

Gömülmüş Atom Potansiyeli Kullanarak Nikelin Moleküler Dinamik Simülasyonu

S.ÇAKMAK¹, E.ERTUNÇ¹, İ. KARA², Ş. ÇAKMAKTEPE¹

¹Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Isparta

²Pamukkale Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Denizli

Özet: Gömülmüş Atom Metodu (Embedded Atom Method - EAM), atomlar arasındaki fiziksel etkileşimleri modellemek için yaygın olarak kullanılan bir metottür. EAM yaklaşımının, itici ve çekici etkileşme fonksiyonlarına göre farklı uygulamaları mevcuttur. Bu çalışmada, nikel metali için Sutton-Chen EAM fonksiyonlarının parametreleri; metalin deneysel örgü sabiti, kohesif enerjisi, hacim modülü ve elastik sabitleri kullanılarak belirlenmiştir. Fonksiyon parametrelerinin geçerliliği, Parrinello-Rahman moleküler dinamik benzetimi yardımıyla incelenmiştir. Benzetim çalışmaları sonunda, erime sıcaklığı, 300K de radyal dağılım fonksiyonu ve bazı termodinamik özellikleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nikel, EAM, Moleküler dinamik

Molecular Dynamics Simulation of Nickel Using Embedded Atom Potential

Abstract: Embedded atom method (EAM) is an approximation for modelling of the physical interactions among atoms. There are some different applications of EAM with respect to the functions representing attractive and repulsive interactions among atoms. In this study, the parameters of the Sutton-Chen functions are determined for nickel by using experimental lattice constant, cohesive energy, bulk modulus, and elastic constants of the metal. Validity of the obtained parameters has been examined by means of the molecular dynamics simulations proposed by Parrinello-Rahman. At the end of these simulations, some useful properties of the metal, such as melting temperature, radial distribution function at 300K and a few other thermodynamic parameters, are obtained. The obtained results have been compared with the experimental data.

Keywords: Nickel, EAM, Molecular dynamics.

Giriş

Bilgisayar benzetim yöntemleri, maddelerin fiziksel özelliklerinin atomik ölçekte teorik olarak çalışılmasında yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemler içerisinde yer alan Moleküler Dinamik (MD) yöntemi, sistemdeki parçacıkların zamana bağlı davranışlarının incelenmesine izin vermesi nedeniyle önemli bir ayrıcalığa sahiptir. MD hesaplamalarından doğru sonuçların elde edilmesi ise atomlar arasındaki fiziksel etkileşmelerin gerçeğe uygun olarak modellenmesine bağlıdır [1,2]. Atomik etkileşmelerin modellenmesinde çeşitli matematik fonksiyonlardan yararlanır. Genel olarak Potansiyel Enerji Fonksiyonu (PEF) adı verilen bu fonksiyonlar ve fonksiyon parametreleri, deneysel, yarı-deneysel ve teorik olarak belirlenmekte olup, modellenecek sistemin özelliklerine göre çeşitlilik göstermektedir [3]. Bununla birlikte, metalik sistemlerin modellenmesi amacıyla kurulan ve çok cisim etkileşmelerini içeren birkaç PEF bulunmaktadır. İlk defa 1984 yılında Daw ve Baskes [4] tarafından ortaya atılan Gömülmüş Atom Metodu (Embedded Atom Method - EAM), özellikle geçiş metallerinin

modellenmesinde oldukça başarılı sonuçlar kaydetmiş ve günümüze kadar farklı bakış açılarıyla geliştirilmiştir [5-7]. Bu metodun, geçiş metalleri dışındaki elementler için uygulamaları ise oldukça sınırlıdır. Yakın zamanlarda, Çakmak ve arkadaşları [8,9] tarafından alkali metal Li için SC-EAM parametrelerinin tayini ve martensitik dönüşümün atomik etkileşme mesafesine bağlılığını inceleyen MD benzetimi üzerine çalışma yapılmıştır. NiH topluluğunu esas alan Karimi ve arkadaşları [10], 256 atomlu Ni sisteminin EAM yaklaşımı ile ısısal özellikler üzerine yaptıkları çalışmada ısısal genişleme katsayısını, deneysel ısısal genişleme katsayısından yaklaşık %38 hatalı hesaplamışlardır.

Nikel metali; hem bilimsel açıdan hem de teknolojik uygulamalar açısından incelemeye değer bir geçiş metalidir. Bu çalışmada, nikel metali için EAM fonksiyon parametrelerinin belirlenmesi ve 1372 atomlu bir nikel model sisteminin termodinamik ve yapısal özelliklerinin, şekil ve hacimce değişebilen bir hücreyi destekleyen MD yöntemiyle incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, Sutton ve Chen (SC) [7]

tarafından düzenlenen EAM şeması kullanılarak, nikelde ait PEF parametreleri belirlenmiştir. Daha sonra, MD hesaplamaları yardımıyla sistemin erime sıcaklığı (T_m), 300K sıcaklıktaki katı fazın yapısını incelemek için radyal dağılım fonksiyonu (RDF) eğrileri ve lineer termal genleşme katsayısı belirlenmiştir.

Gömülmüş Atom Metodu - EAM

EAM yaklaşımında kristal içindeki bir atomun enerjisi, elektrostatik itici (merkezi etkileşimler) enerjilerin toplamı ile atomun bulunduğu koordinattaki elektronik yük yoğunluğundan kaynaklanan gömme enerjisi terimlerinin toplamı olarak tanımlanır. Buna göre, N atomlu bir kristalin toplam potansiyel enerjisi,

$$E_T = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \phi(r_{ij}) + G_i(\rho_i) \right] \quad (1)$$

şeklinde verilir [4]. Burada, $\phi(r_{ij})$ ikili etkileşme fonksiyonu, $G_i(\rho_i)$ ise bir i atomunu ρ_i elektronik yük yoğunluğunun bulunduğu bir örgü noktasına yerleştirmek için gereken ve gömme enerjisi olarak bilinen bir fonksiyonu temsil eder. ρ_i ifadesi, i atomunu çevreleyen komşu atomların atomik yük yoğunluklarının toplamı şeklinde hesaplanır:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i}^N \rho^a(r_{ij}) \quad (2)$$

Böylece, EAM yaklaşımında: ikili PEF $\phi(r_{ij})$, atomik yük yoğunluk fonksiyonu $\rho^a(r_{ij})$ ve gömme enerji fonksiyonu $G_i(\rho_i)$ olmak üzere nükleer koordinatlara bağlı üç fonksiyon bulunur. Bu fonksiyonlar, Sutton ve Chen tarafından sırasıyla,

$$\phi(r) = \epsilon \left(\frac{a}{r} \right)^n \quad (3)$$

$$\rho^a(r) = \left(\frac{a}{r} \right)^m \quad (4)$$

$$G_i(\rho_i) = -c \epsilon \sqrt{\rho_i} \quad (5)$$

şeklinde tanımlanır [7]. Burada: ϵ enerji boyutunda bir parametre, a kristalin örgü sabiti, c boyutsuz bir sayı, n ve m değerleri ise tamsayılardır. Bu dört potansiyel parametresi, maddenin deneysel örgü sabiti (a_0), kohesif enerjisi (E_c), hacim modülü (B_m), atomik hacmi (FCC birim hücre için $\Omega = a_0^3/4$) ve $P_c = C_{11} - C_{44}$ şeklinde tanımlanan Cauchy basınç değerleri kullanılarak belirlenmektedir. Bu çalışmada, n , m ve c parametre değerleri,

$$n = \sqrt[6]{(\Omega B_m / E_c) [(\Omega B_m / E_c) + 1]} \quad (6)$$

$$m = \sqrt[6]{(\Omega B_m / E_c) / [(B_m / 2P_c) + 1]} \quad (7)$$

ve

$$c = \frac{n \sum_j (a_0 / r_j)^n}{m \sqrt{\sum_j (a_0 / r_j)^m}} \quad (8)$$

kristal örgü noktaları (r_j) üzerinden alınan bir toplama belirlenir[11]. Parametrelerin belirlenmesinde kullanılan madde özellikleri Tablo 1 de ve hesaplanan EAM fonksiyon parametreleri Tablo 2 de verilmiştir.

Tablo 1. FCC birim hücreli nikelin bazı madde özellikleri. Elastik sabitleri ve hacim modülü değerleri GPa biriminde verilmiştir.

r_0 (Å)	a_0 (Å)	Ω (Å ³)	E_c (eV)	T_m (K)	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B_m
2.20	3.52	10.90	4.45	1728	257	165	93	188
[3]	[3]	[2]	[2]	[3]	[4]	[4]	[4]	[4]

Tablo 2. Nikel için belirlenen SC-EAM fonksiyon parametreleri.

ϵ (eV)	a (Å)	c	n	m
1.5707×10^{-2}	3.52	39.432	9	6

Moleküler Dinamik Yöntemi

MD yöntemi, aralarındaki fiziksel etkileşmelerin potansiyel enerji fonksiyonlarıyla tanımlandığı ve Newton hareket denklemlerinin belirlendiği istatistik mekaniksel bir parçacıklar topluluğu için, hareket denklemlerinin sayısal çözümleriyle elde edilen bir faz uzayında minimum enerjili bir noktanın elde edilmesini amaçlar. Minimum enerjili noktanın elde edilmesinden sonra sistem gözlemlenirli zaman ortalaması olarak hesaplanır [1].

Bu çalışmada, 1980 yılında Parrinello ve Rahman (PR) [15] tarafından ileri sürülen ve MD hücresinin şekil ve hacimce değişimine izin veren bir MD yöntemi kullanılmıştır. Sistemin hareket denklemleri Verlet algoritmasının hız formu [16] kullanılarak çözülmüştür. Model nikel sistemi, 1372 atomun ideal fcc örgü noktalarını yerleştirildiği ve üç temel doğrultuda periyodik sınır şartlarının uygulandığı kübik bir MD hücresinden oluşturulmuştur. PEF nispeten kısa mesafeli düşünülmüş ve $r_c = 2.0 \times a$ değerinde kesilmiştir. Verlet algoritmasında integrasyon adımı (Å) büyüklüğü $\Delta t = 3.316 \text{fs}$ olarak seçilmiştir. PR MD yönteminde bulunan keyfi kütle sabiti $W = 10$ değerinde alınmıştır. Sıcaklık kontrolünde, eş bölüşüm teorisine göre hızların ayarlanması (*ad hoc scaling*) yöntemi [2] uygulanmış, ve buna göre hızlar, her beş integrasyon adımında bir uygun değerler ile çarpılmıştır.

MD hesaplamalarında; potansiyel ve kinetik enerjiler, hacim, basınç ve entalpi gibi termodinamik nicelikler doğrudan hesaplanabilmektedir. Yapısal özelliklerin ve atomik hareketliliklerin incelenmesinde ise $g(r)$ radyal dağılım eğrileri ve kare ortalama yerdeğiştirme (mean square displacement - MSD) değerleri tercih edilen analiz yöntemleri arasındadır.

Kristal yapılu bir katının herhangi bir atomu radyal doğrultularda periyodik mesafelerde komşulara sahiptir. Referans olarak seçilen bir atomdan r kadar uzakta ve Δr kalınlığında küresel bir hacim elemanı içindeki parçacık sayısı $n(r)$ (koordinasyon sayısı) ile gösterilmek üzere, $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonu,

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \frac{\sum_i^N n_i(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (9)$$

şeklinde hesaplanır [1].

Özellikle sistemin dinamik yapısı hakkında bilgi veren msd ifadesi,

$$\langle R^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \quad (10)$$

şeklinde hesaplanır [16]. Burada $\mathbf{r}_i(0)$, i atomunun sistem dengeye yerleştikten sonraki konum vektörü ve $\mathbf{r}_i(t)$ aynı atomun zamana bağlı konum vektörüdür.

1372 atomlu model nikel sisteminin, termodinamik özelliklerini incelemek üzere, ilk olarak 300K sıcaklığında minimum enerjili faz uzayında dengelenmesi sağlanmıştır. Daha sonra sistem, 100K artışlarla 2600K sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Her sıcaklık değerinde, sistemin minimum enerjili faz uzayı koordinatlarında dengelenmesi için 2000 Å süreyle beklenmiş ve bunu takip eden 18000 Å süresi içinde niceliklerin zaman ortalamaları alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Aynı zamanda, her sıcaklık değeri için $g(r)$ radyal dağılım eğrileri ve MSD değerleri hesaplanmıştır.

Bulgular ve Tartışma

Model nikel sisteminin her sıcaklık değeri için hesaplanan termodinamik niceliklerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 1 de verilmiştir. Şekil 1a da, atom başına potansiyel enerji eğrisi, yaklaşık 1300K-1400K sıcaklık aralığında süreksizlik göstermektedir.

Katı fazın $V(T)$ eğrisinin eğiminden görüleceği üzere, katı → sıvı faz geçişi esnasında atomik hareketlilikte çok önemli bir değişim gerçekleşmiştir. Erime öncesinde ~1300K civarında beklenmedik bir artış meydana gelmiştir. Sıvı faza geçiş öncesinde MSD eğrisinde de görülen bu tür değişim ön erime (premelting) olarak isimlendirilir. Elde edilen hesaplama sonuçlarına göre T_m ön erime sıcaklığı yaklaşık 1300K dir. Ön erimenin başladığı 1300K sıcaklık değerinden yüksek (<1400K) sıcaklık

değerleri erime sıcaklığına karşılık getirilebilir. Buna rağmen, deneysel erime sıcaklığı değerindeki yaklaşık hata %33 dür. Bu hata, PEF erişim uzaklığının kısmen küçük alınmasından kaynaklanabilir.

Metal sistemin yapısal özelliklerinin incelenmesi için çeşitli sıcaklıklarda elde edilen $g(r)$ eğrileri Şekil 2 de görülmektedir. İdeal FCC birim hücreli kristal için $g(r)$ radyal dağılım eğrisi, r_0 en yakın komşu uzaklığının $1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \dots$ katlarındaki uzaklıklarda keskin piklere sahiptir. Atomik titreşim genliklerinin artması halinde piklerin keskinliği kaybolur. Bu yaklaşımla Şekil 2 deki eğrilerin incelenmesi halinde, 300K-1300K sıcaklık aralığında yapının FCC uzay örgüsüne sahip bir katı yapı olduğu, ancak 1400K ve daha yüksek sıcaklıklarda katı fazın sıvıya dönüştüğü görülmektedir. Şekil 2a daki ilk pik konumunun ~2,49Å civarında olduğu belirlenmiştir. FCC örgü sabiti $a_0 = \sqrt{2} r_0$ şeklinde hesaplanabilir. Buna göre, 300K sıcaklığında hesaplanan FCC yapılu nikelin örgü sabiti 3,52 Å değerindedir.

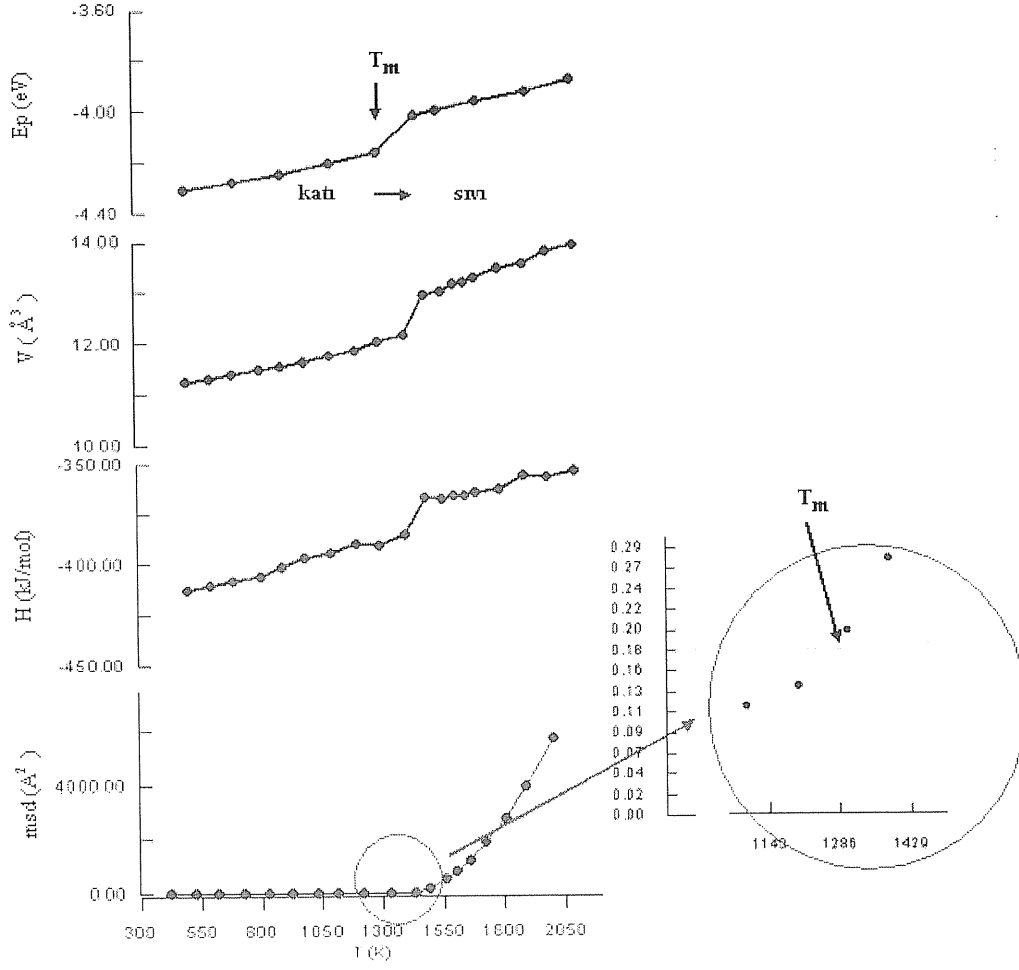
Şekil 2a daki FCC örgü $g(r)$ radyal dağılım eğrisindeki ikinci pik konumunu tanımlayan bu değer, Tablo 1 de verilen 3,52 Å deneysel değerinden %0,06 hatalıdır. $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonunun farklı sıcaklıklar için elde edilen sonuçları, düşük sıcaklık fazının ~1350±50K sıcaklığında sıvı faza dönüştüğü görülmektedir.

Şekil 2 den görüldüğü gibi, $P=0$ GPa sabit basınçta 100-1300 K sıcaklık aralığında nikelin sıcaklığa bağlı hacimsel değişimi doğrusaldır. Doğrusal denkleme fit etme yöntemi kullanılarak, ısısal genleşme katsayısı $2,08 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak, 100K-500K sıcaklık aralığında $0,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ile $1,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ arası belirlenen deneysel ısısal genleşme katsayısı [10] ile hesaplanan $2,08 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ değeri arasında yaklaşık %40 civarında hatanın olduğu görülmektedir.

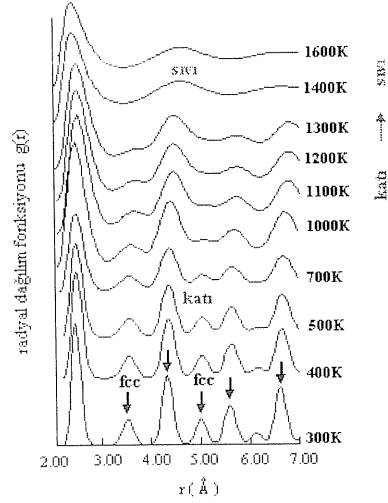
Sonuç olarak, geçiş metali nikelin, nispeten uzun mesafeli etkileşimlere sahip olan SC-EAM potansiyel yaklaşımı ile modellenmesinden elde edilen sonuçlar, özellikle, elastik özelliklere ait elde edilen değerlerle literatürdeki deneysel değerler arası uyum görülmektedir. Ancak, benzer bir uyumun ısısal özellikler için söylemek güçtür. Bununla birlikte, bu çalışmada, bilgisayar çalışma zamanını kısaltmak amaçlı seçilen PEF erişim uzaklığının geçiş metali nikel için ne derece yeterli olacağı tartışılabilir. Bu yüzden, PEF erişim uzaklık değişiminin termodinamik ve yapısal özellikler üzerine etkisini incelemek gereklidir.

Teşekkür

Bu çalışma, Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi tarafından 3-M-668 nolu SDÜBAP projesi olarak desteklenmiştir.



Şekil 1. Nikel için PR MD yöntemiyle elde edilen termodinamik niceliklerin sıcaklıkla değişimi. a) Potansiyel enerji, b) atomik hacim, c) entalpi ve d) kare ortalama yerdeğiştirme.



Şekil 2. Model nikel sisteminin çeşitli sıcaklıklarda elde edilen RDF eğrileri.

Kaynaklar

1. Haile, J.M., 1992, Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods, John Wiley & Sons, Inc., Canada.
2. Rapaport, D.C., 2002, The Art of Molecular Dynamics Simulation, Cambridge Univ. Press, U.K.
3. Erkoç, Ş., 1997, Empirical many-body potential energy functions used in computer simulations of condensed matter properties, Physics Reports, 278, 79-105.
4. Daw, M.S., and Baskes, M.I., 1984, Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals, Phys. Rev. B, 29, No.12, 6443-6453.
5. Finnis, M.W., and Sinclair, J.E., 1984, A Simple empirical N-body potential for transition metals, Phil. Mag. A, 50, No.1, 45-55.
6. Voter, A.F., and Chen, S.P., 1987, Accurate interatomic potentials for Ni, Al and Ni₃Al, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Eds.: Siegel, R.W., Weertman, J.R., and Sinclair, R., MRS-82, 175-180.
7. Sutton, A.P., Chen, J., 1990, Long-range Finnis-Sinclair potentials, Phil. Mag. Lett., 61, 139-146.
8. Çakmak S., Özgen S., Kazanç S., Artunç E. ve Kara İ., 2004, Lityum için Sutton-Chen Gömülmüş Atom Metodu Parametrelerinin Tayini, TFD 22. Fizik Kongresi, 14-17 Eylül 2004, Bodrum Türkiye.
9. Çakmak S., Özgen S., Kazanç S., Artunç E. ve Kara İ., 2004, Lityum için Martensitik Faz Dönüşümünün Atomik Etkileşme Mesafesine Bağlılığı: Moleküler Dinamik Benzetimi, TFD 22. Fizik Kongresi, 14-17 Eylül 2004, Bodrum Türkiye.
10. 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, 337-346.
11. Sutton, A.P., Pethica, J.B., Rafaii-Tabar, H. and Nieminen, J.A., 1992, Mechanical properties of metals at the nanometre scale, in *Electron theory in alloy design*, Ed. Pettifor D. G. and Cottrell A. H., Institute of materials, The Alden Pres Ltd., Oxford, 191-233.
12. R.A. Johnson, 1989, Alloy models with the embedded-atom method, Physical Review B, 39, 12554-12559.
13. <http://www.webelements.com>
14. C. Massobrio, V. Pontikis ve G. Martin, 1990, Molecular-dynamics study of amorphization by introduction of chemical disorder in crystalline NiZr₂, Physical Review B, 41, 10486-10497.
15. Parrinello, M. and Rahman, A., 1980, Crystal structure and pair potentials: a molecular-dynamics study, Phys. Rev. Lett., 45, No.11, 1196-1199.
16. Özgen, S., 1997, Sayısal Hesaplama Yöntemlerinin Şekil Hatırlamalı Alaşımlarda Difüzyonsuz Faz Dönüşümlerine Uygulanması, Dr. Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.