

Pd_n (n=56-80) ATOM TOPAKLARININ
GEOMETRİK YAPILARI ve Pd₇₈ TOPAĞININ ERİME
DİNAMIĞININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ömer Faruk SELAMET

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Mehmet KARABACAK

FİZİK ANABİLİM DALI

Haziran 2006

T.C.
AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Pd_n (n=56-80) ATOM TOPAKLARININ GEOMETRİK YAPILARI ve
Pd₇₈ TOPAĞININ ERİME DİNAMİĞİNİN İNCELENMESİ

Ömer Faruk SELAMET

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fizik Anabilim Dalı
Danışman:
Yrd. Doç. Dr. Mehmet KARABACAK

AFYON
2006

Ömer Faruk SELAMET'in yüksek lisans.tezi olarak hazırladığı "Pd_n (n=56-80) ATOM TOPAKLARININ GEOMETRİK YAPILARI ve Pd₇₈ TOPAĞININ ERİME DİNAMİĞİNİN İNCELENMESİ" başlıklı bu çalışma, lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

14 / 06/ 2006

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Mustafa KURT
(Başkan)

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Mehmet KARABACAK
(Danışman)

Jüri Üyesi : Yrd. Doç Dr. Dilek KARAGÖZ

Jüri Üyesi :

Jüri Üyesi :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nunGün
vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Pd_n (n=56-80) ATOM TOPAKLARININ GEOMETRİK YAPILARI ve Pd_{78}
TOPAĞININ ERİME DİNAMIĞININ İNCELENMESİ

Ömer Faruk SELAMET

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr Mehmet KARABACAK

Pd_n (n=56-80) topaklarının en kararlı geometrilerinin yapısı ve enerjileri Moleküler Dinamik Simülasyon ve termal soğutma tekniği kullanılarak elde edildi. Topak atomları arasındaki etkileşmeler Voter ve Chen tarafından parametrize edilmiş Embedded Atom Model potansiyel enerji fonksiyonu ile tanımlandı. Pd_{78} topağının en kararlı izomerinin erime dinamiği, kare ortalama karekök (rms) dalgalanmaları hesaplanarak çalışıldı. Erime sıcaklığı, katı-sıvı faz geçişleri incelendi.

2006, 54 sayfa

Anahtar kelimeler: Paladyum, Atomik Topak, Embedded Atom Modeli, Moleküler Dinamik Simülasyon, Erime Dinamiği.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION OF GEOMETRICAL STRUCTURES of Pd_n (n=56-80)
ATOMIC CLUSTERS and MELTING BEHAVIOUR of Pd₇₈ CLUSTER

Ömer Faruk SELAMET

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Asist. Prof. Dr. Mehmet KARABACAK

The most stable geometrical structures and their energies of Pd_n (n=56-80) clusters are identified using Molecular Dynamics Simulation (MDS) and thermal quenching techniques. The interaction between the cluster atoms is modeled by a many-body potential energy surface so-called embedded-atom model by the Voter and Chen parameterised version. Melting Dynamics of the most stable of Pd₇₈ cluster is investigated by calculating root-mean-square (RMS) fluctuations. Melting temperatures, the transition from solid-to liquid-like phases is investigated.

2006, 54 pages

Key Words: Palladium, Atomic Clusters, Embedded Atom Model, Molecular Dynamics Simulation, Melting Dynamics.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
3. MATERYAL VE METOT.....	7
3.1 Giriş.....	7
3.2 Atom Topakları (Kümeler)	7
3.3 Moleküler Dinamik Simülasyon ve Potansiyel Enerji Fonksiyonu.....	10
3.3.1 Bilgisayar Simülasyonu.....	10
3.3.2 Bilgisayar Simülasyon Modelleri.....	12
3.3.3 Moleküler Dinamik ve Monte Carlo.....	13
3.3.4 Potansiyel Enerji Fonksiyonu.....	17
3.3.5 Embedded Atom Modeli.....	19
3.4 Hesaplama Yöntemi.....	22
3.4.1 Hareket Denklemleri.....	22
3.4.2 Hareket Denklemlerinin Nümerik İntegrasyonu.....	23
3.5 Algoritmalar.....	25
3.5.1 Tahmin et-Düzeltil (Predictor-Corrector) Algoritması	26
4. BULGULAR.....	31
4.1 Paladyum (n=56-80) Topaklarının Minimum Enerji Geometrileri.....	31
4.2 Pd ₇₈ Topağının en Kararlı İzomerinin Erime Dinamiği.....	40
5. TARTIŞMA ve SONUÇLAR.....	46
KAYNAKLAR.....	47
TEŞEKKÜR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
N	Atom Sayısı,
D_e	Enerjinin Minimum Derinliği,
R	Atomların Merkezleri Arasındaki Uzaklık,
r_0	Minimum Enerjiye Karşılık Gelen r Değeri,
$(\bar{\rho}_{h,i})$	Çoğunluk Elektron Yoğunluğu,
$\phi_{ij}(r_{ij})$	Morse Potansiyeli,
C_v	Özısı,
$\delta(\text{rms}),$	Bağ Uzunluğundaki Dalgalanmaların Kare Ortalamasının Karekökü.

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
MD	Moleküler Dinamik,
MDS	Moleküler Dinamik Simülasyon
MC	Monte Carlo,
EAM	Embedded Atom Model,
TQ	Thermal Quenching (Termal Soğutma),
PEF	Potansiyel Enerji Fonksiyonu,
CN	Koordinasyon Sayısı,
RMS	Bağ Uzunluğundaki Dalgalanmaların Kare Ortalamasının Karekökü.

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>		<u>sayfa</u>
3.1	Deney, Teori ve Bilgisayar Simülasyonları Arasındaki İlişki.....	11
3.2	İki Cisim Potansiyeli ve Kuvvetin Karakteristik Eğrileri	18
4.1	Pd ₅₆ - Pd ₆₅ Topaklarının Enerjili Yapıları.....	32
4.2	Pd ₆₆ - Pd ₇₅ Topaklarının Enerjili Yapıları.....	33
4.3	Pd ₇₆ - Pd ₈₀ Topaklarının Enerjili Yapıları.....	34
4.4	Pd ₅₆ -Pd ₈₀ Topaklarının Atom Başına Düşen Enerjilerinin, Atom Sayısına (n) Göre Değişimi.....	38
4.5	Pd ₅₆ -Pd ₈₀ Topaklarının Birinci Fark Enerjilerinin ($\Delta E^{(1)}$), Atom Sayısına (n) Göre Değişimi.....	39
4.6	Pd ₅₆ -Pd ₈₀ Topaklarının İkinci Fark Enerjilerinin ($\Delta E^{(2)}$), Atom Sayısına (n) Göre Değişimi.....	39
4.7	Pd ₇₈ Topağının Birinci İzomerinin Bağ Uzunluğundaki Dalgalanmalarının (RMS) Sıcaklığa Göre Değişimi.....	42
4.8	Pd ₇₈ Topağının Birinci İzomerinin Her Bir Atomunun Bağ Uzunluğundaki Dalgalanmalarının (RMS) Sıcaklığa Göre Değişimi.....	43
4.9	Pd ₇₈ Topağının Birinci İzomerinin Ortalama Kinetik Enerjisinin Toplam Enerjiye (E_{tot}) Göre Değişimi	43
4.10	Pd ₇₈ Topağının Birinci İzomerinin Toplam Enerjisinin Sıcaklığa Göre Değişimi.....	44
4.11	Pd ₇₈ Topağının Birinci İzomerinin Özısının (C_v) Sıcaklığa Göre Değişimi...	44

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>sayfa</u>
4.1 Pd ₅₅ - Pd ₈₀ Topaklarının Koordinasyon Sayısı Analizi	35
4.2 Pd ₅₆ - Pd ₈₀ Topaklarının Minimum Enerjileri, Atom Başına Düşen Enerjileri, Birinci ve İkinci Fark Enerjileri ve Ortalama Bağ Uzunlukları.....	36

1. GİRİŞ

Öteden beri insanoğlu maddenin yapısını ve tabiatını anlama çabasındadır. Birçok bilimsel keşfin temelinde yatan, bu merakın kamçılacağı gelişmeler olmuştur. Aynı düşünce ile bu tez ortaya çıkmış ve makro dünyaya mikro dünya penceresinden bakmak kaydıyla, mikroskobik çoklu cisim dinamiğinden yola çıkarak makro dünyanın yapı ve dinamiğı anlaşılmaya çalışılmıştır.

Topaklar, birbirine karakteristik olarak metalik, kovalent, iyonik, hidrojen bağı veya Van der Waals bağıyla bağlanmış sayısı birkaç atomdan binlercesine kadar çıkabilen sınırlı sayıdaki atom veya molekülün bir araya gelerek oluşturdukları topluluktur. Teorik ve simülasyon teknikleriyle birlikte bilgisayar dünyasının çok hızlı gelişmesi 1960'lardan sonra topaklara ve özellikle metal topaklara olan ilginin hızlı bir şekilde yayılmasına neden oldu. Bu nedenlerin en başında topakların nanoaletlerin parçası olarak kullanılması gelmektedir. Büyüklüklerinin sınırlı olması nedeniyle bu küçük parçacıklar bulk kristallerden tamamıyla farklı yapıya ve özelliklere sahiptir. Hatta bir topağa bir atom eklendiğinde veya çıkarıldığında, topağın özellikleri tamamen farklılaşmaktadır. Buda geleceğın yapıım maddelerine giden yepyeni bir yol ortaya çıkarmaktadır (Sebetçi 2003).

Topaklar hakkındaki en eski kaynak olarak 1661'de Robert Boyle tarafından yazılan "The Sceptical Chymist" isimli kitap verilebilir. Bu kitabında Boyle, "...dakikalık kütleler veya topaklar... onları meydana getiren parçacıklar içinde kolayca dağılamamaktadır" demektedir (Johnston 2002).

Yapılan alet ve makinelerin 10^{-9} m boyutlarına indirgenmesi olarak da adlandırabileceğimiz nanoteknoloji ve nanobilimden Richard Feynman 1960'larda bahsetmiştir. "There is plenty of room at the bottom" –aşağıda yeteri kadar yer var – adlı makalesiyle (Feynman 1992) onlarla veya yüzlerle ifade edilebilecek kadar az sayıda atoma sahip parçacıklardan meydana gelen alet ve makinelerin yapılmasını hedef göstermiştir. Feynman'ın bu makalesi bilim adamları için ilham kaynağı olmuş, bu alana ilgiyi yönlendirmiş ve çok sayıda nanobilim laboratuvarları kurulmuş ve kurula gelmektedir

Teorik yapılan çalışmalar topak biliminin gelişimine ve uygulamalarına büyük ölçüde katkıda bulunmuştur. Topakların enerjileri ve erime sıcaklığı gibi özelliklerini deneysel olarak ölçmek oldukça zordur. Bu yüzden teorik modellemeler ve simülasyon metotlarla bu özelliklerin açıklanması daha kolay olmuştur.

Atom topaklarının yapısal, dinamik ve kimyasal özellikleri, topakların büyüklüğüne göre değişkenlik gösterir. Bulk maddelerden farklı bu özellikleriyle topaklar, son yıllarda teorik ve deneysel çalışmaların odağı haline gelmiştir. Deneysel çalışmalarda topaklar, değişken yapısal özelliklerini araştırmak için kimyasal reaksiyonlarda kullanılmıştır. Teorik ve simülasyon çalışmalarında ise atom topağının yapısı kadar faz geçişleri, izomer geçişleri ve kimyasal reaktiflik araştırmacıların ilgi noktası olmuştur (Benedek and Pacchioni 1998, Bernstein 1990, Heerman 1990).

Bugüne kadar atom ve moleküller üzerine yapılan çalışmalarda Moleküler Dinamik (MD) ve Monte Carlo (MC) gibi birçok simülasyon yöntemi geliştirilmiştir (Heerman 1990, Rapaport 1995, Hoover 1986). Moleküler Dinamik Simülasyon, çok parçacıklı sistemlerin Newton hareket denklemlerine göre özelliklerinin araştırıldığı bir bilgisayar modelidir. Literatürde bazen teorik bazen de deneysel çalışma olarak kabul edilen modellerle, deneyin getirdiği basınç, sıcaklık ve yüksek hızlı parçacıkların kontrol zorluğu gibi problemler ortadan kalkmaktadır. Teknolojinin gelişmesine paralel olarak bir çok sistemin araştırılmasında MD simülasyon sıkça kullanılan bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle katı ve sıvıların moleküler yapıları, enerjileri ve hareketleri ile bulk özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde analizine imkân sağlamıştır. Bugünlerde özellikle nanoteknolojik çalışmalarda bilim dünyasına büyük katkıları olmuştur.

MD simülasyon tekniği ile, atom topaklarının kararlı izomerleri, izomerler arası geçişler, topakların erime ve parçalanma dinamiği, elastik ve termodinamik özelliklerin hesaplanması, yapısal kusurlar, atomik yayılım ve süperiyonik iletkenler vb. olayları incelemek mümkündür. Moleküler dinamik yaklaşım,

sisteminin hareket denklemlerinin çözülmesiyle oluşan reaksiyon sürecinde; topağın minimum enerjisini ve geometrisini, diğer kararlı ve kararsız izomerlerin enerjisini ve geometrisini, topağın erimesini ve parçalanmasını, izomerler arası geçişleri ve faz geçişlerini incelemede başarılı sonuçlar vermektedir.

Bu çalışmada, Pd_n ($n=56-80$) topaklarının minimum enerjili izomerlerin geometrileri, diğer kararlı ve kararsız izomerlerin enerjileri, enerji spektrum aralığı, Pd_{78} topağının katı-sıvı faz geçişleri, erime sıcaklığı Moleküler Dinamik simülasyon metodu kullanılarak incelendi. Topak atomları arasındaki etkileşmeler Voter ve Chen tarafından yeniden parametrize edilmiş ‘‘Embedded Atom Model’’ (EAM, Gömülü Atom Modeli) potansiyel enerji fonksiyonu ile tanımlandı. (Foiles et al. 1986, Voter 1993). Termal soğutma (Thermal quenching, TQ) tekniğiyle minimum enerji geometrileri bulundu. Atom başına düşen enerji, birinci ve ikinci fark enerji grafiklerinin sonucunda sihirli (=magic) (kararlı) yapıya sahip atom topakları tespit edildi. Sıcaklık değişimiyle Pd_{78} topağının her bir atomunun bağ uzunluğundaki dalgalanmaların RMS değeri ve komşu sayısındaki değişim gibi fiziksel nitelikleri incelendi. Sayısal hesaplamalarda tahmin et-düzeltil (Predictor-Corrector) algoritması kullanıldı.

Literatür Bilgileri bölümünde ilk moleküler simülasyondan itibaren yapılan simülasyon çalışmaları verildi. Çalışılan potansiyeller, metaller üzerine çalışmalar, benzer sayıdaki atomlarla yapılan topak simülasyon çalışmalarına kısaca değinildi. Materyal ve metod bölümünde, MD metod, kullanılan etkileşme potansiyeli ve atom topakları hakkında genel bilgi verildi. Hareket denklemlerinin nümerik çözümleri için kullanılan metotlar (Algoritmalar) yine bu bölümde sunuldu. Bulgular bölümünde ise, hesaplamalar sonucunda elde edilen verilerden kararlı izomerlerden elde edilen grafiklerin yorumlarından topakların bağlı kararlılığı verildi. Pd_{78} topağının erime dinamiği ve izomer geçişleri de bu bölümde incelendi. Son bölümde de yapılan bu çalışma ile varılan sonuçlar değerlendirildi.

2. GENEL BİLGİLER

İlk Moleküler Dinamik simülasyon (Alder and Wainwright 1957, 1962) aynı hızda fakat farklı yönelimli 100 katı bilyenin (hard spheres) hareketine, iki ve üç boyutta çözümler getirilmesi ile momentum dağılımının dengeye doğru çok çabuk yakınsadığının görülmesidir. Vineyard (Gibson et al. 1960) kristalde radyasyon hasarı çalışması ile malzeme biliminde ilk simülasyon çalışmasını yapmıştır. Sıvıların özelliklerine yönelik çalışma ise Rahman'ın (1964) Lennard-Jones sıvı çalışmasıdır. Moleküler Dinamik simülasyonda kullanılan Verlet algoritması ile yeni bir sayısal integrasyon metodunu ortaya koyan Verlet (1967) Lennard-Jones sisteminin faz diyagramlarını tayin etmiştir. Sonraki yıllarda Rahman ve Stillinger (1971) su simülasyonu ile ilgili çalışmalarıyla hedefleri basit modellerden daha gerçekçi modellere yönlendirdiler. Çalışmalarında kullandıkları integrasyon yöntemi ise tahmin-et düzelt (predictor-corrector) algoritmasıdır (Nordsieck 1962, Gear 1971). 1980'den sonra MD yöntem yeni bir döneme girmiştir ve bu yöntem için pek çok yeni algoritmalar üretilmeye başlanmıştır.

Atom topakları üzerine yapılan teorik çalışmalar iki grup olarak sınıflandırılabilir. Birisi yoğunluk fonksiyonlu “*ab initio*” metodu ve diğeri ise bir model ve bir empirik potansiyelle çalışılan simülasyondur. Bu iki metottan birincisinin verdiği sonuçlar daha isabetlidir, fakat maliyeti empirik potansiyellere göre daha yüksektir. İkinci metotta farklı potansiyeller kullanılabilir. Lennard-Jones (Jones and Ingham 1925) veya Morse (1929) potansiyeli gibi ikili etkileşimli potansiyeller metallerin karakteristik özelliklerini belirlemede uygun olduğu söylenemez. Örneğin bir atomu kristal (bulk) yapıdan koparıp yüzeye yerleştirmek için gerekli enerjinin kristal yapı içindeki atomun enerjisine oranını hep yanlış hesaplamıştır (Wilson 2000).

Bağlanmayı açıklayan iki farklı yaklaşım vardır. Bunlardan biri potansiyel enerji serisini 3-cisimli veya 4-cisimli ifadelerle açıklarken diğeri çoklu-cisim karakterini yerel elektron yoğunluğu ile açıklar. Bu yaklaşımlardan ilkinde örnek olarak Axilrod-Teller (1943) Potansiyeli ve Murrell-Mottram (1990) Potansiyeli

verilebilir. Yoğunluğa bağlı potansiyeller bağlanmayı her bir atomdaki yerel elektron yoğunluğu cinsinden ifade ederler. Yerel elektron yoğunluğu bütün bir sistemin yapılanmasına bağlıdır ve bu bağlanmanın çoklu-cisim bileşenini oluşturur. Finnes-Sinclair (1984) potansiyeli, Sutton-Chen (1990) potansiyeli, Gupta potansiyeli (Cleri and Rosato 1993), ve Embedded Atom Model (EAM-Gömülü Atom Modeli) potansiyeli bu ikinci tip potansiyellerin en bilinenleridir.

Embedded Atom Modeli Foiles, Daw ve Baskes (1986) tarafından ortaya atılmış, ardından Voter ve Chen (1993) tarafından yeniden parametrize edilmiştir. Literatürde atom topaklarıyla ilgili konularda Voter-Chen versiyonu ile birçok çalışmalar yapılmıştır. Örneğin Rey et al. (1993 a) EAM'nin Foiles, Baskes, Daw versiyonunu Pd, Au ve Ag topakları için, Voter ve Chen versiyonunu ise Ni topakları için kullanarak Ni_N , Pd_N , Au_N , ve Ag_N topaklarının ($N=2-23$) bağlanma enerjilerini ve erime davranışlarını inceledi. Voter-Chen modelini kullanarak Karabacak vd (2002, 2003) çalışmalarında Pd topaklarının, Sebetçi ve Güvenç (2003) Pt topaklarının, Özçelik ve Güvenç (2003) Cu topaklarının enerjilerini ve erime dinamiklerini incelediler.

Literatürde Pd (Efremenko and Sheintuch 1998, Karabacak vd. 2004, Garcia-Rodeja et al. 1994, Stave 1992, Rey et al. 1993.b), Cu (Garcia-Rodeja et al. 1994, Rey et al. 1993.b, Bauschlicher 1994, Erkoç ve Shaltaf 1999), Ni (Garcia-Rodeja et al. 1994, Rey et al. 1993.b, Raghavan et al. 1989, Güvenç vd. 1999, Nayak et al. 1996, Nayak et al. 1997, Wetzal and DePristo 1996), Be (Cai et al. 1992), Ag (Garcia-Rodeja et al. 1994, Rey et al. 1993.b, Balasubramanian and Feng 1990, Michalen et al. 1999), Pt (Sebetçi ve Güvenç 2003, Sebetçi 2003) ve Au (Garcia-Rodeja et al. 1994, Rey et al. 1993.b, Balasubramanian and Feng 1990, Michalen et al. 1999, Garzon and Posada-Amerillas 1996, Garzon et al. 1998) gibi çeşitli atom topaklarına ait çalışmalara sıkça rastlanmaktadır. Bu çalışmalarda topakların minimum enerjileri ve geometrik yapıları, bağlanma enerjileri, erime dinamiği ve erime sıcaklıkları farklı potansiyeller kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışmalar da farklı enerji ve geometri de izomerlere rastlanmakta ve bu da kullanılan potansiyel enerji fonksiyonundan veya simülasyon tekniğinden kaynaklanmaktadır.

Literatürde 55'in üzerinde atoma sahip topaklarla yapılan çalışmalar şöyledir. S. C. Hendy ve B. D. Hall 600-4000 (2001) arası büyük topaklarla ve geniş atom sayılarını kapsayan topaklarla çalışmışlar. 4-309 arası Pd topaklarıyla Sven Krüger ve arkadaşları (2001), Grigoryan ve Springborg (2004) Ni ile 150 atoma kadar olan topaklarla, Baletto ve arkadaşları (2000) 150 atoma kadar Ag topaklarıyla çalışmışlardır. D. R. Jennison (Jennison et al. 1997), ve Jonathan P. K. Doye (Doye et al. 1995) gibi birçok bilim adamının da bu konudaki çalışmaları bilime katkıda bulunmuştur.

Son 20 yılda yapılan çalışmalara bakıldığında, atom ve moleküler topaklarla ilgili teorik ve deneysel birçok çalışma yapıldığı görülür. En temel seviyede bu çalışmalar topakların belli şartlarda incelenmesiyle atomların en genel fiziksel ve kimyasal özelliklerini ortaya çıkarmak için devam ettiriliyor, böylece topakların temel özellikleri hakkında belli bir konsensüse varılabiliyor. Bu çalışmalar kristal büyüme (Koutecky and Fantucci 1986, Pacchioni et al. 1992), elektronik yapı, denge yapıları, yüzey özelliklerinin gelişimi (Sinanoğlu 1980, 1981), lazer uygulamaları (Wolf and Schmidtke 1980), sihirli sayılar (magic numbers) (Koutecky and Fantucci 1986, Balasubramanian 1990, Moraga 1993), manyetizma (Cox 1986), fotoğrafik işlemler (Moskovits and Hulse 1997, Wolf and Schmidtke 1980), reaktivite (Moraga 1993), topak büyüklüğüne göre özellikler (Morse 1986, Basch 1980, Yang et al. 1993, Cox 1986, Reuse and Khanna 1995) şeklinde örneklenebilir. Topaklar üzerine yapılan bunca çalışmaya rağmen, bu alan hızla gelişmeye ve genişlemeye devam etmektedir. Elde edilen çok miktardaki bilgiyle birlikte, topaklar üzerine yapılan hemen hemen her çalışma cevap bekleyen sorular ortaya çıkarmakta, bu da topaklar bilimini fizik ve kimyanın diğer alanlarına göre keşfedilmeyi bekleyen yepyeni bir alanı olarak karşımıza çıkarmaktadır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Giriş

Süratle gelişen teknolojide bilgisayarın kazandığı önemle birlikte bilimsel projelerde MD simülasyon yöntemi de çok önem kazanmıştır. Bu yöntem, çok parçacıklı sistemlerin hareket denklemlerini sanal laboratuarda nümerik olarak çözümleyen bir bilgisayar programıdır. Bilgisayar simülasyonu, istatistik mekaniğinde kontrol edilmesi oldukça zor olan veya yaklaşım metotları ile çözülebilen problemler için tam sonuç sağlamasında önemli bir rol oynar. Simülasyon çalışmaları teori ve deneysel çalışmaların her ikisini de destekleyici olmasından dolayı model ile teori ve model ile deney arasında önemli bir köprü oluşturmaktadır. Ayrıca simülasyonun çalışmalarının tamamlanma süresi, gerçek deneylerin yapılabilme süresinden çok daha kısadır.

Fiziksel olayların incelenmesinde modelin kurulması, gelişiminin sağlanması, sonuçların elde edilmesi ve bu sonuçların değerlendirilmesi teorik modellemenin alt yapısını oluşturur. Teorik model sisteme uygulanır ve sistemin fiziksel özellikleri hesaplanır. Karmaşık sistemlerin gelişmiş bilgisayarlarla incelendiği simülasyon modellerinden en çok kullanılanları Moleküler Dinamik ve Monte Carlo simülasyon yöntemleridir (Heerman 1990, Rapaport 1995, Hoover 1986). Bu çalışmada Pd topaklarının izomerlerinin geometrileri, enerjileri ve erime dinamikleri MD simülasyon ve termal soğutma (Thermal Quenching) metodu kullanılıp incelendi. Topak atomları arasındaki etkileşmelerde ise “Embedded Atom ” potansiyelinin Voter-Chen versiyonu kullanıldı (Foiles et al. 1986, Voter 1993)

3.2. Atom Topakları (Kümeler)

Atom topakları sayısı birkaç atomdan binlercesine kadar çıkabilen sınırlı sayıdaki atomun bir araya gelerek oluşturdukları topluluktur. Parçacıkların bir arada bulunduğu sistemin, topak olarak değerlendirilmesinde parçacık sayısı önemli bir

rol oynar. Mikrotopaklar birkaç atomdan oluşurken, küçük topaklar ise birkaç yüz parçacıktan oluşabileceği gibi bin parçacığa kadar da çıkabilir ve küçük topakların elektronik ve yapı özellikleri tam tamına atom sayısına bağlıdır. Büyük topaklar ise binlerce parçacığın bir arada bulunmasından meydana gelir. Büyük topaklar çapları 1-50 nm. arasında değişen küreler şeklinde ya da bu mertebede bir mikrokristal şeklindedir (Harberland 1994) ve nano-ölçekli malzeme alanına girer.

Atom topakları, maddenin mikro yapıdan makro yapıya geçişini anlamada önemli bir rol oynar. Çok küçük topaklarda yapılar moleküle benzerken, büyük topaklarda ise ‘‘Bulk’’a benzemektedir. Atom topakları bu sınırlar arasında, değişen özellik ve yapılarda ara bir bölgede yer alır.

Topaklar (kümeler) genel olarak, büyüklüklerine göre şu şekilde sınıflandırılabilir (Sugano 1991):

Mikro topaklar	:	2-10 atom
Küçük Topaklar	:	$10-10^2$ atom
Orta boy Topaklar	:	10^2-10^3 atom
Büyük Topaklar	:	10^3-10^4 atom
Çok Büyük Topaklar	:	10^5 den fazla atom

Topağın özellikleri, parçacık sayısının fonksiyonu ile düzenli bir şekilde değişiyorsa bunlara orta boy ya da büyük topaklar denir (Harberland 1994). Mikro topaklarda topağı oluşturan atomların tamamı yüzeydedir. Küçük topaklarda, topağı oluşturan atomların büyük bir kısmı yüzeydedir. Orta boy topaklar da ise yüzeyde bulunan atom sayısının içeride bulunan atom sayısına oranı 1’dir, yani atomların yarısı yüzeyde yarısı içeridedir (Foiles et al. 1989).

Topaklar arasındaki bir fark da bant yapıları ile ilgilidir. Bulk maddelerde birbirine yakın enerji bantları ihmal edilebilirken, topaklar da bu seviyeler ihmal edilemez. Çünkü enerji seviyeleri arasındaki boşluklar topağın büyüklüğüne bağlıdır. Küçük topakların enerji seviyeleri arasındaki boşluklar, büyük ve orta

boy topaklarındakinden daha fazladır (Harberland 1994). Mikro topaklar, kristal yapılarda görülmeyen ilginç kristal özellikler gösterirler. Topaklardaki bir atomun en yakın komşu sayısı, kristaldeki en yakın komşu sayısından farklı olabilir. Başka bir deyişle mikro topaklardaki atomlar, kristalde oldukları yerden farklı bir çerçeveye sahiptir. Bu topaklar, iyonlaşma ve elektronik uyarılma gibi özellikleri bakımından da bulk değerlerinden farklılık gösterir. Makroskopik sistemlerin tanımında kullanılan sıcaklık, yüzey gerilmesi, yüzey alanı, hacim vb. gibi bazı özellikler topağın boyutları küçüldükçe tanımlanamaz olur. Bu durumda küçük topakların bazı özelliklerini, termodinamik kurallardan hesaplamak mümkün olmayabilir (Harberland 1994).

Topaklar ile moleküller arasında da farklılıklar vardır. Moleküllerin pek çok durumda yapıları bellidir. Yani moleküller sınıflandırılmış ve kesin atom sayısına sahiptirler ve sürekli tek yapılarını muhafaza ederler. Topakların atom sayıları değişiklik gösterdiğinden (üç atomlu topak olacağı gibi binden çok sayıda atomlu topak olabilir) herhangi bir topak aynı sayıda atom içermesine karşın, birden fazla kararlı yapıya sahip olabilir. Topağı oluşturan atom sayısı ve en kararlı yapılar, topakların özelliklerini belirler. Topaklarda atom sayısı arttıkça, mümkün olan kararlı yapıların sayısı da artmaktadır. Bu duruma paralel olarak da izomerlerin sayısı da artmaktadır.

Yeni tür maddelerin yapılmasında, kimyasal reaksiyonların geliştirilmesinde topaklar tercih konusu olmaktadır. Topaklar büyüdüğünde özellikleri de değişim göstermektedir. Buradan yola çıkarak bulk maddelerin özellikleri bulunur. Topaklar sıcaklık, basınç ve hacim gibi şartlar altında değişik yapılar gösterirler. Bulk yapıların belirli bir erime sıcaklığı olmasına karşın topaklarda erime aralığı söz konusudur. Katı, sıvı, denge ve iki faz arasındaki geçişlerde karakteristik özellikler sergilerler. Uygun şartlarda topaklar, yumuşak, katı veya yarı erimiş gibi davranabilirler. Topakların bu özelliklerinden faydalanılarak teknolojik alanda gelişmeler sağlanmaktadır (Harberland 1994).

Araştırmacıların ilgisini çeken bir başka ilginç konuda sihirli sayılardır (magic numbers). En basit söylemle sihirli sayılar beklenmedik bir şekilde kararlı olan yapıların atom sayılarıdır. Topakların kütle spektrometresinde, belli topakların çok miktarda bulunduğu görülebilir. Sihirli yapıların varlığı hala somut bir açıklama beklemektedir.

Topakların zellikleri hakkında artan bilgiler, kristal büyüme (crystal growth) teorisi için potansiyel katkı sağlamaktadır. Verilen büyüklükteki topağın kararlılığını saptarken topağın elektronik yapısını anlamamız, muhtemelen yeni yönler ortaya çıkaracaktır ve bu bize olası büyüme serisi hakkında yardımda bulunacaktır.

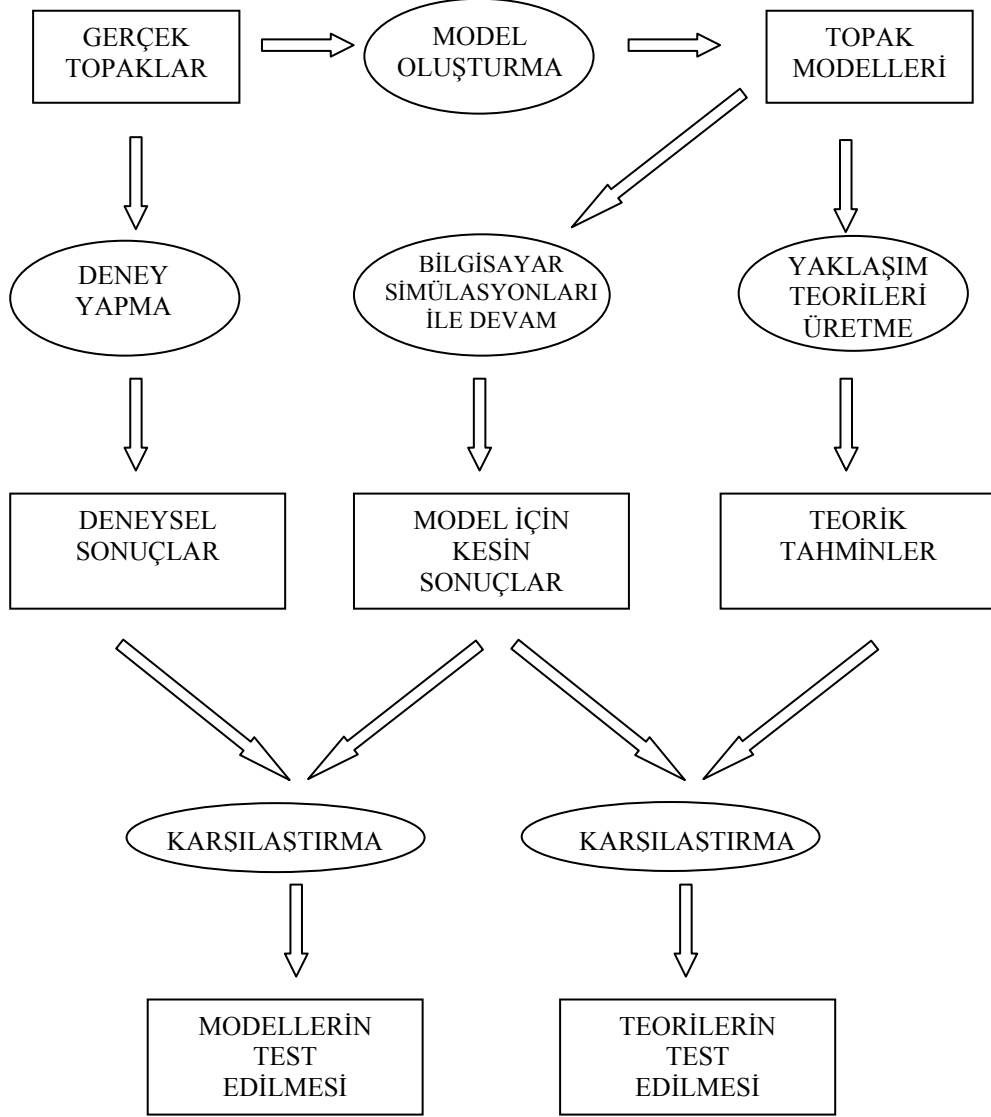
3.3. Moleküler Dinamik Simülasyon ve Potansiyel Enerji Fonksiyonu

3.3.1. Bilgisayar Simülasyonu

Bazı problemlerin istatistik mekanikte tam çözümleri mümkündür. Fakat bu tür direkt çözüme ulaşılabilen problem sayısı oldukça azdır. Diğer bazı problemlerin tam çözümleri olmasa da yapılacak yaklaşımlarla çözüme ulaşılabilir. Bu tip teorik çözümlerin doğruluğunu ispatlamak ve çalışmaların doğruluğunu ortaya koymak açısından simülasyonun önemi çok büyüktür. Teorik alışmaları simülasyon çalışmalarıyla test etmek mümkün olduğu gibi tam tersi de yapılabilmektedir. Simülasyon sonuçları, teorik sonuçların yanı sıra gerçek deney sonuçları ile de test edilebilir. Bu yapılacak test simülasyona temel olan modelin testidir.

Sonuç olarak eğer model gerçek deneylerle uyumlu sonuçlar verirse daha ileride yapılacak simülasyon çalışmaları, deneysel çalışmalar için yeni sonuçların kavranmasını sağlayacaktır. Yani bilgisayar simülasyonu, teori ve deney arasında köprü vazifesi görmektedir. şekil 3.1'de simülasyonların modeller ile teorik çalışmalar arasındaki konumu şematize edilmiştir. Deneysel ve teorik çalışmaların

bazı zorlukları vardır. Bu noktada bilgisayar simülasyonları bize avantaj sağlar (Yonezawa 1990).



Şekil 3.1 Deney, Teori ve Bilgisayar Simülasyonları Arasındaki İlişki. (Allen and Tildesley 1991)

Bir bilgisayar simülasyonunun ana fikri şöyledir: Bir çoklu-cisim sisteminin konfigürasyonu nümerik hesaplamalarla üretilir ve bu elde edilen konfigürasyonla termodinamik özellikler hesaplanır. Moleküler dinamik metotta klasik mekanik

denklemleri çözülür ve her bir parçanın hareketi izlenir. Monte Carlo da ise konfigürasyonu değiştirmek için yuvarlama işlemi yapılır.

3.3.2. Bilgisayar Simülasyon Modelleri

1950’lerde Monte Carlo ve Moleküler Dinamik adlı iki simülasyon yöntemi tanıtıldı. Alder ve Wainwright moleküler dinamik metodunu katı bilyelere uyguladı. Herhangi bir çekim kuvveti olmadan katı bilye sisteminin sıvı-katı faz geçişinin olması bilim adamlarını şaşırtan bir olguydu. Bilgisayar simülasyonu bu yıllarda birçok alana uygulandı ve beklenmedik sonuçlarla büyük etkiler meydana getirdi. Böylece çoklu-cisim problemine nümerik yaklaşımın önemi ortaya çıktı.

Sürekli etkileşim potansiyeline sahip bir sistem arkadaşlarıyla birlikte Vineyard ve Rahman tarafından incelendi. Vineyard’ın kristaller üzerine yaptığı bu çalışma malzeme biliminde ilk bilgisayar simülasyon çalışmasıydı. Rahman’ın sıvıların dinamik özelliklerini incelediği çalışması da önemli bir dönüm noktasıydı.

1960’lı yıllarda moleküler dinamik model için Verlet’in kullandığı Verlet algoritması ile bu çalışmada kullanılan Rahman ve Stillinger’in (1971) çalışmalarıyla tanıtılan tahmin et-düzeltil (predictor-corrector) algoritmaları kullanıldı. Bu iki algoritmadan Verlet algoritması bir önceki adımdan hesaplanan konum ve hızı kullanırken, Tahmin et-düzeltil algoritması bunun tersine gelecek adımlar için konum ve hızı tahmin eder. 1980’ler moleküler dinamik model için yenilikler dönemi oldu. Bu dönemde MD modele birçok yeni algoritma dahil oldu. Bunlardan en çok bilinenleri şöyle sıralanabilir:

- a) Sabit basınç ve sıcaklıkta gerçekleşen simülasyon, mikrokanonik simülasyon
- b) “*ab initio*” metodu olarak bilinen Car-Parinello metodu
- c) Dengede olmayan MD metodu

Bunların en önemli özellikleri klasik mekanik denklemlerini daha iyi çözebilmeleridir. Bu da çeşitli durumların bilgisayar simülasyonuna uyarlanabilmesine imkân sağlamıştır.

Bilgisayar simülasyonu, sistemin mikroskobik detaylarından (atomların kütleleri, atomlar arası etkileşim, moleküler geometri vs.), deneyin makroskobik verilerine (durum denklemi, yapısal düzen parametresi vs.) doğru bir geçiş sağlar. Ayrıca gerçek deneyin getirdiği basınç, sıcaklık ve yüksek hızlı parçacıkların kontrol zorluğu bilgisayar simülasyonu ile ortadan kaldırılır. Bu amaçla kullanılan simülasyon metotları şunlardır:

- Monte Carlo
- Moleküler Dinamik
- Moleküler İstatistik

3.3.3. Moleküler Dinamik ve Monte Carlo

Bu üç simülasyon metodu da bir potansiyel enerji fonksiyonunu temel alır. Potansiyel enerji fonksiyonu atomların konumlarına bağlı olarak birbirleriyle etkileşimlerini tanımlar. Bu yüzden uygun potansiyel fonksiyonunu tayin edebilmek bir simülasyonun en önemli parçasıdır.

Moleküler Dinamikte (Heerman 1990, Rapaport 1995, Hoover 1986, Yonezawa 1990) sistemin deterministik gelişimi, uygun bir hamiltoniyen yardımı ile gerçekleştirilmektedir ve sistemin istatistik yapısı büyük bir faz uzayından meydana gelmektedir. Bu tür algoritmalarda sıcaklık bir giriş parametresi olarak kullanılmamakta ve sıcaklık değeri farklı serbestlik dereceleri arasında enerjinin eş bölüşümü kullanılarak hesaplanmaktadır. Moleküler Dinamik titreşim hareketi gibi moleküler sistemlerin zamana bağlı hareketlerinin simülasyonudur. Genellikle moleküler mekanik hesaplamalar kullanarak sistemin enerjisini bulur. Bu enerji ifadesi belli bir geometri ile verilen atomlar üzerindeki kuvveti hesaplar. Denge durumundaki bir sistemin Moleküler Dinamik Simülasyon basamakları

şöyledir:

1. Atomların başlangıç konumlarının seçilmesi.
2. Atomların başlangıç hızlarının seçilmesi. Genellikle Boltzmann dağılımına uyacak şekilde seçilir. Bütün sistemin net momentumu sıfır olacak şekilde normalize edilir.
3. Her bir atomun momentumunun kütle ve hızından elde edilmesi.
4. Enerji ifadesinden her bir atoma etki eden kuvvetlerin bulunması. Bu genelde Dinamik Simülasyonda kullanmak için tasarlanmış moleküler mekanik kuvvet alanıdır.
5. Atomların kısa bir süre sonra yeni konumlarının hesaplanması. Bir önceki adımdan elde edilen bilgilerle Newton denklemlerinin nümerik olarak çözülmesiyle hesaplanır.
6. Atomlar için yeni ivme ve hızların hesaplanması.
7. 3. adımdan 6. adıma kadar olan bölümün tekrarlanması.
8. Bu basamaklar sistem dengeye ulaşınca kadar devam ettirilir.
9. Sistem dengeye ulaşınca her bir adımda bulunan atomik koordinatlar kaydedilir. Bu kaydetme genelde her 5 ila 25 tekrarlanışta yapılır. Elde edilen bu koordinatlar listesine yolak (trajectory) adı verilir.
10. Beklenen doğruluğa sahip sonuçlardan oluşan yeteri kadar veri toplanıncaya kadar kayıt etme işlemi ve program çalışması devam eder.
11. Sistem hakkında bilgi edinmek için yolakların incelenmesi.

Bu basamakların izlenerek simülasyonun çalışması için kuvvet alanının uygun bir moleküller arası bir kuvvet olarak tasarlanması gerekir.

Monte Carlo (Creutz 1943, Metropolis et al. 1953) metodunda sistemi tanımlayan konfigürasyonlar rasgele sayı üretici kullanılarak üretilmektedir. Hesaplamaların sonuçları, büyük ölçüde kullanılan rasgele sayı üreticinin kalitesine bağlıdır. Algoritma Boltzman dağılımına uygun olacak şekilde ayarlanmaktadır. Sıcaklık programda bir giriş parametresi olarak kullanılmakta ve bilgisayar belirli bir sıcaklıktaki ısı deposu gibi davranmaktadır. Monte Carlo simülasyonun basamakları şöyledir:

1. Bir takım atom konumu seçilir.
2. Sistem için enerji hesaplanır.
3. Sistem için rasgele deneme hareketi seçilir.
4. Yeni konfigürasyona göre sistemin enerjisi hesaplanır.
5. Yeni konfigürasyonun kabul edilip edilmeyeceğine karar verilir. Boltzmann dağılımını tekrar verecek şekilde eski ve yeni enerjiler üzerine bir kabul edilme kistası vardır. Yeni konfigürasyon kabul edilir veya bir önceki konumlar korunur.
6. Sistem dengeye gelene kadar 3. adımdan 5. adıma kadar devam edilir.
7. Arzu edilen özelliğe sahip olana kadar veri toplanmasına devam edilir.
(Young 2001)

Monte Carlo ve Moleküler Dinamik metotları arasında yer alan deterministik bir algoritma 1986 yılında Creutz tarafından oluşturulmuştur (Creutz 1986).

Moleküler dinamik ve benzeri metotlarda simülasyonun yapıldığı bilgisayarın konfigürasyonu önemlidir. Çünkü simülasyonun tamamlanma süresi buna bağlıdır. Bir sistemin bilgisayar simülasyonu üç aşamada olur. Bunlar,

1. Başlangıç
2. Denge
3. Üretim

1. Başlangıç: İlk olarak simülasyon süresince kullanılan birim sistemleri tanımlanır. Başlangıçta atomik konumlar ve hızlara göre belirlenen toplam enerji, potansiyel ve kinetik enerjinin toplamıdır. Daha sonra hareket denklemlerini çözmek için algoritma seçilir. Belirlenmiş topluluk için yazılmış algoritmaya bağlı olarak simülasyonun birinci bölümünde başlangıç koşulu belirlenir. Algoritmada, biri sıfır diğeri ise bir önceki zamana karşılık gelen iki koordinat setine ihtiyaç vardır. Yani, algoritmayı başlatmak için parçacıkların konum $[r_i(0)]$ ve momentumun $[P_i(0)]$ (hızlarının) bilinmesi şarttır. $r_i(0)$ ve $P_i(0)$ başlangıç

değerleri örgü yapısından veya bir önceki simülasyon sonuçlarından elde edilir. Hızların Boltzman dağılımına uygun olarak tanımlanması gerekir. Konumların seçimi rasgele yapılmamalıdır (Haile 1992). Seçilen başlangıç durumunun uygun olmaması simülasyon için çok zaman kaybına sebep olur.

2. Denge: Başlangıç şartları belirlendikten sonra hesaplama başlar. Birkaç yüz adım sonra sistem dengeye ulaşır. Bunu sistemin başlangıç şartlarından gevşeyerek ayrılması olarak da ifade edebiliriz. Sistemin başlangıç şartlarından gevşemesine dengeleme denir. Dengelemeden kasıt simülasyonun başlangıç şartlarından bağımsız, denge özelliklerini belirleyen değerlerin elde edilmesidir. Yukarıda belirtilen durumlar dahilinde kurulmuş olmasına rağmen, sistem istenen enerjiye sahip değilse, sistem denge durumuna ulaşamaz. Sistemi dengeye getirmek için dengeleme fazı uygulanır. Bu fazda, enerji istenen değere ulaşınca kadar işlem devam eder. Sistemin potansiyel ve kinetik enerjisinde bir durulma veya seçilen topluluk için toplam enerji korunur halde ise dengeleme işlemi bitirilir (Heerman 1990). İki problem ilk iki adımda çözüme kavuşturulabilir. Birincisi durulma zamanı ile ilgili olup, temel geçiş zaman basamağı ile simülasyon gerçek zamanı bulunabilir. Durulma zamanı çok uzun olan sistemlerde dengeleme adımı çok uzun vakit alır. Ancak bazı durumlarda değişkenlerin uygun seçilmesi ile bu zorluğu ortadan kaldırmak mümkün olabilir. İkincisi potansiyel problemi olarak tarif edilir ve sistemin faz uzayının gereksiz yerinde kurulma ihtimali ile ilgilidir. Bu problem, farklı başlangıç şartları ile iterasyon yapmakla giderilir.

Yalıtılmış bir sistemin dengelenmesi için gerekli şartları şöyle sıralayabiliriz;

- a) Kinetik ve potansiyel enerjideki dalgalanmalar eşit büyüklükte fakat birbirini dengeleyici olmalı yani N , toplam parçacık sayısı ve E , toplam enerji zamandan bağımsız ve sabit olmalıdır.
- b) Hızların her bir kartezyen koordinatının zaman ortalaması Maxwell dağılımı ile tanımlanmalıdır.
- c) Termodinamik büyüklükler (sıcaklık, basınç ve iç enerji) kararlı ortalama

değerler etrafında dalgalanmalıdır. Bu ortalamalar denge durumunda değişkenlerden bağımsız olmalıdır.

d) Ortalama değerler, küçük pertürbasyonlar için kararlı olmalıdır. Örneğin, sisteme anlık olarak az miktarda ısı verilmesi ve daha sonra bu ısının geri alınmasıyla sistemin termodinamik özellikleri tekrar dengedeki değerine dönmelidir.

e) Sistem makroskobik bölümlere ayrılıyorsa, her bölümdeki ilgili niceliklerin zaman ortalamaları aynı olmalıdır. Örnek olarak, sistem hayali bir şekilde iki eşit parçaya bölünüp, sonlu süre üzerinden ortalamalar alındığında, parçacık sayısı(N), Sıcaklık (T), Toplam Enerji (E) ve Basınç (P) her iki durumda da aynı olmalıdır (Heerman 1990).

3. Üretim: Niceliklerin gerçek hesabı, simülasyonun üçüncü bölümünde yapılır. Dengeleme süreci tamamlandıktan sonra, üretim adı verilen bu üçüncü adımda, üretim fazına geçiş olur. Sistem serbest bırakılıp niceliklerin faz uzayındaki yollar boyunca toplamı hesaplanır. Ürünün elde edildiği süre içinde çeşitli niceliklerin dalgalanmaları, zaman korelasyon fonksiyonları elde edilir ve istatistik belirsizlikler hesaplanabilir. Üretim çalışmasının süresinin ne kadar olacağı önemlidir. İstatistiksel belirsizlikleri azaltmak için çalışmanın süresi iyi belirlenmelidir (Heerman 1990).

3.3.4. Potansiyel Enerji Fonksiyonu

Atom ve molekül topluluklarında etkileşme potansiyeli, sistemi tam olarak tanımlamak açısından büyük önem taşımaktadır. Metal topakların çalışılmasında en büyük problem bu sistemler için doğru ve kesin olarak etkileşme potansiyel enerji fonksiyonlarının belirlenmesidir. MD simülasyon çalışmalarında, çalışılan sisteme uygun bir model potansiyelin seçimi oldukça önemlidir. Literatürde bu amaçla kullanılan Buchingam, Gupta, Stilinge-Veber, Tersoff, Lennard-Jones, Mie, Axillord-Teller, Morse ve EAM v.b. gibi pek çok potansiyel enerji fonksiyonlarına rastlamak mümkündür (Foiles et al. 1986, Voter 1993, Allen and

Tildesley 1991, Stone 1996). Bu tez çalışmasında Embedded Atom Modeli kullanıldı. EAM içinde kullanılan ikili etkileşim potansiyeli ise Morse potansiyelidir (Şekil 3.2) ve şu şekilde ifade edilir (Stave and DePristo 1992, Raghavan et al. 1989);

$$U(r) = D_e [e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}] \quad (3.1)$$

ya da

$$U(r) = D_e \{1 - \exp[-\alpha(r - r_0)]\}^2 - D_e \quad (3.2)$$

α : pozitif bir parametre,

D_e : enerjinin minimum derinliği,

r : atomların merkezleri arasındaki uzaklık,

r_0 : minimum enerjiye karşılık gelen r değeridir.

Bir problem atomik ölçekte incelenirse, atomlar arasındaki kuvvetlerin bilinmesi gerekmektedir. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak ortaya konulan potansiyel enerji, moleküler yapının tanımlanması açısından son derece önemlidir. Potansiyel Enerji Fonksiyonunun (PEF) uzaklığa göre ikinci türevi kuvvet sabitini tanımlar.

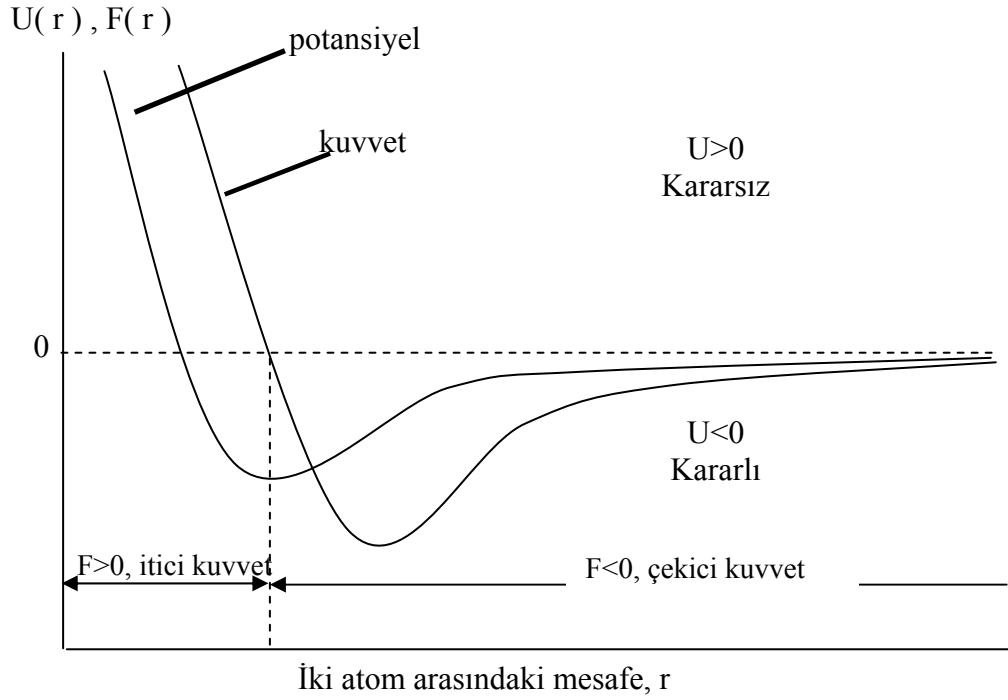
Potansiyel Enerji Fonksiyonu kullanılarak Hamiltonyen denklemlerinin çözümü ile atom veya moleküler sistemlerin fiziksel özellikleri bulunabilir. Sistemi tarif eden potansiyel enerji fonksiyonu

1- $r = \infty$ ise $U(r) = 0$

2- $r = 0$ ise $U(r) = \infty$

3- $r = r_0$ ise $U(r) = \min$

şartlarını sağlayacak şekilde seçilmelidir.



Şekil 3.2. İki cisim potansiyeli ve kuvvetin karakteristik eğrileri

Topak, yüzey ve bulk gibi çeşitli özellikleri atomik düzeyde inceleme yapmak için bilgisayar benzetmelerinde yukarıdaki şartları sağlayacak şekilde uygun PEF seçilmelidir. Simülasyonlar, sistemde bulunan atomlar arasındaki etkileşmeleri tanımlayan ampirik model potansiyeller üzerine kurulmuştur. Sadece iki cisim etkileşmeleri temeli üzerine kurulmuş olan atomik moleküller, kristal yapının özelliklerini açıklamaz. Moleküler etkileşmelere uygun etkileşme potansiyelleri, seçilen molekülün geometrik biçimini ya da elektron bulutlarını tanımlar.

3.3.5. Embedded Atom Modeli (EAM)

Metalik sistemlerin çözümü için ikili etkileşim potansiyelleri veya yalancı potansiyeller olmak üzere genelde iki çeşit potansiyel kullanılarak oluşturulan yaklaşımlardan faydalanılmıştır. Sistemin hacmine bağlı olan enerji terimi ilave

edilerek, basit potansiyelin yetersizliği giderilirken, eklenen enerji teriminin fiziksel temeli geri planda kalan elektron gazı ile etkileşen metal iyonlarıdır. Yaklaşım, kısmi hacim için potansiyel çiftini ifade eden terimin ortaya çıkmasıyla tamamlanır. Böylece simülasyon, sadece sistemin kısmi yoğunluğu için geçerli olur. Bu yoğunluktan sapmalar ise, farklı bir potansiyel çiftini gerektirir.

Daw ve Baskes (Foiles et al. 1986), ikili etkileşim potansiyel enerjisine, her bir atomun, çevresindeki atomlarla etkileşmesini ifade eden ve lokal elektron yoğunluğunun fonksiyonu olan ilave bir terimi ekleyerek yeni bir potansiyel tanımı oluşturdular. Bu potansiyeli kullanarak yapılan simülasyon çalışmaları ikili etkileşimleri gösteren potansiyellere göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Gerçekte, embedding enerji her bir atom için lokal hacim terimi sağlar, böylelikle lokal atom yoğunluğundaki değişimler doğru olarak ifade edilebilir.

Daw ve Baskes, metalik sistemlerin yapı ve enerjileri ile ilgili hesaplamalarda Schrödinger denkleminin, elektrostatik etkileşme potansiyeli ve elektron yoğunluk fonksiyonu yardımıyla çözümünü yapmışlar ve deneysel sonuçlara yaklaşmışlardır. “Embedded Atom Metodu” olarak adlandırılan bu yöntem metallere ve alaşımlara uygulanabilmektedir(Foiles et al. 1986).

Bu yöntemin fiziksel esası, atomların oluşturduğu kalabalık sisteme bir atom ilave edilmesi ile oluşan yeni sistemin, enerjisinin sadece yeni atomun pozisyon ve tipi ile, atom ilave edilmeden önceki elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olmasına dayanır. Bu fiziksel esastan yola çıkarak çeşitli varsayımlar oluşmuştur. Bu fonksiyon ile homojen elektron bulutu içine yerleştirilen atomun, enerji ile tamamen ilişkili olması gerekmektedir. Başka bir yaklaşıma göre; sistemin elektron yoğunluğu, her bir atomun donmuş, spinsiz, küresel yoğunluk dağılımlarından gelen katkıların toplamı olarak kabul edilir. Böylece sistemin elektron yoğunluğu için kendi tarzına uyan hesaplamaların çözümü ortadan kalkmıştır. Son yaklaşım, n-atomlu embedding enerjinin toplamı şeklinde ifade edilir. Buradan her bir atom için geride kalan (n-1) tane atom ayrı bir topluluk

olarak kabul edilir ve yarı deneysel görüntü için, t zamanındaki bir atom ile oluşturulan sistem ile elde edilen enerji, n! tane yolla oluşturulacak sisteme göre değişmez olmalıdır. Bu durumu sağlamak oldukça zordur. Fakat sistemin esas yoğunluğunun fonksiyonu bu şartı sağlamalıdır. Bu yaklaşım yöntemi ile metalik sistemlerde toplam enerjinin elde edilmesi, embedding atom için bölgesel elektron yoğunluğunun elde edilmesi yoluyla, sistemdeki atomların durgun oldukları düşünülerek toplam enerjinin hesaplanması ilkesine dayanır. Elektrostatik etkileşimler de ilave edilerek metalik sistemlerinin toplam enerjisi için;

$$E_{tot} = \sum_i^n F_i(\bar{\rho}_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{j(\neq i)}^n \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (3.3)$$

ifadesi kullanılır. Burada, $F_i(\bar{\rho}_{h,i})$ çoğunluk elektron yoğunluğuna bağlı embedding enerji terimi, $(\bar{\rho}_{h,i})$ ise çoğunluk elektron yoğunluğudur. r_{ij} , i . ve j . atomlar arası uzaklıktır.

Çoğunluk elektron yoğunluğu, $(\bar{\rho}_{h,i})$ atom yoğunluğu (ρ_j^a) cinsinden,

$$\bar{\rho}_{h,i} = \sum_{i \neq j} \rho_j^a(r_{ij}) \quad (3.4)$$

verilir. Burada ρ_j^a j. atomun yoğunluğu

$$\rho_j^a(r_{ij}) = r_{ij}^6 \left[e^{-\beta r_{ij}} + 512 e^{-2\beta r_{ij}} \right] \quad (3.5)$$

dur. Mikro topakların enerji ve yapısal değerlerinin incelenmesinde EAM' nin kullanılması literatürler ile karşılaştırıldığında iyi sonuçlar vermiştir. Bu yüzden

çalışmamızda, etkileşme potansiyeli olarak çoklu cisim etkileşmesinin ve elektronik etkilerin hesaba katıldığı EAM' den faydalanılmıştır. Pd topakları için EAM' de ikili etkileşim potansiyeli olarak Morse potansiyeli,

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = D_e \left\{ 1 - \exp[-\alpha(r_{ij} - r_e)] \right\}^2 - D_e \quad (3.6)$$

kullanıldı. Burada r_e iki atomun dengede olduğu andaki mesafe, D_e denge durumundaki potansiyelin en düşük olduğu değer ve α ise Morse parametresidir. Yoğunluk fonksiyonu olarak ise,

$$\rho(r) = r^6 \left[e^{-\beta r} + 512e^{-2\beta r} \right] \quad (3.7)$$

kullanıldı (Burada Paladyum için $\beta = 3.1632 \text{ \AA}^{-1}$). Bu çalışmada Pd atomları arasındaki etkileşmeler için kullandığımız EAM fonksiyonu için Voter ve Chen tarafından elde edilen parametreler kullanıldı (Foiles 1986, Voter 1993).

3.4. Hesaplama Yöntemi

3.4.1. Hareket Denklemleri

MD metot, nümerik analizde başlangıç-değer problemlerine benzemektedir. U etkileşme potansiyeli altında, N parçacıktan oluşan bir sistemin klasik hareket denklemlerini inceleyelim (Goldstein 1980). Lagrange denklemlerinin en temel formu;

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \left(\frac{\partial L}{\partial q_k} \right) = 0 \quad (3.8)$$

şeklinde tanımlanır. Bu denklemdeki $L(\bar{q}, \dot{\bar{q}})$ Lagrange fonksiyonu, kinetik ve potansiyel enerjiler cinsinden

$$L=K-U \quad (3.9)$$

şeklindedir. q_k genelleştirilmiş koordinatlar, $\dot{q}_k = \frac{dq}{dt}$ (zamana göre türevi) göstermektedir.

Sistemin sabit toplam enerji (kinetik ve potansiyel enerjinin toplamına eşittir) ve hacimde tutulduğu mikrokronik topluluk için uygulanan Hamilton denklemi ise;

$$H=K+U \quad (3.10)$$

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_{i<j} U(r_{ij}) \quad (3.11)$$

dir. Burada p_i momentumu ve $U(r_{ij})$ ise ikili etkileşim potansiyelini göstermektedir. Sistemin hareket denklemleri ise

$$\frac{mdr_i}{dt} = p_i, \quad \frac{dp_i}{dt} = \sum_{i<j} F(r_{ij}) \quad (3.12)$$

formunda olur.

3.4.2. Hareket Denklemlerinin Nümerik İntegrasyonu

Moleküler dinamik simülasyon başlıca iki temel prensibe sahip olmalıdır. Birincisi, hareket denklemlerinin tam çözümü için gerekli zamanın, ilgilenilen korelasyon zamanı ile karşılaştırılabilir olmasıdır. İkincisi ise mikrokronik çoğunluklardan, örneklenen durumları çoğaltma metodunun kullanmasıdır.

Burada en önemli olay enerji korunumunun büyük bir kesinlikle sağlanmasıdır. Momentumun korunumu da önemlidir, ama kolay bir şekilde düzenlenebilmektedir. Zaman adımı arttıkça, enerji korunumu azalacaktır ve tüm simülasyonlar başa dönecektir. İyi bir algoritma, kabul edilebilir bir enerji korunumu sağlarken büyük zaman adımlarının kullanılmasına izin verir. Enerji korunum özelliklerini dikte eden diğer faktörler tipik parçacık hızları ve potansiyel enerji eğrisinin şeklidir. Böylece çabuk değişen potansiyeller ve hafif moleküller için yüksek sıcaklıklarda zaman adımları kullanılabilir.

Hamilton denkleminin çözümü ile belli bir enerjiye karşılık gelen yörünge üzerindeki istenilen sayıda ve noktada, x (konum) ve p (momentum) bilgileri elde edilir. Bu x ve p bilgileri kullanılarak, sırasıyla;

- Atom başına düşen kısa-zaman ortalama kinetik enerji, zamanın fonksiyonu olarak elde edilir. Enerjinin artmasıyla $\langle T(K) \rangle$ daki dalgalanmaların genliği artmakta ve dalgalanmaların biçimi değişmektedir. Bu da katı fazdan sıvı faza doğru bir geçişin olduğunu gösterir.

- Kalori eğrisi hesaplanır. Bu, tüm yörünge boyunca atom başına düşen kinetik enerjinin atom başına düşen toplam enerjiye karşı değişimidir.

- Bağ uzunluğundaki dalgalanmanın ortalama karekökü bulunur. Katı ve sıvı fazların bir göstergesi bağ uzunluğundaki dalgalanmalardır. Bağ uzunluğundaki dalgalanmalar sistemin sıcaklığı arttıkça artar. Bu sebeple katı-sıvı faz geçişleri ile ilgili araştırmalarda, bağ uzunluğundaki dalgalanmaların kare ortalamasının karekökünün $\delta(rms)$, sıcaklıkla değişimi incelenmelidir. $\delta(rms)$ değerleri

$$\delta(rms) = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j} \frac{[\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2]^{1/2}}{\langle r_{ij} \rangle} \quad (3.13)$$

ifadesinden bulunur. Başlangıçta katı fazda olan topak, sıcaklığın artmasıyla erimeye başlar. İki fazın bir arada olduğu bölgede katı ve sıvı fazda olan topak sıcaklığın artmaya devam etmesiyle sıvı faza geçer.

•Sistemin sıcaklığı ise;

$$T = \frac{2\langle E_k \rangle}{3Nk} \quad (3.14)$$

ifadesinden hesaplanır. Burada $3N$, N parçacıklı bir sistemin serbestlik derecesidir. Bunun 3'ü öteleme, 3'ü dönme ve geriye kalan $3N-6$ 'sı ise titreşim hareketini tanımlar. Moleküler dinamik simülasyonlarında katı-sıvı faz geçişleri incelendiğinden dolayı sadece titreşim dikkate alınır. Bu nedenle bir sistemin sıcaklık ifadesini şu şekilde yazabiliriz:

$$T(K) = \frac{2\langle E_{kin} \rangle}{(3N - 6)k} \quad (3.15)$$

•ÖZİSİ

$$C_v = k \left[N - N \left(1 - \frac{2}{3N - 6} \right) \langle E_{kin} \rangle < E_{kin}^{-1} \rangle \right]^{-1} \quad (3.16)$$

bağıntısından hesaplanır.

3.5. Algoritmalar

Bu çalışmada Hamilton denklemleri nümerik olarak çözüldü. Bu hareket denklemlerini bilgisayar yolu ile çözmek için yüksek dereceden diferansiyel denklemlerin sonlu farklı şemalarını kurmak gerekir. Oluşacak farklı diferansiyel denklemlerden, konumların ve hızların tekrarlama bağıntıları türetilir. Burada adım adım bir yol izlenmektedir. Her bir adımda konumlar ve hızlar için bir

yaklaşık değer bulunur. İlk ölçüm t_1 zamanında alınmışsa bir sonraki ölçüm $t_2 > t_1$ olmak durumundadır. Böylece integrasyon işlemi zaman yönünde olur. Tekrarlama ilişkisi, zaman gelişimine izin vermelidir. Diferansiyel denklem gibi çözülen bu denklemlerde, genel amaç herhangi bir t anında konumlar, hızlar ve diğer dinamik bilgilerin belirlenmesidir. Bu belirleme işlemi $t + \Delta t$ 'de bir daha yapılır. Bu işlem tam olarak hız ve diğer dinamik bilgileri verdiğinde tamamlanır. Temelde adım adım yukarıdaki denklemler çözülür. $t + \Delta t$ 'de, konum, hız gibi dinamik büyüklükler, Taylor zaman serilerinin çözümlerinden elde edilir.

İyi işleyen bir simülasyon algoritmasında olması gereken özellikleri şöyle sıralayabiliriz;

- 1-Az hafıza gerektirmeli ve hızlı olmalıdır,
- 2-Zaman adımlarının Δt kullanımına imkan tanınmalıdır,
- 3-Enerji ve momentum için bilinen korunum kanunlarını sağlamalıdır,
- 4-Basit şekilde ve programlama için kolay olmalıdır.

Hareket denklemlerinin çözümü için kullanımı kolay nümerik çözüm metotlarına ihtiyaç duyulur. Moleküler dinamik simülasyon çalışmalarında, hareket denklemlerini çözmek için yaygın olarak Verlet (1967) ve Predictor-Corrector (Tahmin et-Düzeltilmiş) algoritmaları kullanılmaktadır. Bu çalışmada kullandığımız Predictor-Corrector (Tahmin et-Düzeltilmiş) algoritmasını tanıyalım.

3.5.1. Tahmin et-Düzeltilmiş (Predictor-Corrector) Algoritması

Atom topağı hakkında Moleküler Dinamik yöntemi ile bilgi edinebilmek için Newton, Lagrange veya Hamilton denklemlerinin nümerik integrasyonu gerekir. İntegrasyon zamana göre olup sistemin faz uzayında tepkimeye girenleri temsil eden bir başlangıç noktasından ürünleri temsil eden bitiş noktasına kadar sürer.

Bu çalışmada hareket denklemleri Hamilton formunda olup genel olarak aşağıdaki

gibi yazılabilir.

$$\dot{X}_i(t) = f_i[X_i(t)] \quad i=1,2 \quad (3.17)$$

Burada $X_i(t)$ sistemin hareket denklemlerinin ifade edildiği koordinat sisteminde t anında koordinat ve momentumları $\dot{X}_i(t)$ de aynı t anında aynı koordinat ve momentumların türevlerini temsil etmektedir.

Moleküler dinamik hesaplamasını başlatmak için $t=0$ anında koordinat ve momentumların başlangıç değerlerinin $X_i(t)$ 'nin bilinmesi gerekir. Nümerik integrasyonda genel olarak uygulanan yöntemleri, bir adımlı (Runge-Kutta vb.) ve çok adımlı (Adams-Moulton vb.) yöntemler diye sınıflandırmak mümkündür. Bir adımlı yöntemlerde $t = t_0 + \Delta t$ anında $X_i(t)$ 'yi hesaplayabilmek için sadece $t = t_0$ anındaki X_i değeri gereklidir. Çok adımlı yöntemlerde ise $t = t_0 + \Delta t$ anında X_i değerlerinin hesaplanabilmesi için $t=t_0$ anında X_i değerlerinden başka geriye doğru (genellikle üç) birkaç t değeri içinde X_i 'nin hesaplanması gerekir. Bu yöntemler (tahmin et-düzeltilen) çok adımlı yöntemleri olarak bilinirler.

Bu çalışmada kullanılan bilgisayar programında hareket denklemlerinin integrasyon yöntemi olarak Predictor-Corrector metodu seçilmiştir. Seçilen bu metotta;

- i) Konum, hız ve ivmenin o andaki değerini kullanarak $(t + \Delta t)$ anındaki değerleri tahmin edilir.
- ii) Tahmin edilen konum kullanılarak $(t + \Delta t)$ anındaki kuvvetler hesaplanır.
- iii) $(t + \Delta t)$ anında tahmin edilen $X_i(t + \Delta t)$ değerlerinin kombinasyonu kullanılarak ve geriye doğru birkaç t değeri içinde konum, hız ve ivme hesaplanarak düzeltme yapılır.

Tahmin et-düzeltilen (Predictor-Corrector) algoritması, hem tahmin hem de düzeltme adımları için seçim yapabilmeye çok fazla esneklik gösterir. Aynı zamanda metot geri besleme ile ilerlediğinden mantıklı bir tahmin ve düzeltme uygulayabilirsek kararlı (düzgün) sonuçlar elde ederiz. Yani bir önceki adımdaki bilgileri kullanarak kararsızlığı azaltmış oluruz. Hesaplama ve düzeltme adımlarının tekrarlanmasıyla daha yüksek mertebeli sonuçlar elde edilir. P tahmin, E hesaplama ve C düzeltme olsun. Yukarıda belirtilen metot PEC olarak gösterilebilir. Eğer düzeltilen konum ve hız ikinci tahmin olarak kullanılırsa $PEC(EC)=P(EC)^2$ algoritması elde edilir. Açıkça E ve C adımları defalarca tekrarlanır. Genel olarak $P(EC)^n$ olarak gösterilebilir. Bu durum moleküler dinamikte nadir olarak kullanılır. Çünkü her bir adımda kuvvet hesaplanmasını gerektirir. $P(EC)^n$ simülasyonu, PEC simülasyonuna göre n kere daha yavaş işlem görür.

Moleküler dinamik ile Predictor-Corrector algoritmasını ilk önce Rahman ve Stillinger (1971) kullanmıştır. Gear tarafından metotların toparlanması ile geliştirilen Predictor-Corrector algoritması birçok moleküler dinamik hesaplamada kullanılabilir. Moleküler konum, $t + \Delta t$ zamanında 4. mertebeden Taylor serisi kullanılarak tahmin edilmiş, onların t anındaki türevleri alınmıştır. Böylece her bir adımda $r_i, \dot{r}_i, \ddot{r}_i, \ddot{r}_i$ ve r_i^{iv} türevleri gerekmektedir. Bunlara t anındaki Taylor açılımını uygulayarak, $t + \Delta t$ arasındakileri tahmin eder.

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \dot{r}_i(t) \Delta t + \frac{1}{2!} \ddot{r}_i(t) (\Delta t)^2 + \frac{1}{3!} \ddot{r}_i(t) (\Delta t)^3 + \frac{1}{4!} r_i^{iv}(t) (\Delta t)^4 \quad (3.18)$$

$$v_i(t + \Delta t) = \dot{r}_i(t + \Delta t) = \dot{r}_i(t) + \ddot{r}_i(t) \Delta t + \frac{1}{2!} \ddot{r}_i(t) (\Delta t)^2 + \frac{1}{3!} r_i^{iv}(t) (\Delta t)^3 \quad (3.19)$$

$$a_i(t + \Delta t) = \ddot{r}_i(t + \Delta t) = \ddot{r}_i(t) + \ddot{r}_i(t) \Delta t + \frac{1}{2!} r_i^{iv}(t) (\Delta t)^2 \quad (3.20)$$

$$\ddot{r}_i(t + \Delta t) = \ddot{r}_i(t) + r_i^{iv}(t)\Delta t \quad (3.21)$$

$$r_i^{iv}(t + \Delta t) = r_i^{iv}(t) \quad (3.22)$$

Tahmin edilen konumlar kullanılarak $t + \Delta t$ zamanında her bir molekül üzerindeki moleküller arası kuvvet hesaplanır. Sürekli potansiyel enerji fonksiyonu için (öyle ki i . ve j . atomlar arasında) her bir molekül üzerindeki kuvvet

$$F = -\sum \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \hat{r}_{ij} \quad (3.23)$$

şeklinde r_{ij} birim vektörü yönünde olur. Bu toplam sistemdeki her bir molekül için uygulanır. Bu da zaman kaybına neden olur. Ancak Newton'un 3. Kanunu uygulanarak (hesaplamalar arasındaki 2 faktörünü azaltmak için) zaman kazanılabilir.

$$F(r_{ij}) = -F(r_{ij}) \quad (3.24)$$

Algoritma konumları ve türevleri, hesaplanan kuvvet ile tahmin edilen kuvvet arasındaki farklılıklar kullanarak tahmin eder. İvmeyi hesaplamak için Eş. 3.18-3.22'den elde edilen $t + \Delta t$ zamandaki kuvvet ile Newton'un 2. Kanunu ($F_i = m\ddot{r}_i$) kullanılır. Hesaplanan ve tahmin edilen ivme arasındaki fark oluşturulur. Bu fark

$$\Delta \ddot{r}_i = [\ddot{r}_i(t + \Delta t) - \ddot{r}_i^p(t + \Delta t)] \quad (3.25)$$

olarak tanımlanır. II. Derece diferansiyel denklemler için Gear algoritmasında bu

farklı terim, bütün tahmin edilen konumlar ve onların türevlerini düzeltmede kullanılır. Böylece;

$$r_i = r_i^p + \alpha_0 \Delta R_2 \quad (3.26)$$

$$\dot{r}_i \Delta t = \dot{r}_i^p \Delta t + \alpha_1 \Delta R_2 \quad (3.27)$$

$$\frac{\ddot{r}_i (\Delta t)^2}{2!} = \frac{\ddot{r}_i^p (\Delta t)^2}{2!} + \alpha_2 \Delta R_2 \quad (3.28)$$

$$\frac{\dddot{r}_i (\Delta t)^3}{3!} = \frac{\dddot{r}_i^p (\Delta t)^3}{3!} + \alpha_3 \Delta R_2 \quad (3.29)$$

ve

$$\Delta R_2 = \frac{\Delta \ddot{r}_i (\Delta t)^2}{2!} \quad (3.30)$$

yazılabilir. α_i , parametresi algoritmanın sayısal kararlılığını artırır. Çözülen diferansiyel denklemin derecesi Taylor serisindeki dereceye bağlıdır. Gear, bunların değerlerini her bir algoritmayı lineer diferansiyel denklemlere uygulayarak hesaplar ve elde edilen düzgün matrisleri inceler. Hareket denklemlerinin hesaplanması sırasında, sistemin başlangıç enerji ve momentumunun ne kadar korunacağı ve ne kadar bilgisayar zamanının harcanacağı integrasyon için zaman adımının Δt genişliğine bağlıdır. Bu çalışmada $\Delta t = 1 \times 10^{-15}$ s seçilmiştir. Hareket denklemlerinin çözümü ile belli bir enerjiye karşılık gelen yörünge üzerinde istenilen sayıda değişik noktalarda konum ve momentum değerleri elde edilir. Bu değerler ile istenilen dinamik istatistik özellikler incelenir.

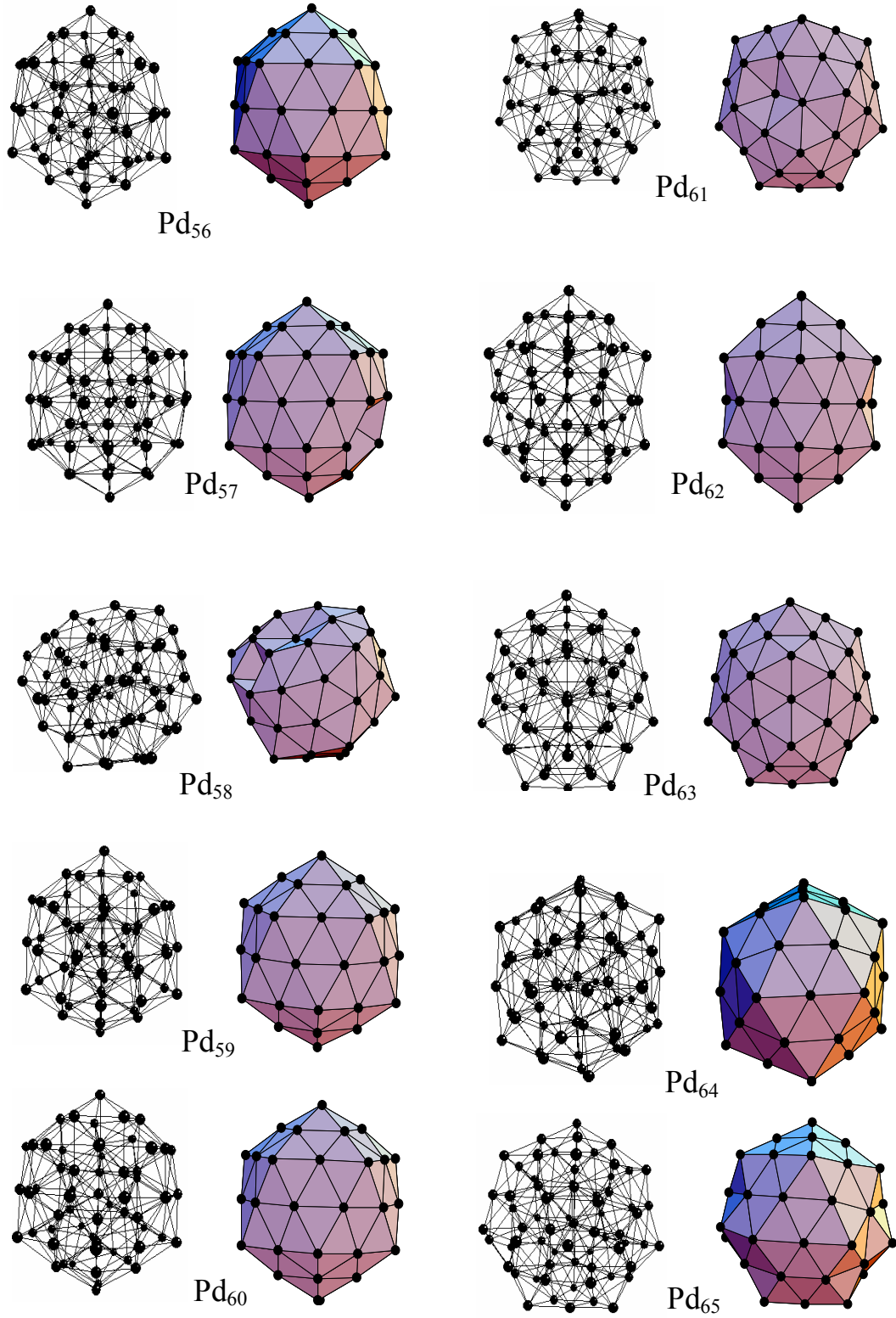
4. BULGULAR

Paladyum, Pd_n (n=56-80), topaklarının kararlı yapıları ve diğer enerji geometrileri (kararlı ve kararsız izomerler) bilgisayar ortamında termal soğutma tekniği ve moleküler dinamik yöntem kullanılarak elde edildi. Topak atomları arasındaki etkileşmelerde Voter ve Chen tarafından parametrize edilmiş embedded-atom model (EAM) potansiyel (Foiles et al. 1986, Voter 1993) kullanıldı.

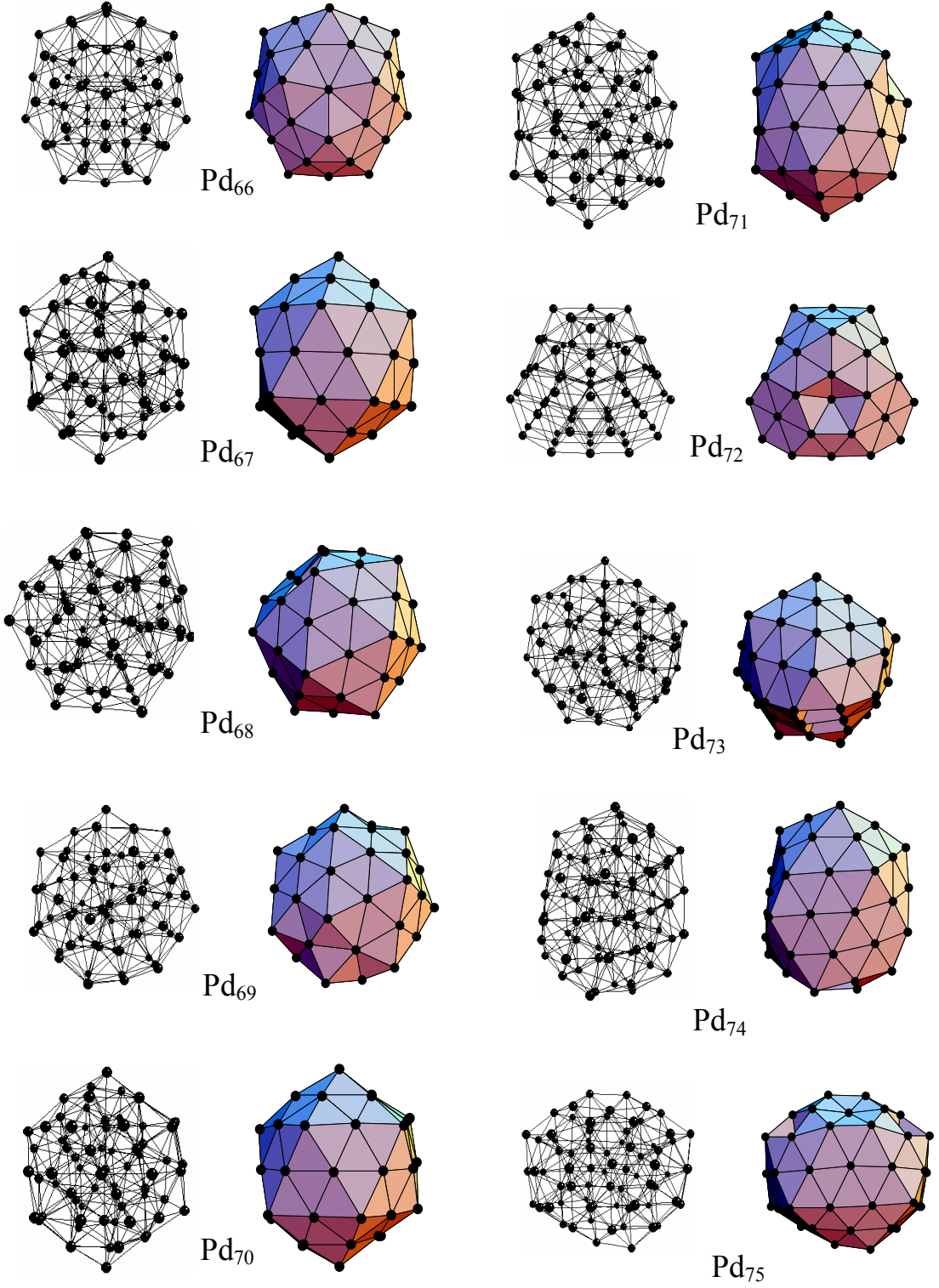
Sistemdeki bütün atomların zamana bağımlı durumları verilen potansiyele bağlı olarak klasik Hamilton hareket denklemlerinin nümerik çözümü ile türetildi. Dördüncü mertebeden tahmin et-düzeltilen (predictor-corrector) algoritması kullanıldı. Birim zaman adım genişliği $\Delta t=1 \times 10^{-15}$ s alındı. Topakların belirlenmesinde çok fazla zaman alacağından dolayı başlangıç konfigürasyonu olarak 1000 adet set alınıp bunların içinden minimum enerji geometrisi tayin edildi. Birbirinden bağımsız başlangıç konfigürasyonları, termal soğutma tekniğine tabi tutularak (sistemin her 50 adımında bir kinetik enerjisi sıfırlandı), topakların iç kinetik enerjilerinin tamamen yok edilmesine kadar soğutma işlemine devam edildi. Sonuçta topaklar potansiyel enerji çukurlarının minimum noktalarına oturtuldular. Böylece bütün topakların minimum enerji geometrileri ve diğer farklı izomerleri (farklı potansiyel çukurlarına düşen topaklar) tespit edilmiş oldu.

4.1 Paladyum (n=56-80) Topaklarının Minimum Enerji Geometrileri

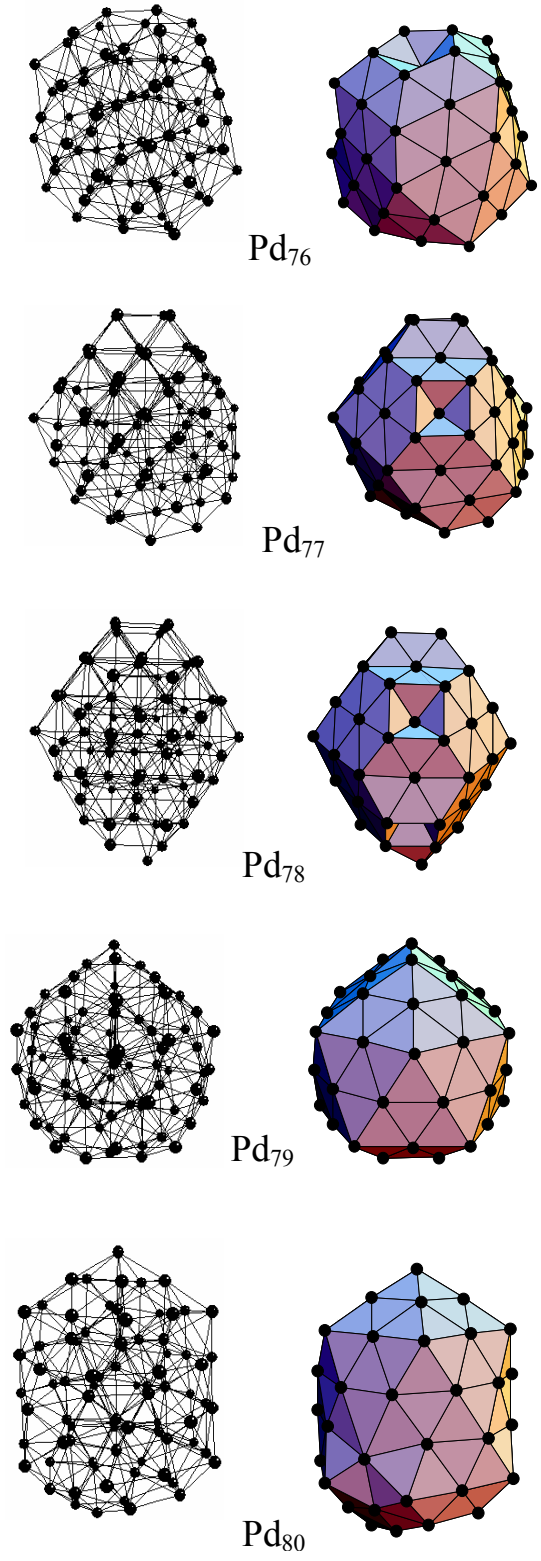
Atomların hemen hemen serbest hareket edebileceği kadar yüksek enerjiye sahip topak setlerinin, termal soğutma metodu kullanarak potansiyel enerji çukurlarına indirilmesi sonucunda kararlı ve kararsız izomerler bulundu. Pd₅₆-Pd₈₀ topaklarının en kararlı yapılarının geometrik şekilleri Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'de verildi.



Şekil 4.1. Pd_{56} - Pd_{65} Topaklarının Enerjili Yapıları



Şekil 4.2. Pd_{66} - Pd_{75} Topaklarının Enerjili Yapıları



Şekil 4.3. Pd₇₆- Pd₈₀ Topaklarının Enerjili Yapıları

Topakların geometrik yapılarını yorumlamada koordinasyon sayısı (CN, coordination number) açıklayıcı rol oynar. Koordinasyon sayısı bir atoma $1,2 r_e$ ' den daha yakın komşu sayısıdır ki burada r_e (2.78 \AA) mükemmel kristal için en yakın komşu mesafesidir. Bir topaktaki atomun koordinasyon sayısı 10'dan büyük eşit ise bu atoma çekirdek (core) atom denir. Eğer atomun koordinasyon sayısı $5 \leq CN \leq 9$ ise bu atoma yüzey atomun (surface atom), $CN= 3-4$ ise capping atom olarak adlandırılır. Pd₅₅-Pd₈₀ topaklarının minimum enerji geometrilerinin koordinasyon sayısı analizi Çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Pd₅₅- Pd₈₀ Topaklarının Koordinasyon Sayısı Analizi

Topak Büyüklüğü	Koordinasyon Sayısı						
	N	4	5	6	7	8	9
55	0	0	12	0	30	0	13
56	0	0	11	8	23	1	13
57	0	0	13	10	21	0	13
58	0	0	12	12	18	2	14
59	0	0	11	12	20	1	15
60	0	0	11	8	24	3	14
61	0	0	12	8	24	2	15
62	0	0	13	4	28	1	16
63	0	1	11	6	28	2	15
64	0	0	13	9	23	4	15
65	0	0	14	4	26	3	18
66	0	0	15	0	30	2	19
67	0	0	16	4	27	3	17
68	0	0	13	6	26	5	18
69	0	0	14	4	26	7	18
70	0	0	15	2	29	4	20
71	0	0	14	4	34	1	18
72	0	0	17	11	21	6	17
73	0	0	15	6	28	6	18
74	0	0	10	11	28	6	19
75	0	0	10	12	28	4	21
76	0	0	11	8	29	7	21
77	0	0	19	13	9	15	21
78	1	2	16	13	13	10	23
79	0	0	16	9	25	7	22
80	0	0	11	20	23	4	22

Çizelge 4.2. Pd₅₆- Pd₈₀ Topaklarının Minimum Enerjileri, Atom Başına Düşen Enerjileri, Birinci ve İkinci Fark Enerjileri ve Ortalama Bağ Uzunlukları.

Atom Sayısı	Minimum Enerji (eV/ Atom)	Bağlanma Enerjisi (eV/ Atom)	Birinci Fark Enerjisi (eV/ Atom)	İkinci Fark Enerjisi (eV/ Atom)	Ortalama Bağ Uzunluğu (Å)
56	-169.614	-3.029	-2.184	-0.955	2.678
57	-172.752	-3.031	-3.139	-0.356	2.673
58	-176.247	-3.039	-3.495	0.209	2.679
59	-179.533	-3.043	-3.286	-0.147	2.675
60	-182.966	-3.049	-3.433	-0.039	2.678
61	-186.438	-3.056	-3.472	-0.088	2.671
62	-189.999	-3.065	-3.561	0.378	2.673
63	-193.182	-3.066	-3.183	-0.045	2.669
64	-196.410	-3.069	-3.228	-0.199	2.673
65	-199.837	-3.074	-3.427	-0.144	2.690
66	-203.407	-3.082	-3.571	0.301	2.682
67	-206.677	-3.085	-3.270	-0.034	2.676
68	-209.981	-3.088	-3.304	0.140	2.688
69	-213.144	-3.089	-3.164	-0.246	2.690
70	-216.553	-3.094	-3.409	-0.017	2.685
71	-219.979	-3.098	-3.426	-0.074	2.674
72	-223.479	-3.104	-3.500	0.473	2.672
73	-226.506	-3.103	-3.027	-0.579	2.680
74	-230.112	-3.110	-3.606	0.290	2.683
75	-233.428	-3.112	-3.316	0.063	2.683
76	-236.682	-3.114	-3.254	-0.143	2.692
77	-240.079	-3.118	-3.397	-0.675	2.682
78	-244.150	-3.130	-4.072	1.666	2.667
79	-246.556	-3.121	-2.406	-1.190	2.679
80	-250.151	-3.127	-3.596	-0.154	2.679

Bu topakların minimum enerjileri, atom başına düşen enerji değerleri, birinci ve ikinci fark enerjileri ve ortalama bağ uzunluğu Çizelge 4.2’de verildi. Çizelgeden de görüldüğü gibi atom sayısı arttıkça, topakların minimum enerjileri de artmaktadır. Bu

ise topaktaki atom sayısı yeterince arttırıldığında, minimum enerjinin kohesif enerjiye ulaşabileceğini ifade eder.

Ayrıca ortalama bağ uzunluğu değerleri 2.667 Å ile 2,692 Å arasında değişmektedir. Ortalama bağ uzunluğu değeri Paladyumun bulk yapısı için 2.75 Å'dur (Kittel 1986). Karabacak vd. (2003) Paladyum (n=21-55) için ortalama bağ uzunluğu değerleri 2.632 Å ile 2.679 Å arasında değiştiğini buldular. Buradan da görüldüğü gibi topak büyüklüğü arttıkça ortalama bağ uzunluğu değeri bulk yapıninkine yaklaşmaktadır.

Pd₅₆ topağı, kendine has özel bir kabuk yapıya sahip olan (icosahedral yapı) Pd₅₅ topağının bir yüzeyine bir atom eklenmesi ile oluşur. Bu yapının enerjisi -169.61 eV, atom başına düşen enerjisi ise -3.03 eV' dir.

Atom topaklarının bağıl kararlılığı atom başına düşen enerji ve birinci ve ikinci fark enerjilerinin analiz edilmesi ile belirlenebilir. Birinci fark enerjisi $\Delta E^{(1)}$,topağa bir atom eklendiğinde ortaya çıkan enerji farkıdır. İkinci fark enerjisi $\Delta E^{(2)}$ ise topağa bir atom eklendiğinde ve bir atom alındığında ortaya çıkan enerji farkıdır. Pd_n (56≤n≤80) topaklarının MD simülasyon ve termal soğutma tekniğiyle elde edilen en kararlı izomerleri ile diğer izomerlerinin enerjilerinden yararlanarak atom başına düşen enerjileri (Bağlanma Enerjileri, E_a), birinci ($\Delta E^{(1)}$) ve ikinci fark enerjileri ($\Delta E^{(2)}$)

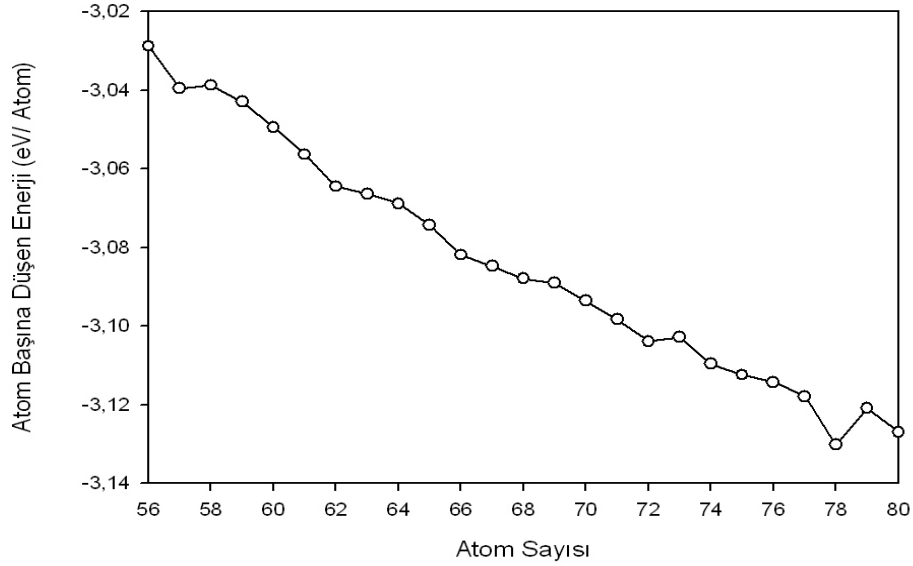
$$E_a = E_n/n \quad (\text{eV}) \quad (4.1)$$

$$\Delta E^{(1)} = E_n - E_{n-1} \quad (\text{eV}) \quad (4.2)$$

$$\Delta E^{(2)} = E_{n+1} - 2E_n + E_{n-1} \quad (\text{eV}) \quad (4.3)$$

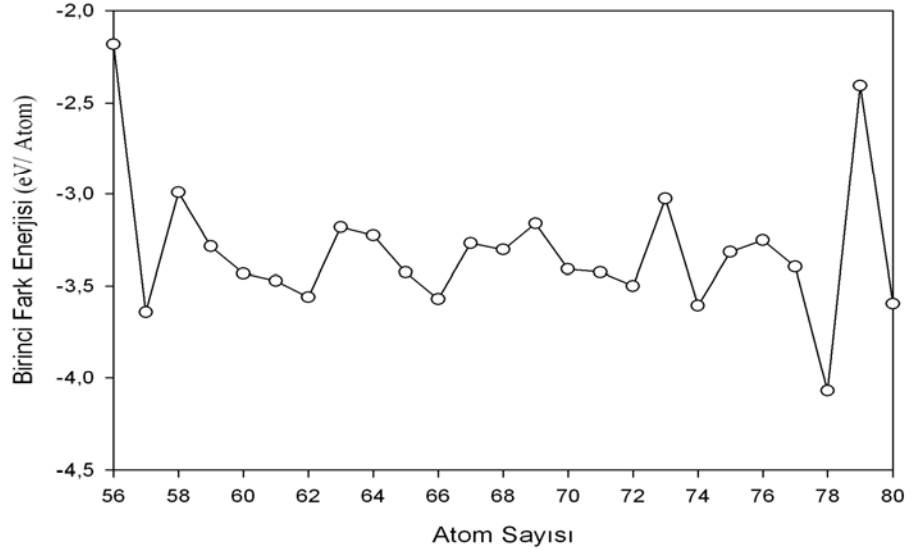
ifadelerinden bulunur. Burada E_n; n. Topağın minimum enerjisidir. Çizelge 4.1'de Pd_n (56≤n≤80) topaklarının atom başına düşen enerjileri (Bağlanma Enerjileri), birinci ve ikinci fark enerjileri verilmiştir.

Atom başına düşen etkileşme enerjisinin (E_a) topak büyüklüğüne (topaktaki atom sayısına, n) göre değişim grafiği kararlı yapılar için Şekil 4.4’de çizilmiştir. Topağın atom başına düşen bağlanma enerjisi atom sayısı arttıkça azalır. Atom başına düşen enerji değerleri -3.03 eV ile -3.13 eV arasında değişmektedir. Paladyumun bulk yapısının atom başına düşen enerjisi -3.89 eV (Kittel 1986)’dir. Buradan da görüldüğü gibi topak büyüklüğü arttıkça atom başına düşen enerji değeri bulk yapıninkine yaklaşmaktadır. Şekil 4.4’den $n= 57, 62, 66, 72$ ve 78 atomlu topakların bağıl olarak daha kararlı olduğu görülür.

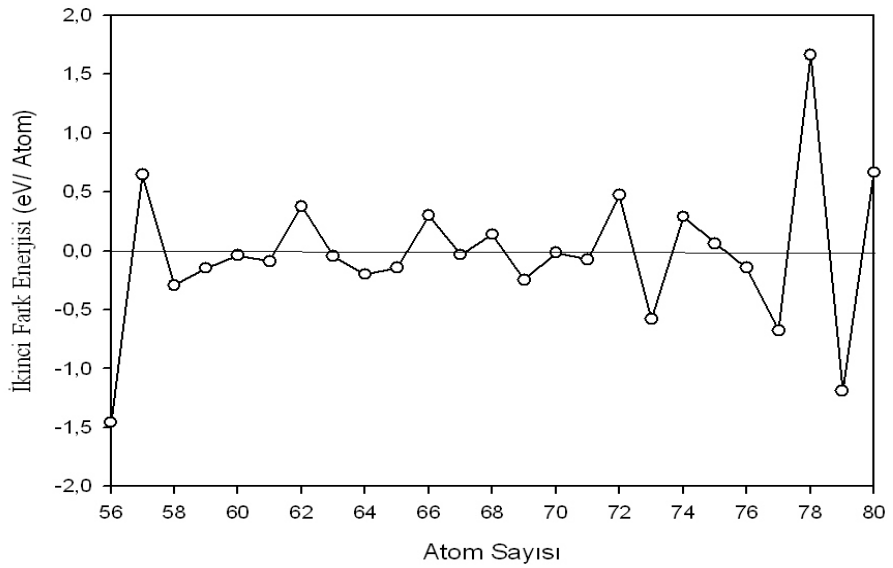


Şekil 4.4. Pd₅₆-Pd₈₀ Topaklarının Atom Başına Düşen Enerjilerinin Atom Sayısına Göre Değişimi

Birinci fark enerjisinin ($\Delta E^{(1)}$), atom sayısına (n) göre değişim grafiği kararlı yapılar için Şekil 4.5’de çizilmiştir. Çok büyük topaklarda $\Delta E^{(1)}$ kohesif enerjiye (Pd için -3.89 eV/atom) yaklaşır. $\Delta E^{(1)}$, topağın kararlılık bakımından ‘‘bulk’’tan farkının bir ölçüsüdür. Şekil 4.5’den $n= 57, 62, 66, 68, 72, 74$ ve 78 atomlu topakların bağıl olarak daha kararlı olduğu görülür.



Şekil 4.5. Pd₅₆-Pd₈₀ Topaklarının Birinci Fark Enerjisinin ($\Delta E^{(1)}$), Atom Sayısına (n) Göre Değişimi



Şekil 4.6. Pd₅₆-Pd₈₀ Topaklarının İkinci Fark Enerjisinin ($\Delta E^{(2)}$), Atom Sayısına (n) Göre Değişimi

İkinci fark enerjisi $\Delta E^{(2)}$, iki parçalanma yolunun, $X_{n+1} \rightarrow X_n + X$ ve $X_n \rightarrow X_{n-1} + X$, enerji farkıdır. Eğer $\Delta E^{(2)}$ pozitif ise X_{n+1} 'den X_n 'e bir atom serbest kalarak ayrışması, X_n 'den X_{n+1} 'e ayrışmasından daha tercih edilen bir durumdur. $\Delta E^{(2)}$ 'deki pozitif bir pik n atomlu topağın komşu topaklardan daha kararlı olduğunun göstergesidir. Bu yüzden $\Delta E^{(2)}$, topağın kararlılığının bir ölçüsüdür. Şekil 4.6'da İkinci fark enerjisinin ($\Delta E^{(2)}$), atom sayısına (n) göre değişim grafiği kararlı yapılar için çizilmiştir. Buradan da n= 57, 62, 66, 68, 72, 74 ve 78 atomlu topakların bağıl olarak daha kararlı olduğu görülür. Bu üç grup sayı (E_a , $\Delta E^{(1)}$ ve $\Delta E^{(2)}$ için elde edilen grafik yorumlarından çıkan sayılar) arasında ortak davranış gösteren topaklar, $56 \leq n \leq 80$ aralığında Pd topakları için sihirli sayılardır. Bu ortak sayılar n=57, 62, 66, 72, 78'dir.

4.2 Pd₇₈ Topağının en Kararlı İzomerinin Erime Dinamiği

Topağın erime davranışı, bağ uzunluğundaki dalgalanmanın ortalama karekökü, δ ,

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j} \frac{[\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2]^{1/2}}{\langle r_{ij} \rangle} \quad (4.4)$$

Her bir atomun bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının ortalama karekökü

$$\langle \delta_i \rangle = \frac{2}{N-1} \sum_{i < j} \frac{[\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2]^{1/2}}{\langle r_{ij} \rangle} \quad (4.5)$$

ve sıcaklık, T(K),

$$T(K) = \frac{2\langle E_{kin} \rangle}{(3N-6)k} \quad (4.5)$$

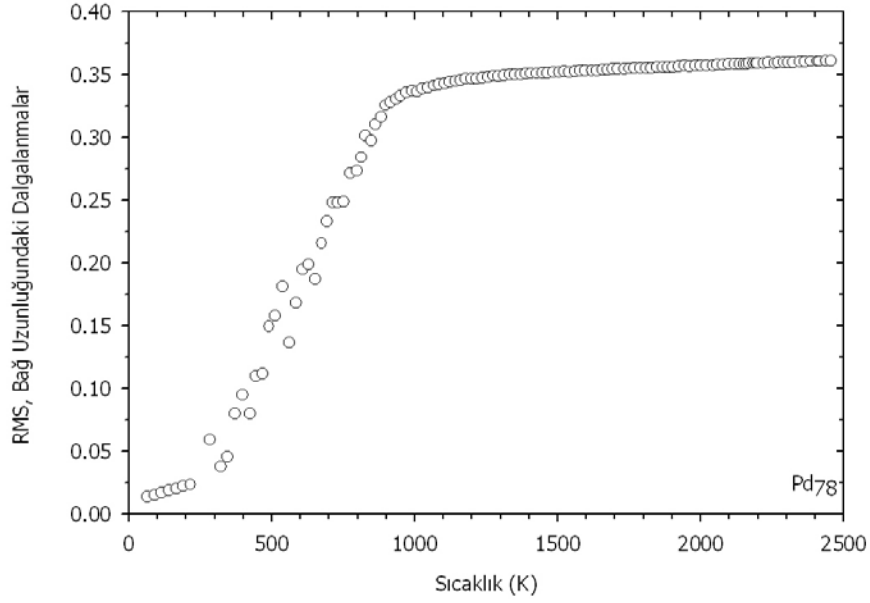
ile incelenmektedir. Elde edilen sonuçlar kullanılarak Pd₇₈ topağının erime sıcaklığı bulundu ve ayrıca katı-sıvı faz geçişlerini karakterize eden grafikler yorumlandı. Bu grafiklerden δ (rms-Bond Length Fluctuations, bağ uzunluğundaki dalgalanmalar)'nın δ_i (Atomik rms-Bond Length Fluctuations, her bir atomun bağ uzunluğundaki dalgalanmalar) sıcaklığa (ya da toplam enerjiye) göre çizilen grafiği; katı-sıvı faz ayrımını gösteren en önemli kriterlerdendir. Katı fazda bir sistemin sıcaklığı arttırıldığında δ ve δ_i 'nin sıcaklığa (ya da toplam enerjiye) karşı değişimini gösteren eğri, belli bir sıcaklıktan sonra hızlı artarken yüksek sıcaklık değerlerinde bu artıştaki yavaşlamanın, sıvı davranışı yaptığı Lindemann tarafından belirlenmiştir (Lindemann 1910). Lindemann kriterine göre bağ uzunluğundaki dalgalanmalar katı yapıya göre %10'u aştığında faz geçişi ile ilgili yapısal değişiklikler başlamaktadır. Katı-sıvı faz geçişi için bağ uzunluğundaki dalgalanmalar, ilgilenilen materyale ve topağı oluşturan atom sayısına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir.

Mikrokanonik MD simülasyonlarında toplam enerji sabit olduğundan simülasyon süresince toplam enerji, kinetik enerji ile potansiyel enerji arasında paylaşılmaktadır. Topakta meydana gelen her yapısal değişiklik potansiyel enerjide bir değişikliğe neden olmaktadır. Dolayısıyla toplam enerji sabit olduğundan potansiyel enerjideki değişiklik kinetik enerjide de bir değişikliğe sebep olmaktadır. Katı-sıvı faz geçişinin olduğu sıcaklık aralığını özısının toplam enerjiye ve ortalama kinetik enerjiye bağlı grafiğinden de tespit edebilmekteyiz.

Pd₇₈ Topağının birinci izomerinin rms bağ uzunluğundaki dalgalanmaların ve atomik rms bağ uzunluğundaki dalgalanmaların sıcaklığa göre değişimi Şekil 4.7 ve 4.8'de verildi.

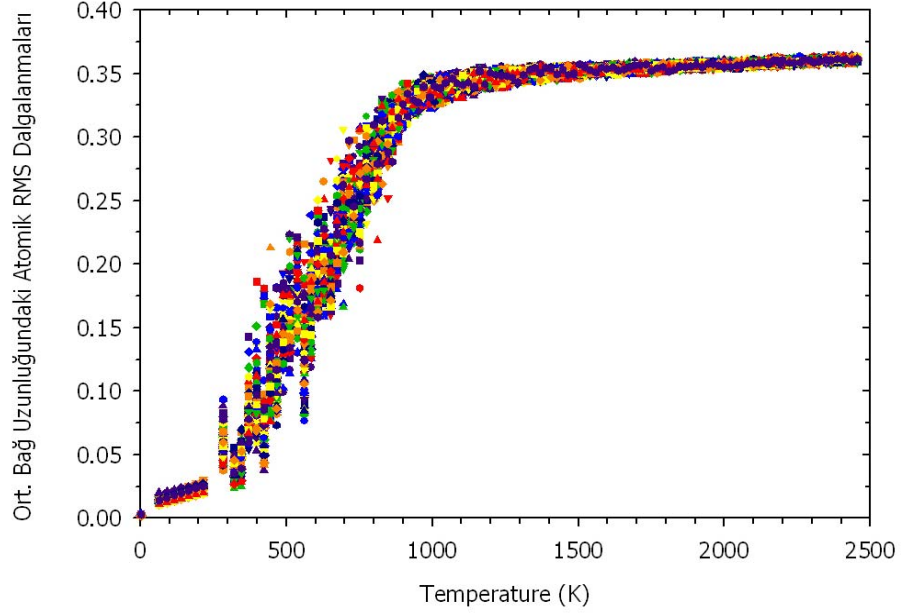
Bu grafiklerden de anlaşılacağı gibi Pd₇₈ topağının birinci izomerinin rms değerleri faz geçişi olan bölgeye kadar (yaklaşık 300K) düzenli bir artış gösterirken faz geçiş bölgesinde (yaklaşık 300K ile 890K arasında) hızla eğim artmakta ve daha sonra bu eğim azalarak devam etmektedir. Katı fazdan sıvı faza geçiş bölgesi yaklaşık 300K'de başlamaktadır. Erime sıcaklığı da yaklaşık 607K (bu bölgenin orta noktası

alınarak) civarında tahmin edilmektedir. Her iki grafikten de görüldüğü gibi yaklaşık 900K den sonra bağ uzunluğundaki dalgalanmalar arasındaki farklar azalmakta bu da topağın tamamen sıvı faza geçtiğini göstermektedir.

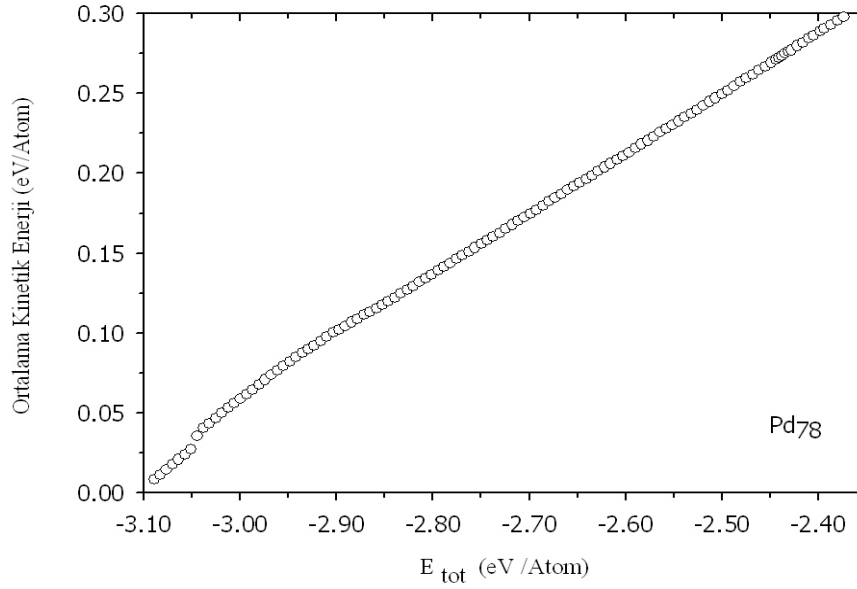


Şekil 4.7. Pd₇₈ Topağının Birinci İzomerinin Bağ Uzunluğundaki Dalgalanmalarının (RMS) Sıcaklığa Göre Değişimi

Pd₇₈ topağının erimesi aşağıdaki enerji grafiklerinden de anlaşılabilir. Şekil 4.9'dan da Pd₇₈ topağının birinci izomerinin toplam enerjisinin yaklaşık -2.96 eV/Atom olduğu noktanın erime sıcaklığının olduğu 607K'ne karşılık geldiği görülmektedir. Şekil 4.9'dan erime bölgesinin ve erime sıcaklığının (607K) olduğu bölgenin toplam enerjisinin yaklaşık -2.96 eV/Atom olduğu yerde ortalama kinetik enerji 0,0765 eV/Atom tahmin edilmektedir. Ayrıca şekilden de görüldüğü gibi ortalama kinetik enerji, erime işlemi başlayıncaya kadar toplam enerjiye göre lineer olarak değişmekte ve topağın faz değişimi bölgesinde eğrinin eğimi değişmektedir.

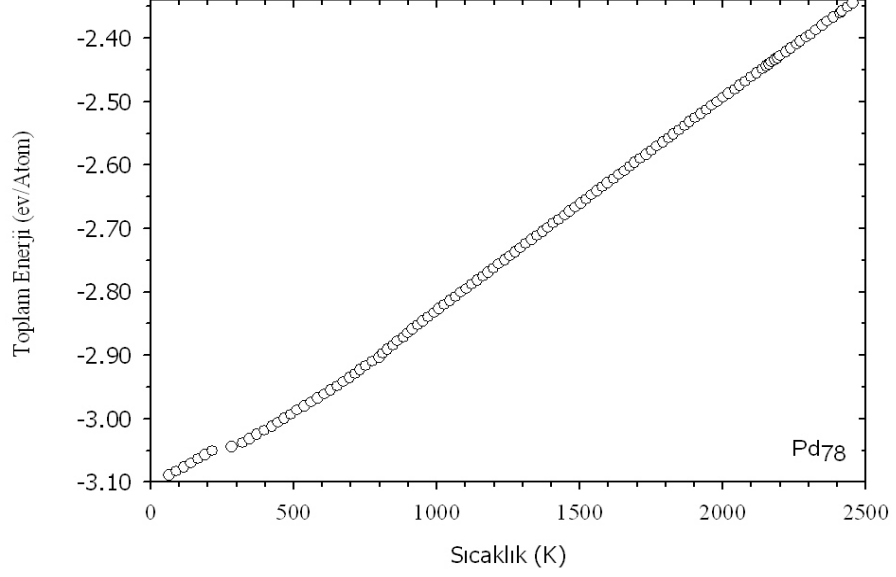


Şekil 4.8. Pd₇₈ Topağının Birinci İzomerinin Her Bir Atomunun Bağ Uzunluğundaki Dalganmalarının (RMS) Sıcaklığa Göre Değişimi

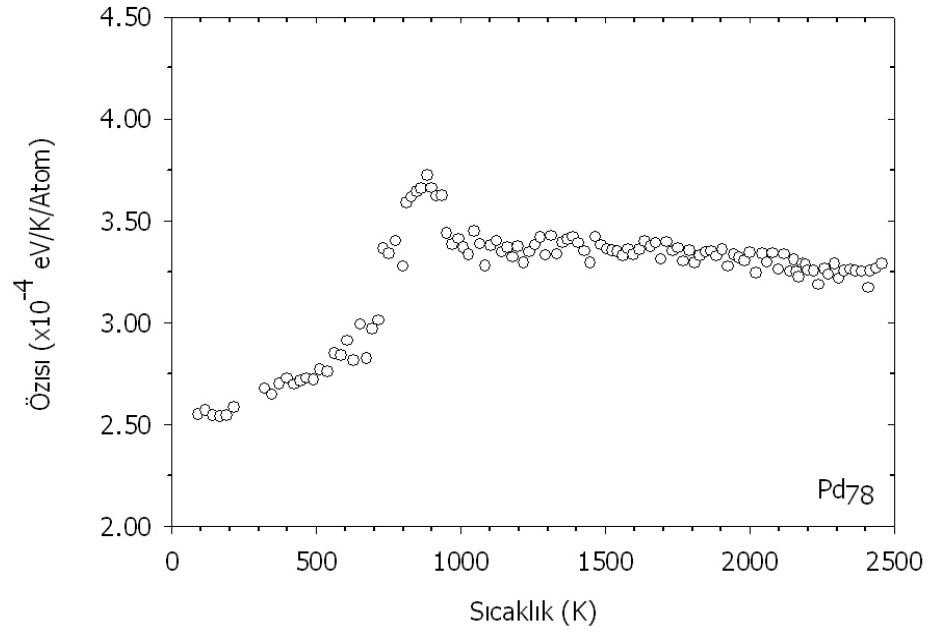


Şekil 4.9. Pd₇₈ Topağının Birinci İzomerinin Ortalama Kinetik Enerjisinin Toplam Enerjiye (E_{tot}) Göre Değişimi

Şekil 4.10'da yaklaşık 300K civarında eğrinin eğimindeki değişim topağın katı fazdan sıvı faza geçişin başlangıç noktasıdır. Bu sıcaklık değeri RMS ve ortalama kinetik enerji grafiklerindeki bulgularla uyuşmaktadır.



Şekil 4.10. Pd₇₈ Topağının Birinci İzomerinin Toplam Enerjisinin Sıcaklığa Göre Değişimi



Şekil 4.11 Pd₇₈ Topağının Birinci İzomerinin Özısının (C_v) Sıcaklığa Göre Değişimi

Faz geçişi incelemede diğer bir araç da özısının sıcaklığa bağlı değişimidir. Şekil 4.11'deki özısının sıcaklığa göre değişimini gösteren grafikten de erime bölgesinin yaklaşık 300K ile 890K arasında olduğu özısının bu aralıktaki artışından da görülür. Yaklaşık 900K civarında görülen pik faz geçişini göstermektedir. Geçiş bölgesinde özısı sıcaklığa göre artmakta ve geçiş bölgesinin sonunda tekrar azalmaktadır. Fakat sıvı fazdaki özısısının değer katıninkinden daha büyük olmaktadır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, Pd_n (n=56-80) topaklarının en kararlı izomerlerinin geometrik yapıları ve Pd₇₈ topağının erime dinamiği Moleküler Dinamik simülasyon metodu kullanılarak incelendi. Topak atomları arasındaki etkileşimler Voter ve Chen tarafından parametrize edilmiş ‘‘Embedded Atom Model’’ (EAM) potansiyel enerji fonksiyonu ile tanımlandı. Sayısal hesaplamalarda dördüncü mertebeden tahmin et-düzeltil (Predictor corrector) algoritması kullanıldı. Termal soğutma (Thermal quenching) tekniğiyle topakların minimum enerji geometrileri ve izomerleri bulundu. Atom başına düşen enerji, birinci ve ikinci fark enerji grafiklerinin sonucunda sihirli (magic) yapıya sahip atom topakları tespit edildi. Pd₅₆- Pd₈₀ topaklarının minimum enerjileri, atom başına düşen enerjiler, birinci ve ikinci fark enerjileri çizelgede verildi. Ayrıca bu topakların ortalama bağ uzunlukları hesaplandı. Topak büyüklüğü arttıkça ortalama bağ uzunluğunun değeri bulk yapınıninkine yaklaştığı görüldü. Topakların koordinasyon sayıları bulunarak çekirdek (core) ve yüzey (surface) atomları tesbit edildi. Pd₇₈ topağının minimum enerjiye sahip izomerinin toplam enerjisi adım adım artırılarak katı-sıvı faz geçişleri, 0-2500 K sıcaklığı arasında topağın bağ uzunluğundaki dalgalanmaların, topaktaki her bir atomun bağ uzunluğundaki dalgalanmaların ve enerjinin sıcaklığa göre değişimi ile incelendi. Bu grafiklerden ve özısının sıcaklığa göre değişiminden de yararlanarak erime bölgesi aralığı ve erime sıcaklığı tespit edildi. Topaklarda erime belirli bir sıcaklık değerinde olmayıp, bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Bu da topakları bulk yapılardan ayıran özelliklerden biridir. Ayrıca sıvı fazın özısının katı fazından büyük olduğu gözlemlendi.

Pd_n topaklarının minimum enerji geometrileri, enerjileri bundan sonraki bilgisayar simülasyon çalışmalarında faydalı olacağı düşünülmektedir. Hızlı bilgisayarlarla daha büyük topakların enerji geometrileri, enerjileri ve erime dinamikleri incelenebilir. Ayrıca EAM potansiyel fonksiyonu ile farklı atom topaklarının da enerjileri ve erimleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Alder, B.J., Wainwright, E.T., 1957 "Phase transition for hard sphere system", J. Chem. Phys., 27, 1208-1209.
- Alder, B.J., Wainwright, E.T., 1962, "Phase transition in elastic disks", J. Chem. Phys., 127, 359-361.
- Allen, M.P., Tildesley D.J., 1991, "Computer Simulation of Liquids" Oxford University Press, New York, 5, 22.
- Axilrod B. M. and Teller E., J., 1943, "Interaction of the van der Waals type between three atoms", Chem. Phys. 11, 299-300.
- Balasubramanian, K., Feng, P.Y., 1990, "Geometries and energy separations of Low-Lying electronic states of Ag₄ and Cu₄", J. Phys. Chem., 94, 1536-1544.
- Balasubramanian, K., 1990, "Spectroscopic Properties and Potential Energy Curves of Heavy pBlock Dimers and Trimers", Chemical Reviews, 90, 93-167.
- Baletto, F., Mottet, C., and Ferrando, R., 2000, "Reentrant Morphology transition in the Growth of free Silver Nanoclusters", Physical Review Letters, 84, 5544-5547.
- Basch, H., Newton, M.D., Moskovitz, J.W., 1980, "The electronic structure of small nickel atom clusters" J. Chem. Phys., 73, 4492-4510.
- Bauschlicher, C.W., 1994, "A theoretical study of CO/Cu(100)", J. Chem. Phys., 101(4):3250-3254.
- Benedek, G. and Pacchioni M., 1998, "Elemental and Molecular Clusters", Springer-Verlag, Berlin.
- Bernstein, E.R., 1990, "Atomic and Molecular Clusters", Springer-Amsterdam, 43-51.
- Cai, Z.X., Mahanti, S.D., Antonalli, A., Khanna, S.N., Jena, 1992, "Thermal stability and structural transition in Be microclusters", Phys. Rev. B, 46, 7841-7845.
- Cleri, F., and Rosato, V., 1993, "Tight-binding potentials for transition metals and alloys", Phys. Rev. B, 47, 22.
- Cox, D.M., Trevor, J., When, R.L., Rohlfig, E.A., Kaldor, A., 1986, "Aluminum clusters: Magnetic properties", J. Chem Phys., 84, 4651-4656.
- Creutz, M., 1943, "Microcanonical monte Carlo Simulation", Phys. Rev. Let., 50, 1411-1414.

- Creutz, M., 1986, "Deterministic Ising dynamics", *Ann. Phys.*, 167, 62-72.
- Doye, J.P.K., Wales, D. J., Berry R. S., 1995, "The effect of the range of the potential on the structures of clusters", *J. Chem. Phys.*, 103, (10), 4234-4249.
- Efremenko, I., Sheintuch, M., 1998, "Quantum Chemical study of small palladium clusters", *Surf. Sci.*, 414, 148.
- Erkoç, Ş. and Shaltaf, R., 1999, "Monte Carlo computer simulation of copper clusters", *Phys. Rev.A*, 60, 3053-3057.
- Feynman, R. F., 1992, "There's Plenty of Room at the Bottom", *Journal of Microelectromechanical Systems*, V.1:1, 60-66.
- Finnis, M. W. and Sinclair, J. E., 1984, "A simple empirical N-body potential for transition metals." *Phil. Mag. A* 50, 45-55.
- Foiles, M.S., Baskes, M.I. and Daw, M.S., 1986, "Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt and their alloys", *Phys. Rev. B*, 33, 7983-7991.
- Foiles, M.S., Baskes, M.I., Daw, M.S., 1989, "The calculation of the equilibrium interface structure of alloys", *Mat. Sci. Forum*, 37, 223-330.
- Garcia-Rodeja, J., Rey, C., J. L., Gallego, L.J. and Alanso, J.A, 1994, "Molecular-dynamics study of the structures, binding energies and melting of clusters of fcc transition and noble metals using the Voter and Chen version of the embedded-atom model", *Phys. Rev.B*, 49, 8495-8498.
- Garzon, I.L., Posada-Amerillas, A., 1996, "Structural and vibrational analysis of amorphous Au₅₅ clusters", *Phys. Rev. B*, 54, 11796-11802.
- Garzon, I.L., Michalen, K., Beltran, M.R., Posada-Amerillas, A., Ordejon, P., Artacho, E., Sanchez-Portal, D., Soler, J.M., 1998, "Lowest energy structures of Gold nanoclusters", *Phys. Rev. Let.*, 81, 1600-1603.
- Gear, G.W., 1971, "Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations", Englewood Cliffs, NJ, 91-95.
- Gibson, J.B., Goland, A.N., Milgram, M., Vineyard, G.N. , 1960, "Dynamics of radiation damage", *Phys. Rev.*, 120, 1229-1253.
- Grigoryan, V G., Springborg, M., 2004, "Structure and energetics properties of Ni clusters: $2 \leq N \leq 150$ " *Phys. Rev. B*, 70, 205415

- Goldstein, H., 1980, "Classical Mechanics", Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 35-47.
- Güvenç, Z.B., Güvenç, D., Jellinek, J., 1999, "Structure forms and energies of Ni_n n=12-14 clusters", Math. Comt. Appl., 4, 75-82.
- Haberland, H., 1994, "Clusters of Atoms and Molecules", Springer-Berlin, 207-250.
- Haile, J.M., 1992, "Molecular Dynamics Simulation", A Wiley-Int. Pub., NewYork, 40-53,
- Heerman, D.W., 1990, "Computer Simulations Methods in Theoretical Physics", Springer-Verlag, Berlin.
- Hendy, S.C., Hall, B.D., 2001, "Molecular Dynamics Simulaation of Lead Clusters", Physical Review B, 64, 085425.
- Hoover, Wm.G., 1986, "Lecture Notes in Physics: Molecular Dynamics", Springer-Verlag, Berlin, 47-63.
- Jennison D. R., Schultz, P. A., Sears, M.P., 1997, "Ab initio calculations of Ru, Pd and Ag cluster Structure with 55, 135 and 140 atoms", j. Chem. Phys.,106, 1856.
- Johnston, R. L., 2002, "Atomic and Molecular Clusters", Taylor & Francis, New York, USA, 1.
- Jones, J.E., and Ingham, A.E., 1925, "on the calculation of certain crystal potential constants, and on the cubic crystal of least potential energy, proceedings of the royal society of london, ", Proc. R. Soc. A, 107, 636
- Karabacak, M., Özçelik, S., Güvenç, Z. B., 2002, , "Structures and energetics of Pd_n (n =2-20) clusters using an embedded-atom model potential", Surf. Sci., 507-510, 636-642.
- Karabacak, M., Özçelik, S., Güvenç, Z. B., 2003, "Structures and Energetics of Pd₂₁–Pd₅₅ Clusters", Surf. Sci., 532-535, 306-311.
- Karabacak, M., Özçelik, S., Güvenç, Z. B., 2004, "Dynamics of Phase Changes and Melting of Pd₇ Clusters", Acta Physica Slovaca, 54, 3, 233-243.
- Kittel, C., 1986 "Introduction to Solid State Physics", John Wiley and Sons, USA, 26.
- Koutecky, J., Fantucci, P., 1986, "Theoretical Aspects of Metal Atom Clusters." Chem. Rev. 86, 539.

- Krüger, S., Vent, S., Nörtemann, F., Stauffer, M., Rösch, N., 2001, "The average bond length in Pd clusters Pd_N N=4-309: A density-functional case study on the scaling of cluster properties" J. Chem. Phys., 115, 2082.
- Lindemann, F.A., 1910, "The Calculation of Molecular Vibration Frequencies" Physik. Zeitschr., 11, 609.
- Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H., Teller, E., 1953, "Equations of state calculations by fast computing machines", J. Chem. Phys., 21, 1087-1091.
- Michalen, K., Rendon, N., Garzon, I.L., 1999, "Structure and energetics of Ni, Ag and Au nanoclusters", Phys. Rev. B, 60, 2000-2010.
- Moraga, G.G., 1993, "Cluster Chemistry", Springer-Verlag, Berlin, 94, 257.
- Morse, P.M., 1929, ".Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels.", Phys. Rev., 34, 57
- Morse, M. D., 1986, "Clusters of transition metal atoms," Chem. Rev. 86, 1049-1109.
- Moskovits, M., Hulse, J.E., 1997, "The ultraviolet-visible spectra of diatomic, triatomic, and higher nickel clusters" J. Chem. Phys., 66, 3988-3994.
- Murrell, J. N. & Mottram, R. E., 1990, "Potential energy functions for atomic solids." Mol. Phys. 69, 571-585.
- Nayak, S.K, Reddy, B., Rao, B.K, Khanna, S.N., Jena, P., 1996, "Structure of properties of Ni₇ cluster isomers", Chem. Phys. Let., 253, 390-396.
- Nayak, S.K, Khanna, S.N., Rao, B.K, Jena, P., 1997, "Physics of Ni clusters I:energetics and equilibrium geometries", J. Phys. Chem., 101, 1072-1080.
- Nordsieck, A., 1962, "Mathematics of computation", Math. Comput., 16, 22-49.
- Özçelik, S., Güvenç, Z. B., 2003, "Structures and Melting of Cu_n (n=13,14,19,55,56) Clusters", Surf. Sci., 532-535, 312-316.
- Pacchioni, G., Bagus, P.S., Parmigiani, F., 1992, "Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena", NATO ASI Series B: Physics Vol.283, Plenum Pres, New York.
- Raghavan, K., Stave, M.S and DePristo A.E., 1989, "Ni clusters:Structures and reactivity with D2", J. Chem. Phys., 91(3), 1904-1917.

- Rahman, A., 1964, "Correlations in the motion of atoms in liquid Argon", Phys. Rev., 136, A405-A411.
- Rahman, A., Stillinger, F.H., 1971, "Molecular dynamics study of liquid Water", J. Chem. Phys., 55, 3336-3359.
- Rapaport, D.C., 1995, "The Art of Molecular Dynamics Simulation", Cambridge University Press, Cambridge, 87-103.
- Reuse, F. A., and Khanna, S. N., 1995, "Geometry, electronic structure, and magnetism of small Ni_n (n = 2–6, 8, 13) clusters", Chem. Phys. Lett., 234, 77.
- Rey, C., Gallego, L.J., Garcia-Rodeja, J., Iniguez, M. P., and Alonso, M. P., 1993, "A Molecular Dynamics Study of the Evaporation of Small Argon Clusters", Physica B 179, 273.
- Rey, C., J. L., Gallego, L.J., Garcia-Rodeja, J., Alonso, J.A. and Iniguez, J.A., 1993, "Molecular-dynamics study of the binding energy and melting of transition metal clusters", Phys. Rev.B, 48, 8253-8262.
- Sebetçi, A., Güvenç, Z.B., 2003, "Energetics and Structures of Small Clusters: Pt_N, N=2-21", Surf. Sci., 525, 66-84.
- Sebetçi, A., 2003, "The Structure, Energetics and Melting Behaviour of Free Platinum Clusters" Ph.D. Thesis, Middle East Technical University, Ankara, 2.
- Sinanoglu, O., 1980, "Microscopic Surface Tension Down to Molecular Dimensions and Microthermodynamic Surface Areas of Molecules or Clusters." J. Chem. Phys. 75, 463.
- Sinanoglu, O., 1981, "What Size Cluster is Like a Surface." Chem. Phys. Lett. 81, 188.
- Stave, M.S. and DePristo A.E., 1992, "The structure of Ni_N and Pd_N clusters: 4 ≤ N ≤ 23", J. Chem. Phys., 97(5), 3386-3399.
- Sugano, S., 1991, "Microclusters Physics", Springer-Verlag, Berlin, 1-30.
- Stone, A.J., 1996, "The Theory of Intermolecular Forces", Clarendon Press, Oxford, 25-48.
- Sutton, A. P., Chen, J., 1990, "Long-range Finnis-Sinclair potentials", Philos. Mag. Lett., 61: 139.
- Verlet, L., 1967, "Computer experiments on classical fluids I: Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules", Phys. Rev., 159, 98-103.

- Voter, A.F., 1993, "Embedded Atom Method Potentials for Seven FCC metals: Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au and Al", Los Alamos Unclassified Report LA-UR, 93, 3901-3908.
- Wetzel, T.L. and DePristo A.E., 1996, "Structure and Energetics of Ni₂₄-Ni₅₅ Clusters", J. Chem. Phys., 105(2), 572-581.
- Wilson, N.T., 2000, Ph.D. Thesis, School of Chemistry, University of Birmingham
- Wolf, A., Schmidtke, H.H., 1980, "Nonempirical Calculations on Diatomic Transition Metals. II RHF Investigation of Lowest Closed-Shell States of Homonuclear 3d Transition Metal Dimers", Inter. J. Quantum Chem., 18, 1187-1205.
- Yang, S.H., Drabold, D.A., Adams, J.B., Sachdev, A., 1993, "First-principles local-orbital density-functional study of Al clusters", Phys. Rev. B 47, 1567-1576.
- Yonezawa, F, 1990, "Molecular Dynamics Simulation", Springer-Verlag, Berlin, 3-11.
- Young, D.C., 2001, "Computational Chemistry", John Wiley & Sons Inc. Publication, New York, 60-63.

TEŞEKKÜR

BaŐta benimle beraber aynı tez yazma heyecanını hisseden ve ölçülemez yardımları bulunan Yrd. Doç. Dr. Mehmet KARABACAK'a olmak üzere çalışmalarım da ciddi manada emeği geçen Prof Dr. Ziya B Güvenç'e ve Prof Dr. Süleyman Özçelik'e, yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Ali Sebetçi'ye, gösterdikleri sabır ve anlayıŐtan ötürü eŐim ve oğluma teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgi

Doğum Yeri : Ayvalık / BALIKESİR

Doğum Tarihi: 05.10.1975

Medeni Hali : Evli (Bir çocuk babası)

Yaş :31

Eğitim Derecesi

- 1981 – 1986 (İlkokul) Ayvalık İlkokulu Ayvalık / BALIKESİR
- 1986 – 1989 (Ortaokul) Ayvalık Lisesi Ayvalık / BALIKESİR
- 1989 – 1992 (Lise) Karabağlar Cumhuriyet Lisesi İZMİR
- 1992 – 1996 (Lisans) Selçuk Üniversitesi Meram Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği KONYA
- 1996 – 2006 Fizik ve Fen Bilgisi Öğretmenliği
- 2003 –2006 (Yüksek Lisans) Afyon Kocatepe Üniversitesi Fizik Bölümü

Uluslararası Yayınlar

- Selamet, Ö. F., Karabacak, M., Özçelik, S., Güven, Z. B., 2005, “Global Minima of Pd_n (n=56-80) Clusters Described by Voter-Chen Version of Embedded Atom Potential”, IV th International Conference and Festival of Physics Students.
- Karabacak, M., Selamet, Ö.F., Özçelik, S., Güvenç Z.B., 2005, “Global Minima of Pd_N (N<80) Clusters using Molecular Dynamics and Thermal Quenching Simulations”, 23 rd International Physics Congress.