y. 2015. Investigation of the local structural rearrangement of Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ bulk metallic glasses during tensile deformation: A molecular dynamics study. *Computational Materials Science*, 96: 56–62.
- [36] Smith W., Forester T.R. 1996. DL_POLY_2.0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package. *Journal of Molecular Graphics*, Elsevier; 14 (3): 136–141.
- [37] Kittel C. 1986. *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Wiley & Sons Inc.; 1986.
- [38] Moitra A., Kim S.-G., Horstemeyer M.F. 2011. Structural and thermal properties of calcium using an MEAM potential. *Calphad*, 35 (2): 262–268.
- [39] Kim K.-H., Jeon J.B., Lee B.-J. 2015. Modified embedded-atom method interatomic potentials

- for Mg–X (X=Y, Sn, Ca) binary systems. *Calphad*, 48: 27–34.
- [40] E.A. Brandes G.B.B. 1998. *Smithells Metals Reference Book*. 7th baskı Butterworth Heinemann; 1998.
- [41] Y. Liao. 2006. *Practical Electron Microscopy and Database* (Global Sino, 2006). <http://www.globalsino.com/EM/>.
- [42] Çeltek M., Şengül S., Celtek M., Sengul S., Çeltek M., Şengül S. 2019. Effects of cooling rate on the atomic structure and glass formation process of Co₉₀Zr₁₀ metallic glass investigated by molecular dynamics simulations. *Turkish Journal of Physics*, 43 (1): 11–25.
- [43] Waseda Y. 1981. *The Structure of Non-Crystalline Materials-Liquids and Amorphous Solids*. New York: London: McGraw-Hill.
- [44] Rio B.G. del, González L.E. 2014. Orbital free ab initio simulations of liquid alkaline earth metals: from pseudopotential construction to structural and dynamic properties. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26 (46): 465102.
- [45] Honeycutt J.D., Andersen H.C. 1987. Molecular Dynamics Study of Melting and Freezing of Small Lennard- Jones Clusters. *Journal of Physical Chemistry*, 91 (24): 4950–4963.
- [46] Çelik F.A. 2021. Pd-Au Alaşımında Au Atomunun Konsantrasyon Etkisinin Polyhedron Topakları Oluşumu Üzerine Etkisinin Moleküler Dinamik Yöntemle İncelenmesi. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 10 (1): 9–15.
- [47] Celik F.A. 2012. Süper Örgülü Yapıların Nano-Topak Özelliklerinin Benzetim Yöntemi İle İncelenmesi. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 1 (2): 66–75.
- [48] Çelik F.A., Kazanç S. 2010. CuNi Alaşımının Amorf Fazdan Kristal Faza Dönüşüm Sürecinde Mikro-Topak Özelliklerinin Moleküler Dinamik Yöntem ile İncelenmesi. *Fırat Üniv. Fen Bilimleri Dergisi*, 22 (2): 79–84.
- [49] Celik F.A., Korkmaz E.T. 2020. Molecular dynamic investigation of the effect of atomic polyhedrons on crystallization mechanism for Cu-based Cu-Pd and Cu-Pt alloys. *Journal of Molecular Liquids*, 314: 113636.
- [50] Hui L., Feng D., Xiufang B., Guanghou W. 2002. Molecular dynamics study of icosahedral ordering and defect in the Ni₃Al liquid and glasses. *Chemical Physics Letters*, 354 (5–6): 466–473.