



**MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON
METODU İLE N_2 KLASTIRLARININ
YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Şükrü ÇAKMAKTEPE

**Yüksek Lisans Tezi
FİZİK ANABİLİM DALI
ISPARTA 2001**

T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON METODU
İLE Ni_n KLASTIRLARININ YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ŞÜKRÜ ÇAKMAKTEPE

106040

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

ISPARTA, 2001

106040
T.C. SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne

Bu çalışma jürimiz tarafından FİZİK ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Seyfettin ÇAKMAK

Üye : Prof. Dr. Nazım UÇAR

Üye : Doç. Dr. Veynel KUZUCU

Üye :

Üye :

ONAY

Bu tez S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü yönetim Kurulu 2308/2001 tarih ve 1637...sayılı kararınca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından 2308/2001 tarihinde kabul edilmiştir.

S.D.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK BİLGİSİ	3
3. MATERYAL VE METOD	5
3.1. Klastır Tanımlamaları ve Sınıflandırmaları	5
3.2. Moleküler Dinamik Simülasyon Metodu	6
3.2.1. Şakir Erkoç potansiyel enerji fonksiyonu	7
3.2.1.1. İkili etkileşme potansiyel enerji fonksiyonu ve kuvvet ifadelerinin türetilmesi	10
3.2.1.2. Üçlü etkileşme potansiyel enerji fonksiyonu ve kuvvet ifadelerinin Türetilmesi	15
3.2.2. Başlangıç Şartlarının Tanımlanması	20
3.2.2.1 Konum belirleme	20
3.2.2.2. Hız belirleme.....	21
3.2.3. Hız Verlet algoritması.....	22
3.2.4. Bir simülasyonun planlanması	23
4. BULGULAR	26
4.1. 10 ⁰ K deki Ni _n (3 ≤ n ≤ 7) Klastırlarının Yapısal Çözümlemesi	27
4.2. Ni _n (3 ≤ n ≤ 7) Klastırlarının Atom Başına Bağlanma Enerjisinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi.....	32
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	46
6. KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	52
EKLER.....	53

ÖZET

Ni_n ($3 \leq n \leq 7$) klastırlarının 10 °K lik sabit sıcaklıkta kararlı yapılarının çözümlenmesi ve farklı sıcaklıklarda kararlı yapıyı temsil eden atom başına bağlanma enerjisi değişimi moleküler dinamik simülasyon metodu ile incelenmiştir.

Atomlar arası etkileşme şakir Erkoç potansiyel enerji fonksiyonu ile modellenmiştir. Klastır oluşturan atomların hızları istenilen sıcaklıklar için Maxwell-Boltzmann hız dağılım fonksiyonu ile belirlenmiştir. Moleküler dinamik simülasyonu için hız Verlet algoritması kullanılmıştır.

Ni_n ($3 \leq n \leq 7$) klastırlarına ait kararlı yapıları temsil eden geometriler ortaya konmuş ve literatüre uygunluğu tartışılmıştır. 10, 50, 100, 150 ve 200 °K sıcaklıklarda Ni klastırlarının kararlı yapılarını temsil eden atom başına bağlanma enerjisi değişimi de incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Klastır, Moleküler dinamik simülasyon metodu, Verlet algoritması, Maxwell-Boltzmann hız dağılım fonksiyonu

ABSTRACT

The solution of the structural stability at 10⁰K constant temperature and the changes of the potential energies at different temperatures of Ni_n (3 ≤ n ≤ 7) clusters were studied by molecular dynamic simulation method. The interaction between the atoms is modeled by Şakir Erkoç Potential energy function.

The velocity of the atoms which forms the cluster were determined by Maxwell-Boltzmann velocity distribution function for the desired temperatures. The velocity Verlet algorithm was used for the molecular dynamic simulation.

The geometries which represent the structural stability of the Ni_n (3 ≤ n ≤ 7) clusters obtained and the agreement to the literature were discussed. The potential energy changes of Ni_n (3 ≤ n ≤ 7) clusters at 10, 50, 100, 150 and 200⁰K temperatures were also studied.

KEYWORDS: Cluster, Molecular dynamic simulation method, Verlet algorithm, Maxwell-Boltzmann velocity distribution function.

TEŞEKKÜR

S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı çerçevesinde hazırladığım “Moleküler Dinamik Simülasyon Metodu İle Ni_n Klastırlarının Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi” konulu bu tez için bana her türlü desteği veren ve yardımlarını esirgemeyen çalışmanın gerçekleştirilmesi için gerekli ortamı hazırlayan Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Seyfettin Çakmak ve değerli Hocam Yrd. Doç. Dr. Ekrem Artunç’a teşekkür ederim.



SİMGELER DİZİNİ

Φ	Sistemin toplam potansiyel enerjisi
Φ_2	İkili etkileşme potansiyel enerjisi
Φ_3	Üçlü etkileşme potansiyel enerjisi
Φ_n	n parçacık etkileşmesini temsil eden potansiyel enerji
$U_{ij}(r_{ij})$	İki cisim etkileşme potansiyel enerji fonksiyonu
$W_{ijk}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})$	Üç cisim etkileşme potansiyel enerji fonksiyonu
r_{ij}	i ve j atomları arasındaki bağ uzunluğu
r_0	Denge uzaklığı
α, A, n	Şakir Erkoç potansiyel parametreleri
V_m	En muhtemel hız
D_{3h}	Üçgen yapı
D_{2h}	Oktahedral yapı
D_{5h}	Pentagonal piramit yapı
ϵ_0	Taban durum enerjisi
k	Denge kuvveti sabiti
$f_{ijk}, f_{ikj}, f_{jki}$	Gaussian faktörleri
Δt	Moleküler dinamik zaman adımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.2.2.2.1. Ni Klastırının 50 , 100 ve 200 ⁰ K deki Maxwell-Boltzmann Hız Dağılım Fonksiyonu.....	21
Şekil 3.2.3..1. Hız Verlet Algoritmasının Şematik Gösterimi	24
Şekil 4.1.1. Ni ₃ klastırının atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	27
Şekil 4.1.2. Ni ₄ klastırının atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	28
Şekil 4.1.3. Ni ₅ klastırının atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	28
Şekil 4.1.4. Ni ₆ klastırının atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	29
Şekil 4.1.5. Ni ₇ klastırının atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	29
Şekil 4.1.6. Ni _n (3 ≤ n ≤ 7) klastırlarının kararlı yapıları. Geometrik sabitler Å cinsinden verilmektedir.....	30
Şekil 4.1.7 Atom başına bağlanma enerjisinin atom sayısına bağlı değişimi..	31
Şekil 4.2.1. Ni ₃ klastırının 10 ⁰ K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	32
Şekil 4.2.2. Ni ₃ klastırının 50 ⁰ K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	32
Şekil 4.2.3. Ni ₃ klastırının 100 ⁰ K atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	33
Şekil 4.2.4. Ni ₃ klastırının 150 ⁰ K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	33
Şekil 4.2.5. Ni ₃ klastırının 200 ⁰ K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	34
Şekil 4.2.6. Ni ₄ klastırının 10 ⁰ K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	34

Şekil 4.2.7.	Ni ₄ klastırının 50 °K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	35
Şekil 4.2.8.	Ni ₄ klastırının 100 °K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	35
Şekil 4.2.9.	Ni ₄ klastırının 150 °K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	36
Şekil 4.2.10.	Ni ₄ klastırının 200 °K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	36
Şekil 4.2.11.	Ni ₅ klastırının 10 °K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	37
Şekil 4.2.12.	Ni ₅ klastırının 50 °K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	37
Şekil 4.2.13.	Ni ₅ klastırının 100 °K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	38
Şekil 4.2.14.	Ni ₅ klastırının 150 °K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	38
Şekil 4.2.15.	Ni ₅ klastırının 200 °K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	39
Şekil 4.2.16.	Ni ₆ klastırının 10 °K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	39
Şekil 4.2.17.	Ni ₃ klastırının 50 °K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	40
Şekil 4.2.18.	Ni ₆ klastırının 100 °K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	40
Şekil 4.2.19.	Ni ₆ klastırının 150 °K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	41
Şekil 4.2.20.	Ni ₆ klastırının 200 °K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	41
Şekil 4.2.21.	Ni ₇ klastırının 10 °K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	42

Şekil 4.2.22. Ni ₇ klastırının 50 °K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	42
Şekil 4.2.23. Ni ₇ klastırının 100 °K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	43
Şekil 4.2.24. Ni ₇ klastırının 150 °K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	44
Şekil 4.2.25. Ni ₇ klastırının 200 °K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi.....	44
Şekil 4.2.26. Ni _n (3 ≤ n ≤ 7) klastırının atom başına bağlanma enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	45



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 5.1 Elde edilen geometrik yapıların literatürle karşılaştırılması.....47



1.GİRİŞ

Klastırlar, tek tek moleküllerin her birinden büyük; ama sonsuz sayıda gibi düşünülebilecek kadar çok atomdan oluşmuş, gözlediğimiz toplu maddeden ise küçük yapılardır. Böylece, kendilerini oluşturan atom ve moleküller türünden, hemen hemen tüm ayrıntıları ile incelenebilirler; buna karşılık, toplu maddenin de bazı özelliklerini gösterirler.

Gelecekte, klastırlar, yeni madde türleri yapmanın ve yeni kimyasal tepkime oluşturmaın olanaklarını bile sağlayabileceklerdir. Klastırlar, farklı birçok kararlı biçimde, örneğin 55-atomlu ikosahedron (yirmiyüzlü) ya da 60-atomlu "futbol topu" biçimlerinde bulunabileceklerinden, şimdiki bildiklerimize benzemeyen katılar oluşturmak üzere yoğunlaştırılabileceklerdir. Malzeme bilimcileri ise atomik ya da moleküler klastırlarla istenen belirli mikroelektronik, mekanik ya da katalitik özellikleri olan malzemeler yapılabileceğini ummaktadırlar.

Atomik kuramın benimsendiği zamandan beri, maddenin davranışı ile ilgili incelemeler ikiye bölünmüştür. Birincisi, tek tek atom ve moleküllerin özelliklerinin incelenmesi ki araştırmacıları çekirdek fiziğine ve sonra da parçacık fiziğine yöneltti. İkicisi ise, toplu maddenin incelenmesidir ki; atom ve moleküllerden oluşan toplulukların özelliklerin araştırmaktır. İşte klastırlar, bu iki araştırma alanı arasında bir köprü oluşturmaktadır. Bu yeni araştırma alanının ilerlemesi, 1970'lerin başlarından beri kurulmaya başlanan deneysel ve kuramsal tekniklerle gelişme göstermektedir.

Belirli bilişimleri ve çoğu zaman da belirli yapıları olan moleküllerden farklı olarak, klastırlar, moleküller kadar kısıtlanmış değildir. Örneğin, bir nikel atomları klastır, 3,10 veya 100 atomdan oluşabilir. Ayrıca, çoğu klastır, biri öbüründen daha kararlı olan, çeşitli kararlı yapılar gösterebilir.

Tam denge konumundaki bir klastırın, bir potansiyel kuyusunun dibinde bulunduğu düşünülebilir. Potansiyel enerjiyi düşürmeye çalışan kuvvet, elektriksel itme ya da çekme kuvvetidir. Atomu oluşturan elektronlarla protonlar arasında, elektriksel çekme; elektrolarla elektronlar ya da protonlarla protonlar arasında ise, denge durumundaki atomlar arası elektriksel itme kuvvetleri vardır.

Nikel klastırları geçiş metali olduğu için fizik ve kimyada potansiyel öneme sahiptir. Nikel klastırlarına gösterilen bu özel ilgi, onların ferromagnetizmadaki pratik uygulamalarından ve süpermagnetik davranışından kaynaklanmaktadır (Ş. Erkoç ve diğerleri, 2000).

Klastırlar kuramının sınanmasına yönelik olarak, parçacıklar arasındaki etkileşmeyi temsil eden pek çok potansiyel enerji ifadesi üretilmiştir. Morse (Etters ve diğerleri, 1977), Lennard Jones (Finnis ve Sinclair, 1984; Andersen, 1980), Şakir Erkoç (Erkoç, 1989) potansiyel enerji fonksiyonları bunlardan birkaçıdır.

Bu çalışmada, nikel atomlarından oluşan Ni_n ($3 \leq n \leq 7$) mikro klastırların $10^{\circ}K$ sıcaklıkta yapısal özelliklerinin belirlenmesi gerçekleştirilmektedir. Moleküler dinamik simülasyonlarında yaygınca kullanılan hız Verlet Algoritması yardımıyla ($3 \leq n \leq 7$) atomdan oluşan Ni klastırlarını oluşturan atomlar arası etkileşme ise Şakir Erkoç potansiyel enerji fonksiyonuyla temsil edilmiştir. Fortran 77 programlama dilinde kodlanmış program kullanılmıştır (İ. Kara, 1997). Bu program, EK-1 de verilmiştir.

Ayrıca Ni_n ($3 \leq n \leq 7$) klastırlarının farklı sıcaklıklarda kararlı yapı oluşturmalarına bağlı potansiyel enerji değişimi incelenmiştir.

2. KAYNAK BİLGİSİ

Şakir Erkoç, moleküler dinamik simülasyon metodu ile kendi geliştirdiği Erkoç potansiyeli vasıtasıyla Ni, Ag, Fe, C, Ge, Si, ve Li klastırlarının kararlı geometrik yapıları üzerine çalışmıştır. Üç ve dört atomdan oluşan Ni klastır çalışmasında Ni₃ için triangular (üçgen) yapının daha kararlı olduğunu bulmuştur. Ni₄ ü ilk çalışanlardan biri olan Erkoç, kare yapının daha kararlı olduğu sonucuna ulaşmıştır (Erkoç, 1989).

Erkoç ve arkadaşları moleküler dinamik simülasyon metoduyla, Ni_n (n=3-459) klastırlarının kararlı yapılarını çalışmışlardır. Çalışmalarında parçacıkların hareket denklemlerini çözmek için Nordsieck-Gear algoritmasını kullanmışlardır. Buldukları yapılardan Ni₃ için D_{3h}, Ni₅ için D_{3h}, Ni₆ için O_h, Ni₇ için D_{5h} yapısının daha kararlı olduğu sonucuna varmışlardır (Erkoç ve diğerleri, 2000).

Güven ve arkadaşları ise çalışmalarında Ni_n (n=4,5,6) klastırlarının minimum enerji geometrilerini tetrahedral, bipiramidal, triangular ve oktahedral olarak bulmuşlardır. Ni₄ klastırının yapısal ve dinamik özelliklerini mikrokronik moleküler dinamik simülasyon metodu ile incelemişlerdir. Simülasyonlar minimum enerji geometrilerinden başlatılarak sıcaklık 2000 °K e kadar artırılmıştır. Ni₄ klastırının davranışını üç farklı sıcaklık bölgesinde çalışılarak bozulmuş rombohedral yapı olarak gözlemişlerdir. Bunun yanı sıra temel seviyede tetrahedral yapının rombohedrale göre tercih edileceğini söylemişlerdir.

Reusu ve Khanna; Atomik-orbital, Molekül orbital yaklaşımının bir birleşimini kullanarak, Ni_n (n=2-6, 8, 13) klastırlarının elektronik yapısını, geometrilerini ve magnetik momentlerini tayin etmişlerdir. Çalışmalarında, Ni₄ ün kare geometrisi ile D_{2d} arasında ilişki sağlamayı denemişlerdir. Ni₄ ün D_{2d} ve kare geometrileri için hesaplanan değerleri eşit bulmuşlar ve bu geometrilerin Ni₄ klastırının taban durumunu tanımlamada birbirini destekledikleri sonucuna varmışlardır. Ni₅ klastırını için, triangular bipiramidin

kare piramitten daha kararlı olduğunu bulmuşlardır. Ni_6 klastırında ise oktahedral gözlenmiştir, bu yapı en kararlı geometriden çok az farklıdır (Reuse ve Khanna, 1995).

Stave ve De Pristo doğrulanmış etkili ortalama teorisini kullanarak Ni_n ($n=4$ den 23 e) klastırlarının bağlanma enerjilerini ve geometrik yapılarını bulmuşlar ve ayrıca Ni_4 , Ni_5 , Ni_6 klastırlarının geometrilerini sırasıyla, triangular, bipramidal ve oktahedral olarak göstermişlerdir (Stave ve De Pristo, 1992).

Rey ve arkadaşları, sabit enerjili moleküler dinamik simülasyonu kullanarak Ni_n , Pd_n , Au_n ve Ag_n klastırlarının bağlanma enerjilerini ve kaynama karakteristiklerini, gömülmüş atom modeli ile çalışmışlardır. Ni_n ($n=4$ den 23 e) klastırları için Stave ve De Pristo'nun bulduğu temel teorik yapıya ulaşmışlardır (Rey ve Galleo, 1993).

Nayak ve arkadaşları Ni_n ($n \leq 23$) klastırlarının denge geometrileri ve bağlanma enerjilerini moleküler dinamik simülasyon metodu ile çalışmışlardır. Ni_4 klastırı için tetrahedral geometrinin kare yapıdan daha kararlı olduğunu bulmuşlardır (Nayak ve Khanna, 1997).

Estiu ve Zerner, Ni_n klastırlarının ($n=4,5,6,8,13$) spektroskopi için hamiltoniyen modelinin parametize olmuş halini kullanarak, elektronik yapılarını ve magnetik özelliklerini çalışmışlardır. Ni_n klastırının optimum geometrik yapısında kare yapı ve tetrahedral yapının benzer yapısal etki ortaya çıkardığını, iç atomik uzaklıkları ayrı ayrı 2,298 ve 2,310 Å düşünerek bulmuşlardır. Ayrıca D_{4h} yapılarının T_d yapılardan daha kararlı olduğunu da göstermişlerdir. Ni_5 için, hesaplamalarında C_{4v} yapının 2,9 kararlı durum enerjisi eV olup, iç atomik bulk mesafesinde D_{3h} yapıdan daha kararlıdır. Ni_6 için çalışmalarını O_h simetri yapısı üzerine yoğunlaştırmışlardır (Estiu ve Zerner, 1996).

3. MATERYAL VE METOD

Bilgisayar teknolojisindeki gelişmeler; bilgisayar simülasyon metodlarının yanısıra klastır özelliklerinin anlaşılmasında ve çeşitli hesapların yapılmasında çok büyük katkı sağlamıştır. Klastır hesapları, klastırların özellikleri yanında maddenin özellikleri hakkında pek çok bilgi vermektedir. Günümüzde bilgisayarlar, kusursuz hesap yapmakla deneysel gözlemlerin yorumlanmasına da katkıda buldukları için vazgeçilmez elektronik araçlardır.

3.1. Klastır Tanımlamaları ve Sınıflandırmaları

Klastırlar, değişik şartlar altında bir arada bulunan atom veya molekül kümeleri olarak tanımlanabilir. Genel olarak klastırların özellikleri kristal durumlarındaki özelliklerinden farklıdır. Klastırlarda kompozisyona, çevreye, büyüklüğüne ve elektronik yapısına bağlı olarak dört farklı sınıflandırma yapılabilir (Halıcıoğlu ve ark 1988).

Kompozisyona bağlı sınıflandırmada; klastırlar aynı cins veya farklı cins atom veya moleküllerden oluşur. Aynı cins atomlardan oluşan klastırlar en basit kategoriye oluştururlar ve mikroklastırların anlaşılmasındaki önemi sebebiyle küçük klastır araştırmalarında çok sık kullanılırlar. Klastır oluşturulan atom tipleri belki de klastırın özelliklerini belirleyen faktörlerin en önemlisidir. Bu kompozisyon; kovalent, metalik, Van der Waals vb. bağlanma türleri ve klastırdaki atomlar arası karşılıklı etkileşmeyi gösterir. Aynı cins atomlu klastır durumunda yalnızca tek tip etkileşim beklenirken, farklı cins atomlu klastır durumunda ise atomlar arası etkileşme değişik tipte kuvvet etkileşmeleri ile tanımlanabilir.

Çevreye bağlı klastırlar, yalıtılmış ve kapalı klastırlardan oluşur. Yalıtılmış klastırlar çevreden etkilenmeyen veya çevrenin etkisi ihmal edilebilecek kadar küçük olan

Çevreye bağlı klastırlar, yalıtılmış ve kapalı klastırlardan oluşur. Yalıtılmış klastırlar çevreden etkilenmeyen veya çevrenin etkisi ihmal edilebilecek kadar küçük olan klastırlardır. Genel olarak düşük basınç şartları altındaki gaz-fazı klastırları bu gruba dahil edilebilir. Öte yandan kapalı klastırlar, katalitik kimyacılar tarafından sıkça çalışılmıştır. Kapalı klastırlara örnek olarak; çözelti, polimer, zeolit gösterilmektedir.

Klastırların en yaygın sınıflama şemalarından birisi, büyüklüğe göre yapılandırır. Genel olarak 2-10 atom ihtiva eden klastırlara mikroklastırlar, $10-10^2$ atom ihtiva eden klastırlar küçük boy klastırlar, 10^2 ile 10^3 atom ihtiva eden klastırlar orta boy klastırlar, 10^3 ile 10^4 atom ihtiva eden klastırlar büyük klastırlar ve 10^5 atomdan daha fazla atom ihtiva eden klastırlara çok büyük klastır olarak adlandırılır. Çok büyük klastır gruplarının özellikleri katıların özelliklerine benzerken mikro ve küçük boy klastırların bir çok özellikleri onların kristal özelliklerinden oldukça büyük farklılık gösterir. N_i ($3 \leq n \leq 7$) oluşan mikroklastırların kararlı yapı geometrileri Ek-2 de verilmiştir.

Klastırların tanımlanmasında parçacıkların elektronik durumları önemli rol oynar. Bu tür sınıflamada genel olarak klastırlar, yüksüz ve yüklü klastırlar olarak iki kategoride grublanabilir. Küçük klastır araştırmalarının çoğu yüksüz klastırlar ile yapılmaktadır.

3.2. Moleküler Dinamik Simülasyon Metodu

Moleküler dinamik simülasyon metodunun başlangıç noktası, fiziksel bir sistemin mikroskobik yapısının çok iyi bir şekilde tanımlanmasıdır. Sistem bir kaç veya çok parçacıklı olabilir. Sistemin tanımlanması Hamiltoniyen, Lagrangien veya Newton hareket denklemleriyle yapılabilir.

Moleküler dinamik simülasyon metoduyla yapılan bir simülasyonda, hareket denklemleri bir bilgisayar vasıtasıyla sayısal olarak çözülür. Bunun için denklemler, bilgisayarda sayısal değerlendirmeye uygun şemalara dönüştürülür. Genel olarak, diferansiyel operatörlere sahip sürekli değişkenlere dayanan bir tanımlamadan, sonlu fark

Bu çalışmada sistemin temel fiziksel davranışı, Şakir Erkoç potansiyel enerji fonksiyonuna bağlıdır. Moleküler dinamik simülasyon metodlarıyla hesaplamalarda, etkileşen atomların yapısal ve dinamik davranışları her adımda veya belli zaman aralıklarında gözlenebilir. Dolayısıyla fiziksel süreçte incelemeye alınan fiziksel büyüklükleri oluşan yörünge boyunca takip edebiliriz. Simülasyon metodunun uygulama aşamasında üç temel adım vardır :

- 1) Sistem içerisindeki atomik etkileşimleri tamamen tanımlayan bir potansiyel enerji fonksiyonunun seçilmesi,
- 2) Sistemde ölçülebilen nicelikleri yada ölçmek istediğimiz nicelikleri hesaplayabilecek bilgisayar programının hazırlanıp işletilmesi,
- 3) Bilgisayarda elde edilen sonuçların deneysel verilerle karşılaştırılarak yorumlanması.

3.2.1 Şakir Erkoç potansiyel enerji fonksiyonu

Bir sistem üzerine dış kuvvetler etkimiyorsa; N atomdan oluşmuş sistemin toplam etkileşme enerjisi bir çok cisim açılımı olarak ifade edilebilir.

$$\Phi = \Phi_2 + \Phi_3 + \dots + \Phi_N \quad (3.2.2.1)$$

Burada, Φ_2 , Φ_3 ve Φ_N sırasıyla toplam iki-cisim, üç-cisim ve N-cisim etkileşmelerini ifade ederler. Bu çalışmada; klastır atomları arasındaki etkileşimleri ifade etmek için Şakir Erkoç tarafından verilen, iki-cisim ve üç-cisim etkileşmelerini ihtiva eden yeni bir potansiyel enerji fonksiyonu seçtik. Buna göre $U_{ij}(r_{ij})$ iki-cisim potansiyel enerji fonksiyonu ve $W_{ijk}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})$ üç-cisim potansiyel enerji fonksiyonu olmak üzere;

$$\Phi_2 = \sum_{i < j}^N U_{ij}(r_{ij}) \quad (3.2.1.2)$$

$$\Phi_2 = \sum_{i<j}^N U_{ij}(r_{ij}) \quad (3.2.1.2)$$

$$\Phi_3 = \sum_{i<j<k}^N W_{ijk}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) \quad (3.2.1.3)$$

şeklinde tanımlanmaktadır (Ş. Erkoç, 1989; İ. Kara, 1997).

N atomdan oluşmuş sistemin toplam etkileşme enerjisi (3.2.2.1) denkleminde ifade edildiği gibi ikili, üçlü ve nihayet N li etkileşmelerin toplamı olarak ifade edilir. Şu anda en çok üç cisim arasındaki etkileşmeyi karakterize eden potansiyel enerji fonksiyonları mevcuttur. Bu nedenle çoklu etkileşmelerden toplam enerjiye gelecek katkılar ifade edilememektedir. Çoklu etkileşmelerden toplam enerjiye gelecek katkılar bazı potansiyel parametreleri tanımlayarak telafi yoluna gidilmektedir. Bu potansiyel parametrelerini, B_2 , B_3 olarak adlandırırsak, sistemin toplam etkileşme enerjisi;

$$\Phi = B_2 \Phi_2 + B_3 \Phi_3 \quad (3.2.1.4)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Toplam etkileşme enerjisini ikili ve üçlü etkileşme fonksiyonları cinsinden yazarsak:

$$\Phi = B_2 \sum_{i<j}^N U_{ij}(r_{ij}) + B_3 \sum_{i<j<k}^N W_{ijk}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) \quad (3.2.1.5)$$

dir. i ve j atomları arasındaki etkileşme potansiyel ifadesi;

şeklindedir. Bu durumda, toplam potansiyel enerjiye iki-cisim etkileşmesinden gelen katkı,

$$\Phi_2 = B_2 \sum_{i \langle j}^N A \left[\left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^{2n} e^{-2\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^2} - \left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^n e^{-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^2} \right] \quad (3.2.1.7)$$

dir. Denklem (3.2.1.6) nın sağ tarafındaki ilk terim potansiyel enerji fonksiyonunun itici kısmını, ikinci terimde çekici kısmını belirtir. r_{ij} , i ve j atomları arasındaki bağ uzunluğudur. r_o ise i ve j atomlarının denge bağ uzunluğudur. A , α ve n potansiyel parametreleri olup aşağıdaki değerlere sahiptir;

$$A = -4 \epsilon_o \quad (3.2.1.8a)$$

$$\alpha = \ln 2 \quad (3.2.1.8b)$$

$$n = \sqrt{\frac{r_o^2 k}{2 |\epsilon_o|}} - 2 \alpha \quad (3.2.1.8c)$$

Denk.(3.2.1.8c) de; k , denge kuvvet sabiti, r_o , denge bağ uzunluğu, ϵ_o , ise molekülün taban durum bağ enerjisidir.

Üç-cisim etkileşmeleri, iki-cisim etkileşmeleri vasıtasıyla ifade edilir. Buna göre, üç-cisim etkileşme potansiyel enerji fonksiyonu;

$$W_{ijk} = U_{ij} f_{ijk} + U_{ik} f_{ikj} + U_{jk} f_{jki} \quad (3.2.1.9)$$

dir. Burada,

$$f_{ijk} = e^{-\frac{(r_{ik}^2 + r_{jk}^2)}{r_{ij}^2}} \quad (3.2.1.10a)$$

$$f_{ikj} = e^{-\frac{(r_{ij}^2 + r_{jk}^2)}{r_{ik}^2}} \quad (3.2.1.10b)$$

$$f_{jki} = e^{-\frac{(r_{ij}^2 + r_{ik}^2)}{r_{jk}^2}} \quad (3.2.1.10c)$$

Gaussian faktörlerdir. Toplam üç-cisim etkileşme potansiyeli;

$$\Phi_3 = \sum_{i < j < k}^N W_{ijk}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) \quad (3.2.1.11)$$

dir.

3.2.1.1. İkili etkileşme potansiyel enerji fonksiyonu ve kuvvet ifadelerinin türetilmesi

Toplam iki-cisim potansiyel enerji ifadesi genel olarak N parçacıktan oluşmuş yalıtık bir sistemin toplam etkileşme potansiyeli U ise, herhangi bir i. parçacığa etkiyen kuvvet ifadesi;

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}\Phi \quad (3.2.1.12)$$

ile verilmektedir.

$$\Phi_2 = \sum_{i < j}^N U_{ij}(r_{ij}) \quad (3.2.1.13)$$

olmak üzere i . parçacık üzerine x , y ve z doğrultularında etki eden iki-cisim etkileşmesinden kaynaklanan kuvvet ifadelerini $(F_{ix})_2$, $(F_{iy})_2$ ve $(F_{iz})_2$ ile gösterirsek;

$$(F_{ix})_2 = -B_2 \sum_{i < j}^N \frac{\partial}{\partial x_i} (U_{ij}(r_{ij})) \quad (3.2.1.14a)$$

$$(F_{iy})_2 = -B_2 \sum_{i < j}^N \frac{\partial}{\partial y_i} (U_{ij}(r_{ij})) \quad (3.2.1.14b)$$

$$(F_{iz})_2 = -B_2 \sum_{i < j}^N \frac{\partial}{\partial z_i} (U_{ij}(r_{ij})) \quad (3.2.1.14c)$$

dir.

$U_{ij}(r_{ij})$ ifadesini, i ve j atomlarının (x, y, z) koordinatlarına bağlı olarak yazarsak;

$$U_{ij}(r_{ij}) = A \left[(r_0)^{2n} (r_{ij})^{-2n} e^{-2\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_0}\right)^2} - (r_0)^n (r_{ij})^{-n} e^{-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_0}\right)^2} \right] \quad (3.2.1.15)$$

$$r_{ij} = \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]^{1/2} \quad (3.2.1.16)$$

$$r_{ij}^{-2n} = \left\{ \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]^{1/2} \right\}^{-2n}$$

$$= \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]^{-n} \quad (3.2.1.17)$$

$$r_{ij}^{-n} = \left\{ \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]^{1/2} \right\}^{-n}$$

$$= \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]^{-n/2} \quad (3.2.1.18)$$

olmak üzere;

$$U_{ij}(r_{ij}) = A \left\{ r_0^{2n} \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]^{-n} \right.$$

$$\left. \exp \left(-\frac{2\alpha}{r_0^2} \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right] \right) \right.$$

$$\left. - r_0^n - \frac{2\alpha}{r_0} \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]^{-n/2} \right.$$

$$\left. \exp \left(-\frac{\alpha}{r_0^2} \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right] \right) \right\} \quad (3.2.1.19)$$

şeklinde yazabiliriz. Bu açıklamalardan sonra, denklem (3.2.1.14a), (3.2.1.14b) ve (3.2.1.14c) deki her terimi tekrar yazdığımızda;

$$\frac{\partial U_{ij}(r_{ij})}{\partial x_i} = -\frac{2A}{r_o^2} (x_i - x_j) \left[n \left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^{n+2} + 2 \alpha \left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^n \right] \exp \left(-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^2 \right) \left[\left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^n \exp \left(-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^2 \right) - \frac{1}{2} \right] \quad (3.2.1.20a)$$

$$\frac{\partial U_{ij}(r_{ij})}{\partial y_i} = -\frac{2A}{r_o^2} (y_i - y_j) \left[n \left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^{n+2} + 2 \alpha \left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^n \right] \exp \left(-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^2 \right) \left[\left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^n \exp \left(-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^2 \right) - \frac{1}{2} \right] \quad (3.2.1.20b)$$

$$\frac{\partial U_{ij}(r_{ij})}{\partial z_i} = -\frac{2A}{r_o^2} (z_i - z_j) \left[n \left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^{n+2} + 2 \alpha \left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^n \right] \exp \left(-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^2 \right) \left[\left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^n \exp \left(-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^2 \right) - \frac{1}{2} \right] \quad (3.2.1.20c)$$

dir.

i parçacığı üzerine x, y ve z doğrultularında etki eden iki-cisim etkileşmesinden kaynaklanan toplam kuvvet ifadelerini,

$$\begin{aligned}
(F_{i_x})_2 &= B_2 \sum_{i \neq j}^N \frac{2A}{r_o^2} (x_i - x_j) \left[n \left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^{n+2} + 2 \alpha \left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^n \right] \exp \left(-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^2 \right) \\
&\quad \left[\left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^n \exp \left(-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^2 \right) - \frac{1}{2} \right] \quad (3.2.1.21a)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(F_{i_y})_2 &= B_2 \sum_{i \neq j}^N \frac{2A}{r_o^2} (y_i - y_j) \left[n \left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^{n+2} + 2 \alpha \left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^n \right] \exp \left(-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^2 \right) \\
&\quad \left[\left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^n \exp \left(-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^2 \right) - \frac{1}{2} \right] \quad (3.2.1.21b)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(F_{i_z})_2 &= B_2 \sum_{i \neq j}^N \frac{2A}{r_o^2} (z_i - z_j) \left[n \left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^{n+2} + 2 \alpha \left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^n \right] \exp \left(-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^2 \right) \\
&\quad \left[\left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^n \exp \left(-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^2 \right) - \frac{1}{2} \right] \quad (3.2.1.21c)
\end{aligned}$$

şeklinde yazabiliriz.

3.2.1.2. Üçlü etkileşme potansiyel enerji fonksiyonu ve kuvvet ifadelerinin türetilmesi

Üç cisim etkileşmeleri iki-cisim etkileşmeleri vasıtasıyla ifade edilirler. Buna göre, üçlü etkileşme fonksiyonu;

$$\Phi_3 = \sum_{i<j<k}^N W_{ijk}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) \quad (3.2.1.22)$$

dir. Burada W_{ijk} , üçlü etkileşme fonksiyonudur. Açılımı ise,

$$W_{ijk} = U_{ij}(r_{ij}) f_{ijk} + U_{ik}(r_{ik}) f_{ikj} + U_{jk}(r_{jk}) f_{jki} \quad (3.2.1.23)$$

dir. Üç cisim etkileşme kuvveti, iki-cisim etkileşme kuvvetine benzer şekilde üç-cisim etkileşme potansiyel enerji fonksiyonundan elde edilir. Buna göre, i. parçacık üzerine x, y ve z doğrultularında etkiyen kuvvet bileşenlerini $(F_{ix})_3$, $(F_{iy})_3$, ve $(F_{iz})_3$ ile tanımlarsak bunları, N parçacıktan oluşmuş bir sistem için:

$$\begin{aligned} (F_{ix})_3 &= -B_3 \frac{\partial \Phi_3}{\partial x_i} = -B_3 \sum_{i<j<k}^N \frac{\partial}{\partial x_i} (W_{ijk}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})) \\ &= -B_3 \sum_{i<j<k}^N \left[\frac{\partial U_{ij}(r_{ij})}{\partial x_i} f_{ijk} + U_{ij}(r_{ij}) \frac{\partial f_{ijk}}{\partial x_i} + \frac{\partial U_{ik}(r_{ik})}{\partial x_i} f_{ikj} + U_{ik}(r_{ik}) \frac{\partial f_{ikj}}{\partial x_i} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial U_{jk}(r_{jk})}{\partial x_i} f_{jki} + U_{jk}(r_{jk}) \frac{\partial f_{jki}}{\partial x_i} \right] \end{aligned} \quad (3.2.1.24a)$$

$$\begin{aligned}
(F_{i_y})_3 &= -B_3 \frac{\partial \Phi_3}{\partial y_i} = -B_3 \sum_{i \langle j \langle k}^N \frac{\partial}{\partial y_i} (W_{ijk}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})) \\
&= -B_3 \sum_{i \langle j \langle k}^N \left[\frac{\partial U_{ij}(r_{ij})}{\partial y_i} f_{ijk} + U_{ij}(r_{ij}) \frac{\partial f_{ijk}}{\partial y_i} + \frac{\partial U_{ik}(r_{ik})}{\partial y_i} f_{ikj} + U_{ik}(r_{ik}) \frac{\partial f_{ikj}}{\partial y_i} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\partial U_{jk}(r_{jk})}{\partial y_i} f_{jki} + U_{jk}(r_{jk}) \frac{\partial f_{jki}}{\partial y_i} \right] \tag{3.2.1.24b}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(F_{i_z})_3 &= -B_3 \frac{\partial \Phi_3}{\partial z_i} = -B_3 \sum_{i \langle j \langle k}^N \frac{\partial}{\partial z_i} (W_{ijk}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})) \\
&= -B_3 \sum_{i \langle j \langle k}^N \left[\frac{\partial U_{ij}(r_{ij})}{\partial z_i} f_{ijk} + U_{ij}(r_{ij}) \frac{\partial f_{ijk}}{\partial z_i} + \frac{\partial U_{ik}(r_{ik})}{\partial z_i} f_{ikj} + U_{ik}(r_{ik}) \frac{\partial f_{ikj}}{\partial z_i} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\partial U_{jk}(r_{jk})}{\partial z_i} f_{jki} + U_{jk}(r_{jk}) \frac{\partial f_{jki}}{\partial z_i} \right] \tag{3.2.1.24c}
\end{aligned}$$

şeklinde yazabiliriz. i . parçacık için bu ifadeleri,

$$\frac{\partial U_{ij}(r_{ij})}{\partial x_i} = -\frac{2A}{r_o^2} (x_i - x_j) \left[n \left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^{n+2} 2\alpha \left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^n \right] \exp \left(-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^2 \right)$$

$$\left[\left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^n \exp \left(-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^2 \right) - \frac{1}{2} \right]$$

$$C_1 = \left[n \left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^{n+2} 2\alpha \left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^n \right] \exp \left(-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^2 \right) \left[\left(\frac{r_o}{r_{ij}} \right)^n \exp \left(-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^2 \right) - \frac{1}{2} \right]$$

$$\frac{\partial U_{ij}(r_{ij})}{\partial x_i} = -\frac{2A}{r_o^2} (x_i - x_j) C_1 \quad (3.2.1.25a)$$

$$\frac{\partial f_{ijk}}{\partial x_i} = -\frac{2}{r_o^2} (x_i - x_k) f_{ijk} \quad (3.2.1.25b)$$

$$\frac{\partial U_{ik}(r_{ik})}{\partial x_i} = -\frac{2A}{r_o^2} (x_i - x_k) \left[n \left(\frac{r_o}{r_{ik}} \right)^{n+2} 2\alpha \left(\frac{r_o}{r_{ik}} \right)^n \right] \exp \left(-\alpha \left(\frac{r_{ik}}{r_o} \right)^2 \right)$$

$$\left[\left(\frac{r_o}{r_{ik}} \right)^n \exp \left(-\alpha \left(\frac{r_{ik}}{r_o} \right)^2 \right) - \frac{1}{2} \right]$$

$$C_2 = \left[n \left(\frac{r_o}{r_{ik}} \right)^{n+2} 2\alpha \left(\frac{r_o}{r_{ik}} \right)^n \right] \exp \left(-\alpha \left(\frac{r_{ik}}{r_o} \right)^2 \right) \left[\left(\frac{r_o}{r_{ik}} \right)^n \exp \left(-\alpha \left(\frac{r_{ik}}{r_o} \right)^2 \right) - \frac{1}{2} \right]$$

$$\frac{\partial U_{ik}(r_{ik})}{\partial x_i} = -\frac{2A}{r_o^2}(x_i - x_k) C_2 \quad (3.2.1.25c)$$

$$\frac{\partial f_{ikj}}{\partial x_i} = -\frac{2}{r_o^2}(x_i - x_j) f_{ikj} \quad (3.2.1.25d)$$

$$\frac{\partial U_{jk}(r_{jk})}{\partial x_i} = 0 \quad (3.2.1.25e)$$

$$\frac{\partial f_{ikj}}{\partial x_i} = -\frac{2}{r_o^2} \left[(x_i - x_j) + (x_i - x_k) \right] f_{ikj} \quad (3.2.1.25f)$$

şeklinde açabiliriz. i. Parçacığı üzerine x doğrultusunda etkiyen üç-cisim kuvvet bileşenlerini,

$$(F_{ix})_3 = \frac{2}{r_o^2} B_3 \left[A(x_i - x_j) C_1 f_{ijk} + (x_i - x_k) U_{ij}(r_{ij}) f_{ijk} + A(x_i - x_k) C_2 f_{ikj} \right. \\ \left. + A(x_i - x_j) U_{ik}(r_{ik}) f_{ikj} + \left[(x_i - x_j) + (x_i - x_k) \right] U_{jk}(r_{jk}) f_{jki} \right] \quad (3.2.1.26a)$$

olarak yazabiliriz. Benzer şekilde i. parçacık üzerine y ve z doğrultularında etkiyen üç-cisim kuvvet bileşenleri de,

$$(F_{iy})_3 = \frac{2}{r_o^2} B_3 \left[A(y_i - y_j) C_1 f_{ijk} + (y_i - y_k) U_{ij}(r_{ij}) f_{ijk} + A(y_i - y_k) C_2 f_{ikj} \right.$$

$$+A(y_i - y_j)U_{ik}(r_{ij})f_{ikj} + \left[(y_i - y_j) + (y_i - y_k) \right] U_{jk}(r_{jk})f_{jki} \quad (3.3.1.26b)$$

$$(F_{i_z})_3 = \frac{2}{r_o^2} B_3 \left[A(z_i - z_j)C_1 f_{ijk} + (z_i - z_k)U_{ij}(r_{ij})f_{ijk} + A(z_i - z_k)C_2 f_{ikj} \right.$$

$$\left. + A(z_i - z_j)U_{ik}(r_{ij})f_{ikj} + \left[(z_i - z_j) + (z_i - z_k) \right] U_{jk}(r_{jk})f_{jki} \right] \quad (3.2.1.26c)$$

şeklindedir.

Böylece, i. parçacık üzerine etkiyen toplam kuvvet bileşenleri; iki-cisim ve üç-cisim etkileşmelerinden meydana gelen kuvvet bileşenlerinin toplamıdır. Eğer, x, y ve z yönlerindeki toplam kuvvetlerin sırasıyla $(F_{i_x})_T$, $(F_{i_y})_T$, ve $(F_{i_z})_T$ ile gösterilmesi durumunda;

$$(F_{i_x})_T = (F_{i_x})_2 + (F_{i_x})_3 \quad (3.2.1.27a)$$

$$(F_{i_y})_T = (F_{i_y})_2 + (F_{i_y})_3 \quad (3.2.1.27b)$$

$$(F_{i_z})_T = (F_{i_z})_2 + (F_{i_z})_3 \quad (3.2.1.27c)$$

olacaktır. Bu denklemlerden yararlanarak i. parçacık üzerine x, y ve z yönlerinde etkiyen toplam kuvvet bileşenlerini, N parçacıktan oluşmuş bir sistem için genelleştirirsek;

$$(F_{i_x})_T = B_2 \sum_{i \langle j}^N \left[-\frac{\partial U_{ij}(r_{ij})}{\partial x_i} \right] + B_3 \sum_{i \langle j \langle k}^N \left[-\frac{\partial W_{ijk}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})}{\partial x_i} \right] \quad (3.2.1.28a)$$

$$(F_i)_T = B_2 \sum_{i \langle j}^N \left[-\frac{\partial U_{ij}(r_{ij})}{\partial y_i} \right] + B_3 \sum_{i \langle j \langle k}^N \left[-\frac{\partial W_{ijk}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})}{\partial y_i} \right] \quad (3.2.1.28b)$$

$$(F_i)_T = B_2 \sum_{i \langle j}^N \left[-\frac{\partial U_{ij}(r_{ij})}{\partial z_i} \right] + B_3 \sum_{i \langle j \langle k}^N \left[-\frac{\partial W_{ijk}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})}{\partial z_i} \right] \quad (3.2.1.28c)$$

şeklinde yazabiliriz.

Yukarıda ifade edilen potansiyel ve kuvvet ifadeleri bu görünüşleri ile bir bilgisayar simülasyonu için uygun değildir. Moleküler Dinamik zaman adımı,

$\Delta t = \left[m r_o^2 / 2 \epsilon_o \right]^{1/2}$ şeklinde ifade edilir. Burada r_{ij} , i ve j atomları arasındaki

uzaklık, r_o , aynı atomların denge uzaklığı, m; sistem aynı cins atomlardan oluşmuş ise herhangi bir atomun kütlesi, sistem farklı atomlardan oluşmuş ise sistemin indirgenmiş kütlesi olmalıdır. Sadece nikel atomlarından oluşmuş bir sistem için $r_o(\text{Ni-Ni})=2.487 \text{ \AA}$, $\epsilon_o = 2.07 \text{ eV}$, $m = 58.710 \text{ a.k.b.} \cong 9,7458853 \times 10^{-26} \text{ kg}$ değerleri kullanılarak moleküler zaman adım büyüklüğü $\Delta t = 95,3939 \times 10^{-15} \text{ sn}$ olarak hesaplanmıştır. Nümerik olarak sistemin kararlılığını ortaya koymak için simülasyon süresince zaman adımı yerine hesaplanan değer $95,3939 \times 10^{-15}$ kullanılmıştır. Hesaplar yapılırken nümerik kararlılığı sağlamak bakımından 10^{-15} sn lik zaman adımlarının seçilmesi daha uygun olmaktadır.

3.2.2. Başlangıç Şartlarının Tanımlanması

3.2.2.1. Konum Belirleme

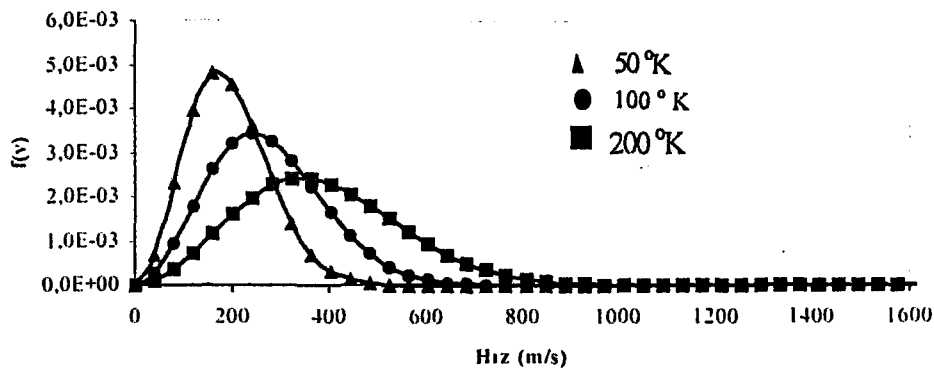
Konumlar belirlenirken atomlar bcc veya fcc'nin herhangi bir düzlemine yerleştirilmiş gibi kabul edilebileceği gibi rastgelede alınabilir. Bu çalışmada konumlar rastgele seçilmiştir.

3.2.2.2. Hız Belirleme

$f(v)$ Maxwell- Boltzman hız dağılım fonksiyonu atomun cinsine (m kütesine) ve T sıcaklığına bağlıdır. Aynı tür atom için fonksiyonun grafiği farklı sıcaklıklar için şekil 3.2.2.2.1 de görülmektedir. Düşük sıcaklık değerleri için oldukça dik bir görünüme sahip olan eğri, sıcaklığın yükselmesi ile giderek basıklaşmakta. Şiddet maksimumlarının değeri giderek küçülürken buna karşı gelen v_m hız değerleri (en muhtemel hız) yüksek hızlara doğru kaymaktadır. Eğri tarafından sınırlanan alan birim hacimdeki toplam atom sayısını gösterdiği ve atom sayısının sabit kaldığı kabul edilirse, ortaya çıkan sonuç mantığa uygundur. Düşük sıcaklıklarda, atomlar çeşitli hızlara sahip olmakla birlikte, hızı v_m ye eşit veya buna yakın olanların sayısı, toplam atom sayısı içinde oldukça büyük oran gösterir.

Maxwell- Boltzman hız dağılım kanunundan yararlanarak moleküler dinamik simülasyon metodu için önemli sonuçlara başvurulabilir. Bir başka deyişle, istenilen sıcaklıkta, ele alınan atom için gerçek laboratuvar şartlarındakiyle uyumlu parçacık hızları elde edilir.

Maxwell-Boltzmann Hız Dağılımı



Şekil 3.2.2.2.1 Ni klastırının 50, 100, 200 °K deki Maxwell-Boltzmann hız dağılım fonksiyonu

Bu çalışmada, Maxwell-Boltzmann hız dağılım fonksiyonu ilk hızları elde etme adına bir defa kullanılmıştır. Birim hacimdeki moleküllerin hızlarının aritmetik toplamının, o hacim içindeki molekül sayısına oranına 'aritmetik ortalama hız' veya kısaca 'ortalama hız' denir. Hesaplanan hızlar Maxwell-Boltzmann hız dağılım fonksiyonunun ortalama hız değerinden hesaplanmıştır. Ortalama hız ifadesi

$$v_m = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \text{ dir.} \quad (3.2.2.2.1)$$

3.2.3. Hız Verlet Algoritması

Moleküler dinamikte, zamanı integre etmek için kullanılan algoritmaların en yaygını, hız Verlet algoritmasıdır. Temel fikir, birim sürede konumlar için üçüncü dereceden Taylor açılımlarını $r(t)$ yazmaktır.

Hızları v , ivmeleri a olarak ve r 'nin t 'ye göre üçüncü türevlerini;

$$r(t + \Delta t) = r(t) + V(t) \Delta t + \frac{1}{2} a(t) \Delta t^2 + \frac{1}{6} b(t) \Delta t^3 + O(\Delta t)^4 \quad (3.2.3.1)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - V(t) \Delta t + \frac{1}{2} a(t) \Delta t^2 - \frac{1}{6} b(t) \Delta t^3 + O(\Delta t)^4 \quad (3.2.3.2)$$

şeklinde bulabiliriz.

İki ifadeyi topladığımızda aşağıdaki ifadeyi elde ederiz.

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t) \Delta t^2 + O(\Delta t)^4 \quad (3.2.3.3)$$

Bu ifade, Verlet Algoritmasının temel ifadesidir. Newton'un hareket denklemlerinden bildiğimiz gibi $a(t)$ yani ivme, kuvvetin küreye oranı olup, kuvvet ise $r(t)$ konumlarının bir fonksiyonudur.

$$a(t) = -\frac{1}{m} \frac{d\Phi}{dr} \quad (3.2.3.4)$$

Hemen herkesin görebileceği gibi, sistem Δt ile genişletilirken algoritmanın Δt^4 mertebesinde bir döngü hatası olacak ve üçüncü derece türevler açıkça görülmeyecektir.

Verlet algoritmasının bu versiyonunu bir problemi, hızların doğrudan oluşturamamasıdır. Zaman ilerletmek için gerekirse de K kinetik enerjisini hesaplamak için gereklidir. Zamanın ilerlediği hallerde $E=K+V$ toplam enerji korunumunu test etmek için gereklidir. Bu, moleküler dinamik simülasyonun doğruluğunu sağlama adına en önemli testlerden bir tanesidir.

Hızlar, konulardan aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilir.

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.2.3.5)$$

Bununla beraber, bu ifadede ortaya çıkan hata, Δt^4 ten ziyade Δt^2 mertebesinde.

Aynı temel algoritmanın daha iyi gösterim şekillerinden biri, konuların, hızların ve ivmelerin tanımdaki aynı değerlerden aşağıdaki gibi oluştuğu Verlet şemasıdır. Şekil 3.2.3.1 de hız Verlet algoritması verilmiştir.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t) \Delta t + \frac{1}{2} a(t) \Delta t^2 \quad (3.2.3.6)$$

$$v(t + \frac{\Delta t}{2}) = v(t) + \frac{1}{2} a(t) \Delta t \quad (3.2.3.7)$$

$$a(t + \Delta t) = -\frac{1}{m} \nabla v(t + \Delta t) \quad (3.2.3.8)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{1}{2} a(t + \Delta t) \Delta t \quad (3.2.3.9)$$

3.2.4. Bir Simülasyonun Planlanması

Moleküler sistemin gerçek bilgisayar simülasyonu üç kısma ayrılabilir:

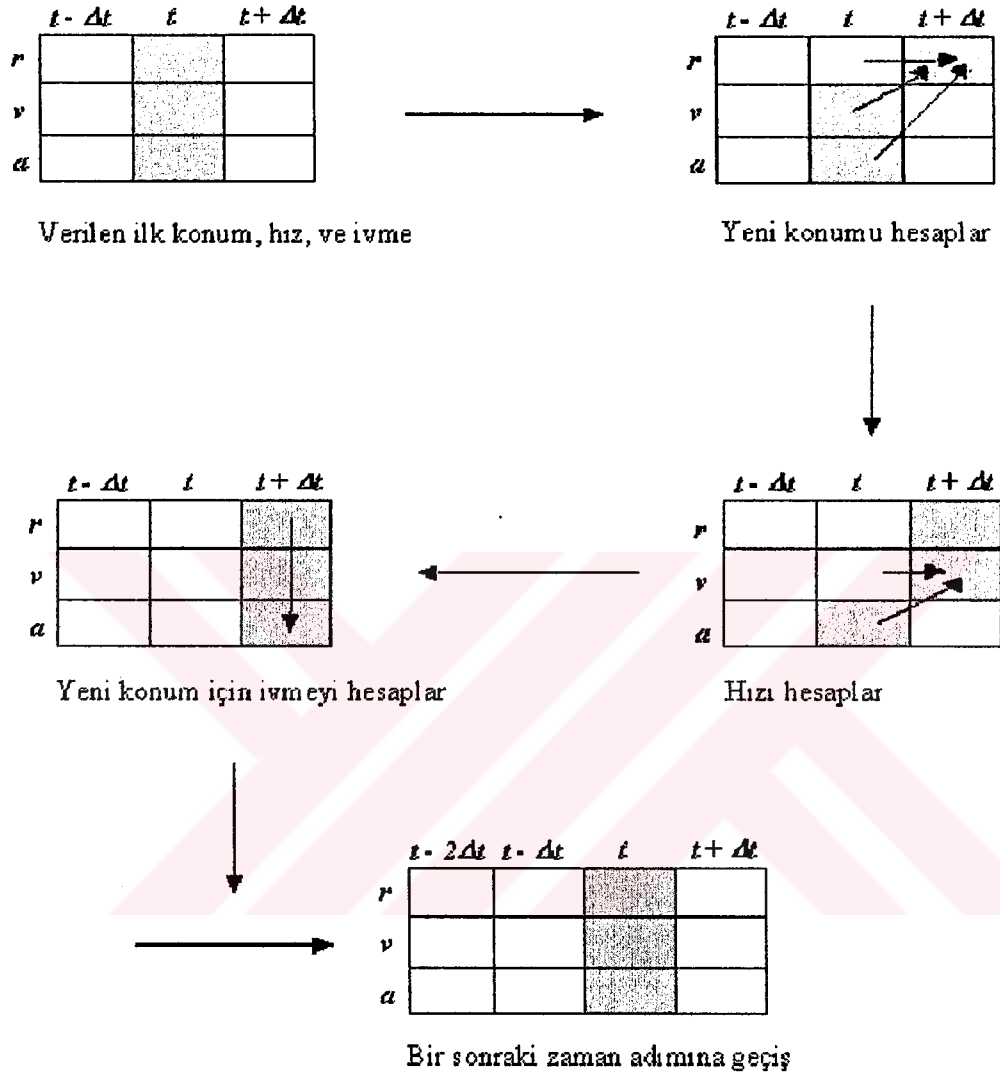
- (i) Başlangıcı hazırlama
- (ii) Dengeyi kurma
- (iii) Ürün (sonuç)

Bir simülasyonun ilk kısmı başlangıç şartlarının belirlenmesinden oluşur. Bunun için algoritmaya bağlı olarak farklı ayarlar yapılmalıdır. Bir algoritma, birisi sıfır anında diğeri önceki zaman adımında olan iki koordinat takımına ihtiyaç duyar. Algoritmayı başlatmak için daima konumlara ve hızlara ihtiyaç duyulur. Genellikle atomların konumları bir koordinat sisteminde belirtilir ve başlangıç hızları Maxwell-Boltzmann hız dağılımından uygun bir sıcaklık değeri için bulunur. Atomların daha sonraki konum ve hızları hareket denklemleri yardımıyla bulunur. Başlangıç şartlarının kesin olarak belirlenmesi önemli değildir. Çünkü, simülasyon başladıktan sonra atomlar başlangıç durumlarında bulunmazlar.

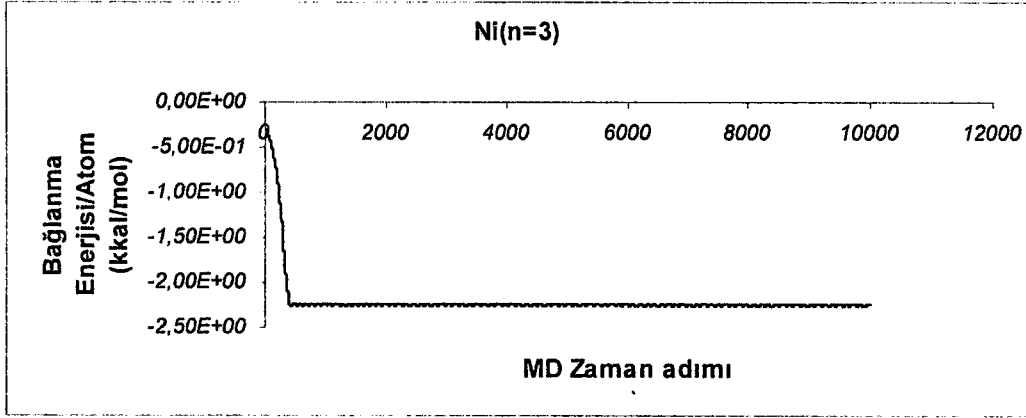
İkinci olarak, sistemin seçilen başlangıç durumu büyük ihtimalle denge durumuna karşılık gelmez. Sistemi dengeye getirmek için denge kurucu bir faza ihtiyaç duyulur. Bu fazda enerji, T mutlak sıcaklığındaki bir sistemin enerji değerine ulaşınca kadar artırılabilir veya azaltılabilir. Sistem, uygun zaman aralıklarının seçimi ve sonrasında hareket denklemlerinin çözülmesiyle dengeye doğru gevşer. Eğer sistem kinetik ve potansiyel enerjilerin ortalama değerlerine ulaşmış ise denge kurulur.

İlk iki adımda, ortaya çıkan problemlerden ilki, sistemin zaman gevşemesidir. Temel zaman adımı h , simülasyonun gerçek zamanını belirler. Eğer öz gevşeme zamanı uzun ise sistemin dengeye ulaşması için birçok adım gereklidir. Bazı sistemler için zaman adımının sayısı bilgisayarların mevcut hızı için büyük bir engel olabilir. Bununla beraber, değişkenlerin uygun bir ölçeklendirme işlemiyle güçlüğü aşmak bazı durumlarda mümkün olur. Sonuç olarak gevşeme zamanı, sistemin yarı-kararlı durumda tutulma olasılığına dayanır. Uzun süren yarı-kararlı durumlar kinetik veya potansiyel enerjide uygun bir kayma göstermeyebilir. İkinci problem göz önüne alınan sistemin faz uzayının küçük bir bölümünde kurulmuş olmasıdır. Bu problem, farklı başlangıç şartları ve farklı zaman süreleri ile çalışan simülasyon programları ile aşılabılır.

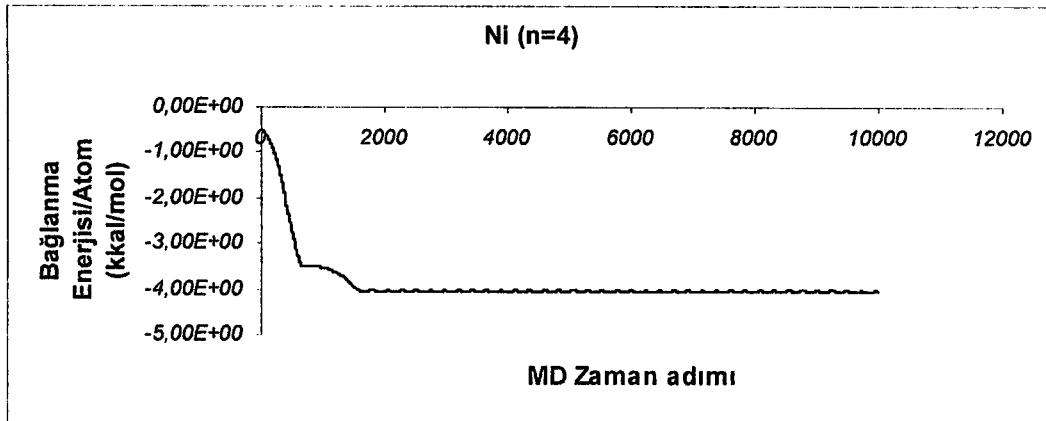
Moleküler sistemin gerçek bilgisayar simülasyonunun son aşamasında elde edilen nicelikler, faz uzayındaki sistem yörüngesi boyunca hesaplanmıştır.



Şekil 3.2.3.1 Hız Verlet Algoritmasının şematik gösterimi.



Şekil 4.1.1 Ni₃ klastırının atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



Şekil 4.1.2 Ni₄ klastırının atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi

4. BULGULAR

Bu çalışmada, ikili ve üçlü etkileşme potansiyel terimlerinin toplamı olarak yazılabilen Şakir Erkoç potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır. Moleküler dinamik simülasyonu için Fortran 77 programlama dilinde kodlanmış program kullanılmış olup elde edilen sayısal değerler yorumlanmıştır.

$(3 \leq n \leq 7)$ mikroklastırlarının kararlı yapılarını belirlemede EK-2 de verilen olası kararlı yapı geometrilerinden yararlanılmıştır.

$(3 \leq n \leq 7)$ mikroklastırlarının yapısal analizini gerçekleştirebilmek için mikroklastırları oluşturan parçacıklar, ikili ve üçlü etkileşme potansiyel enerjilerinin toplamı olarak tanımlanan Şakir Erkoç potansiyeli içinde tamamen serbest bırakıldı.

Mikroklastırları oluşturan parçacıklar, iki-cisim ve üç-cisim etkileşme potansiyeli içinde tamamen serbest bırakıldı. Sistemin davranışı 95.3939×10^{-15} sn lik zaman aralıklarında incelenmiştir. Moleküler dinamik simülasyon işleminin başlayabilmesi için, konum koordinatlarına ve her parçacığa ait başlangıç hız değerlerine ihtiyaç vardır. Başlangıçtaki koordinat verileri rastgele seçilmiştir. Bunun yanısıra, başlangıç hızları için sisteme ait değerlere bağlı olarak Maxwell-Boltzmann hız dağılımından hesaplanan değerler kullanılmıştır. Bundan sonraki adımda ise, iki ve üç cisim etkileşmelerini ihtiva eden potansiyel enerji fonksiyonunu kullanarak; her parçacık üzerine x, y ve z doğrultusunda etki eden iki-cisim ve üç-cisim kuvvet bileşenleri hesaplandı. Ayrıca, sistemin toplam potansiyel enerjisi de hesaplandı. Belirlenmiş olan kuvvet bileşenleri kullanılarak n+1 adım için her parçacığın x, y ve z doğrultusunda elde edilen hız değerleri ile sistemin toplam kinetik enerjisi hesaplandı. Daha sonra, istenilen enerji ve eşdeğer ortalama sıcaklığı elde etmek için hızlar skalalandırıldı. Birinci bölümde N_{i_n} $(3 \leq n \leq 7)$ klastırlarına ait kararlı yapılar elde edilirken simülasyon boyunca sıcaklık 10 ^0K de sabit tutulmuştur. İkinci bölümde ise N_{i_n} $(3 \leq n \leq 7)$ klastırları için program 10, 50, 100, 150 ve 200 ^0K sıcaklığında çalıştırılarak kararlı durumlara karşılık gelen atom

T.C. MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI
 İZMİR İLİ MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI
 İZMİR İLİ MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI
 İZMİR İLİ MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI

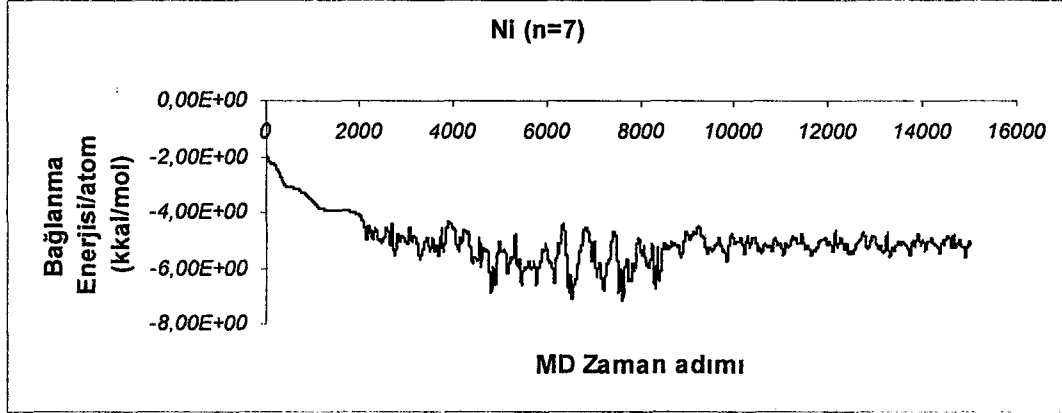
başına bağlanma enerjisi MD zaman adımı grafikleri elde edilmiştir. Program, 3-4-5 atom için 10000 adım ve 6-7 atom için 15000 adım çalıştırılarak klastırlar için kararlı bölgeler tespit edilmiştir.

4.1. 10^0K deki Ni_n ($3 \leq n \leq 7$) Klastırlarının Yapısal Çözümlemesi

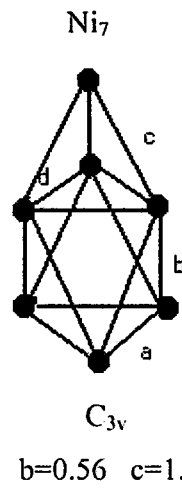
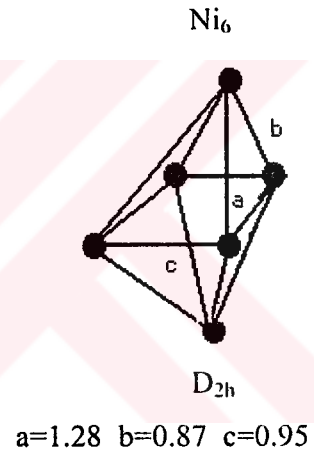
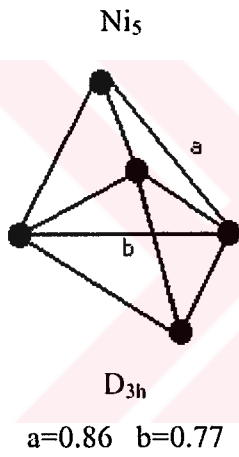
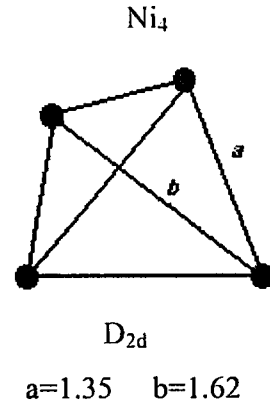
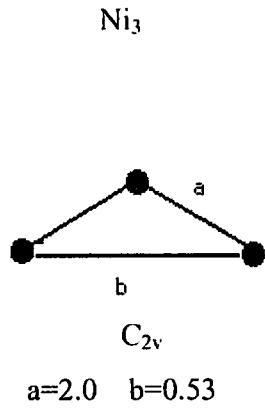
10^0K deki Ni_n ($3 \leq n \leq 7$) klastırlarının yapısal çözümlemesindeki en önemli esas, klastırların kararlı durumlarının tespitidir. Bu kesimde; Şekil 4.1.1 ve Şekil 4.1.5 arasında 10^0K sabit sıcaklıkta Ni_n ($3 \leq n \leq 7$) klastırlarının atom başına bağlanma enerjilerinin MD zaman adımına bağlı değişimleri verilmektedir. Bunlarda Ni_3 , Ni_4 ve Ni_5 klastırları için program 10000 adım çalıştırılırken, Ni_6 ve Ni_7 klastırları için program 15000 adım çalıştırılmıştır. Şekil 4.1.1-4.1.5 te görüldüğü gibi Ni_3 , Ni_4 , Ni_5 , Ni_6 ve Ni_7 klastırlarının kararlı duruma geçiş süreleri kabaca atom sayısına bağlıdır. Bu değerler Ni_3 klastırı için 800 adım iken Ni_4 , Ni_5 , Ni_6 ve Ni_7 klastırları için sırasıyla 2000, 2500, 6200, 8000 adımdır.

Şekil 4.1.6 da görülen ($3 \leq n \leq 7$) mikroklastırlarına ait kararlı durum sergileyen yapı geometrilerini belirlemek için moleküler dinamik bölgesinde çalışılmıştır. Elde edilen kararlı yapı geometrileri, üç atomdan yedi atomlu klastırlara sırasıyla, C_{2v} , D_{2d} , D_{3h} , D_{2h} , C_{3v} dir.

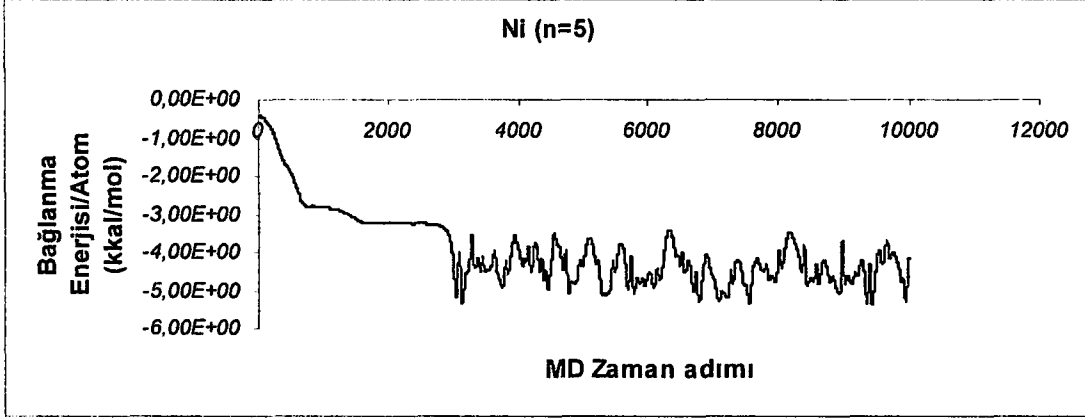
Şekil 4.1.7 de 10^0K de Ni_n ($3 \leq n \leq 7$) mikroklastırlarının atom başına bağlanma enerjilerinin atom sayısına bağlı değişimleri verilmiştir. Grafikten karşımıza çıkan, atom sayısı arttıkça, potansiyel enerjinin azalma eğilimi içinde olduğudur. Bu eğilim sadece Ni_6 atomunda farklılık göstermektedir. Ni_6 atomunun atom başına bağlanma enerjisi Ni_5 atomundan daha büyük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla mikroklastırları büyüklükçe tanımladığımızda, atom sayısının artmasıyla kararlı durumu temsil eden atom başına bağlanma enerjisinin, Ni_6 klastırında olduğu gibi, daima küçülmesi söz konusu değildir.



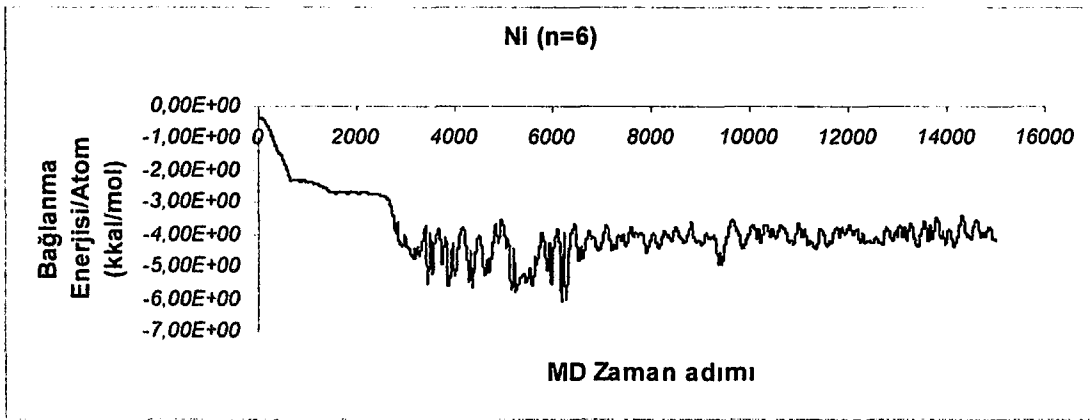
Şekil 4.1.5 Ni₇ klastırının atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



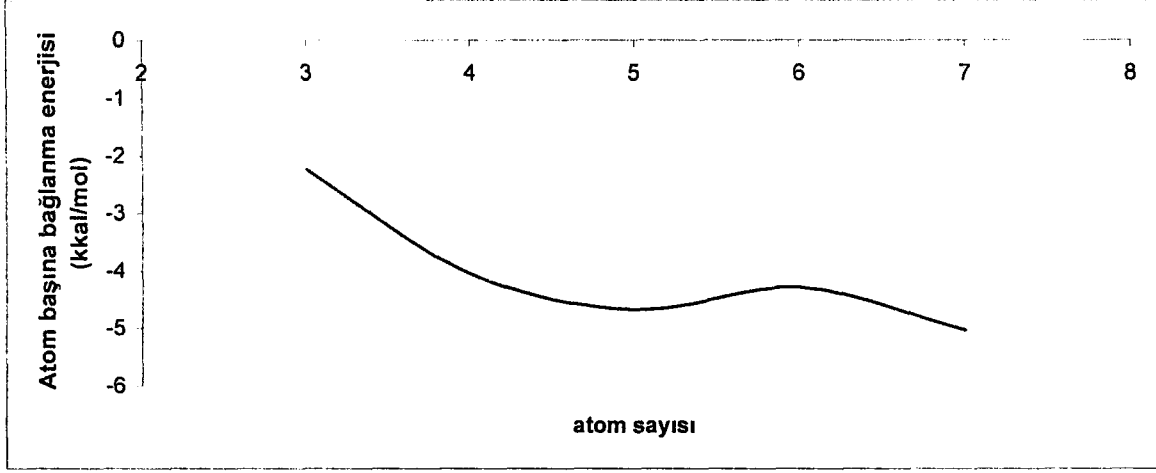
Şekil 4.1.6 Ni_n ($3 \leq n \leq 7$) klastırlarının kararlı yapıları. Geometrik sabitler Å cinsinden verilmektedir.



Şekil 4.1.3 Ni₅ klastırının atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



Şekil 4.1.4 Ni₆ klastırının atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



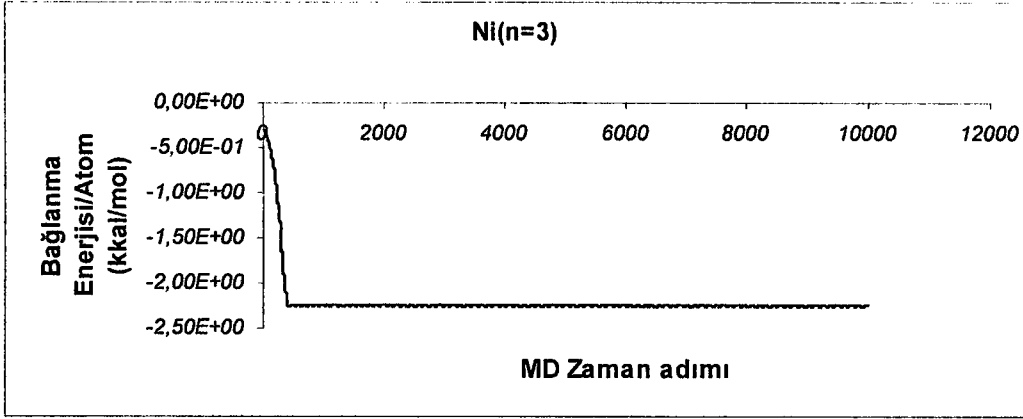
Şekil 4.1.7 Atom başına bağlanma enerjisinin atom sayısına bağlı değişimi

4.2. Ni_n ($3 \leq n \leq 7$) Klastırlarının Atom Başına Bağlanma Enerjilerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi

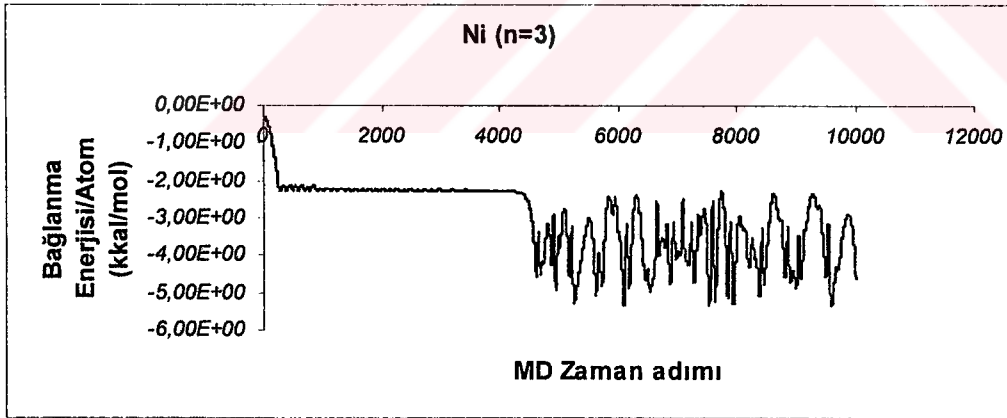
Bu kesimde Şekil 4.2.1 ile 4.2.5 arasında Ni_3 , Şekil 4.2.6 ile 4.2.10 arasında Ni_4 , Şekil 4.2.11 ile 4.2.15 arasında Ni_5 , Şekil 4.2.16 ile 4.2.20 arasında Ni_6 , Şekil 4.2.21 ile 4.2.25 arasında ise Ni_7 klastırlarının 10, 50, 100, 150 ve 200 $^{\circ}K$ sıcaklıklarında atom başına bağlanma enerjilerinin MD zaman adımına bağlı değişimleri verilmektedir.

Ni_3 , Ni_4 , Ni_5 ve Ni_6 sıcaklık arttıkça kararlı durumlardaki bağlanma enerjisi değişmezken Ni_7 de sıcaklık arttıkça bağlanma enerjisindeki değişim göze çarpmaktadır. Ayrıca tüm ($3 \leq n \leq 7$) klastırlarında kararlı duruma ulaşma sürelerinde bir artma görülmektedir.

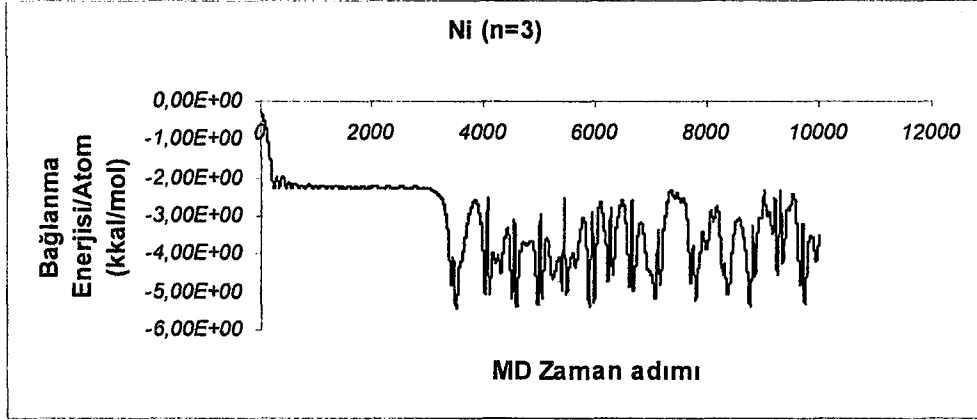
Şekil 4.2.26 da ise klastırların bağlanma enerjilerinin sıcaklığa bağlı değişimleri Ni_n ($3 \leq n \leq 7$) klastırları için biraraya getirilmiştir. Bu şekilden, Ni_n ($3 \leq n \leq 6$) klastırları için bağlanma enerjisi sıcaklıkla değişmezken, Ni_7 klastırının bağlanma enerjisinin sıcaklıkla değiştiği karşımıza çıkmaktadır.



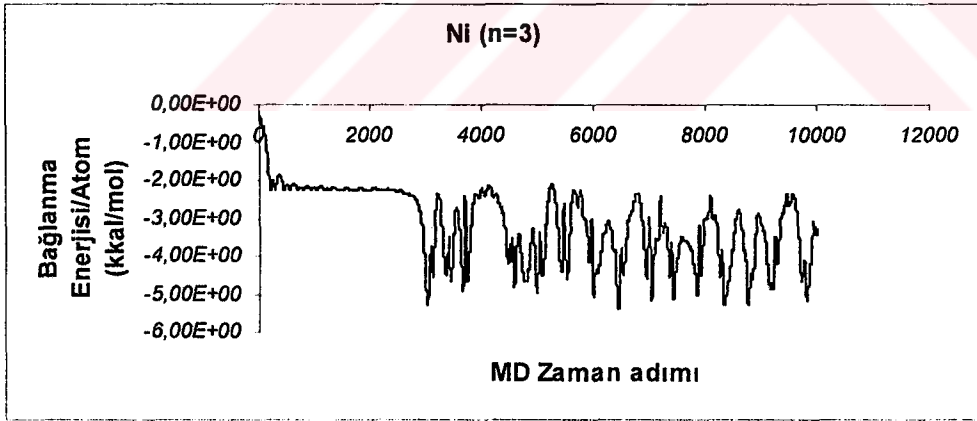
Şekil 4.2.1 Ni₃ klastırının 10⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



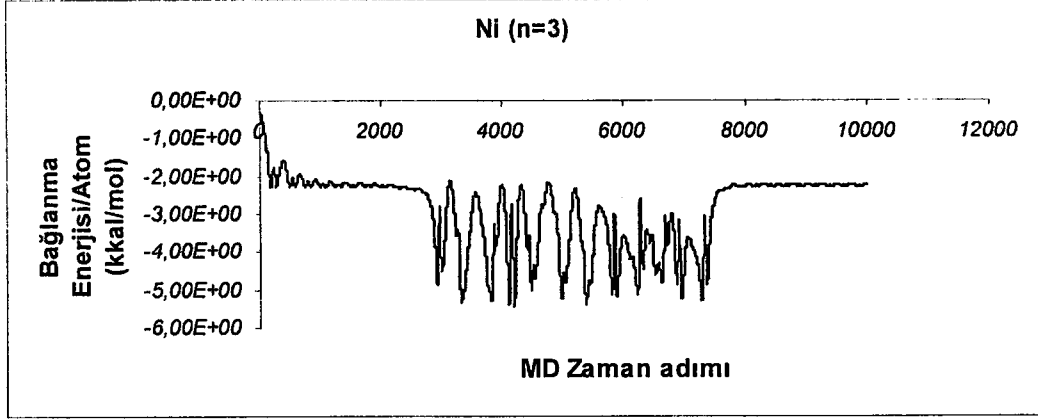
Şekil 4.2.2 Ni₃ klastırının 50⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



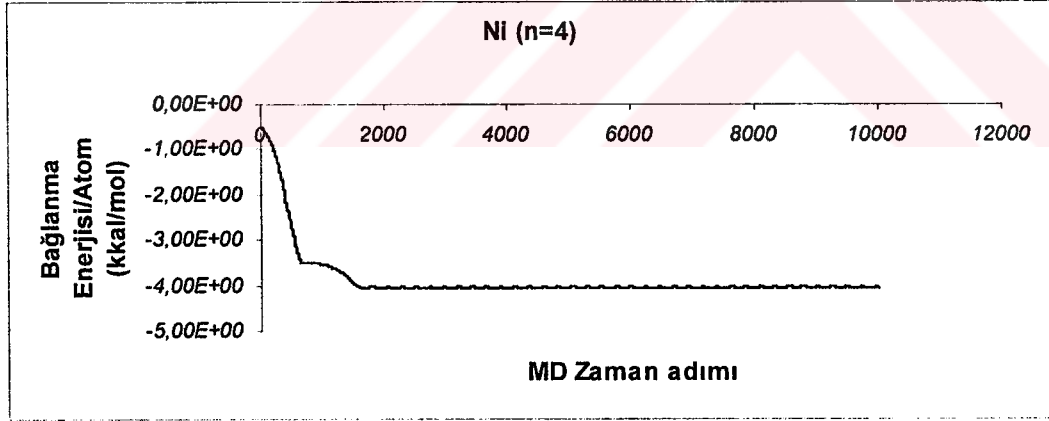
Şekil 4.2.3 Ni₃ klastırının 100⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



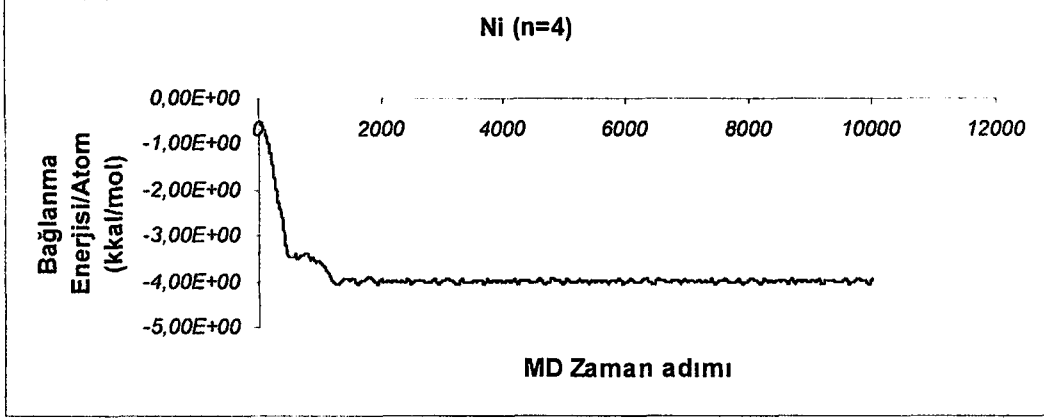
Şekil 4.2.4 Ni₃ klastırının 150⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



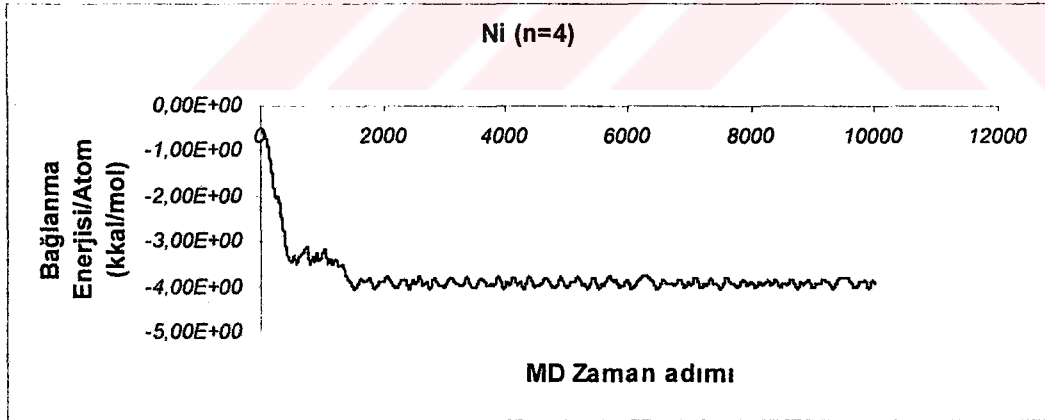
Şekil 4.2.5 Ni₃ klastırının 200⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



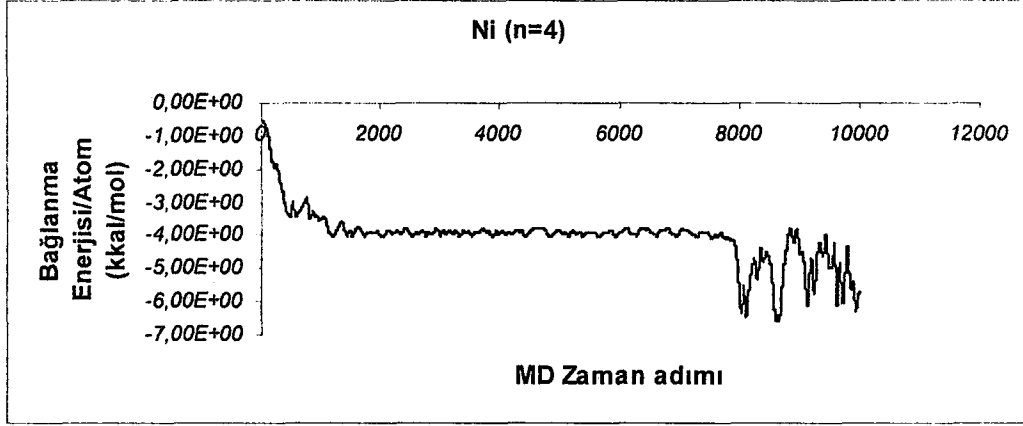
Şekil 4.2.6 Ni₄ klastırının 10⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



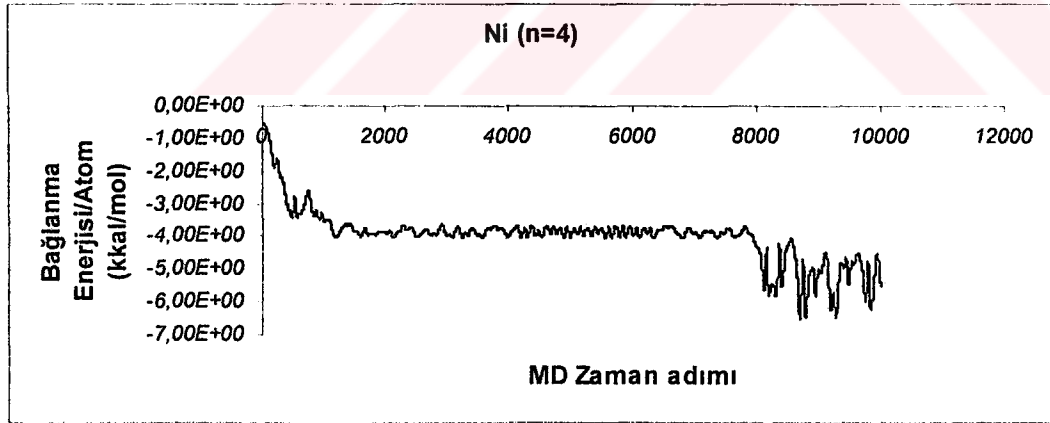
Şekil 4.2.7 Ni₄ klastırının 50⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



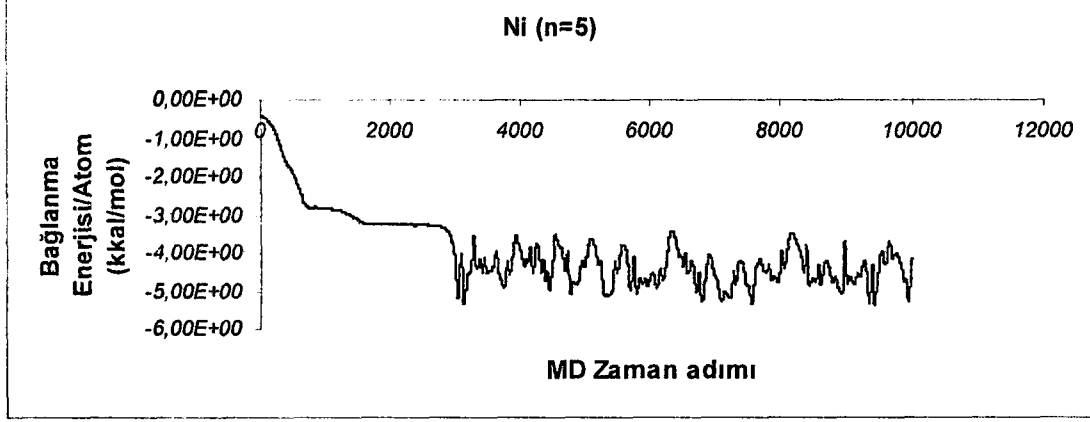
Şekil 4.2.8 Ni₄ klastırının 100⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



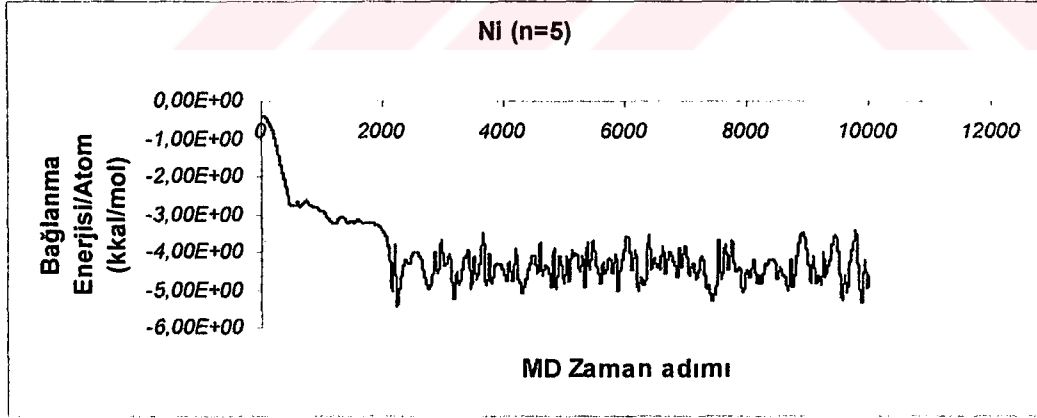
Şekil 4.2.9 Ni₄ klastırının 150⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



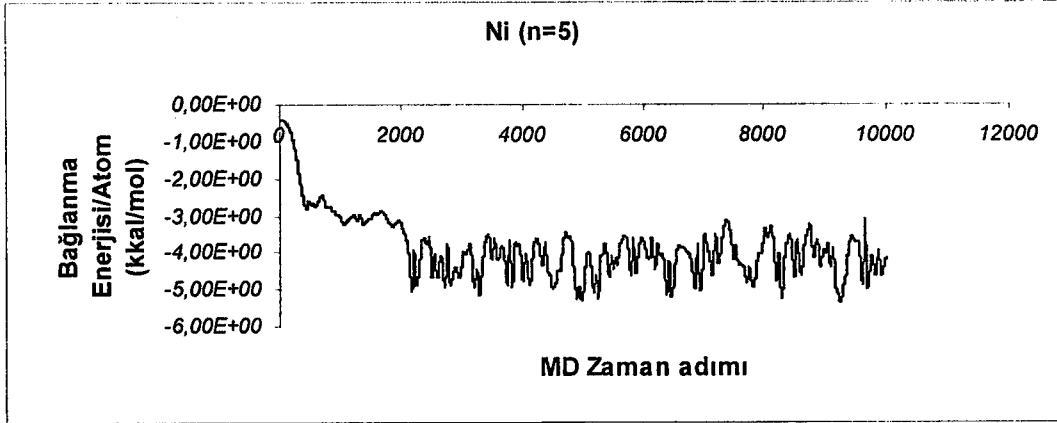
Şekil 4.2.10 Ni₄ klastırının 200⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



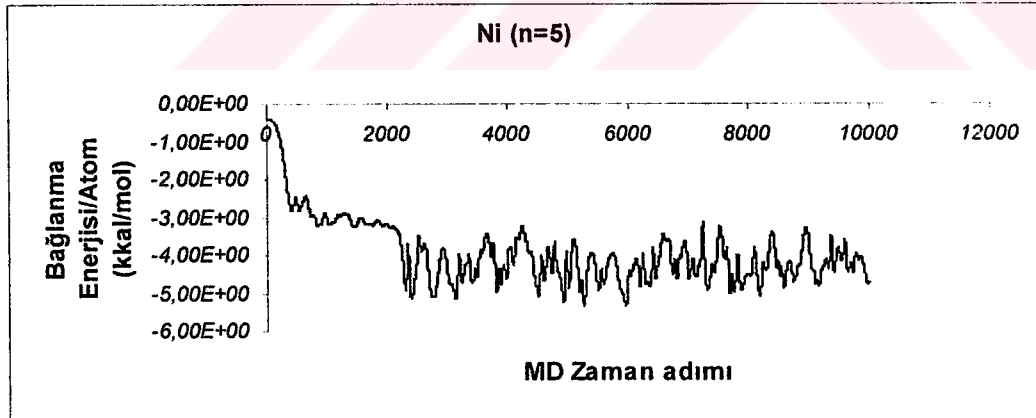
Şekil 4.2.11 Ni₅ klasterinin 10⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



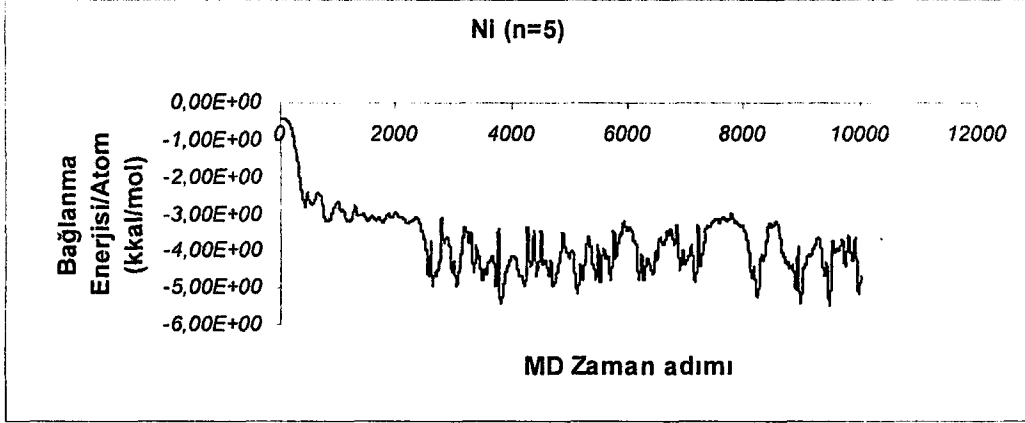
Şekil 4.2.12 Ni₅ klasterinin 50⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



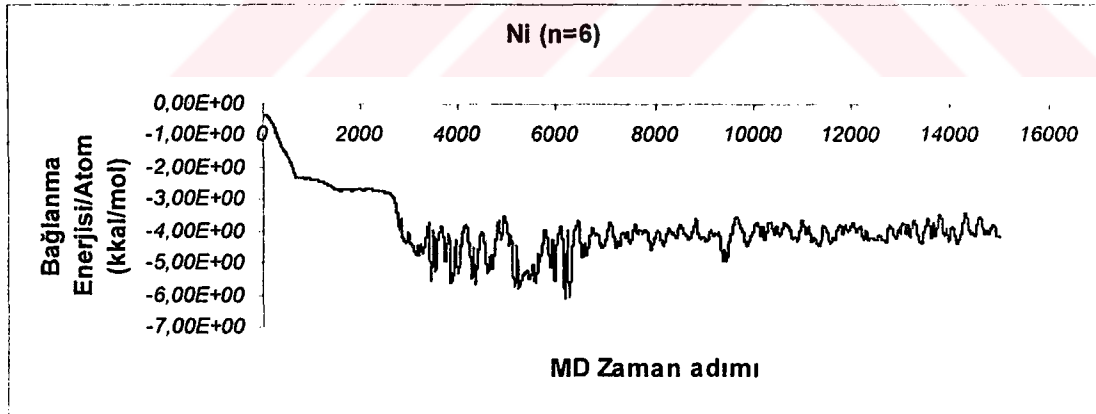
Şekil 4.2.13 Ni₅ klastırının 100⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



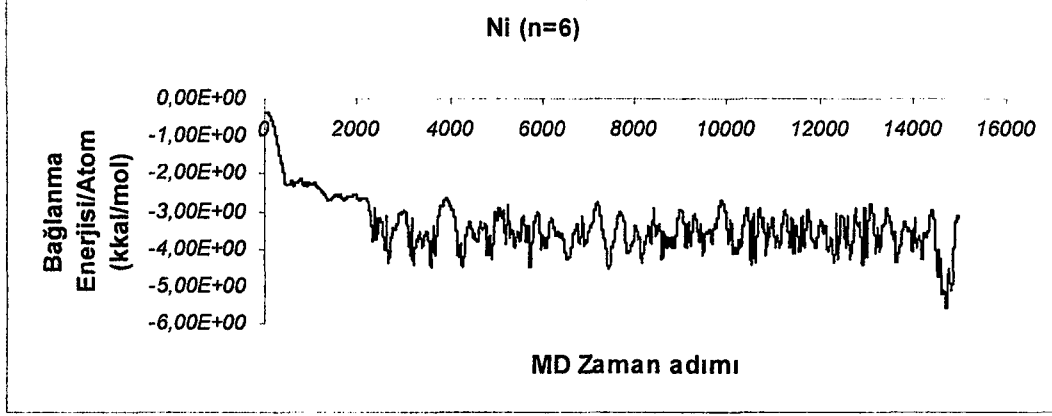
Şekil 4.2.14 Ni₅ klastırının 150⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



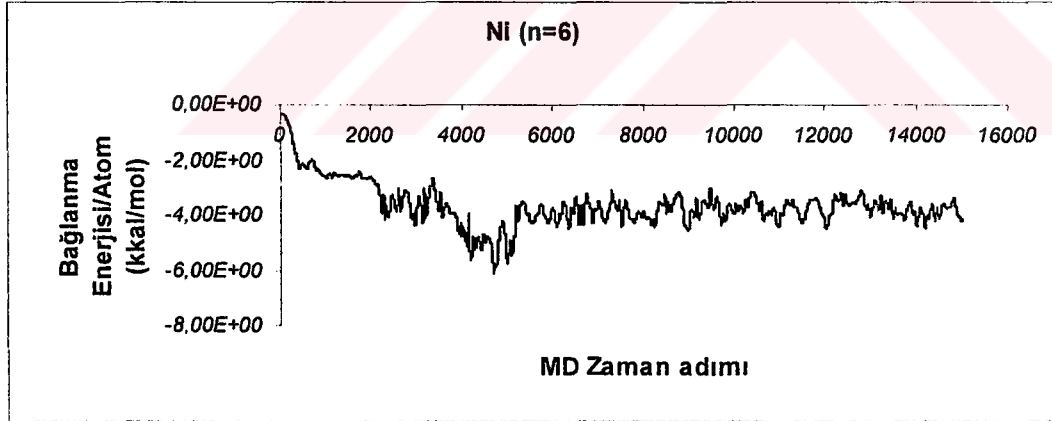
Şekil 4.2.15 Ni₅ klastırının 200 °K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



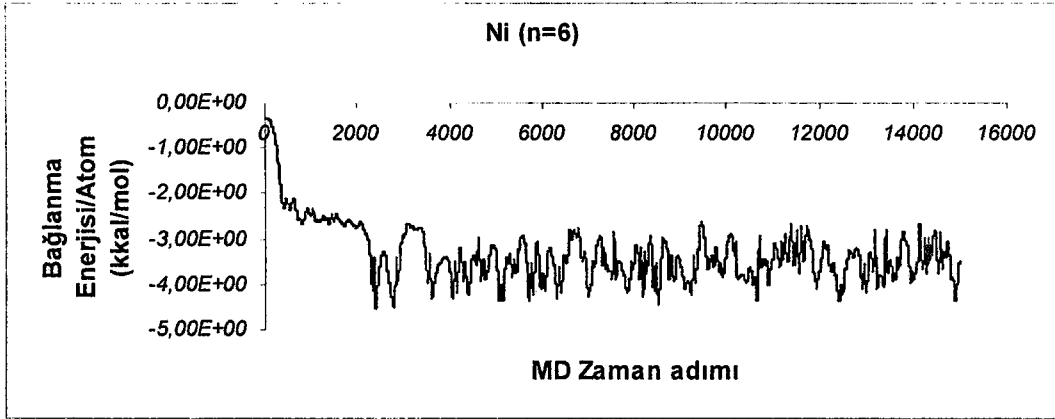
Şekil 4.2.16 Ni₆ klastırının 10 °K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



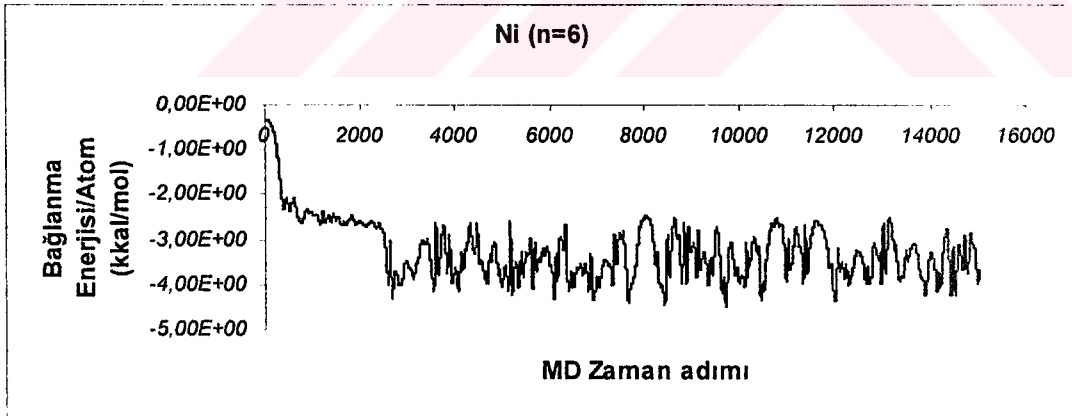
Şekil 4.2.17 Ni₆ klastırının 50⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



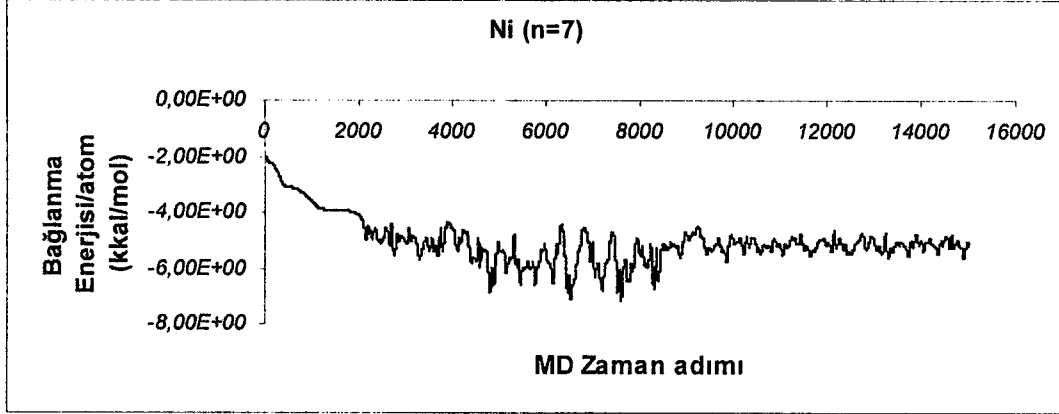
Şekil 4.2.18 Ni₆ klastırının 100⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



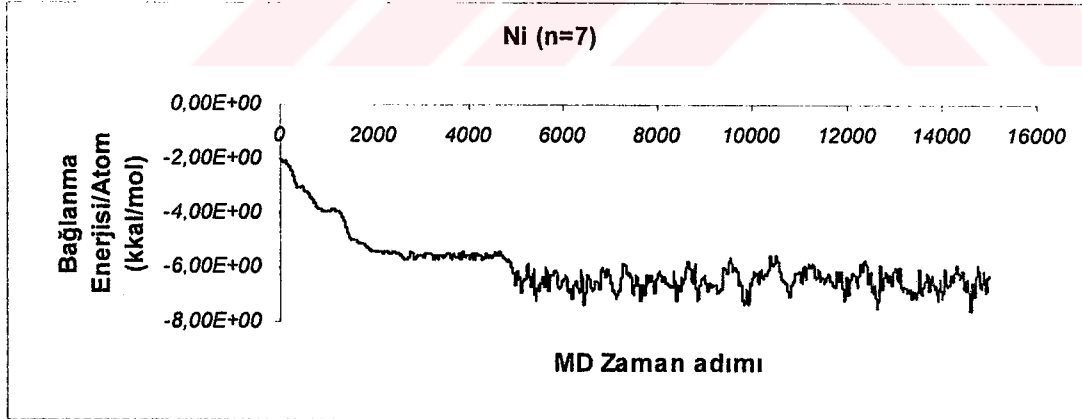
Şekil 4.2.19 Ni₆ klastırının 150⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



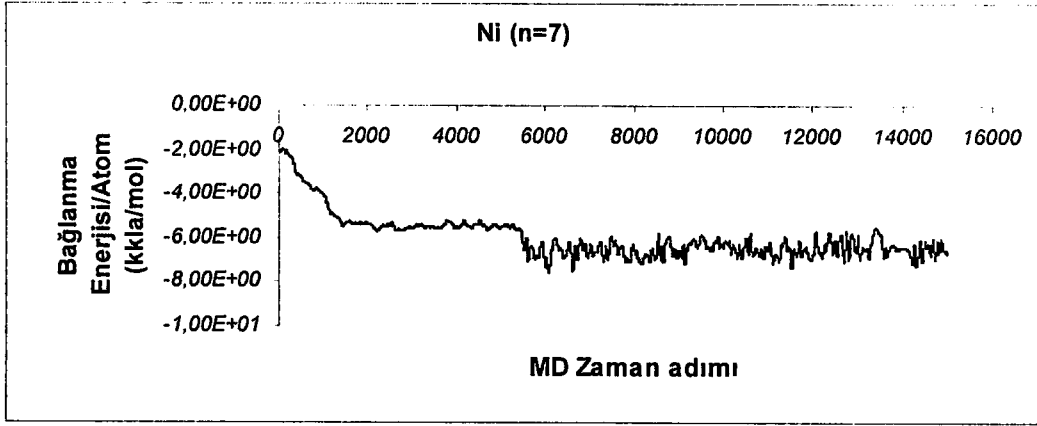
Şekil 4.2.20 Ni₆ klastırının 200⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



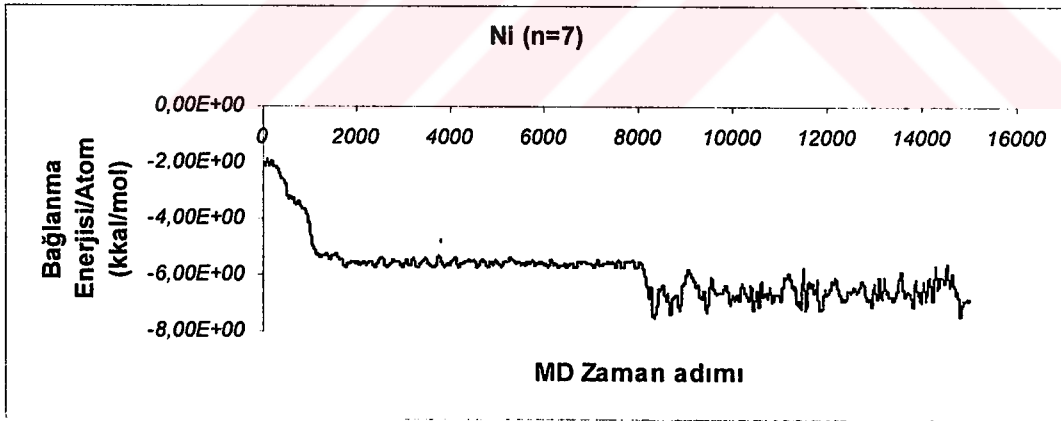
Şekil 4.2.21 Ni₇ klastırının 10⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



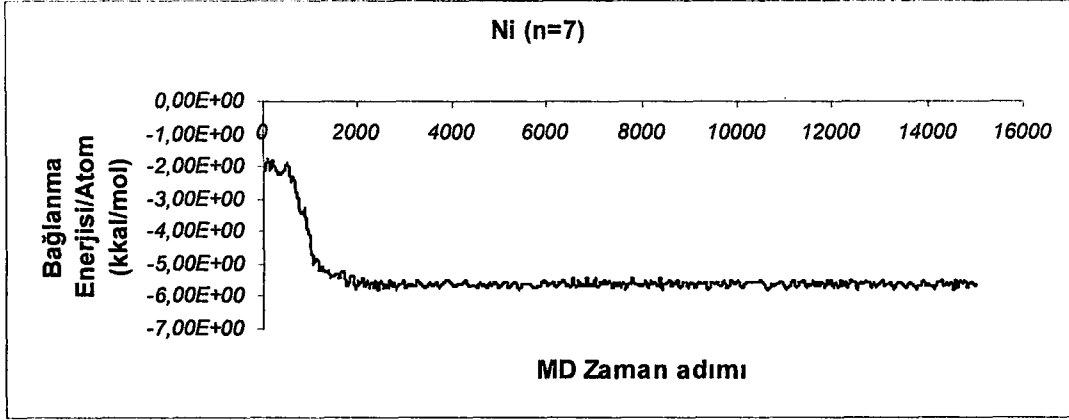
Şekil 4.2.22 Ni₇ klastırının 50⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



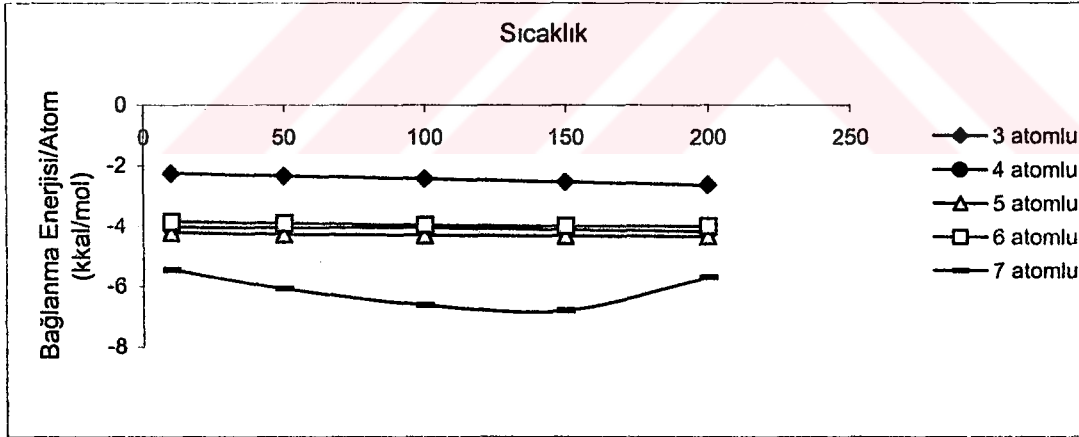
Şekil 4.2.23 Ni₇ klastırının 100⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



Şekil 4.2.24 Ni₇ klastırının 150⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



Şekil 4.2.25 Ni₇ klastırının 200⁰K de atom başına bağlanma enerjisinin MD zaman adımına bağlı değişimi



Şekil 4.2.26 Ni_n (3 ≤ n ≤ 7) klastırlarının atom başına bağlanma enerjilerinin sıcaklığa bağlı değişimi

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Moleküler dinamik simülasyon metoduyla yapılan bu tezde parçacıkların hareket denklemleri Şakir Erkoç potansiyeli ile düzenlenmiş, ilk hızlar Maxwell-Boltzman Hız dağılım fonksiyonu ile tesbit edilmiş ve başlangıç konumları rastgele seçilmiş ve klastırlar kararlı duruma ulaşincaya kadar moleküler dinamik simülasyon metod hız Verlet algoritması kullanılarak sürdürülmüştür.

Birinci kısımda; Ni_n ($3 \leq n \leq 7$) klastırlarının $10 \text{ }^\circ\text{K}$ sabit sıcaklıkta atom başına bağlanma enerjileri MD zaman adımına bağlı elde edilerek, bunlar yardımı ile, kararlı geometrik yapılara ulaşılmıştır.

Ni_3 klastırı için elde edilen geometrik yapı C_{2v} olup, literatürde bulunan diğer kararlı durum geometrileri D_{3h} , D_{3h} yapılarıdır.

Ni_4 klastırı için literatürde kararlı durum geometrik yapısı olarak D_{2d} , T_d , D_{4h} yapıları verilmektedir. Stave ve De Pristo, Nayak ve arkadaşları, T_d yapının kararlı olduğunu savunurlarken, Erkoç ise Ni_4 klastırında kare yani D_{4h} yapının daha kararlı olduğunu savunmuştur. Bu çalışmada Ni_4 klastırının D_{2d} durumunun daha kararlı olduğu görülmüştür. Ni_4 için klastırı bulduğumuz değerler literatürle uyum halindedir. (Nayak ve diğerleri, 1995).

Ni_5 klastırının kararlı durum geometrik yapısı D_{3h} dir. Bu yapı, Ni_5 klastırının kararlı durum geometrisi adına Nayak ve arkadaşlarının bulduğu sonuçla uyumaktadır. Bununla birlikte Ni_5 klastırı için diğer bir kararlı durum geometrisi de C_{5v} dir (Nayak ve diğerleri, 1995).

Ni_6 da ulaştığımız kararlı durum geometrik yapısı, O_h olup Estiu ve Zerner'in ulaştığı sonuçla örtüşmektedir. D_{2h} (oktahedral) yapısından farklı olarak Ni_6 klastırı için

DePristo ve arkadaşları ile Güven ve arkadaşları, D_{2h} yapısının kararlılığını savunmuşlardır (Stave ve De Pristo, 1992: Güven ve Eryürek, 1999: Estiu ve Zerner, 1996).

Ni_7 klastır için kararlı durum geometrisi adına elde ettiğimiz yapı C_{3v} yapısıdır. Ni_7 klastırına adına ulaşılabilecek bir diğer kararlı durum geometrisi D_{5h} dir (Erkoç, 1989).

Şekil 4.1.7 de gösterildiği gibi, atom başına bağlanma enerjisinin atom sayısına bağlı değişim eğrilerinden en kararlı yapının Ni_7 ve en az kararlı yapının ise Ni_3 klastır olduğu görülmektedir. Atom sayısı arttıkça atom başına bağlanma enerjisi azalmakta olup dolayısıyla kararlılık artmaktadır. Ni_6 klastır ise bu duruma uymamaktadır. Ni_6 klastır, Ni_5 ve Ni_7 klastırına göre daha az kararlıdır.

İkinci kısımda ise Ni_n ($3 \leq n \leq 7$) klastırlarının 10, 50, 100, 150 ve 200 °K sıcaklıklarının MD zaman adımına bağlı değişimleri incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça Ni_n ($3 \leq n \leq 7$) klastırlarının kararlı duruma ulaşma sürelerinde artma görülmektedir. Buna karşılık Ni_7 klastır hariç çalıştığımız diğer nikel klastırlarında sıcaklık artışı, kararlı durum potansiyel enerjisinde pek farklılık göstermemektedir. Ni_7 klastırında ise sıcaklık arttıkça atom başına bağlanma enerjisi değerindeki azalma ulaşılan sonuçlardan biridir.

Şekil 4.2.26 da atom başına bağlanma enerjilerinin sıcaklığa bağlı değişimleri görülmektedir. Burada Ni_3 , Ni_4 , Ni_5 , Ni_6 klastırlarında, sıcaklık değişimi atom başına bağlanma enerjisinde değişiklik meydana getirmezken Ni_7 klastırında enerjinin değiştiği görülmektedir. Buradan da çalışılan klastırlar içinde en kararlı klastırın Ni_7 klastır olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.1 Elde edilen geometrik yapıların literatürle karşılaştırması.

Ni _n (3≤n≤7) Klastırları					
3 atom	4 atom	5 atom	6 atom	7 atom	KAYNAK
D _{3h}	T _d	-	-	-	Şakir Erkoç (1989).
D _{3h}	T _d	D _{3h}	O _h	D _{5h}	Erkoç ve Arkadaşları (2000).
D _{2d} , D _{3h}	-	D _{3h}	O _h	-	Reusu ve Khanna (1995).
-	T _d	D _{3h}	D _{2h}	-	Güven ve Eryürek (1999).
-	T _d	D _{3h}	D _{2h}	-	Stave ve DePristo (1992).
-	T _d	D _{3h}	O _h	-	Rey ve Arkadaşları (1993).
-	T _d	-	-	-	Nayak ve Arkadaşları (1997).
-	D _{4h}	C _{4v}	O _h	-	Estiu ve Zerner (1996).
C _{2v}	D _{2d}	D _{3h}	O _h	C _{3v}	Bizim çalışmamız

6. KAYNAKLAR

- Andersen, H.C., (1980). Andersen, H.C., (1980). Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure and/or Temperature, *J. Chem. Phys.*, 72, 2384-2393
- Boustoni, I, Koutecky, J., (1988) Investigations of The Electronic and Geometric Structure of Small Li Anions, *J. Chem. Phys.* 88, 9, 5657-5662.
- Boustoni, I., Pewestorf, W., P., Fantucci, Bonacic-Koutecky, V., Koutecky J., Systematic Ab-Initio Configuration Study of Alkali-Metal Clusters, (1987), *Review B. Physical* 35, 18, 9437-9450.
- Erkoç, Ş., (1989). A New Empirical Many-Body Potential Energy Function: Application to Microcluster, *Phys. Stat. Sol. (B)*, 152, 447.
- Erkoç, Ş., (1997) Empirical Many-Body Potential Energy Functions used in computer simulations of condensed matter properties, *Physics Rep* 278, 79-92.
- Erkoç, Ş., Güneş B., Güneş P., (2000). Molecular Dynamics Simulations Of Nickel Clusters, *International Journal of Modern Physics C* 11, 5, 1013-1024.
- Estiu, G.L., Zerner, M.C., (1996) *J. Chem, Phys.* 97, 3386-3391
- Etters, R.D., Danilowicz, R., Kaelberer, J., (1977). A Calculation of the Entropy and Free- Energy Differences Between the Alpha-Phase and Beta-Phase of Solid Nitrogen, *J. Chem. Phys.*, 67, 4145-4153.
- Finnis, M.W., Sinclair, J.E., (1984). A Simple Empirical N-Body Potential for Transition-Metals, *Phil. Mg.* A50, 45-55.
- Güven, M.H., Eryürek M., (1999) Dynamical And Structural Properties Of The Ni₄ Cluster, *Phys, Stat, Sol(b)* 213, 283-295.

Halıcıoğlu, T., Bauschlicher, C.W. (1988). Reports On Progress In Physics, Rep. Prog. Phys., 51, 883-921.

Herman, D.W., (1986). Computer Simulation Methods in Theoretical Physics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 145.

Jellinek, J., Bonacic-Koutecky V., (1994). Ab-Initio Hartree-Fock Self-Consistent-Field Molecular-Dynamics Study of Structure and Dynamics of Li-8, J. Chem, Phys, 101, 10092.

Kara, İ., (1997) Doktora Tezi, Moleküler Dinamik Simülasyon Metodu ile Li_n , $Li-Li_n$, $O-Li_n$ ve $H-Li_n$, Etkileşmelerinin İncelenmesi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 123.

Koutecky, J., Fantucci, P., (1986). Theoretical Aspects of Metal Atom Clusters, Chem. Rev. 86, 539-587.

Nayak, S.K., Khanna S.N, Rao, B.K., Jena, P., (1997) Physics Of Nickel Clusters: Energetics And Equilibrium Geometries, J.Phys, Chem. A, 101, 1072-1080.

Pang, T., (1997). An Introduction to Computational Physics, Cambridge University Press, 160.

Reuse, F.A., Khanna S.N, (1995). Geometry, Electronic Structure and Magnetism of Small Ni-N ($N=2-6,8,13$) Clusters Chem, Phys, Lett., 234, 77-85.

Rey, C., Gallego, I.J., (1993). Molecular Dynamics of the Binding Energy and Melting of Transition of Metal Clusters, *Physics Rev.* 48, 8253-8259.

Stave, M.S., DePristo, A.E., (1992), The Structure Of Ni_N And Pd_N Clusters, *J. Chem. Phys.* 97, 5, 3386-3398.

Tobochnic, J., Gould, H., (1997). An Introduction To Computer Simulation Methods. Applications To Physical Systems 1, Adison-Wesley, 220.

Verlet, L., (1967). Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, *Physical Review*, 159, 1, 98-103.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Şükrü Çakmaktepe

Doğum Yeri : Afyon

Doğum Yılı : 09/03/1976

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise 1991-1994 Afyon Kocatepe Anadolu Lisesi

Lisans 1994-1998 Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Fizik Bölümü

Yabancı Dil : İngilizce

İş deneyimi:

2000-2001 Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma
Görevlisi

EK 1:

Moleküler dinamik simülasyonda kullanılan program.

```

IMPLICIT DOUBLEPRECISION(A-H,O-Z)
DIMENSION FX(210),FY(210),FZ(210),ffx(210),vx(210),vy(210),vz(210)
COMMON/COOR/X(210),Y(210),Z(210)
  INTEGER(4) iseed
  REAL(4) md
  CHARACTER*64 filename,configs
  WRITE (*, '(A\)' ) 'dosyaadi.uzanti gir:'
  READ (*, '(A\)' ) filename
  OPEN (3, FILE = filename, ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'NEW')
  WRITE (*, '(A\)' ) 'dosyaadi.uzanti gir:'
  READ (*, '(A\)' ) configs
  OPEN (4, FILE = configs, ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'NEW')
OPEN(1,file='giris.in', status='old')
READ(1,*) NPART,ITIME,ISTOP
READ(1,*) ALATIS,H
READ(1,*)(X(I),Y(I),Z(I),I=1,NPART)
  itref=10
  irep=50
  iseed = 425091
  rnd = RAN(iseed)
  iseed=rnd*1456
  R0 = 2.487

WRITE(4,2000) NPART,IREP,ITIME,ISTOP,ALATIS,H,ITREF
  WRITE(3,2000) NPART,IREP,ITIME,ISTOP,ALATIS,H,ITREF
  write(3,*)'giris koordinat verilerinin yazdırılması'
WRITE(3,2010)(X(I),Y(I),Z(I),I=1,NPART)
BK=8.6171E-5
DM=9.74588530E-26
HSQ = H*H
HS = 0.5*H/DM
HSQ2 = 0.5*HSQ/DM
N3 = 3*NPART
TSCALE = 16.0/(NPART-1.0)
VAVER = 1.13*SQRT(2*BK*ITREF/DM)
DO 10 I=1,NPART
  X(I) = X(I)*ALATIS
  Y(I) = Y(I)*ALATIS
  Z(I) = Z(I)*ALATIS
10 CONTINUE
!
```

```

X(I) = X(I)*ALATIS
Y(I) = Y(I)*ALATIS
Z(I) = Z(I)*ALATIS
10  CONTINUE
!
  CALL MXWELL(BK,DM,VX,VY,VZ,N3,ITREF,iseed)
!

IBAS = ISTOP+IREP
  TPOT = 0.0

  DO 200 ICLOCK=1,ITIME
  DO 210 I=1,NPART
  X(I) = X(I)+VX(I)*H+FX(I)*HSQ2
  Y(I) = Y(I)+VY(I)*H+FY(I)*HSQ2
  Z(I) = Z(I)+VZ(I)*H+FZ(I)*HSQ2
210  CONTINUE

  DO 220 I=1,NPART
  VX(I) = VX(I)+FX(I)*HS
  VY(I) = VY(I)+FY(I)*HS
  VZ(I) = VZ(I)+FZ(I)*HS
220  CONTINUE
  VIR  = 0.0
  EPOT2 = 0.0
  DO 225 I=1,NPART
  FX(I) = 0.0
  FY(I) = 0.0
  FZ(I) = 0.0
225  CONTINUE
  DO 270 I=1,NPARTM
  IP1 = I+1
  DO 270 J=IP1,NPART
  CALL TWOB(I,J,UIJ,FIJ,FXIJ,FYIJ,FZIJ)
  EPOT2 = EPOT2+UIJ
  FX(I) = FX(I)+B11*FXIJ
  FY(I) = FY(I)+B11*FYIJ
  FZ(I) = FZ(I)+B11*FZIJ
  FX(J) = FX(J)-B11*FXIJ
  FY(J) = FY(J)-B11*FYIJ
  FZ(J) = FZ(J)-B11*FZIJ
270  CONTINUE
  EPOT3 = 0.0
  NM1  = NPART-1
  NM2  = NM1-1

```

```

DO 40 I=1,NM2
IP1 = I+1
DO 40 J=IP1,NM1
JP1=J+1
DO 40 K=JP1,NPART
CALL THREEB(I,J,K,WIJK,FXTHR1,FYTHR1,FZTHR1,FXTHR2,
*   FYTHR2,FZTHR2,FXTHR3,FYTHR3,FZTHR3,B111)
FX(I)=FX(I)+FXTHR1
FY(I)=FY(I)+FYTHR1
FZ(I)=FZ(I)+FZTHR1
FX(J)=FX(J)+FXTHR2
FY(J)=FY(J)+FYTHR2
FZ(J)=FZ(J)+FZTHR2
FX(K)=FX(K)+FXTHR3
FY(K)=FY(K)+FYTHR3
FZ(K)=FZ(K)+FZTHR3
40 CONTINUE
DO 222 I=1,NPART
FX(I)=C0*FX(I)
FY(I)=C0*FY(I)
FZ(I)=C0*FZ(I)
222 CONTINUE
DO 286 I=1,NPART
FFX(I)=FX(I)+FY(I)+FZ(I)
286 CONTINUE
!WRITE(3,3)ICLOCK,(FFX(I),I=1,NPART)
EPOT2=B11*EPOT2
EPOT3=B111*EPOT3
EPOTB=EPOT2+EPOT3
EPOT22=EPOT22+EPOT2
EPOT33=EPOT33+EPOT3
TPOT=TPOT+EPOTB
END IF
!
DO 300 I=1,NPART
VX(I)=VX(I)+FX(I)*HS
VY(I)=VY(I)+FY(I)*HS
VZ(I)=VZ(I)+FZ(I)*HS
300 CONTINUE
!
EKIN=0.0
!
DO 305 I=1,NPART
EKIN=EKIN+DM*VX(I)*VX(I)
EKIN=EKIN+DM*VY(I)*VY(I)

```

```

      EKin=EKin+DM*VZ(I)*VZ(I)
305  CONTINUE
      VEL=0.0
      COUNT=0.0
!
      DO 306 I=1,NPART
      VXX=VX(I)*VX(I)
      VYY=VY(I)*VY(I)
      VZZ=VZ(I)*VZ(I)
      SQ=SQRT(VXX+VYY+VZZ)
      SQT=SQ
      IF(SQT.GT.VAVER) COUNT=COUNT+1.0
      VEL=VEL+SQ
306  CONTINUE

```

```

      TS=3*NPART*BK*ITREF
      SC=TS/EKin
      SC=SQRT(SC)
      DO 310 I=1,NPART
      VX(I)=VX(I)*SC
      VY(I)=VY(I)*SC
      VZ(I)=VZ(I)*SC
310  CONTINUE
      END IF
      END IF
      EK =EKIN/NPART
      EPOT=AA*EPOTB
      EPOT=(EPOT*23.0609)/NPART
      ETOT=EK+EPOT
      TE=TSCALE*EKIN
      TEMP=(2.0*EKIN)/(3.0*NPART*BK)
      VEL=VEL/NPART
      IF((ICLOCK/4)*4.EQ.ICLOCK)THEN
      WRITE(4,2100) ICLOCK,EPOT,EK,ETOT
      END IF

```

```

200  CONTINUE

```

```

!
```

```

      IORTAD=ICLOCK-IBAS
      TPOT=TPOT/IORTAD
      TPOT=AA*TPOT
      EPOT22=EPOT22/IORTAD
      EPOT33=EPOT33/IORTAD
      EPOT22=(23.0609*EPOT22)/NPART
      EPOT33=(23.0609*EPOT33)/NPART
      EPOT22=EPOT22*AA

```

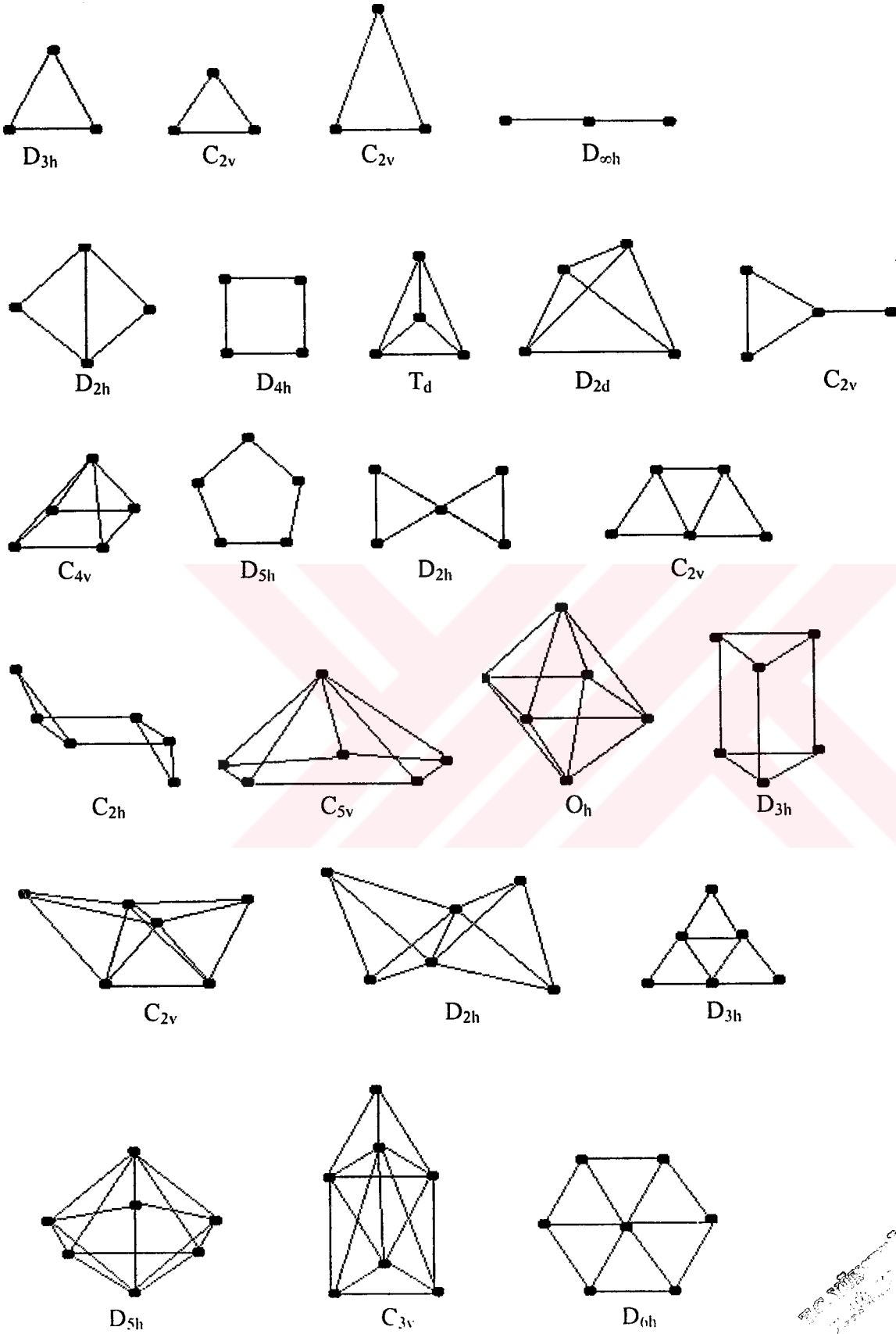
```

EPOT33=EPOT33*AA
TPOT=23.0609*TPOT/NPART
DO 76 I=1,NM1
DO 76 J=IP1,NPART
CALL DIS(I,J,RIJ,RIJ2,XX,YY,ZZ)
RIJ=RIJ/0.5292
WRITE(3,2300) I,J,RIJ
76 CONTINUE
DO 75 I=1,NPART
X(I)=X(I)/0.5292
Y(I)=Y(I)/0.5292
Z(I)=Z(I)/0.5292
WRITE(3,2200) I,X(I),Y(I),Z(I)
75 CONTINUE
WRITE(4,2150)TPOT,EPOT,TEMP,ITREF,TE
WRITE(4,2201) ALATIS,EPOT22,EPOT33
3 FORMAT(8Hfx fy fz,I7,3(E15.6,2x))
1000 FORMAT(I2,5X,I6,3X,I6)
1100 FORMAT(F4.2,12X,E15.1,/)
1200 FORMAT(5X,3(F10.7,3x))
2000 FORMAT(3X,'NPART =',I6,5X,'IREP =',I6,/,3X,'ITIME =',I6,
* 5X,'ISTOP =',I6,/,3X,'ALATIS=',E12.5,
* 5X,'H =',E12.5,/,3X,'ITREF =',I3)
2010 FORMAT(3(1X,F20.3))
2100 FORMAT(4X,I7,5X,3(E12.5,5X))
2150 FORMAT(2X,'TPOT =',F6.2,
+ /,2X,'EPOT =',F6.2,
+ /,2X,'TEMP =',E12.5,
+ /,2X,'ITREF=',I3,
+ /,2X,'TE =',E12.5)
2200 FORMAT(2X,'I=',I2,2X,'X(I)=' ,e17.8,2X,'Y(I)=' ,e17.8,
+ 2X,'Z(I)=' ,e17.8)
2201 FORMAT(2X,'ALATIS=',E15.7,2X,'EPOT2=' ,F6.2,2X,'EPOT3=' ,F6.2/)
2300 FORMAT(2X,'I=',I2,2X,'J=',I2,2X,'RIJ=' ,F6.3)

STOP
END

```

EK 2: N_n ($3 \leq n \leq 7$) klastırlarının literatürde bulunan kararlı durum geometrileri.



© 2008 Wiley Periodicals, Inc.
 Journal of Molecular Structure
 678: 57-62 (2008)