

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI  
DOKTORA TEZİ

TOPAKLARIN YAPI ve DİNAMİKLERİNİN İNCELENMESİ

MURAT ATIŞ

HAZİRAN 2005

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

Bu tezin Doktora tezi olarak FİZİK Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Bu tezi okuduğumuzu ve Doktora tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Hüseyin AKTAŞ

Prof. Dr. İlhan AKSOY

Prof. Dr. Ali Paşa AYDIN

Prof. Dr. Ziya B. GÜVENÇ

Doç. Dr. Mehmet ÇİVİ

## ÖZET

### TOPAKLARIN YAPI ve DİNAMİKLERİNİN İNCELENMESİ

ATİŞ, Murat

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Doktora Tezi

Danışman : Prof. Dr. Hüseyin AKTAŞ

Ortak Danışman : Prof. Dr. Ziya B. GÜVENÇ

Haziran 2005, 136 sayfa

Bu çalışmada  $Ag_N$  ( $2 \leq N \leq 56$ ) topaklarının en düşük enerjili kararlı yapıları, toplam enerjileri, atom başına bağ enerjileri, birinci ve ikinci fark enerjileri, izomer oluşma olasılıkları, atom başına ortalama bağ uzunlukları ve atom başına ortalama komşu sayıları Voter-Chen versiyon Embedded Atom Potansiyeli kullanılarak Moleküler Dinamik, Monte Carlo ve Genetik Algoritma yöntemleri ile incelendi. Ayrıca,  $Ag_N$  ( $5 \leq N \leq 56$ ) topaklarının erime dinamikleri tüm sistem ve her bir atom için bağ uzunluklarının kare ortalama kareköklerinin değişimi, özısı, uzun ve kısa zaman ortalamalı komşuluk sayıları ve kısa zaman ortalamalı sıcaklık grafikleri yardımıyla incelendi. Sonuçlar literatürdeki uygun çalışmalarla karşılaştırıldı.

**Anahtar Kelimeler** : Topaklar, Gümüş, Ag, MD, MC, GA, Hamming'in Predictor Corrector Algoritması, Embedded Atom Potansiyeli, LBFSGS, Termal Soğutma.

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF STRUCTURE AND DYNAMICS OF CLUSTERS

ATİŞ, Murat

Kırıkkale University

Graduate School Of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Ph. D. Thesis

Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin AKTAŞ

Co-visor : Prof. Dr. Ziya B. GÜVENÇ

JUNE 2005, 136 pages

In this study, the most stable structures, total energies, binding energies per atom, the first and the second energy differences, and isomer forming probability of  $Ag_N$  ( $2 \leq N \leq 56$ ) clusters were investigated with using Molecular Dynamics, Monte Carlo and Genetic Algorithm methods based on Voter-Chen version of Embedded Atom Potential. In addition, melting dynamics of  $Ag_N$  ( $5 \leq N \leq 56$ ) clusters were described in terms of atom resolved root-mean-square bond-length fluctuations, coordination numbers, specific heats and, short-time averaged temperatures. Some of these diagnostic tools are also used for the whole clusters. Results are compared to the relevant literatures.

**Key Words:** Cluster, Silver, Ag, MD, MC, GA, Hamming's Predictor Corrector Algorithm, Embedded Atom Potential, LBFGS, Thermal Quenching.

**Aileme**

## TEŞEKKÜR

Bu alıőma boyunca daima yardım ve desteklerini gördüğüm danışman hocalarım Prof. Dr. Hüseyin AKTAŞ ve Prof. Dr. Ziya B. GÜVENÇ'e teşekkürlerimi ve minnetlerimi sunarım. Her yönüyle desteğini gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Cem ÖZDOĞAN ve Yrd. Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM'a teşekkür ederim. Ayrıca, maddi ve manevi desteklerini gördüğüm bütün çalışma arkadaşlarıma, özellikle Arő. Gör. Dr. H. Ali ÇETİNKARA ve Arő. Gör. Dr. Mustafa YILMAZLAR'a teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
İTHAF .....	iii
TEŞEKKÜR .....	iv
İÇİNDEKİLER .....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
1. GİRİŞ .....	1
2. MATERYAL VE YÖNTEM .....	5
2.1. Giriş .....	5
2.2. Topaklar (Kümeler) .....	5
2.2.1. Topakların Deneysel Olarak Üretilmesi ve İncelenmesi .....	8
2.2.2. Topakların Teorik Çalışmalara Katkısı ve Teorisi .....	9
2.3. Simülasyon Yöntemleri .....	11
2.3.1. Moleküler Dinamik Simülasyon Modeli .....	11
2.3.2. Monte Carlo Simülasyon Modeli .....	13
2.3.3. Genetik Algoritma .....	15
2.3.4. LBFGS Rutini .....	17
2.4. İntegrasyon Yöntemi .....	17
2.4.1. Tahmin Et-Düzeltil (Predictor Corrector) Algoritması .....	19
2.5. Etkileşme Potansiyeli .....	21
2.5.1. Embedded Atom Potansiyeli .....	23

2.6. Sonuçların Analizi .....	25
3. ARAŞTIRMA BULGULARI .....	28
3.1. Gümüş Topaklarının Enerjileri, Kararlılıkları ve Bulunma Olasılıkları .....	28
3.1.1. GA ile Elde Edilen Kararlı Yapılar .....	35
3.2. $Ag_N$ ( $2 \leq N \leq 56$ ) Topaklarının Yapıları, Özellikleri ve Erime Dinamikleri .....	38
3.2.1. $Ag_N$ ( $2 \leq N \leq 18$ ) Topakları .....	40
3.2.1.1. $Ag_N$ ( $5 \leq N \leq 11$ ) Topaklarının Erime Dinamikleri .....	48
3.2.1.2. $Ag_{12}$ Topağının Erime Dinamiği .....	53
3.2.1.3. $Ag_{13}$ Topağının Erime Dinamiği .....	56
3.2.1.4. $Ag_{14}$ Topağının Erime Dinamiği .....	58
3.2.1.5. $Ag_N$ ( $15 \leq N \leq 18$ ) Topaklarının Erime Dinamikleri .....	60
3.2.2. $Ag_N$ ( $19 \leq N \leq 36$ ) Topakları .....	64
3.2.2.1. $Ag_N$ ( $19 \leq N \leq 36$ ) Topaklarının Erime Dinamikleri .....	68
3.2.3. $Ag_{37}$ ve $Ag_{38}$ Topakları .....	72
3.2.3.1. $Ag_{37}$ ve $Ag_{38}$ Topaklarının Erime Dinamikleri .....	73
3.2.4. $Ag_N$ ( $39 \leq N \leq 45$ ) Topakları .....	76
3.2.4.1. $Ag_{39}$ ve $Ag_{40}$ Topaklarının Erime Dinamikleri .....	79
3.2.4.2. $Ag_{41}$ Topağının Erime Dinamiği .....	81
3.2.4.3. $Ag_N$ ( $42 \leq N \leq 45$ ) Topaklarının Erime Dinamikleri .....	83
3.2.5. $Ag_N$ ( $46 \leq N \leq 56$ ) Topakları .....	85
3.2.5.1. $Ag_N$ ( $46 \leq N \leq 54$ ) Topaklarının Erime Dinamikleri .....	89
3.2.5.2. $Ag_{55}$ Topağının Erime Dinamiği .....	91
3.2.5.3. $Ag_{56}$ Topağının Erime Dinamiği .....	97



4. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	100
KAYNAKLAR .....	108
Ek-A .....	114

## ÇİZELGELER DİZİNİ

- Çizelge 3.1.**  $Ag_N$  ( $2 \leq N \leq 29$ ) topaklarının soldan sağa doğru sırasıyla MD, MC, GA ve LBFSGS ile bulunmuş toplam enerji değerleri (eV), atom başına düşen bağlanma enerjileri (eV/atom), birinci ve ikinci fark enerjileri (eV) ..... 31
- Çizelge 3.2.**  $Ag_N$  ( $30 \leq N \leq 56$ ) topaklarının soldan sağa doğru sırasıyla MD, MC, GA ve LBFSGS ile bulunmuş toplam enerji değerleri (eV), atom başına düşen bağlanma enerjileri (eV/atom), birinci ve ikinci fark enerjileri (eV) ..... 32
- Çizelge 3.3.**  $Ag_N$  ( $2 \leq N \leq 18$ ) topaklarının atom sayısı, ESW, ön erime sıcaklığı, erime sıcaklığı, ortalama  $d$  (bağ uzunluğu) ve ortalama  $Z$  (komşu sayısı) değerleri ..... 40
- Çizelge 3.4.**  $Ag_N$  ( $19 \leq N \leq 36$ ) topaklarının atom sayısı, ESW, ön erime sıcaklığı, erime sıcaklığı, ortalama  $d$  (bağ uzunluğu) ve ortalama  $Z$  (komşu sayısı) değerleri ..... 66
- Çizelge 3.5.**  $Ag_N$  ( $39 \leq N \leq 45$ ) topaklarının atom sayısı, ESW, ön erime sıcaklığı, erime sıcaklığı, ortalama  $d$  (bağ uzunluğu) ve ortalama  $Z$  (komşu sayısı) değerleri ..... 78
- Çizelge 3.6.**  $Ag_N$  ( $46 \leq N \leq 56$ ) topaklarının atom sayısı, ESW, ön erime sıcaklığı, erime sıcaklığı, ortalama  $d$  (bağ uzunluğu) ve ortalama  $Z$  (komşu sayısı) değerleri..... 88

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 2.1.</b> İki parçacık arasındaki EAM Potansiyeli .....	26
<b>Şekil 3.1.</b> $Ag_N$ ( $2 \leq N \leq 56$ ) topaklarının bağlanma enerjilerinin (BE) atom sayısına (N) göre değişimi .....	33
<b>Şekil 3.2.</b> $Ag_N$ ( $2 \leq N \leq 56$ ) topaklarının birinci fark enerjisinin ( $\Delta E^{(1)}$ ) atom sayısına (N) göre değişimi .....	33
<b>Şekil 3.3.</b> $Ag_N$ ( $2 \leq N \leq 56$ ) topaklarının ikinci fark enerjisinin ( $\Delta E^{(2)}$ ) atom sayısına (N) göre değişimi .....	34
<b>Şekil 3.4.</b> $Ag_N$ ( $3 \leq N \leq 29$ ) topaklarının ilk üç isomerlerinin oluşma olasılıklarının atom sayısına göre değişimi .....	36
<b>Şekil 3.5.</b> $Ag_N$ ( $30 \leq N \leq 56$ ) topaklarının ilk üç isomerlerinin oluşma olasılıklarının atom sayısına göre değişimi .....	36
<b>Şekil 3.6.</b> GA metot ile elde edilen $Ag_N$ ( $2 \leq N \leq 56$ ) topaklarının MC metot ile bulunan yapılara göre enerji farklarının atom sayısına (N) göre değişimi .....	37
<b>Şekil 3.7.</b> $Ag_N$ ( $2 \leq N \leq 18$ ) topaklarının MD, MC ve GA ile bulunmuş en düşük enerjili yapıları .....	39
<b>Şekil 3.8.</b> L) $Ag_7$ , R) $Ag_{12}$ için a) RMS, b) özısı c) atomik RMS, d) zaman ortalamalı atomik Z'nin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi .....	50
<b>Şekil 3.9.</b> $Ag_7$ topağı için sıcaklığın kısa zaman ortalama değerinin zaman adımının fonksiyonu olarak değişimi .....	51
<b>Şekil 3.10.</b> L) $Ag_7$ ve R) $Ag_{12}$ için kısa zaman ortalamalı atomik Z değerlerinin zamanın fonksiyonu olarak değişimi .....	54
<b>Şekil 3.11.</b> $Ag_{12}$ topağı için sıcaklığın kısa zaman ortalama değerinin zaman adımının fonksiyonu olarak değişimi .....	55
<b>Şekil 3.12.</b> L) $Ag_{13}$ , R) $Ag_{14}$ için a) RMS, b) özısı c) atomik RMS, d) zaman ortalamalı atomik Z'nin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi .....	57

<b>Şekil 3.13.</b> Ag <sub>13</sub> topağı için sıcaklığın kısa zaman ortalama değerinin zaman adımının fonksiyonu olarak değişimi .....	58
<b>Şekil 3.14.</b> L) Ag <sub>13</sub> ve R) Ag <sub>14</sub> için kısa zaman ortalamalı atomik Z değerlerinin zamanın fonksiyonu olarak değişimi .....	61
<b>Şekil 3.15.</b> Ag <sub>14</sub> topağı için sıcaklığın kısa zaman ortalama değerinin zaman adımının fonksiyonu olarak değişimi .....	62
<b>Şekil 3.16.</b> Ag <sub>N</sub> (19 ≤ N ≤ 36) topaklarının MD, MC ve GA ile bulunmuş en düşük enerjili yapıları .....	65
<b>Şekil 3.17.</b> Ag <sub>37</sub> ve Ag <sub>38</sub> topaklarının MD, MC ve GA ile bulunmuş en düşük enerjili yapıları (GA ile bulunan farklı yapı ayrıca verilmiştir) .....	73
<b>Şekil 3.18.</b> L) Ag <sub>38</sub> , R) Ag <sub>41</sub> için a) RMS, b) özısı c) atomik RMS, d) zaman ortalamalı atomik Z'nin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi .....	74
<b>Şekil 3.19.</b> Ag <sub>N</sub> (39 ≤ N ≤ 45) topaklarının MD, MC ve GA ile bulunmuş en düşük enerjili yapıları (GA ile bulunan farklı yapılar ayrıca verilmiştir) .....	77
<b>Şekil 3.20.</b> Ag <sub>41</sub> topağı için sıcaklığın kısa zaman ortalama değerinin zaman adımının fonksiyonu olarak değişimi .....	84
<b>Şekil 3.21.</b> Ag <sub>N</sub> (46 ≤ N ≤ 56) topaklarının MD, MC ve GA ile bulunmuş en düşük enerjili yapıları (GA ile bulunan farklı yapılar ayrıca verilmiştir) .....	87
<b>Şekil 3.22.</b> L) Ag <sub>55</sub> (MD+TQ), R) Ag <sub>55</sub> (MD+LBFGS) için a) RMS, b) özısı, c) atomik RMS, d) zaman ortalamalı atomik Z'nin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi .....	93
<b>Şekil 3.23.</b> MD+TQ yöntemi kullanılarak elde edilen Ag <sub>55</sub> topağı için sıcaklığın kısa zaman ortalama değerinin zaman adımının fonksiyonu olarak değişimi .....	94
<b>Şekil 3.24.</b> MD+LBFGS yöntemi kullanılarak elde edilen Ag <sub>55</sub> topağı için sıcaklığın kısa zaman ortalama değerinin zaman adımının fonksiyonu olarak değişimi .....	94

## 1. GİRİŞ

Topaklar, çeşitli sayıdaki, aynı yada farklı cins atom veya moleküllerin bir araya gelerek oluşturdukları kararlı yapılardır. Büyüklüklerine göre küçük, orta ve büyük boyutlu olarak sınıflandırılabilir. Büyük boyutlu topaklar on binlerce seviyesindeki atomlar topluluğundan oluşur. Topakların büyüklükleri onların özelliklerini etkileyen bir parametredir. Topaklar katı yapılardan ve moleküllerden farklıdır. Böyle bir atom veya molekül topluluğu için kararlı hallerin durumu, çukurlar ve çeşitli yükseltilerden oluşan geniş bir alan gibidir. Bir top rasgele atıldığında, bu çukurlardan birisine düşecek ve orada kalacaktır. Arazi birçok çukurla doludur ve topun düşme ihtimali olan çukurlardan hangisine yerleşeceği rasgelelik arz eder. Bu çukurlardan bazıları daha derindir ve topun buralardan çıkma olasılığı daha azdır. Bunun gibi, atom veya molekül toplulukları da bir araya geldiklerinde aralarında bağlar yaparlar ve potansiyel enerjisi daha düşük kararlı bir duruma geçerler. Atomların oluşturduğu yapıların potansiyel enerjileri farklıdır ve en düşük potansiyel enerjili durum o atom veya molekül topluluğu için en kararlı yapıdır. Oluşan bir bağ yapısı dış etkilerle veya kendiliğinden bozularak daha kararlı bir yapıya dönüşebilir. Oluşan yapıların hepsi de birer topaktır ve yalnızca kararlılıkları farklıdır.

Teorik ve deneysel çalışmaların yanında, bilgisayar dünyasındaki gelişmeler, bu alandaki çalışmaların da, bilgisayar ortamında simülasyonlarla yapılması yolunu açmış, bilgisayar simülasyonlarına dayalı hesaplama yöntemleri gelişmiştir. Simülasyon teknikleri kullanılarak mikroyapıdaki

olayların ve özelliklerin incelenmesi önemli bir adım olmuştur. Deney ve teorinin yeterli olmadığı bazı durumlarda bilgisayar benzetiminden faydalanmak kaçınılmaz hale gelmiştir. Simülasyon, teorik olarak çözülmesi zor karmaşık sistemlerin ve laboratuvarların deneysel ortamında incelenmesi zor, pahalı ve zaman alan deneylerin bilgisayar ortamında yapılabilmesini mümkün kılmaktadır. Atom ve moleküller üzerine yapılan çalışmalarda, Moleküler Dinamik (MD), Monte Carlo (MC) ve Genetik Algoritma (GA) gibi modeller geliştirilmiştir. MD model, çok parçacıklı sistemlerin bir bilgisayar benzetimidir. MC model, rasgele üretilen sayılarla çözüme ulaşan istatistiksel bir simülasyon modelidir. GA modeli ise, doğal çeşitlilik ve seçime benzer bir eleme ile çözüme gider.

Simülasyon teknikleri ile, atom topaklarının kararlı izomerleri, izomerler arası geçişler, erime ve parçalanma dinamikleri, elastik ve termodinamik özelliklerinin hesaplanması, yapısal kusurlar, atomik yayılım ve süperiyonik iletkenler vb. olayları incelemek mümkündür. Bir kristalin dinamik yapı faktörü, nötron saçılma deneyleri ile gözlenebildiği gibi, simülasyon yöntemleriyle de incelenebilmektedir. Topaklar teknolojide; yeni malzeme üretimi, metal topaklarının süperiletkenlik ve magnetik özelliklerinden yararlanılması, küçük parçacıkların vakumda kısmen eritilerek yapıştırılması ve fotoğrafçılık gibi alanlarda yararlı olmuştur <sup>(1,2)</sup>.

Literatürde Ag<sup>(3-17)</sup>, Ni<sup>(3,4,11,18-23)</sup>, Pd<sup>(3,4,24-27)</sup>, Cu<sup>(3,4,10,11,28,29)</sup>, Be<sup>(30)</sup>, Ar<sup>(31)</sup>, Au<sup>(3-5,10,11,32-35)</sup>, Pt<sup>(11,36-38)</sup> ve Rh<sup>(11)</sup> gibi çeşitli atom topaklarına ait çalışmalara rastlamak mümkündür. Bu çalışmalarda farklı potansiyeller ve simülasyon teknikleri kullanılmıştır. Bundan dolayı farklı sonuçlara

rastlanabilmektedir. Bundan dolayı, yapılacak çalışmada en iyi sonuçları bulabilmek için en uygun potansiyel ve yöntem kullanılmalıdır.

Hesaplamaların yapılmasında kullanılan, her birisi Fortranda yazılmış üç farklı simülasyon programında (MD, MC ve GA) Daw-Baskes tarafından geliştirilen ve Voter-Chen tarafından parametrize edilmiş olan Embedded-Atom Potansiyeli (EAM)<sup>(39-41)</sup> kullanılmıştır. Ayrıca MD programında, Hamming'in modife edilmiş dördüncü seviyeden Tahmin Et-Düzeltil (PC)<sup>(42-44)</sup> algoritması kullanılmıştır. Elde edilen yapıların kinetik enerjisini sıfırlayıp, en kararlı durumuna indirgenmesi için, termal soğutma "Thermal Quenching (TQ)" ve "Limited Memory Broyden-Fletcher-Goldfarb-Sahanno (LBFGS) Minimizer"<sup>(45,46)</sup> yöntemleri kullanılmıştır.

Bu çalışmada, Gümüş ( $Ag_N$ ,  $N = 2 - 56$ ) atomlarının oluşturdukları topakların öncelikle kararlı yapıları, toplam enerjileri, atom başına bağ enerjileri, atom başına ortalama bağ uzunlukları ve komşuluk sayıları, oluşma olasılıkları ve enerji spektrum genişlikleri (bir atom sayısı için en düşük enerjili ve en yüksek enerjili yapılar arasındaki enerji farkı) üç farklı simülasyon tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen minimum enerjiye sahip kararlı yapılar, MD programı kullanılarak, belli sıcaklık adımları ile ısıtılarak eritilmiş ve fiziksel niceliklerin değişimi kaydedilerek takip edilmiştir. Bunların yardımı ile izomerlerin erime sıcaklıkları, erime davranışları, katı-sıvı faz geçişleri ve izomerler arası faz geçişleri incelenmiştir. Erime dinamiklerinin analizinde; kısa ve uzun zaman ortalamalı bağ uzunluklarının kare ortalama kareköklerinin (RMS), özısının ( $C_v$ ), kısa zaman ortalamalı

sıcaklığın ( $\langle T \rangle_s$ ) ve kısa ve uzun zaman ortalamalı komşuluk sayılarının ( $\langle Z \rangle$  ve  $\langle Z \rangle_s$ ) değişimleri kullanıldı.

Tezin ikinci bölümünde; atom topakları, simülasyon teknikleri (MD, MC ve GA metotları), EAM potansiyeli, Tahmin Et-Düzeltilen algoritması, LBFGS metodu, TQ tekniği ve sonuçların analizinde kullanılan niceliklerin ayrıntılı formülasyonu ve yöntemleri verilmiştir. Üçüncü bölümde, N ( $2 \leq N \leq 56$ ) atoma sahip gümüş topakları için elde edilen araştırma bulguları sunulmuştur. Dördüncü bölümde ise elde edilen araştırma bulgularının sonuçları değerlendirilmiştir.



## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Giriş

Bu bölümde, atom topakları, simülasyon yöntemleri, kullanılan potansiyel enerji fonksiyonu ve integrasyon yöntemi daha geniş olarak ele alınacaktır. Bölümün sonunda ise sonuçların değerlendirilmesi için incelenen fiziksel nicelikler açıklanmıştır.

Gelişen teknoloji ile bilgisayarın ve bilgisayar yöntemlerinin önemi artmış, bunun bilimsel araştırmalarda kullanılması ile sayısal çözümlene teknikleri hızla gelişmiştir. Simülasyon çalışmaları teori ve deney arasında bir köprü vazifesi görmektedir. Fiziksel bir olayın bilgisayar ortamında incelenmesi; teorik altyapı, modelin kurulması, model gelişiminin sağlanması, sonuçların elde edilmesi ve değerlendirilmesi adımlarını içermektedir. Bu tez çalışmasında topak atomlarının arasındaki etkileşme “Embedded Atom Potansiyeli” ile tanımlanarak Ag (Gümüş) topaklarının yapı ve dinamikleri incelenecektir.

### 2.2. Topaklar (Kümeler)

Topaklar üzerindeki çalışmalar 1970’lerde hız kazanmış ve hala güncelliğini koruyan bir araştırma konusudur<sup>(1,2,9,18,27,36-38,47-50)</sup>. Atomların veya moleküllerin bir araya gelmesiyle oluşan topaklar, bir kaç atomlu yapıdan katı malzeme denecek kadar büyük sistemler arasında yer alırlar. En küçük topak yapısı, üç boyutlu bir yapıyı sağlaması bakımından, en az dört

atomlu yapı olarak kabul edilmektedir<sup>(51)</sup>. Bir mol ( $\cong 6 \times 10^{23}$ ) atom bir topak için çok yüksek bir sayıdır ve bu kesinlikle bir katı malzemedir. Hatta bir molden çok küçük olsa bile, yüz milyonlar seviyesi bile bulk olarak adlandırılır. Küçük bir topak birkaç yüz veya en fazla bin parçacığı geçmez. Büyük bir topak ise on binler seviyesinde parçacık bulundurur. Bir topağın karmaşıklığı onun içerdiği bileşenlerin sayısına bağlıdır. Büyük topaklar 10 ile 100 nm arasında yarıçapa sahip küreler veya mikrokristallerdir. Yani büyük topaklar nanoskalalı malzemelerdir. Bundan dolayı bu konular “Nano Bilim” olarak adlandırılır.

Topaklar, mikroskobik yapıdan başlayarak makroskobik sistemlerin oluşmasını anlamak açısından önemlidirler. Çok küçük topaklar moleküllere, çok büyük topaklar bulk yapılara benzer. Topaklar bu ara bölgeyi doldururlar.

Küçük ve orta büyüklükteki topaklar bulk malzemedan farklıdır. Birincisi, topak parçacıklarının büyük bir kesri yüzeydedir. Örnek olarak 55 atomlu bir topağın en azından 32 tanesi kendisini yüzeyde hisseder. İkincisi, topaklar bulk malzemedan kuantum durumları yönünden de farklıdır. Çünkü katı malzemedan birbirine yakın enerji bantları arasındaki fark ihmal edilebilir (tabi ki yalıtkan ve yarıiletken bulk malzemelerin boş ve dolu seviyeleri arasındaki enerji farkını ihmal edemeyiz). Fakat özellikle küçük topaklarda ve moleküllerde bu enerji farkı daha fazladır ve ihmal edilemez. Mikrotopaklar, kristal yapılarda görülmeyen ilginç kristalografik özellikler gösterirler. Topaklardaki bir atomun en yakın komşu sayısı, kristaldeki en yakın komşu sayısından farklı olduğundan topakların erime, iyonlaşma ve elektronik uyarılma gibi özellikleri bulk malzemeninkinden farklıdır<sup>(1)</sup>.

Topaklar moleküllerden de farklıdır. Moleküller belirli sayıları ve çoğu durumda belirli olan yapıları ile karakterize edilir. Bir topak ise, herhangi bir sayıdaki atomdan oluşur. Topakların özellikleri, topağı oluşturan atom sayısına bağlıdır. Çoğu topak, yapının herhangi bir sayısı olarak kabul edilir. Bir yapı diğerine göre daha kararlı olabilir. Yüksek sıcaklıklarda topaklar, en kararlı yapı ile farklı yapılar arasında geçiş yapabilirler. Bu geçişlerden çok farklı geometriye kararlı yapılarda bulunabilir. Bunların arasında daha birçok yapı vardır ve bunların her biri o atom sayısı için bir izomerdir.

Topaklar, aynı tür atom veya molekülle oluşan homojen (homonükleer) yapılar olabildiği gibi, farklı tür atomlar veya moleküllerden meydana gelmiş heterojen (heteronükleer) yapılar da olabilir. Bu yönüyle topaklar iki sınıfa ayrılabilir. Literatürde homonükleer çalışmalara rastlandığı gibi, heteronükleer topaklar üzerine çalışmalar da görülmektedir<sup>(1,48,52,53)</sup>. Bir topaktaki bileşke parçacıkları ne kadar çeşitli ve karmaşık ise bu parçacıkların oluşturduğu topakları incelemek de o kadar zordur. Topaklar yüklü ve yüksüz olarak da iki gruba ayrılabilir. Örneğin  $\text{Na}_{n+1}\text{Cl}_n$ , laboratuvar şartlarında  $(\text{Na}_{n+1}\text{Cl}_n)^+$  şeklinde pozitif yüklü olarak meydana gelir. Bunun gibi birçok yüklü veya yüksüz topaklarda çalışılmaktadır<sup>(1,49)</sup>.

Bazı topaklar zıt yüklü iyonların çekme kuvveti ile birbirlerini kuvvetlice tutarlar.  $(\text{NaCl})_n$  bu çeşit bir topaktır. Diğer bazı topaklar Silikon (Si) atomlarında veya Karbon (C) atomlarında görüldüğü gibi kovalent bağlarla kuvvetlice birbirine bağlıdırlar. Ayrıca, metal atomlarının topaklarında, atomlar birbirlerine metalik bağa benzer bir bağla bağlıdırlar. Bu bağda neredeyse serbestçe yüzen elektronlar sabit pozitif çekirdekler tarafından

çekilir ve bağ bu şekilde oluşur. Kapalı kabuk atomlarının topakları Van Der Waals topakları denen zayıf bağlı bir gruba dahil edilebilir. Bu topaklar etki ile oluşan elektrik dipol momentlerin etkileşmeleri sayesinde birbirlerini zayıf kuvvetlerle tutarlar. Topakların bir başka çeşidi de, birbirlerine diğer topaklardan farklı olarak hidrojen bağı ile bağlanan su (H<sub>2</sub>O) moleküllerinin oluşturduğu topaklardır. Su molekülündeki hidrojenler, komşuluğundaki oksijen atomlarına bağlanır. Hidrojen bağı ile bağlı topaklar Van Der Waals topaklarından daha sıkı, fakat kovalent, metalik veya iyonik topaklara göre zayıf bağlıdır<sup>(1)</sup>.

### **2.2.1. Topakların Deneysel Olarak Üretilmesi ve İncelenmesi**

Topakların deneysel olarak üretilmesi ve incelenmesi zor ve pahalıdır. Topaklar laboratuarda temel bileşenlerin buharlaştırılıp biraya toplanması ile veya direkt olarak bir katıdan ayırma ile üretilir. Ayrıca, jelimsi çözeltiler içerisinde ve elektrik arkı altında da üretilir. Bununla birlikte çalışmaların çoğu, 1960'ların sonlarında patlamalar sonucu oluşan gaz topakları ile ilgilidir. Bu tür topakların en popüler ve en iyi anlaşılabilir kaynağı birçok çeşidi olan süpersonik jetlerdir. Bir buhar yada gaz küçük bir hortumdan (çıkıştan ki bu çıkış genellikle 0.03-1 mm arasındadır) yüksek basınçtan (tipik olarak 10<sup>4</sup> ile 10<sup>7</sup> Pa civarında) vakuma doğru genişler. İstatistiksel olarak adyabatik yada izoentalpik genişleme sırasında gazın hızı artar, fakat bu hız rasgele yönlerde ve genişleyen gazın termal hareketi hızla azalır. Bu gazın sıcaklığının düşmesine sebep olur ve topak oluşumunu sağlar. Bunun gibi gaz haldeki atomların bir araya toplanması ve elektrik arkı gibi temel

yöntemlerin esas olduğu birçok metot geliştirilmiştir. Hala yeni yöntemler geliştirilmektedir. Gaz atomlarını kullanarak topak oluşturma işlemine bir örnek; atomlar 50-500 Pa basınçtaki seyrek Argon veya Helyum içerisinde buharlaştırılır veya püskürtülür. Atomlar seyrek Argon veya Helyum atomlarına çarparak yavaşlarlar ve bir araya toplanmaya başlarlar. Bu atmosferdeki bulut oluşumuna çok benzerdir.

Atomik, moleküler ve katıhal fiziğinin geniş aralıktaki deneylerinde ve bu deneylerin doğruluğunu tespit için topaklar son yıllarda kullanılan iyi bir işlemdir, fakat henüz tamamen olgunlaşmış bir alan değildir.

### **2.2.2. Topakların Teorik Çalışmalara Katkısı ve Teorisi**

Tabii ki topaklar teorik çalışmalar için ümit uyandırıcıdır. Bu, moleküller üzerindeki çalışmalarda, elektronik yapının tamamını hesaplayan ab-initio tekniklerinden, yaklaşık yöntemlere kadar olan bütün kuantum mekaniksel metotlarda, yapılan tüm uygulamaların, aynı teorik araçlara uygulanmasını mümkün kılmaktadır. Argon, Kripton ve Xenon topakları için, Lennard-Jones potansiyeli doğru sonuçlar veren bir potansiyeldir; aynı şekilde alkali halojenler için Coulomb'sal uzun mesafeli etkileşimler ve kısa mesafede eksponansiyel etkileşimler için Born-Mayer potansiyeli gayet doğru sonuçlar vermektedir. Diğer topaklarda, çok hassas yaklaşımlar gerekmektedir. Örnek olarak, embedded atom potansiyeli bir yaklaşım çeşididir ve metal atomlarında kullanılır.

Topakların yapılarının teorisi hakkında bir diğer yön, bunun nükleer fizikle açıklama yoludur. Bu, topakların yapısını kabuk modeli terimleri ile

açıklamaya yönelik bir yorumdur. Aynı atomlardan meydana gelmiş bir yapı, bazen diğerlerine göre daha kararlı olabilmektedir. Örneğin topaklar için 13, 55 ve 147 sayıları sihirli sayılardır. Topaklarda bu sayıların durumu atomların kapalı elektron kabuklarına benzetilmektedir.

Topaklar dış sıcaklık ve basıncın farklı şartları için farklı yapılar gösterirler. Katı, sıvı veya ikisi arasında bir denge davranışı gösterebilirler. Bazı topaklar, uygun şartlar altında, yumuşak katı veya yarı erimiş kar gibi davranış gösterebilirler. Başka bir alan küçük, orta ve büyük topakların özelliklerini anlama ve faz geçişinin doğasını araştırmaktır. Topaklar farklı yapısal formlarda olabilirler. Bazıları kısmi geometrik yapıları ile tanınırlar. Bazılarının ise özel bir şekli yoktur. Fakat bununla birlikte yumuşama (erime) dereceleri ile karakterize edilebilirler.

Topaklar birçok sebepten dolayı incelenmektedir. Birisi malzeme teknikleridir. Şu an topakları incelemek için güçlü metotlar vardır. Bundan yirmi yıl önce ne teorik ne de deneysel basit bir metot yoktu. Yalnızca muhakeme ile elde edilebilen sonuçlar vardı. Yeni malzemelerin potansiyelleri ve kimyasal reaksiyonları, faz geçişi, kristallerin büyümesi, kimyasal katalitik, ince film büyütme, yeni metotlar, yüksek  $T_c$  organik süperiletkenler üzerinde malumata sahip olmak ve elde edilen bilgilerle atomik/molekül/kimyasal fizikten katıhal malzeme fiziğine yavaş bir geçiş yapmak da topaklarla çalışmanın sebepleri arasındadır. Topaklar yeni çeşit malzemeler yapmak için muhtelif yollar sunar ve bu hala öncelikli araştırmalar arasındadır. Topakların bu özelliklerinden faydalanılarak

elektronik alanında nano devre elemanları yapımında gelişmeler sağlanmaktadır<sup>(30)</sup>.

## **2.3. Simülasyon Yöntemleri**

### **2.3.1. Moleküler Dinamik Simülasyon Modeli**

Moleküler dinamik (MD) simülasyon model bir fiziksel sistemin iyi tanımlanmış mikroskobik bir tanımıdır. Bu tanım Hamiltonyen, Lagrangien veya direkt Newton hareket denklemleri ile ifade edilebilir<sup>(36)</sup>. MD metodu, hareket denklemlerinin çözülmesi ile sistemin hem dinamik hem de statik özelliklerini hesaplayabilir<sup>(55)</sup>. MD metot yaklaşımı, hareket dinamik denklemlerinin bilgisayarda nümerik olarak çözümüdür.

MD<sup>(56)</sup> ve MC<sup>(57)</sup> 1950'de ortaya çıkmış iki önemli yöntemdir. MD hakkında rapor edilen ilk makale 1957 yılında Alder ve Wainwright<sup>(56)</sup> tarafından yayınlanmıştır. Bu çalışmanın konusu katı küre sisteminde özellikle katı-sıvı bölgesindeki faz geçişlerini incelemektir. Radyasyon hasarı dinamikleri konusunda ilk eser Brookhaven National Laboratuvarlarından J.B. Gibson, A.N. Goland, M. Milgram ve G.H. Vineyard tarafından 1960'da yayınlanmıştır. Bu makale malzeme bilimi alanındaki ilk simülasyon çalışmasıdır<sup>(57)</sup>. Rahman'ın<sup>(58)</sup> Lennard Jones sınırları konusundaki çalışması MD için öncü bir çalışmadır. Verlet<sup>(59)</sup> 1967 yılında Argon'un faz geçişlerini Lennard potansiyelini kullanarak incelemiştir. Bu çalışmada MD simülasyonlarında geniş bir uygulama alanı olan sayısal integrasyon Verlet algoritmasını ortaya atmıştır. 1970'lerdeki önemli bir çalışmada Rahman ve Stillinger<sup>(60)</sup> tarafından yapılmış su simülasyonudur. Bu çalışmanın önemi su

için ilk defa deneysel potansiyel kullanılması ve tahmin et-düzeltil (predictor-corrector)<sup>(61,62)</sup> integrasyon yönteminin kullanılmasıdır. 1980'li yıllarda farklı algoritmalar geliştirilmiştir. Bunlar; a) alışlagelmiş mikrokanonik topluluklardan farklı sabit sıcaklıkta ve basınçtaki toplulukların simülasyonu, b) dengede olmayan MD yöntem, c) ab-initio MD yöntem (Car-Parrinello yöntemi). MD simülasyonda üç temel topluluk vardır. Bunlar; mikrokanonik topluluk (sabit-NVE), kanonik topluluk (sabit-NVT) ve izotermal-izobarik topluluk (sabit-NPH)'tur. Burada E:enerji, H:entalpi, N:parçacık sayısı, P:basınç, T:sıcaklık ve V:hacmi temsil etmektedir. Diğer termodinamik nicelikler topluluk ortalamaları ile belirlenmektedir.

MD metotda en düşük enerjili yapıların tespiti yapılırken öncelikle rasgele tespit edilmiş başlangıç koordinatları gerekmektedir. Atomların kinetik enerjilerinin yükseltilmesiyle ısıtılan sistemde, atomlar tanımlanmış potansiyel enerjinin izin verdiği ölçüde serbestçe hareket eder. Özellikle yüksek enerjilerde salınım bırakılan atomların birbirlerine göre aldıkları farklı durumların her biri yerel veya genel bir minimum enerjili yapı veya buna rahatça dönüşebilecek yapılardır. Bu atom koordinatlarının kaydedilmesi ve LBFGS veya TQ gibi yöntemlerle en yakın kararlı yapının enerjisine basamak basamak indirgenmesi ile enerji minimumları bulunmuş olur.

Termal soğutmada, sistemdeki en yakın yerel minimuma göre denge konumundan uzak atomların bu denge konumuna taşınması amaçlanmaktadır. Bunun için atomların kinetik enerjisi belli bir sıklıkla sıfırlanarak yeniden dalgalanmaya bırakılır. Bu dalgalanma sırasında komşu atomları tarafından kuvvet uygulanan atom yavaşça yeniden denge



konumuna doğru harekete geçer. Bu işlemin sürekli tekrarlanması ile denge konumundan uzak atomların yavaşça denge konumuna çağrılması sağlanır. Bu sayede çok hızlı hareket ederek denge konumunu geçip gitmesi engellenir. Bu yapıların ısıtılma veya yüksek sıcaklıkta dengeye bırakılması sırasında bu enerjilerin ziyaret edilme sıklığı bu yapı için oluşma ihtimalini verir.

### 2.3.2. Monte Carlo Simülasyon Modeli

Monte Carlo (MC) modeli basitçe, rasgele üretilmiş sayılar kullanarak çözüme ulaşan istatistiksel simülasyon modeli olarak tanımlanabilir. MC ismi genelde Metropolis MC için kullanılır. Saf olasılıklı MC metot, sabitlenmiş  $V$  hacmine yerleştirilen sabit  $N$  sayıdaki molekül üzerinde gerçekleştirilir ve sabit  $T$  sıcaklığında devam ettirilir. Simülasyon işlemi çok boyutlu integralleri değerlendirmek için genel MC metotlarından adapte edilir. Burada ilgilenilen,  $N$  parçacıklı sistemin durum özelliğini veren  $\langle A \rangle$  nın integrallerinin istatistik mekaniksel grup ortalamalarıdır. Yani atomik maddeler için bu integraller

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int \dots \int \exp[-\beta U(r^N)] A(r^N) dr_1 \dots dr_N \quad (2.1)$$

şeklindedir. Burada  $\beta = 1/kT$  ve  $k$  Boltzman sabitidir ve  $Z$  konfigürasyon integralidir.

$$Z = \int \dots \int \exp[-\beta U(r^N)] dr_1 \dots dr_N \quad (2.2)$$

Yukarıdaki bu iki integral  $3N$  katlıdır. Çünkü her bir farklı hacim elemanı üç bileşenden oluşur. Bunlar  $dr_1 = dx_1 dy_1 dz_1$  şeklindedir.

MC simülasyonlarında, denklem (2.1) deki gibi grup ortalamaları, bağımsız değişken  $r^N$  atomik pozisyonlarının rasgele üretilmiş değerlerindeki integrallerin toplanması ile değerlendirilir. Boltzman faktöründen,  $\exp(\beta U)$ , dolayı bazı konfigürasyonlar diğerleri hiç katkıda bulunmazken büyük katkıda bulunabilir. Böylece, örnekleme bu konfigürasyonların büyük ihtimalle olması yönündeki eğilimi araştırır. Önemli bu örnekleme şekli Metropolis ve arkadaşları<sup>(63)</sup> tarafından geliştirilmiştir.

Metropolis metot şu temel basamakları içerir. İlk olarak, N molekül için  $r_i$  başlangıç pozisyonları belirlenir ve toplam potansiyel enerji hesaplanır. Daha sonra, rasgele bir atom tarafından yeni bir konfigürasyon varsayılır ve önerilir. Bu atomun r koordinatından rasgele seçilen mesafe ve yöndeki yeni bir  $r'$  pozisyonuna taşınması önerilir. Bu yeni konfigürasyon için yeni toplam potansiyel enerji  $U'$  hesaplanır ve eğer  $U' < U$  ise hareket kabul edilir. Eğer  $U' > U$  ise  $\exp(-\beta \Delta U)$  faktörüyle orantılı bir ihtimalle kabul edilir. En düşük enerjili yapı araştırılırken, daha yüksek enerjili yeni durumun kabul edilip işleme bu noktadan devam edilmesi, bulunması muhtemel yerel minimumlardan kurtulup, asıl minimum enerjili yapıya ulaşmak içindir. Burada  $\Delta U = U' - U$ dur. Eğer önerilen hareket reddedilirse eski konfigürasyon yeni durum olarak kabul edilir ve işleme diğer keyfi olarak seçilen bazı parçacıklar kullanılarak devam edilir. Bu işlem tarafından üretilen her bir yeni konfigürasyon için  $\langle A \rangle$  integralindeki gibi konfigürasyon integralleri hesaplanır ve genel toplam üzerine eklenir. Ortalamalar da yeterli istatistiksel doğruluk elde etmek için genellikle birkaç milyon konfigürasyon gereklidir.

Metropolis MC metodu üzerine farklı varyasyonlar önerildi. Bunlardan bir tanesi kuvvet eğilimli algoritma<sup>(64)</sup> olup, bir molekülün önerilen hareketinin artık tamamen keyfi olmadığı bilakis diğer bütün moleküllerin moleküllere uyguladıkları kuvvet yönünde olduğu algoritmadır. Böyle bir işlem yeterli istatistiksel doğruluk için ihtiyaç duyulan konfigürasyonların sayısını azaltır. Fakat konfigürasyon başına hesaplama miktarını artırır<sup>(65)</sup>.

### **2.3.3. Genetik Algoritma**

1950 ve 1960'larda bazı bilim adamları birbirlerinden bağımsız olarak evrim olayını temel alan yöntemlerin mühendislik sistemlerinde kullanabileceğini düşünerek üzerinde çalışmalarda bulundu. Bu tür sistemlerdeki düşünce, doğal genetik çeşitlilikten ve doğal seçimden esinlenerek, verilen probleme aday çözümlerin evrim geçirmesidir. İlk defa 1960'larda, I. Rechenberg'in "Evrimsel Stratejileri (Evolutionsstrategie)" isimli eserinde tanıtılmıştır<sup>(66)</sup>. Onun fikri başka araştırmacılarında ilgisini çekmiş ve geliştirilmiştir. John Holland evrim süreci kullanılarak, bilgisayara anlayamadığı çözüm yöntemlerinin öğretilebileceğini düşündü. Genetik Algoritma (GA) bu düşüncenin sonucu olarak John Holland, öğrencileri ve arkadaşları tarafından bulundu. Holland'ın kitabı "Doğal ve Yapay sistemlerde Adaptasyon (Adaptation in Natural and Artificial Systems)" adıyla 1975 yılında yayınlandı<sup>(67)</sup>. 1992 yılında John Koza genetik algoritmayı kullanarak çeşitli görevleri yerine getiren programlar geliştirdi. Bu metoda Genetik Programlama adını verdi<sup>(68)</sup>.

Bu yöntem Darwin'in en iyi olan yaşar prensibine dayalı olarak biyolojik sistemlerin gelişim sürecini modellemektedir. Geniş çözüm uzayına sahip sistemler için hızlı çözüme gitme özelliğine sahiptir. Üç temel basamağı vardır: 1) Seçim 2) Çaprazlama ve 3) Mutasyon. İlk olarak, binary modda veya 10'luk tabanda (gerçek değerli) sayılarla ifade edilen başlangıç bireylerinden oluşan bir topluluk rasgele sayılar üreten bir rutin yardımıyla üretilir. Bu üretilen topluluk yukarıda sayılan üç temel basamağa tabi tutulur. Seçim topluluk üzerine biyolojik sistemlerdeki doğal seçimdekine benzer şekilde basınç uygular. Böylece zayıf bireyler ayıklanırken, güçlü bireylere ait bilgilerin sonraki nesle aktarılma şansında artmaktadır. Bireyler uygunluk değerlerinin yüksekliğine göre daha yüksek oranda seçilmektedir (rulet-şans çemberi).

Çaprazlama aşamasında, seçim operatörü sonrasında elde kalan bireyler rasgele seçilen bir diğeri ile rasgele bir oranda eşleştirilmektedir. Amaç güçlü bireylerde bulunduğu kabul edilen iyi özelliklerin çaprazlama sonucunda sonraki nesillere aktarılmasıdır. Bu işlem sırasında bireylerin hiç değişmeden sonraki nesle aktarılmasında ihtimal dahilindedir. Üçüncü aşamada ise biyolojik sistemlerde de görülen ve çevre faktörleri olarak adlandırılan mutasyon gerçekleşmektedir. Yeni nesillerin oluşumunda görülen bu küçük değişimler çeşitliliği sağlamaktadır. Böylece, yerel minimumlardan kurtulmak mümkün olmaktadır. Ayrıca güçlü bireylerin sonraki nesillere aktarılma ihtimalini artırmak için "Scaling" olarak adlandırılmış ek bir basamak daha uygulanabilir. Bu değişim sırasında ortaya çıkan en iyi üyenin silinip gitmesini engellemek için en iyi üyenin hafızada

tutulmasına ise “Elitizm” denir. Yeni nesillerin üretimi belirli bir adım veya hedeflenen bir değere ulaşıncaya kadar devam eder<sup>(69,70)</sup>.

#### **2.3.4. LBFGS Rutini**

Bu rutin çok boyutlu minimizasyon problemlerinde kullanılır. İnternette eğitimsel veya ticari amaçlar için ücretsiz olarak Fortran77 dilinde bulunabilmektedir. Tek sınırlama bu yazılımı kullanan çalışmaların en azından referans vermesidir. Bu metot Newton-benzeri düzeltmeleri vektör formunda hafızada tutmaktadır. Fakat ürettiği kullanılacak her veriyi kaydedebilmek için, önceki düzeltmeleri hafızadan silip yer açmaktadır. Hafızada tutulacak düzeltmelerin sayısı  $m$  ve atom sayısı  $n$  kullanıcı tarafından belirlenmektedir. Böylece LBFGS sadece  $2m(n+1)+4n$  sayısı tutacak kadar bellek gereksinimi duyar. Adım genişliği her döngü sırasında belirlenmektedir<sup>(45,46)</sup>. Bu rutin hızlı olmasından dolayı diğer metotlara göre tercih edilmektedir.

#### **2.4. İntegrasyon Yöntemi**

Bir bilgisayar simülasyonunda, incelenen sistemdeki parçacıkların hareketi (koordinat, hız ve ivme) hakkında bilgi sahibi olabilmek için hareket denklemleri çözülmelidir. Bu hareket denklemleri basit sistemler için Newton'un ikinci kanunu ile elde edilebilir. Daha karmaşık sistemlerde Lagrange veya Hamilton denklemleri kullanılmalıdır. Elde edilen hareket denklemlerindeki diferansiyellerin ve integrallerin hesaplanması

gerekmektedir. Bunun için ikinci seviyeden zamana (t) bağılı diferansiyel denklemler çözülmelidir. Bu denklemlerin daha doğru ve daha çabuk çözülmesi için birçok metot kullanılmaktadır<sup>(34)</sup>. Bu tip diferansiyel denklemlerin çözümünde sonlu fark yaklaşımı standart bir yöntemdir. Bu yöntemde dr ve dt gibi diferansiyel terimler  $\Delta r$  ve  $\Delta t$  gibi sonlu terimler olarak alınır. Belli bir t anındaki r(t) konumundan,  $\Delta t$  zaman adımı sonraki tahmini konum r(t+ $\Delta t$ ) belirlenir. Bu denklemlerin çözümünde her bir adım arasındaki zaman aralığı  $\Delta t$  genelde  $10^{-16} - 10^{-14}$  saniye mertebesinde dir. Bu çalışmada zaman adımı  $10^{-15}$  s'dir. Bu çalışmada sistemin sabit toplam enerji ve hacimde tutulduğu mikrokronik topluluk için uygulanan Hamilton denklemi kullanıldı. Hamilton denklemi şu şekilde ifade edilir;

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \frac{P_i^2}{m_i} + \sum_{i < j} V(r_{ij}) \quad (2.3)$$

Burada m parçacığın kütlesidir ve V(r<sub>ij</sub>) sistemin etkileşme potansiyelidir. Sistemin hareket denklemleri ise,

$$m \frac{dr_i}{dt} = p_i \quad (2.4)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = \sum_{i < j} f(r_{ij}) \quad (2.5)$$

olur.

Parçacıkların yörüngesini tespit için kullanılan metotlardan biriside hassas sonuç verdiği, güvenilir olduğu için yaygın olarak kullanılan ve bu çalışmada da kullanılacak tahmin et-düzeltilme metodudur.

İyi bir algoritmada;  $\Delta t$  zaman adımları kullanılabilirmeli, programlaması kolay olmalı, az hafıza gerektirmeli, hızlı olmalı ve enerji korunumunu sağlamalıdır.

Tahmin et-düzeltil (Predictor Corrector- PC) algoritması<sup>(42-44)</sup> daha önceki birkaç zaman basamaklarının da bilgilerini tutan ve bundan dolayı daha hassas sonuçlar veren bir metottur. Bundan dolayı en sık kullanılan metotlardan birisidir. İncelenen zaman adımından birkaç önceki zaman adımlarının ivme değerlerini de tutması ve bunu kararsızlığı azaltmak için kullanması onun daha hassas sonuç vermesini sağlamaktadır. Bunun yanında bu kadar veri tuttuğu için hafıza kullanımı çok iyi değildir. Ayrıca metot, önce tahmin etme (P) daha sonra düzeltme (C) işlemi yaptığı ve bu işlemi defalarca tekrar ettiği için diğer metotlara göre daha yavaştır.

Bu çalışmada, Hamming'in modife edilmiş dördüncü seviyeden tahmin et-düzeltil algoritması kullanıldı. Zaman adımı ise 1 fs ( $10^{-15}$  s) olarak seçildi.

#### **2.4.1. Tahmin Et-Düzeltil (Predictor Corrector) Algoritması**

Hareket denklemlerinin çözümleri için MD simülasyonlarında genellikle Verlet<sup>(43)</sup> ve tahmin et-düzeltil (Predictor - Corrector) algoritmaları kullanılmaktadır. Tahmin et-düzeltil algoritması MD simülasyonlarında ilk defa Rahman<sup>(58)</sup> tarafından kullanılmıştır. Tahmin et-düzeltil algoritması genelde üç kısımdan oluşmaktadır<sup>(65)</sup>.

**a) Tahmin Etme (Predictor):** Konum ve türevlerinin t anındaki değerlerinin, dördüncü seviyeden Taylor açılımı kullanılarak, t+Δt anındaki r konum değeri tahmin edilebilir.

$$\begin{aligned}
 r_i(t + \Delta t) &= r_i(t) + \dot{r}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\ddot{r}_i(t)(\Delta t)^2 + \frac{1}{3!}\dddot{r}_i(t)(\Delta t)^3 + \frac{1}{4!}r_i^{IV}(t)(\Delta t)^4 \\
 v_i(t + \Delta t) &= \dot{r}_i(t + \Delta t) = \dot{r}_i(t) + \ddot{r}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\dddot{r}_i(t)(\Delta t)^2 + \frac{1}{3!}r_i^{IV}(t)(\Delta t)^3 \\
 a_i(t + \Delta t) &= \ddot{r}_i(t + \Delta t) = \ddot{r}_i(t) + \dddot{r}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2!}r_i^{IV}(t)(\Delta t)^2 \\
 \ddot{r}_i(t + \Delta t) &= \ddot{r}_i(t) + r_i^{IV}(t)\Delta t \\
 r_i^{IV}(t) &= r_i^{IV}(t)
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

**b) Kuvvet Hesabı (Force Evaluation):** Tahmin edilen değerler kullanılarak, her bir atom için atomlar arası etkileşme kuvveti hesaplanabilir. Atomlar arasındaki potansiyel fonksiyonu tanımlı olduğundan i. atoma etki eden toplam kuvvet;

$$f_i = -\sum_{j \neq i} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \hat{r}_{ij} , \quad f(r_{ij}) = -f(r_{ji}) \tag{2.7}$$

şeklinde ifade edilebilir. Newton'un ikinci kanunu yardımıyla elde edilen değer ile tahmin edilen değer karşılaştırılır. İki değer arasındaki fark varsa, hata sinyali ile düzeltme işlemi gerçekleştirilir.

**c) Düzeltme (Corrector):** Hesaplanan ve tahmin edilen ivme değeri arasındaki hata değeri tespit edilerek aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\Delta \ddot{r}_i = \left[ \ddot{r}_i(t + \Delta t) - \ddot{r}_i^P(t + \Delta t) \right] \tag{2.8}$$

Burada p üst indisli değer hesaplanan niceliğin tahmini değerini göstermektedir. Bu düzeltme terimi kullanılarak, tahmin edilen bütün değerler düzeltilir. Düzeltmiş terimler



$$\begin{aligned}
r_i &= r_i^P + \alpha_0 \Delta R_2 \\
\dot{r}_i \Delta t &= \dot{r}_i^P \Delta t + \alpha_1 \Delta R_2 \\
\frac{\ddot{r}_i (\Delta t)^2}{2!} &= \frac{\ddot{r}_i^P (\Delta t)^2}{2!} + \alpha_2 \Delta R_2 \\
\frac{\dddot{r}_i (\Delta t)^3}{3!} &= \frac{\dddot{r}_i^P (\Delta t)^3}{3!} + \alpha_3 \Delta R_2
\end{aligned} \tag{2.9}$$

şeklinde yazılabilir. Burada;  $\Delta R_2 = \frac{\ddot{r}_i (\Delta t)^2}{2!}$  dir ve  $\alpha_i$  parametreleri algoritmanın sayısal kararlılığını artırır. Çözülen diferansiyel denklemin derecesi Taylor serisindeki dereceye bağlıdır.

## 2.5. Etkileşme Potansiyeli

Maddeyi mikroskobik seviyede modellemek, madde içerisindeki parçacıkların ayrıntılı olarak tanımlanmasına dayanır. Böyle bir tanımlamanın prensipte kuantum mekaniksel olması gerekirken, simülasyonlarda genellikle klasik yaklaşım kullanılır. Yani atom ve molekülleri, bunlar arasındaki mesafelere bağlı olarak etkileşen noktasal kütleler olarak tarif eder. Üst üste gelen elektron bulutlarından kaynaklanan etkileşmelerin kuantum mekaniksel resmi, yaylarla çiftlenmiş kütle sistemine dönüştürülmüştür. Kuantum mekaniğinin bu anti tezi şaşırtıcı derecede iyi sonuçlar vermektedir. Öte yandan titiz kuantum mekaniksel tanımlar hala en küçük sistemlerle uğraşırken bile sorunlar yaşarlar. Bir molekülün kuantum mekaniksel tanımı ve etkileşmelerin klasik yaklaşımı farklı türlerdeki bilgilerin ortak sonuçlarıdır. Bu bilgiler, kuantum mekaniksel enerji hesaplamalarının sonuçlarını, çeşitli yöntemlerle elde edilen deneysel verileri, kristal durumunun yapısını, taşıma özelliklerinin ölçülmesini, moleküler ışınlar kullanarak çarpışma çalışmaları

vb. verileri kullanarak düzeltilir. Bu modeller, simülasyon ve deneyler arasında yeni karşılaştırmalar ortaya çıktıkça ve belirli bir modele karşı yeni sağlam kanıtlar ortaya çıktıkça, yeniden düzenlenir veya tamamen yeni bir model geliştirilir.

Önemli olan, atomlar arasındaki kuvvetlerdir. Bu kuvvetler, bir katının yapısı ve sağlamlığı, bir sıvının viskozitesi, bir gazın basıncı gibi özelliklerde belirleyicidir. Fiziksel problemlerin temelindeki amaç bu kuvvetlerin belirlenmesidir. Böylece diğer bilimsel olaylar bundan sonra belirlenebilir. Bu kuvvetlerin belirlenmesi için atomlar arasındaki potansiyel fonksiyonunun konum vektörüne göre türevi alınmalıdır.

Bir atomun standart modeli,  $10^{-4}$  Å civarında bir çapa sahip nükleonlardan oluşan çekirdek etrafında yerleşmiş, yaklaşık 1 Å çaplı yörünge elektronlarından oluşur. Bu durumu, potansiyel tartışmalarında basitçe iki cisim etkileşmesi olarak ele alabiliriz.  $r \rightarrow \infty$ 'da  $V \rightarrow 0$  olmasını bekleriz. Çünkü büyük mesafelerde,  $V \propto \frac{1}{r}$ 'dir. Çok küçük mesafelerde ise, iki parçacık arasında güçlü bir nükleer itici gücün olması gerekir. Öyle ki  $r \rightarrow 0$  iken  $V \rightarrow \infty$  şeklindedir. Eğer iki atom arasında bir bağ varsa,  $V$  muhtemel parçacık mesafeleri için alabileceği değerler içinde ulaşabileceği en küçük değerini almış demektir. Bu mesafe genelde 2 Å civarındadır.  $V$  fonksiyonunu  $r$ 'ye bağlı olarak tasarlayabiliriz.

Elektrostatik bilgilerimizin temellerine dayanarak  $N_A$  tane etkileşen atom için  $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_A})$  potansiyeli, ikili etkileşme potansiyellerinin toplamı şeklinde yazılabilir. Çünkü elektrostatik potansiyel Laplace denklemini sağlar ve bu da lineerdir. Atomlar arasındaki potansiyeller Schrödinger denkleminin

çözümü sonucunda elde edilir. Buda lineer değildir. Teorikte genellikle çiftler arasındaki potansiyeller toplanamaz. Fakat uygulamada genellikle toplanır.

Atomlar arasındaki potansiyel fonksiyonu, iki cisim etkileşmesini gösterdiği gibi, bir kristal içerisindeki bağlanmayı ideal olarak göstermelidir. Bu bağlanma kristalin içeriğine bağlıdır. Fiziksel olarak farklı durumlar için dinamik hesaplamalar yapılmadan önce atomlar arası potansiyel modellenmelidir.

Çok parçacıklı potansiyellerin kesin formunun çok yüksek derecede belirlenmesine gerek yoktur. Çünkü bu durumların temelini fiziksel olmasına rağmen, bu atomlar arasındaki potansiyeller nümerik olarak serbest parametrelerle gerçek değerlere fit edilir. Bir potansiyel fonksiyonunun fit parametreleriyle oynanarak daha doğru sonuçlar vermesi sağlanabilir.

### 2.5.1. Embedded Atom Potansiyeli

Embedded atom potansiyeli, atomlar arasındaki etkileşmeyi gösteren etkileşme potansiyeli ve atomun kristal yapı içerisinde bulunmasından dolayı (komşu atomların elektron yoğunluğu içerisine gömülmesi için gerekli) olan “embedding” enerjisi terimlerinin toplanması ile oluşmaktadır. Geçiş metalleri için (Ag, Au, Pt ve Ni) güvenilir bir potansiyel fonksiyonu olan embedded atom potansiyeli<sup>(39-41)</sup>, aşağıdaki gibi formüle edilmiştir.

$$V_{EA} = \sum_i \left[ F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \phi(r_{ij}) \right] \quad (2.10)$$

Burada, atomların birbiri ile etkileşmesini gösteren  $\phi(r_{ij})$ , i. ve j. atom arasındaki  $r_{ij}$  mesafesine bağlı bir fonksiyondur. F, fcc kristal yapı için gerekli “embedding” enerjisidir<sup>(71,72)</sup>.  $\bar{\rho}_i$ , i. atomun konumu civarındaki toplam elektron yoğunluğudur.  $\phi(r_{ij})$  ve  $\bar{\rho}_i$  sırasıyla aşağıdaki gibi ifade edilmişlerdir;

$$\phi(r) = D_M \{1 - \exp[-\alpha_M(r - R_M)]\}^2 - D_M$$

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}) \quad (2.11)$$

Burada  $\rho(r)$ ;

$$\rho(r) = r^6 \left( e^{-\beta r_{ij}} + 2^9 e^{-2\beta\beta} \right) \quad (2.12)$$

dir. Burada;  $D_M$  (=0.6721 eV),  $R_M$  (=2.57 Å),  $\alpha_M$  (=1.826 Å<sup>-1</sup>) ve  $\beta$  (=3.9060 Å<sup>-1</sup>) terimleri, potansiyel enerji fonksiyonunun minimum noktası için sırasıyla derinliği, yeri ve eğriliğini (harmonik kuvvet sabitini) gösterir. Bu terimler için parantez içerisinde verilen değerler, gümüş için bu çalışmada kullanılan değerlerdir. Bu değerler, EAM parametrelerinin hem Ag<sub>2</sub> hem de bulk Ag kristali özelliklerine fit edilmesi ile elde edilmiştir. Bundan dolayı, bu çalışmada kullanılan Voter-Chen model EAM potansiyeli topaklar gibi az atom sayılı sistemler için, sadece bulk özelliklerine fit edilen potansiyellere göre daha uygundur. Atomlar arasındaki ikili etkileşme için potansiyel enerji grafiği Şekil 2.1’de görülmektedir. Bu çalışmada Embedded atom potansiyeli için Voter ve Chen<sup>(39-41)</sup> tarafından önerilen parametreler kullanılmıştır. EAM potansiyelin Ag-Ag için etkileşmenin olduğu en uzun mesafe 5.542 Å’dur. Embedded atom potansiyeli metallerde, özellikle de geçiş metallerinde doğru sonuçlar vermektedir. Bunun sebebi atomların elektron yoğunluklarının bu

potansiyel fonksiyonunda küresel olarak alınması yaklaşımıdır. Fakat embedded atom potansiyeline açılı bağımlılığı katılarak “Modified Embedded Atom Potansiyeli (MEAM)” olarak adlandırılan daha genel bir potansiyel fonksiyonu bulunmuş ve metaller, yarıiletkenler ve diğer atomların birçoğu için kullanılmaya başlanmıştır<sup>(73-76)</sup>.

## 2.6. Sonuçların Analizi

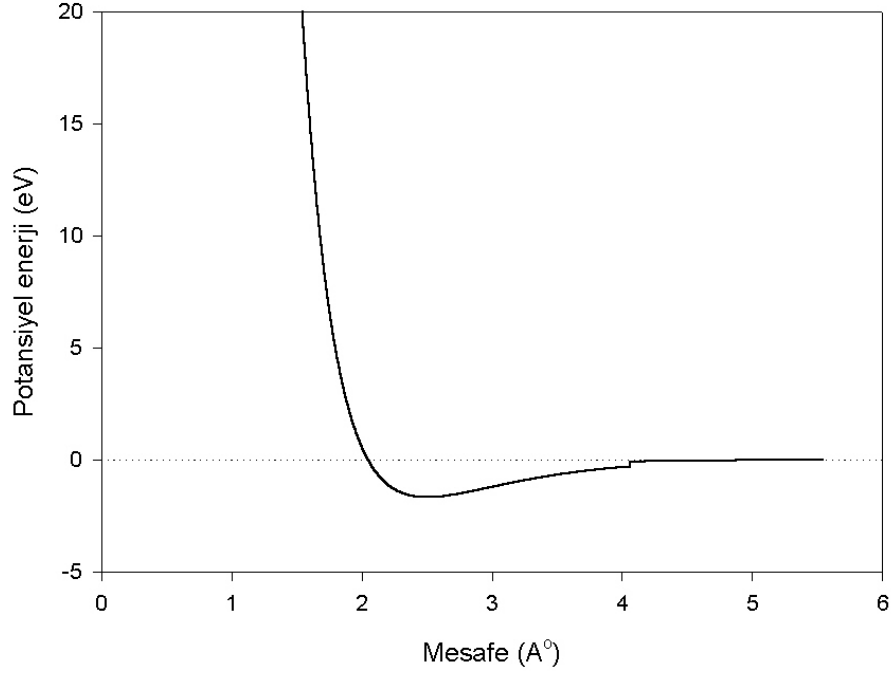
Erime dinamiğinin daha iyi anlaşılabilmesi için RMS (bağ uzunluklarının değişiminin kare ortalama karekökü), özısı, atomik RMS, atomik komşuluk sayıları ve kısa zaman ortalamalı sıcaklık ve komşuluk sayısı kullanılmıştır. RMS grafiği aynı zamanda Lindemann index olarak da adlandırılır<sup>(78)</sup>. Atom ve moleküllerden oluşmuş bir sistemde; sistemin sıcaklığı, sistemin kinetik enerjisinin serbestlik derecesine bölümüyle orantılıdır. N parçacıklı bir sistemde serbestlik derecesi 3N'dir. Bunlardan üçü öteleme, üçü dönme ve 3N-6'sı ise titreşimden dolayıdır. Moleküler dinamik simülasyonlarında katı-sıvı faz geçişleri incelendiğinden dolayı sadece titreşim dikkate alınır. Bundan dolayı bir sistemin sıcaklığı,

$$T(K) = \frac{2\langle E_{kin} \rangle}{(3N-6)k} \quad (2.13)$$

şeklinde yazılır. Aynı şekilde bir sistemin özısı ise,

$$C_v = \left[ N - N \left( 1 - \frac{2}{3N-6} \right) \langle E_{kin} \rangle \langle E_{kin}^{-1} \rangle \right]^{-1} \quad (2.14)$$

bağıntısından hesaplanır.



**Şekil 2.1.** İki parçacık arasındaki EAM Potansiyeli

Katı-sıvı geçişlerini konu alan topak çalışmalarında, fazın göstergesi atomlar arasındaki bağ uzunluklarındaki dalgalanmalardır. Bağ uzunluğundaki dalgalanmalar sistemin sıcaklığı arttıkça artar. Bu sebeple bu tür çalışmalarda, bağ uzunluğundaki dalgalanmaların kare ortalamasının karekökünün  $\langle \delta \rangle$ , sıcaklıkla değişimi incelenir.  $\langle \delta \rangle$  değeri,

$$\langle \delta \rangle = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j} \frac{[\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2]^{1/2}}{\langle r_{ij} \rangle} \quad (2.15)$$

$$\langle \delta_i \rangle = \frac{1}{N-1} \sum_{i \neq j} \frac{[\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2]^{1/2}}{\langle r_{ij} \rangle}$$

ifadelerinden bulunur. Başlangıçta katı fazda olan topak, sıcaklığın artması ile erimeye başlar. Sıcaklığın artması ile iki fazın birlikte bulunduğu bu ara hal

bozular, erime gerçekleşmiş olur. Burada  $\langle \rangle$  uzun süre (toplam süre üzerinden) ortalamayı gösterir. Birinci ifade tüm yapı için yazılmış olup, ikinci ifade atomik davranışı verir. Atomik-RMS her bir atom için ayrı ayrı hesaplanır. Bundan dolayı sadece incelenen atomun denge konumundan uzaklaşma ölçüsüdür. Öteleme miktarının kare ortalaması,

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N_n} \sum_{j=1}^{n_t} \sum_{i=1}^N [r_i(t_{oj} + t) - r_i(t_{oj})]^2 \quad (2.16)$$

katı faz için hemen hemen sabit kalırken, sıvı faz için zamanla doğrusal olarak artmaktadır. Topağın erimesini ifade edebilecek olan bir diğer nicelik de her bir atom için komşuluk sayısı "Coordination Number (Z)" dir. Bu nicelik her bir atom için belli bir mesafe içerisindeki komşu sayısıdır. Bu mesafe gümüş için  $r_e (\cong 2.88 \text{ \AA})$  en yakın komşu mesafesi olmak üzere  $r_e \times 1.2$  olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca sıcaklığın ve Z değerinin kısa zaman ortalamaları ( $\langle \rangle_s$ ) sıcaklık ve Z fonksiyonları topağın erime dinamiğini anlamak için hesaplanıp kullanılan fiziksel niceliklerdir.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde, elde edilen veriler şekil, çizelge ve grafikler halinde sunulacaktır. Öncelikle Moleküler dinamik (MD), Monte Carlo (MC) ve Genetik Algoritma (GA) teknikleri ile elde edilen kararlı yapıların toplam enerjileri, bağlanma enerjileri, birinci ve ikinci fark enerjileri verilecektir. Ayrıca, bağıl kararlılıklarının anlaşılabilmesi için olasılık grafikleri kullanılacaktır. Daha sonra, enerjileri bulunan bu topakların yapıları, büyümelerindeki sistematığı yansıtacak şekilde, grup grup incelenecektir. Bu yapıların daha iyi anlaşılabilmesi için ortalama bağ uzunlukları, komşuluk sayıları, ön erime ve erime sıcaklık değerleri çizelge halinde verilecektir. En son olarak, elde edilen kararlı yapıların erime dinamikleri RMS (atomlar arası bağ uzunluklarının kare ortalama karekökü), özısı, Atomik RMS, atomik komşuluk sayıları ( $Z$ ), kısa zaman ortalamalı sıcaklık ( $\langle T \rangle_s$ ) ve kısa zaman ortalamalı atomik komşuluk sayıları (atomik  $\langle Z \rangle_s$ ) için çizilen grafiklerle incelenmeye çalışılacaktır. Bulunan sonuçlar yeri geldikçe literatürdeki değerlerle karşılaştırılacaktır.

#### 3.1. Gümüş Topaklarının Enerjileri, Kararlılıkları ve Bulunma Olasılıkları

Bu bölümde üç farklı metot (MD, MC ve GA) ile elde edilen en düşük enerjili yapıların enerjileri ( $E_1(N)$ , burada N:atom sayısı) verilecek ve bağıl kararlılıkları karşılaştırılacaktır. Bunun için üç farklı metotla bulunan toplam enerjileri, atom başına bağlanma enerjileri (BE), birinci ve ikinci fark enerjileri



( $\Delta E^{(1)}$  ve  $\Delta E^{(2)}$ ), çizelge halinde Çizelge 3.1 ve 3.2'de verilmiştir. Ayrıca, her atom sayısı için elde edilen ilk üç izomerin olasılıkları grafikler yardımı ile sunulacaktır. Daha sonraki bölümlerde ESW (Energy Spectrum Width) değerleri de verilecektir. Bu nicelikler aşağıdaki formüller ile hesaplanabilir<sup>(25,26)</sup>,

$$BE = E(N) / N$$

$$\Delta E^{(1)} = E(N) - E(N-1)$$

$$\Delta E^{(2)} = E(N+1) - 2E(N) + E(N-1)$$

$$ESW = E_1 - E_{\text{son}}$$

Herhangi bir izomer için olasılık ise bu izomerin MD zaman adımları boyunca ziyaret edilme sayısının elde edilen toplam örnek sayısına bölümü ile bulunabilir. Yukarıdaki niceliklerin hesaplanmasında daha düşük enerjili yapılar bulunduğu için MC metot ile elde edilen enerji değerleri kullanılmıştır. Fakat fiziksel bir anlam ifade edebilmesi için ESW ve olasılık hesaplamalarında MD ile elde edilen veriler kullanılacaktır.

Çizelge 3.1 ve 3.2'ye bakıldığında, üç metot içerisinde, en düşük enerjilerin MC metodu ile bulunduğu görülmektedir. Fakat enerji değerleri arasındaki farklar %1 mertebesindedir. Ayrıca elde edilen yapıların şekilleri tek tek kontrol edildiğinde geometrilerinin aynı olduğu görülmüştür. Buna, atomların denge noktalarından olan küçük yer değiştirmelerinin sebep olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmada MD+LBFGS ikilisi ile bulunan minimum enerjili yapıların bir kısmı, aynı zamanda MD+TQ (TQ; termal soğutma) ikilisi kullanılarak da araştırıldı (7, 12-14, 20-27, 29, 54-56 atom sayılı topaklar). Bulunan enerjiler ve yapılar karşılaştırıldığında sonuçların genelde uyumlu

olduğu görüldü. Sadece  $Ag_{55}$  ve  $Ag_{56}$  topaklarının enerjileri LBFGS yöntemi kullanılarak sırasıyla -130.00276 eV ve -132.05923 eV bulunurken TQ ile -129.39362 eV ve -132.04214 eV bulundu. Böylece hem daha düşük enerjili yapılar bulunduğu, hem de daha hızlı sonuç verdiği için LBFGS yönteminin kullanılmasına karar verildi. MD+TQ yöntemi kullanılarak bulunan değerlerin yukarıda ifade edilen nedenden dolayı çizelgede ayrıca verilmesine gerek görülmedi.

Farklı atom sayısına sahip topaklar arasındaki kararlılıkların tespit edilmesinde bağlanma enerjisi önemli bir niceliktir. Bağlanma enerjilerinin atom sayısına göre değişimine bakıldığında (Şekil 3.1) atom sayısının artması ile kararlılığın arttığı yani atom başına düşen enerjinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bağlanma enerjisi grafiğindeki ilk pik 13 atomlu, kapalı kabuklu  $Ag_{13}$  topağının komşu topaklara göre belirgin şekilde kararlı olduğunu göstermektedir. Benzer, fakat daha küçük diğer pikler yine kapalı kabuğa sahip  $Ag_{19}$  ve  $Ag_{55}$  topakları için de fark edilebilmektedir. 56 atomlu yapıya geçerken grafikteki yukarı doğru kıvrım bunu göstermektedir. Şekil 3.1'den bağlanma enerjisinin atom sayısının artması ile maksimum değeri olan katı yapının bağ enerjisine (gümüş kristali için  $E_{bağ} = -2.95$  eV/atom<sup>(10)</sup>) doğru düştüğü görülmektedir.

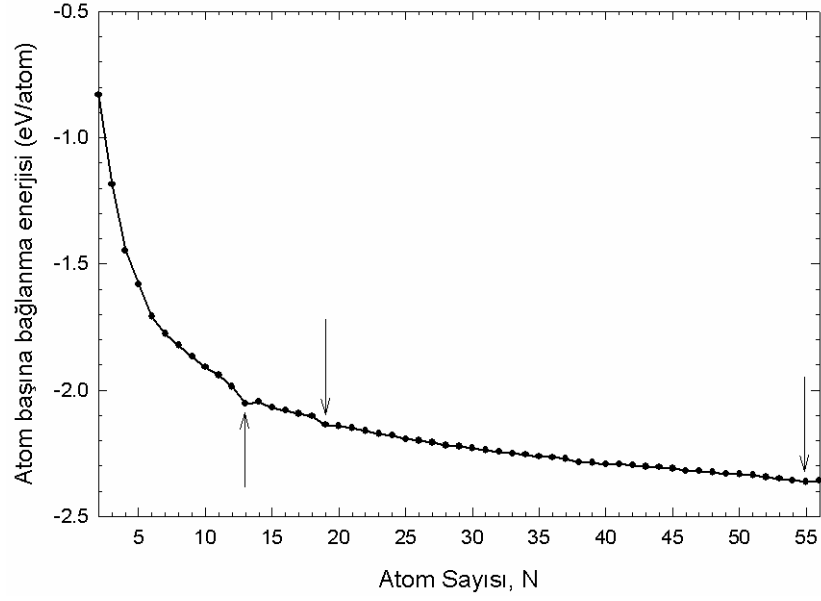
Topakların bağlı kararlılıklarının bir ölçüsü de birinci ve ikinci fark enerjileridir. Birinci fark enerjisi yapıya bir atom daha eklenmesi ile oluşan enerji farkıdır (Şekil 3.2). İkinci fark enerjisi  $\Delta E^{(2)}$ , iki parçalanma yolunun,  $X_{N+1} \rightarrow X_N + X$  ve  $X_N \rightarrow X_{N-1} + X$  enerji farkıdır.  $\Delta E^{(2)}$ 'deki baskın bir pik, bu

**Çizelge 3.1.**  $Ag_N$  ( $2 \leq N \leq 29$ ) topaklarının soldan sağa doğru sırasıyla MD, MC, GA ve LBFGS ile bulunmuş toplam enerji değerleri (eV), atom başına düşen bağlanma enerjileri (eV/atom), birinci ve ikinci fark enerjileri (eV)

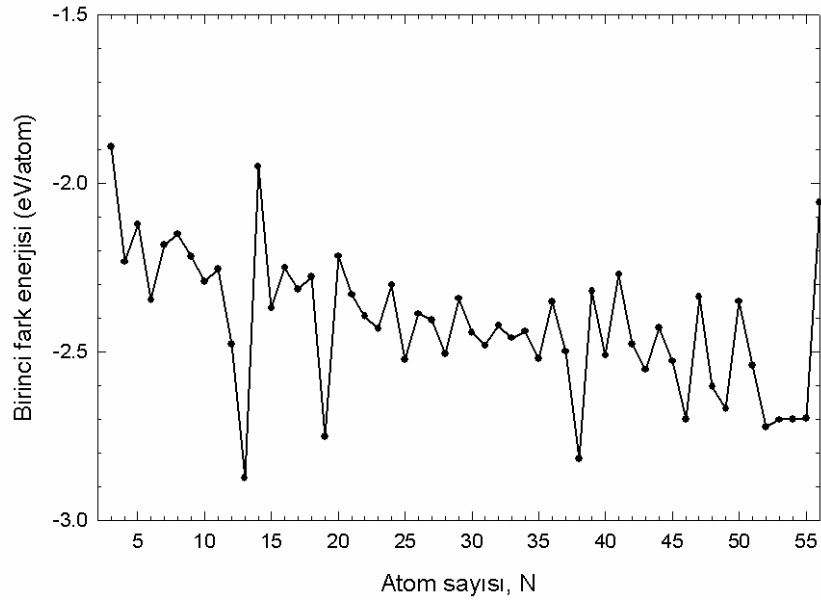
N	MD +LBFGS	MC +LBFGS	GA +LBFGS	BE	$\Delta E^{(1)}$	$\Delta E^{(2)}$
2	-1.66156	-1.66156	-1.66156	-0.83078	--	--
3	-3.55338	-3.55340	-3.55340	-1.18447	-1.89184	-0.34059
4	-5.92230	-5.78583	-5.78583	-1.44646	-2.23243	0.11140
5	-7.90682	-7.90686	-7.90686	-1.58137	-2.12103	-0.22532
6	-10.97347	-10.25321	-10.25321	-1.70887	-2.34635	0.16237
7	-12.43713	-12.43718	-12.43718	-1.77674	-2.18398	0.03385
8	-14.58724	-14.58731	-14.58731	-1.82341	-2.15013	-0.06800
9	-16.80536	-16.80543	-16.80543	-1.86727	-2.21812	-0.07330
10	-19.09677	-19.09686	-19.09686	-1.90969	-2.29142	0.03705
11	-21.35113	-21.35123	-21.35123	-1.94102	-2.25437	-0.22311
12	-23.82860	-23.82871	-23.82871	-1.98573	-2.47748	-0.39674
13	-26.70281	-26.70293	-26.70293	-2.05407	-2.87422	0.92392
14	-28.65310	-28.65323	-28.65323	-2.04666	-1.95030	-0.42040
15	-31.02379	-31.02393	-31.02393	-2.06826	-2.37070	0.12005
16	-33.27442	-33.27458	-33.27458	-2.07966	-2.25065	-0.06320
17	-35.58827	-35.58843	-35.58843	-2.09344	-2.31385	0.03583
18	-37.86628	-37.86645	-37.86645	-2.10369	-2.27802	-0.47408
19	-40.61837	-40.61856	-40.61856	-2.13782	-2.75211	0.53617
20	-42.83430	-42.83449	-42.83449	-2.14172	-2.21594	-0.11444
21	-45.16466	-45.16486	-45.16486	-2.15071	-2.33037	-0.06367
22	-47.55869	-47.55891	-47.55891	-2.16177	-2.39404	-0.03750
23	-49.99022	-49.99045	-49.99045	-2.17350	-2.43154	0.12975
24	-52.29200	-52.29224	-52.29224	-2.17884	-2.30179	-0.22058
25	-54.81436	-54.81461	-54.81461	-2.19258	-2.52237	0.13554
26	-57.20118	-57.20144	-57.20144	-2.20006	-2.38683	-0.01842
27	-59.60641	-59.60669	-59.60669	-2.20766	-2.40525	-0.10094
28	-62.11259	-62.11287	-62.11287	-2.21832	-2.50618	0.16475
29	-64.45401	-64.45430	-64.45430	-2.22256	-2.34143	-0.10262

**Çizelge 3.2.**  $Ag_N$  ( $30 \leq N \leq 56$ ) topaklarının soldan sağa doğru sırasıyla MD, MC, GA ve LBFGS ile bulunmuş toplam enerji değerleri (eV), atom başına düşen bağlanma enerjileri (eV/atom), birinci ve ikinci fark enerjileri (eV)

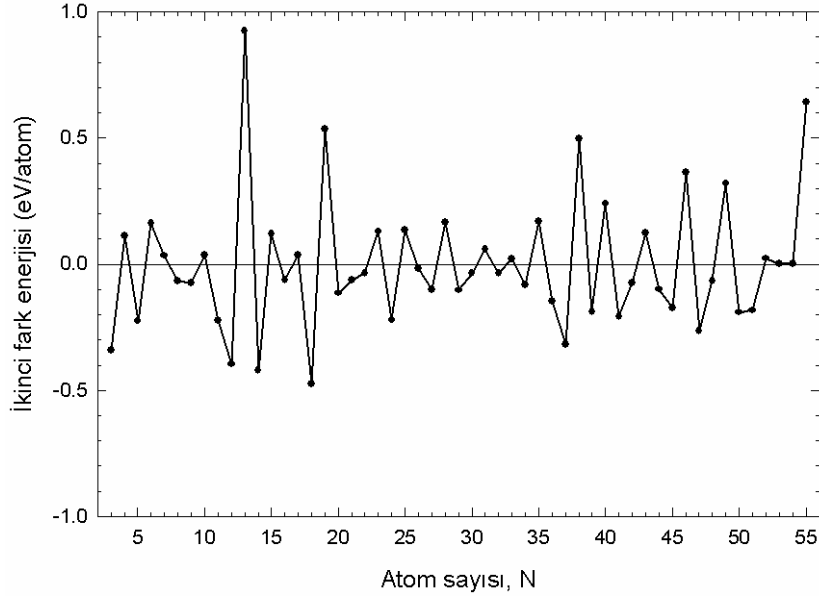
<b>N</b>	<b>MD +LBFGS</b>	<b>MC +LBFGS</b>	<b>GA +LBFGS</b>	<b>BE</b>	<b><math>\Delta E^{(1)}</math></b>	<b><math>\Delta E^{(2)}</math></b>
30	-66.89805	-66.89835	-66.89835	-2.22995	-2.44405	-0.03733
31	-69.37942	-69.37973	-69.37973	-2.23806	-2.48138	0.05947
32	-71.80132	-71.80165	-71.80165	-2.24380	-2.42192	-0.03698
33	-74.26021	-74.26054	-74.26054	-2.25032	-2.45889	0.01962
34	-76.69946	-76.69981	-76.69981	-2.25588	-2.43927	-0.08124
35	-79.21995	-79.22032	-79.22032	-2.26344	-2.52050	0.16905
36	-81.57140	-81.57177	-81.57177	-2.26588	-2.35146	-0.14784
37	-84.07068	-84.07107	-84.07107	-2.27219	-2.49929	-0.31837
38	-86.88833	-86.88873	-86.67528	-2.28655	-2.81767	0.49759
39	-89.20840	-89.20880	-89.20880	-2.28741	-2.32007	-0.19016
40	-91.71861	-91.71903	-91.71903	-2.29298	-2.51023	0.23968
41	-93.98915	-93.98958	-93.96329	-2.29243	-2.27055	-0.20765
42	-96.46733	-96.46777	-96.39921	-2.29685	-2.47820	-0.07528
43	-99.02080	-99.02125	-98.85950	-2.30282	-2.55348	0.12462
44	-101.44966	-101.45012	-101.45012	-2.30568	-2.42886	-0.09923
45	-103.97774	-103.97821	-103.91227	-2.31063	-2.52809	-0.17306
46	-106.67887	-106.67936	-106.67936	-2.31912	-2.70115	0.36359
47	-109.01642	-109.01692	-109.01692	-2.31951	-2.33756	-0.26579
48	-111.61975	-111.62026	-111.57434	-2.32542	-2.60334	-0.06649
49	-114.28957	-114.29009	-113.99098	-2.33245	-2.66983	0.31979
50	-116.63960	-116.64013	-116.61355	-2.33280	-2.35004	-0.19089
51	-119.18051	-119.18106	-119.17654	-2.33688	-2.54092	-0.18275
52	-121.90417	-121.90473	-121.86352	-2.34432	-2.72367	0.02226
53	-124.60558	-124.60615	-124.60615	-2.35106	-2.70142	0.00155
54	-127.30544	-127.30601	-127.30601	-2.35752	-2.69987	0.00253
55	-130.00276	-130.00335	-129.39420	-2.36370	-2.69734	0.64087
56	-132.05923	-132.05983	-132.04274	-2.35821	-2.05647	--



**Şekil 3.1.**  $Ag_N$  ( $2 \leq N \leq 56$ ) topaklarının bağlanma enerjilerinin (BE) atom sayısına (N) göre değişimi



**Şekil 3.2.**  $Ag_N$  ( $2 \leq N \leq 56$ ) topaklarının birinci fark enerjisinin ( $\Delta E^{(1)}$ ) atom sayısına (N) göre değişimi



**Şekil 3.3.**  $Ag_N$  ( $2 \leq N \leq 56$ ) topaklarının ikinci fark enerjisinin ( $\Delta E^{(2)}$ ) atom sayısına (N) göre değişimi

pike sebep olan topağın komşu topaklardan daha kararlı olduğunun bir göstergesidir. Sihirli sayıdaki atoma sahip topaklardaki baskın pik bunun geçerliliğinin bir göstergesidir. Şekil 3.3'te İkinci fark enerjisinin ( $\Delta E^{(2)}$ ) atom sayısına göre grafiği verilmiştir. Birinci ve ikinci fark enerjileri grafiklerindeki ortak kararlı pikler seçildiğinde 4, 6, 10, 13, 15, 17, 19, 23, 25, 28, 31, 33, 35, 38, 40, 43, 46, 49, 55 atom sayılı topakların piklerinin komşularına göre daha baskın olduğu görülmektedir. Özellikle şiddet bakımından sıralanırlarsa 13, 55, 19, 38, 46, 49, 40 piklerinin fark edilir derecede büyük olduğu görülür.

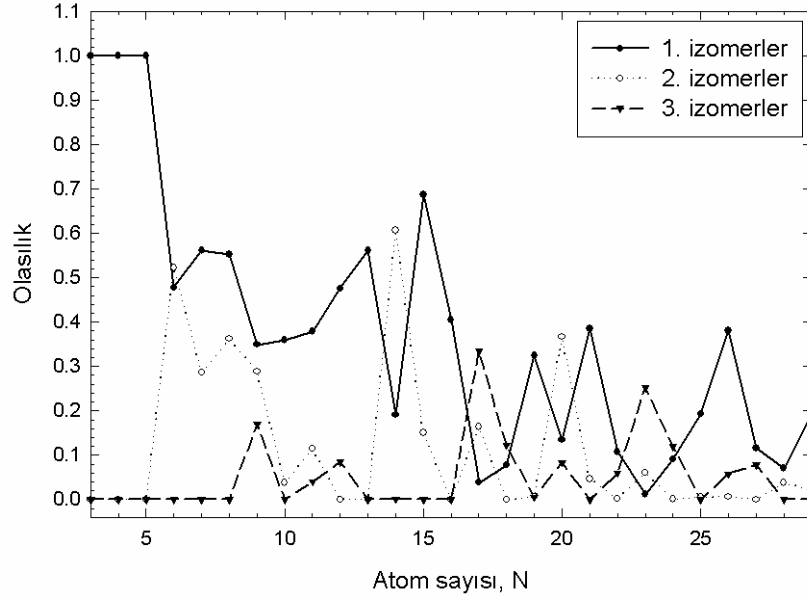
Topakların kararlılıklarının bir ölçüsü de onun oluşma olasılığıdır. Bir izomerin olasılığı, belli bir sıcaklıkta ki MD simülasyonu süresince topağın ilgili izomeri ziyaret etmesinin sıklığının, toplam örnekleme sayısına bölünmesi ile elde edilir. Bu hesaplamada MD simülasyon sonuçlarının

kullanılmasının sebebi; MD metot MC ve GA metotlarında olduğu gibi sadece nümerik örnekleme değildir. MD metotda, atomlar kinetik enerjilerinin etkisi ile tanımlanmış etkileşme potansiyelinin izin verdiği durumları ziyaret etmektedirler. Elde edilen ilk üç izomerlerin olasılıklarının atom sayısına göre grafiği Şekil 3.4 ve 3.5'te verilmiştir. Bu grafiklerden, ilk izomerin olasılığının ikinci ve üçüncü izomere göre çoğunlukla daha yüksek olduğu görülmektedir. Fakat, 14, 20, 30-33, 50 ve 56 atom sayılı gümüş topaklarının ikinci izomerlerinin olasılığı daha yüksek değerlere sahiptirler. Ayrıca, 6, 17, 18, 23, 24, 35, 42, 44, 47, 48, 51 ve 53 atom sayılı topakların üçüncü izomerlerinin olasılıkların birinci ve ikinci izomerinkine göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

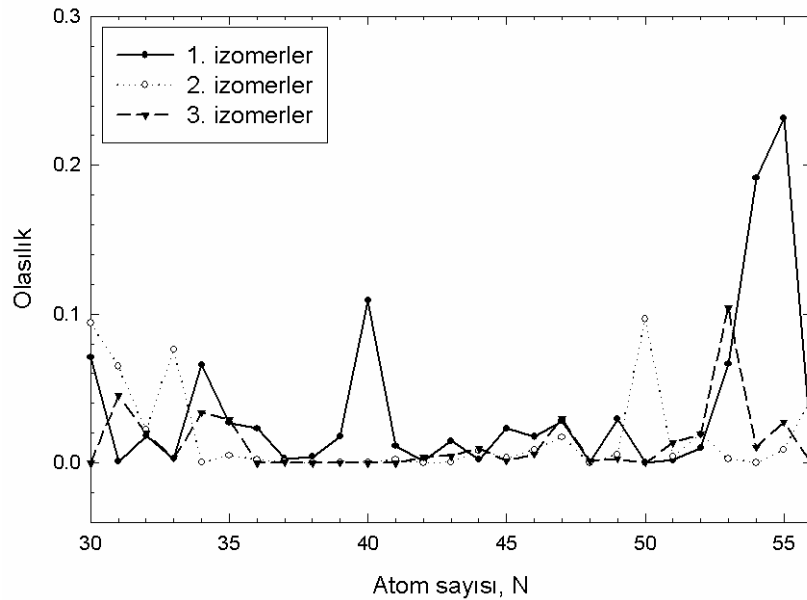
### **3.1.1. GA ile Elde Edilen Kararlı Yapılar**

GA ile yapılan çalışmada birey sayısı 50, Çaprazlama parametresi 0.6, Mutasyon parametresi 0.17 olarak seçildi ve 1000 nesil değişimler takip edildi. Bu nesillerin değişimi sırasında elde edilen en iyi birey sonraki nesle aktarıldı. Bununla birlikte, 1000 nesillik bir değişimin, başlangıçtaki seçimin kötü olması durumunda, programın sonucu bulmasında yeterli olmadığı görüldü. Bundan dolayı, programın belli sayıda yeniden başlatılarak farklı başlangıç şartları ile çalışması sağlandı. Tekrar sayısı, her bir atom sayısı için elde edilen enerji değerleri gözlemlenerek ayarlandı. Bu yöntemle elde edilen sonuçların MD ve MC metotları ile elde edilen sonuçlarla uyum içerisinde olduğu görüldü. Atom sayısının artması ile tekrar sayısının gittikçe

arttırılması gerektiği görüldü. Bundan dolayı, aslında hızlı bir algoritma olan GA metodunun verimsiz hale geldiği görüldü.

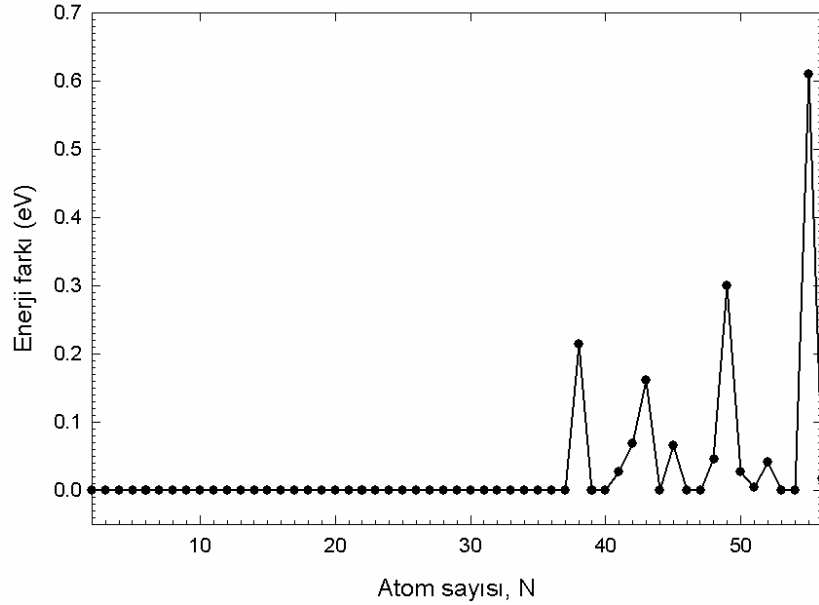


**Şekil 3.4.**  $Ag_N$  ( $3 < N < 29$ ) topaklarının ilk üç izomerlerinin oluşma olasılıklarının atom sayısına göre değişimi



**Şekil 3.5.**  $AN$  ( $30 < N < 56$ ) topaklarının ilk üç izomerlerinin oluşma olasılıklarının atom sayısına göre değişimi





**Şekil 3.6.** GA metot ile elde edilen  $Ag_N$  ( $2 \leq N \leq 56$ ) topaklarının MC metot ile elde edilen yapılara göre enerji farklarının atom sayısına (N) göre değişimi

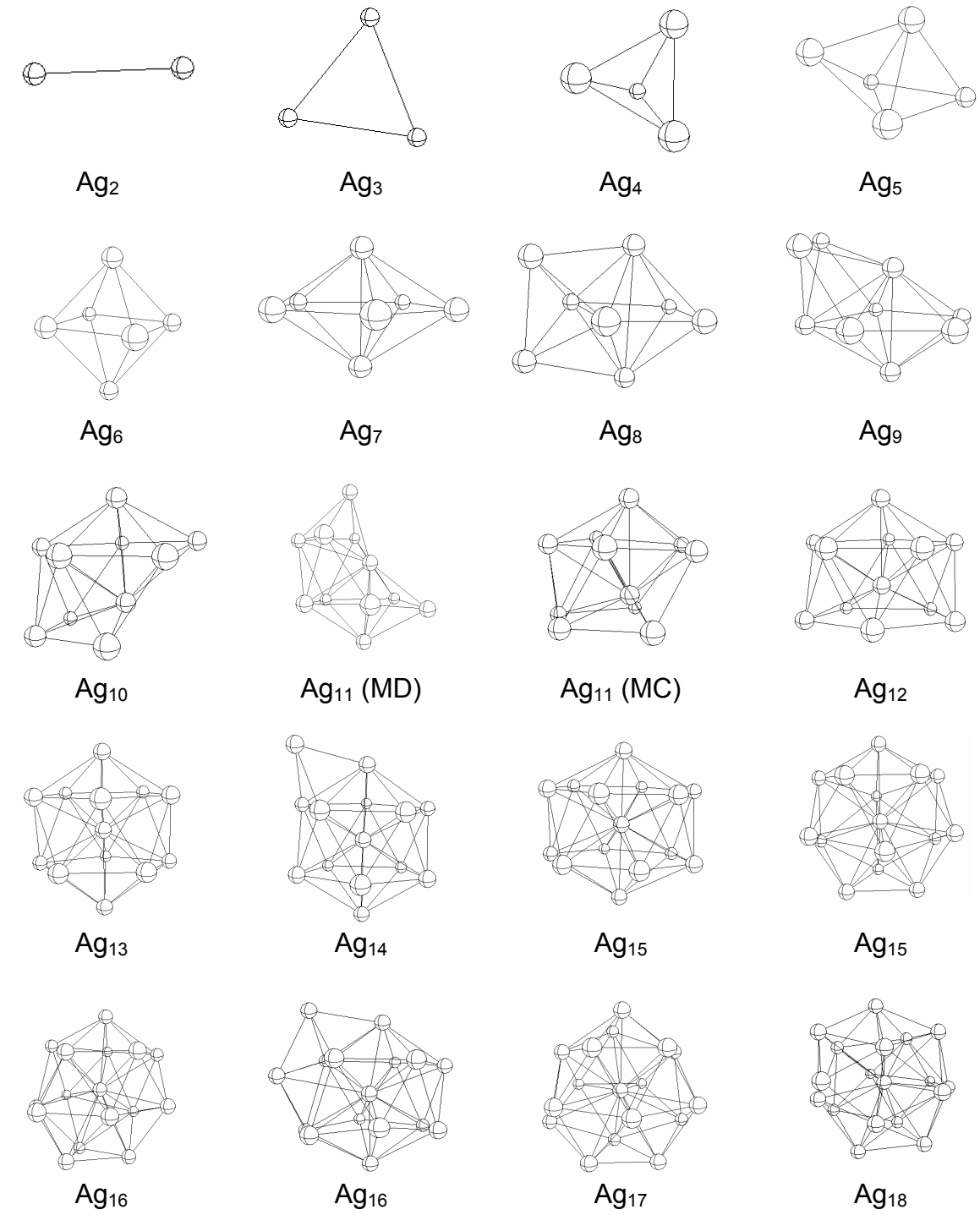
Sonuç olarak, GA metot ile 5000 tekrar yapılarak elde edilen enerji değerleri ve MC metot ile elde edilen değerlerin farkları Şekil 3.6'da grafikleştirildi. GA metotla 38, 43, 45, 48-50, 52, 56 atom sayılı topaklar için bulunan enerjilerin, diğer iki metotla bulunanlara göre daha yüksek olduğu görüldü.

Grafikten de görüldüğü gibi (Şekil 3.6), GA ve MC metotları ile elde edilen enerji değerleri arasındaki fark en fazla 0.6 eV civarındadır. Bu fark 55 atomu bulunan bir topak için büyük bir enerji farkı değildir. Fakat, GA ile elde edilen farklı enerjili yapıların şekli çizildiğinde; bu enerji farkı ile elde edilen yapıların aslında farklı izomerleri temsil ettiği görüldü. Bu yapıların geometrileri, ileride MD ve MC metotları ile elde edilen yapıların şekilleri ile birlikte verilecektir.

### 3.2. $Ag_N$ ( $2 \leq N \leq 56$ ) Topaklarının Yapıları, Özellikleri ve Erime Dinamikleri

Bu kısımda, önceki bölümde en düşük enerji değerleri verilen topakların yapıları, özellikleri ve erime dinamikleri incelenecektir. Bulunan en düşük enerjili yapılar, eritme işlemi sırasında, sabit enerji artışları ile ısıtılacaktır. Belirtilen aralıktaki atom sayılarına sahip topakların sadece ilk izomerleri incelenecek, bunun dışındaki diğer izomerler incelenmeyecektir.  $Ag_2$ ,  $Ag_3$  ve  $Ag_4$  topaklarının erime davranışları ise çok basit olduğundan incelenmeyecektir.

Topakların erime dinamiklerinin incelenmesinde daha öncede değinildiği gibi, RMS (atomlar arası bağ uzunluklarının kare-ortalama-karekök değerleri), özısı, atomik RMS ve zaman ortalamalı atomik komşuluk sayılarının ( $Z$ ) sıcaklığa göre değişimi ile kısa zaman ortalamalı sıcaklık ( $\langle T \rangle_s$ ) ve kısa zaman ortalamalı atomik komşuluk sayılarının (atomik  $\langle Z \rangle_s$ ) zaman adımlarına göre değişiminin grafiği kullanılacaktır. Bununla birlikte, her bir atom sayısı için altı grafiğin tezde sunulması mümkün olmadığından, erime dinamiği sözel olarak bahsedilip, sadece gerek görülen birkaç grafik sunulacaktır. Geriye kalan RMS, özısı, atomik RMS ve uzun zaman ortalamalı atomik  $Z$  grafiklerinin tamamı konunun daha iyi anlaşılabilmesi için Ek-A'da verilmiştir. Özellikle, sihirli sayılar olan 13 ve 55 atomlu topakları incelemek ilginçtir. Ayrıca, sihirli sayılardan bir eksik ve bir fazla atom bulunduran topakları incelemek de sihirli sayıdaki atoma sahip topakları anlamada önemlidir.



**Şekil 3.7.**  $Ag_N$  ( $2 \leq N \leq 18$ ) topaklarının MD, MC ve GA ile bulunmuş en düşük enerjili yapıları

**Çizelge 3.3.**  $Ag_N$  ( $2 \leq N \leq 18$ ) topaklarının atom sayısı, ESW, ön erime sıcaklığı, erime sıcaklığı, ortalama d (bağ uzunluğu) ve ortalama Z (komşu sayısı) değerleri

N	ESW (eV)	Ön erime (K)		Erime (K)		Ort. d (Å)	Ort. Z
		Başl.	Bitiş	Başl.	Bitiş		
2	-					2.50	1.00
3	0.72					2.60	2.00
4	0.64					2.66	3.00
5	0.44			420		2.85	3.60
6	1.43			620-700	630-770	2.92	4.00
7	0.84			500	760	3.12	4.57
8	0.95			350		3.24	4.50
9	0.96			400	680	3.42	5.11
10	1.22			440	630	3.51	5.40
11	1.46			460	700	3.62	5.64
12	1.96			530	810	3.65	6.00
13	2.53			840	1020	3.68	6.46
14	2.33			860	1200	3.85	6.43
15	2.70	230		920	1220	3.91	6.67
16	2.30	40		880	1280	4.01	6.63
17	2.65	140		920		4.09	6.82
18	2.34	240		670	1400	4.22	6.44

### 3.2.1. $Ag_N$ ( $2 \leq N \leq 18$ ) Topakları

Bu aralıktaki topakların yapıları Şekil 3.7’de ve özellikleri (ESW, ön erime ve erime sıcaklığı, ortalama bağ uzunlukları ve ortalama komşuluk değerleri) Çizelge 3.3’de verilmiştir. Her üç metotla bulunmuş toplam enerjileri ve atom başına bağ enerjileri ise Çizelge 3.1’de verilmiştir. Çizelge 3.3 incelendiğinde, atomlar arasındaki bağ uzunluklarının ortalama değerinin ve atom başına ortalama komşuluk değerlerinin atom sayısının

artması ile arttığı görülmektedir. ESW değerleri de beklenmedik pikler verse de genel olarak atom sayısının artması ile artmaktadır.

Şekil 3.6'dan görüldüğü gibi;  $Ag_2$  iki atomun oluşturduğu doğrusal bir yapıdır (dimer). İki atom arasındaki uzaklık 2.50 Å ve atom başına bağ enerjisi -0.83 eV/atom'dur. Aynı yapı için bağ enerjisi Ref. 14'de -0.8 eV/atom, Ref. 17'de ise -1.7 eV/atom olarak hesaplanmıştır. Bu yapı için bağ uzunluğu Ref. 9'de nötr gümüş atomları için 2.533 Å, negatif yüklü atomların oluşturduğu bağ için ise 2.657 Å olarak rapor edilmiş ve deneysel bağ uzunluğu 2.531 Å ile uyum içerisinde olduğu belirtilmiştir. Negatif yüklü olan yapı için bağ uzunluğu daha yüksek bulunmuştur. Aynı şekilde bağ uzunlukları Ref. 14'de 2.612 Å olarak rapor edilmişken, Ref. 7'de  $Ag_2^+$  için DFT ve MP2 teknikleri kullanılarak 2.718 ve 2.710 Å olarak rapor edilmiştir.

$Ag_3$ 'ün ilk izomeri düzlemsel bir üçgen (trimer) oluşturmaktadır. Bu çalışmada  $Ag_3$  için bulunan yapı 7, 9, 14, 17 numaralı referanslarda bulunanlarla uyum içerisinde. Yine 9 numaralı referansta, negatif yüklü  $Ag_3^-$  için bulunan yapı tamamen çizgisel bir yapıdır. Bu çalışmada bulunan yapı için, her bir atom arasındaki uzaklık sabit ve değeri 2.60 Å, atom başına ortalama komşu sayısı 2.0 ve bağ enerjisi -1.18 eV/atom'dur. İlk ve son izomerler arasındaki enerji farkı (ESW) ise 0.72 eV'dir.  $Ag_3$  için bağ enerjisi Ref. 14'de aynı yapıda, -0.85 ve -0.86 eV/atom olarak rapor edilmiştir. Benzer şekilde, Ref. 3'de -1.35 eV/atom ve Ref. 17'de -1.9 eV/atom olarak rapor edilmiştir. Aynı yapının ortalama bağ uzunluğu ise Ref. 7'de DFT ve MP2 teknikleri ile sırasıyla 2.676 ve 2.643 Å olarak hesaplanmıştır.

Ag<sub>4</sub> topağının ilk izomerinin yapısı Ag<sub>3</sub> topağının ilk izomerinin üçgen yapısının yüzeyine her bir atomla bağ yapacak şekilde yerleştirilen dördüncü atomun eklenmesiyle oluşan üçgen piramit (tetrahedron)'dur. Bu izomerde de her bir atom arasındaki mesafe aynıdır ve değeri 2.66 Å'dur. Ortalama komşu sayısı 3.0 ve bağ enerjisi -1.45 eV/atom'dur. Bu atom sayısı için ESW değeri 0.64 eV'dir. Bu yapı için literatürde yapılan çalışmalarda ( 7, 9, 12, 14, 17 ve 17 numaralı referanslarda) bulunan yapı burada verileden farklıdır. Ayrıca bu çalışmalar da Ag<sub>4</sub> için; bağ enerjisi Ref. 3'de -1.65 eV/atom, Ref. 14'de -0.87 eV/atom, Ref. 17'de 2.3 eV/atom ve Ref. 12'de 1.10 eV/atom hesaplanmıştır. Benzer şekilde; ortalama bağ uzunluğu Ref. 14'de 1.20 Å, Ref. 17'de 2.59 Å ve Ref. 7'de ise iki farklı metotla 2.725 ve 2.691 Å olarak rapor edilmiştir.

Ag<sub>5</sub>'in ilk izomeri Ag<sub>3</sub>'ün ilk izomerinin üçgen yapısına bir alttan bir de üstten atom eklenmesiyle oluşan üçgen ikiz piramit (trigonal bipyramid)'dir (Şekil 3.7). Ortadaki üçgen düzlemdaki atomların kendi aralarındaki uzaklıklar 2.72 Å iken bu atomlarla alttaki ve üstteki atomlar arasındaki uzaklıklar 2.67 Å'dur. Ortalama bağ uzunluğu 2.85 Å, ortalama komşu sayısı 3.6 ve bağ enerjisi -1.58 eV/atom'dur. Bu atom sayısı için ESW değeri 0.44 eV'dir. Ag<sub>5</sub> için bu çalışmada bulunan yapılar, 7, 8, 9 ve 14 numaralı referanslarda ikinci veya üçüncü izomer olarak rapor edilmişlerdir. Bununla birlikte, 12, 15 ve 17 numaralı referanslarda bulunan yapı bu çalışmada bulunan yapıdan tamamen farklıdır. Literatürde bu topak için bağ enerjileri -0.913, -1.13, -1.28, -1.85, ve -1.90 eV/atom olarak rapor edilmiştir. Aynı atom sayısı için bağ uzunluğu ise Ref. 7'de iki farklı metotla 2.776 – 2.726 Å ve Ref. 17'de 2.65 Å olarak rapor edilmişken, Ref. 9'de en düşük bağ

uzunluğu 2.662 Å olarak bildirilmiştir. Bu yapıdaki atom başına ortalama komşu sayısı ise Ref. 7 ve 17'de sırası ile 2.80 ve 3.30 olarak hesaplanmıştır.

Ag<sub>6</sub>'nın en dūřuk enerjili yapısı, dōrt atomun oluřturduđu kare dūzlemin alt ve ūst yūzeylerine birer atomun eklenmesi ile oluřmuř kare piramit (octohedron) yapıdır. Būtūn atomlar arasındaki mesafe 2.69 Å, ortalama komřu sayısı 4.0 ve bađ enerjisi -1.71 eV/atom'dur. Bu topak iēin ESW ise 1.43 eV'dir. Bu ēalıřmada bulunan yapı sadece Ref. 5'te bulunanla uyum iēerisinde iken, 7, 12, 14, 15 ve 17 numaralı referanslarda bulunanlardan farklıdır. Ref. 8'de ise Ag<sub>6</sub><sup>+</sup> topađının ikinci izomeri iēin aynı yapı bulunmuřtur. Bu referansta bađ enerjisi -1.303 eV/atom, ortalama komřu sayısı ise 4.0 olarak hesaplanmıřtır. Ref. 3'de bulunan yapı verilmediđinden karřılařtırılamamıřtır, fakat bađ enerjisi -2.05 eV/atom olarak rapor edilmiřtir.

Ag<sub>7</sub>'nin en dūřuk enerjili yapısı merkez atomu olmayan beřgen ikiz piramit (pentagonal bipyramid) yapısındadır (řekil 3.7). Merkez karedeki atomların aralarındaki mesafeler 2.69 Å ve bu atomlarla alt ve ūstteki atomlar arası uzaklık 2.72 Å'dur. Ortalama alındıđında ise atom başına bađ uzunluđu 3.12 Å, komřu sayısı 4.57 ve bađ enerjisi -1.78 eV/atom'dur. Bu atom sayısı iēin ESW 0.84 eV'dir. Yedi atom sayılı bu topađın beřgen geometrisi daha sonra gōreceđimiz būyūk atom sayılı topakların ēekirdek yapısıdır ve inceleyeceđimiz būyūk topaklar bu simetrisinin ūzerine būyūmektedirler. Bu būyūme sırasında, yapıya eklenen yeni atomlar en ēok bađ yapacak řekilde yerleřirler. Bu topak iēin bulunan yapı 5, 8, 12, 14 ve 16 numaralı

referanslarda bulunanlarla uyumludur. Benzer yapı 7 numaralı referansta  $Ag_7^+$  için en düşük enerjili yapı olarak bulunmuştur. Bu topağın bağ enerjisi Ref. 22'de -1.28 eV/atom olarak, Ref. 12'da -1.39 eV/atom olarak bulunmuştur. Ayrıca, 7 ve 17 numaralı referanslarda -2.1 eV/atom ve Ref. 14'de -1.39 eV/atom rapor edilmiştir. Bu çalışmada, bu topak için bulunan ortalama komşuluk sayısı (4.57) Ref. 8'de hesaplanan değer ile aynıdır. Ref. 17'de  $Ag_7$ 'nin tüm izomerleri için ortalama komşuluk sayısı 4.45 olarak rapor edilmiştir. Ortalama bağ uzunluğu ise (bu çalışmada  $Ag_7$ 'nin ilk izomeri için 3.12 Å olarak bulunmuştur) 7 ve 20 numaralı referanslarda rapor edilenlerden farklıdır (Ref. 17'de tüm izomerlerin ortalaması için 2.68 Å ve Ref. 7'de DFT ve MP2 teknikleri kullanılarak  $Ag_7^+$ 'in ilk izomeri için 2.7 - 2.8 Å civarındadır).

Büyük yapıların  $Ag_7$  üzerine büyüdüğü genellemesinin bir istisnası;  $Ag_8$  topağının  $Ag_6$ 'nın yapısına (octohedron) iki atomun eklenmesi ile oluşmasıdır (bicapped octohedral). Bu izomer için atom başına ortalama bağ uzunluğu 3.24 Å, ortalama komşu sayısı 4.50 ve bağ enerjisi -1.82 eV/atom'dur. 8 atomlu yapı için ESW değeri 0.95 eV'dir. Bu çalışmada bulunan yapı, 8 ve 14 numaralı referanslarda bulunanlarla uyum içerisinde iken, 12 ve 17 numaralı referanslarda bulunanlardan farklıdır. Ayrıca, Ref. 7'de pozitif yüklü sekiz gümüş atomu için bulunan ikinci en düşük enerjili yapı bu çalışmada bulunanla aynıdır. Bu topak için bağ enerjisi Ref. 14'de -1.80 eV/atom, Ref. 8'da -1.383 eV/atom, Ref. 17'de -1.57 eV/atom, Ref. 12'de -1.57 eV/atom ve Ref. 3'de -2.1 eV/atom olarak rapor edilmiştir. Bağ uzunlukları ise Ref. 17'de bütün izomer üzerinden ortalama alınarak



2.67 Å ve Ref. 7'de pozitif yüklü topak için iki farklı metotla 2.862 ve 2.889 Å bulunmuştur. Ayrıca, ortalama komşuluk sayıları ise Ref. 8'da 4.50 (bu çalışmada bulunanla aynı) ve Ref. 17'de, bulunan bütün izomerler üzerinden ortalama alınarak 4.6 olarak bulunmuştur.

Ag<sub>9</sub> ve Ag<sub>10</sub>; Ag<sub>7</sub>'nin ikiz piramit (pentagonal bipyramid) yapısına iki ve üç atomun eklenmesi ile oluşmuş yapılardır. Bu topaklar için ortalama bağ uzunlukları sırasıyla 3.42 ve 3.51 Å, atom başına ortalama komşu sayıları 5.11 ve 5.40 ve atom başına bağ enerjileri ise -1.87 ve -1.91 eV/atom'dur. Bu atom sayıları için ESW 0.96 ve 1.22 eV'dir. Ag<sub>9</sub> için bulunan değerler literatürde bulunanlarla karşılaştırıldığında; bu çalışmada bulunan yapının 8 (üçüncü izomer için), 11 ve 17 numaralı referanslarda bulunanlarla uyum içerisinde iken, 14 numaralı referansta bulunanla tamamen farklı olduğu görülmüştür. Ref. 7'de pozitif yüklü atomlar için bulunan ikinci izomerin çekirdek yapısı bu çalışmada bulunanla aynı olmakta birlikte, atomlarından birisi yapının farklı bir bölgesine bağ yapmıştır. Bu referanslarda bu yapı için bağ enerjisi; Ref. 14'de -1.77 eV/atom, Ref. 8'da -1.347 eV/atom, Ref. 17'de -1.6 eV/atom ve Ref. 3'de -2.15 eV/atom olarak bulunmuştur. Ortalama bağ uzunlukları ise Ref. 7'de pozitif yüklü topak için iki farklı metotla 2.814 ve 2.739 Å ve Ref. 17'de bütün izomerler üzerinden ortalama alınarak 2.67 Å olarak rapor edilmiştir. Ag<sub>10</sub> için bulunan yapı ise 11. referanstaki ile uyumlu iken, 3, 9 ve 17. referanslarda bulunan yapılardan farklıdır. Fakat, Ref. 9'da bulunan yapının çekirdek yapısı (ikiz piramit) bu yapıda bulunan yapınıniki ile aynıdır. Bağ enerjisi Ref. 3'de -2.15 eV/atom ve Ref. 17'de -2.6 eV/atom olarak bulunmuştur. Ortalama bağ uzunluğu ise Ref. 17'de 2.69 Å ve Ref. 7'de pozitif yüklü topak için iki farklı metotla 2.848 ve 2.765 Å hesaplanmıştır.

Ayrıca, 17 numaralı referansta ortalama komşu sayısı 4.8 olarak bulunmuştur.

Ag<sub>11</sub> topağı için MD ve MC metotları ile bulunan en düşük enerjili yapılar birbirinden farklıdır (Şekil 3.7). MC metodu ile bulunan yapı, Ag<sub>9</sub> ve Ag<sub>10</sub> topaklarının ilk izomerleri gibi, Ag<sub>7</sub>'nin ilk izomerinin ikiz piramit yapısının kenar atomlarına bağlanan yeni bir atom eklenmesi ile oluşmaktadır. Fakat MD metot ile elde edilen yapı, ikiz piramidin kenar atomlarına bağ yapmadan yapının en üstüne yerleşmiştir ve ikiz piramidin sadece en üstündeki atomla bağ yapmıştır. MD ve MC metodu için bulunan yapılar farklı olsa da eklenen yeni atom için komşu sayıları aynıdır. Bundan dolayı Çizelge 3.1'e bakıldığı zaman iki farklı yapı için enerjilerin hemen hemen eşit olduğu görülür. Daha düşük enerjili olan MC metot ile bulunan yapıdır. Bu yapı için ortalama bağ uzunluğu 3.62 Å, komşu sayısı 5.64 ve bağ enerjisi -1.94 eV/atom'dur. ESW değeri ise 1.46 eV'dir. Ref. 11'de bulunan yapı bu çalışmada bulunan en düşük enerjili yapı ile uyum içerisindedir. Ref. 7'de pozitif yüklü topaklar için bulunan 11 atomlu yapı ise bu çalışmada bulunan yapıdan farklıdır. Ref. 17'de bu büyüklükteki gümüş topağı için bağ enerjisi -2.1 eV/atom, ortalama bağ uzunluğu 2.68 Å ve komşu sayısı 5.5 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Ref. 3'de bağ uzunluğu -2.2 eV/atom olarak verilmiştir.

Ag<sub>12</sub>'nin ilk izomeri iki katlı ikiz piramit yapıdadır. İkiz piramidin büyümesiyle oluşan bu yapı aynı zamanda icosahedral yapının da bir atom eksik halidir. Bu topağın ortalama bağ uzunluğu 3.65 Å, komşu sayısı 6.0 ve bağ enerjisi -1.99 eV/atom'dur. ESW değeri ise 1.96 eV'dir. Bu atom sayısı için bulunan yapı Ref. 5 ve 11'de bulunanla aynı iken, Ref. 17'de bulunan

yapıdan farklıdır. Ref. 17'da bu atom sayısı için bağ enerjisi  $-2.65$  eV/atom, bütün izomerler üzerinden ortalama alınarak elde edilen ortalama bağ uzunluğu  $2.68$  Å ve komşu sayısı  $5.5$  olarak bulunmuştur. Ref. 3'de bu atom sayısı için bağ enerjisi  $-2.25$  eV/atom olarak rapor edilmiştir.

$Ag_{12}$ 'nin ilk izomerine bir atomun eklenmesi ile oluşan  $Ag_{13}$ 'ün ilk izomeri tam bir icosahedral yapıdır (Ref. 5 ve 11'de bulunan yapı ile aynı, Ref. 17'dekinden farklıdır). Bu yapı bir merkez atomun etrafına kabuk atomlarının yerleşmesi ile oluşmuş küresel bir yapı olarak dikkat çeker. Beşli simetriye sahip bu yapı küçük atom sayılı topaklarda sık rastlanılan bir yapıdır. Ortalama bağ uzunluğu  $3.68$  Å, komşu sayısı  $6.46$  ve bağ enerjisi  $-2.05$  eV/atom'dur. Bu atom sayısı için ESW  $2.53$  eV'dir.

$Ag_{14}$  topağının ilk izomeri icosahedral yapının kabuk atomlarının oluşturduğu üçgen yüzeye bağlanan ek bir atomla oluşur. Bu izomer şekli 5. ve 11. referanslarda bulunan en düşük enerjili yapılarla uyum içerisindedir. Ortalama bağ uzunluğu  $3.85$  Å, komşu sayısı  $6.43$  ve bağ enerjisi  $-2.05$  eV/atom'dur. ESW değeri ise  $2.33$  eV'dir.

$Ag_{15}$  topağının en düşük enerjili yapısı birbirine paralel iki hegzagonal tabaka ve bunların tam merkezinin üstüne ve altına eklenen atomlardan oluşur. Bu yapı icosahedral yapıya göre daha geniş bir kabuğa sahip olması ile dikkat çeker. Bununla birlikte, yapı biraz döndürüldüğünde yapının aslında icosahedral yapının yan yüzlerine iki atomun eklenmesi ile beşgen düzlemlerin hala korunduğu, fakat bu düzlemlerin birbirlerine artık paralel olmadığı fark edilebilir. Şekil 3.7'de, aynı yapının iki farklı bakış açısından şekilleri yan yana verilmiştir. Bu topak için ortalama bağ uzunluğu  $3.91$  Å,

komşu sayısı 6.67 ve bağ enerjisi -2.07 eV/atom'dur. Bu atom sayısı için ESW değeri ise 2.70 eV'dir. Ag<sub>16</sub>, Ag<sub>17</sub>, Ag<sub>18</sub> topaklarının ilk izomerlerinin de aynı şekilde icosahedral yapının yan yüzeyine 3, 4, 5 atomun eklenmesi ile oluştuğu söylenebilir. Farklı bir açıdan bakıldığında artık birbirine paralel olmasa da altıgen düzlemler de fark edilebilmektedir (Şekil 3.7). Bu topaklar için ortalama bağ uzunlukları sırasıyla 4.01, 4.09 ve 4.22 Å, atom başına ortalama komşu sayıları sırasıyla 6.63, 6.82 ve 6.44 ve atom başına ortalama bağ enerjileri sırasıyla -2.08, -2.09 ve -2.10 eV/atom'dur. Bu atom sayıları için yapılan kararlı yapı taraması sonucu ESW değerleri 2.30, 2.65 ve 2.34 eV bulunmuştur. Ag<sub>15</sub> – Ag<sub>18</sub> arasındaki topaklar için bulunan yapılar Ref. 11'de bulunanlardan farklıdır. Bu aralık için bağ enerjileri Ref. 3'de -2.3 eV/atom civarında rapor edilmiştir.

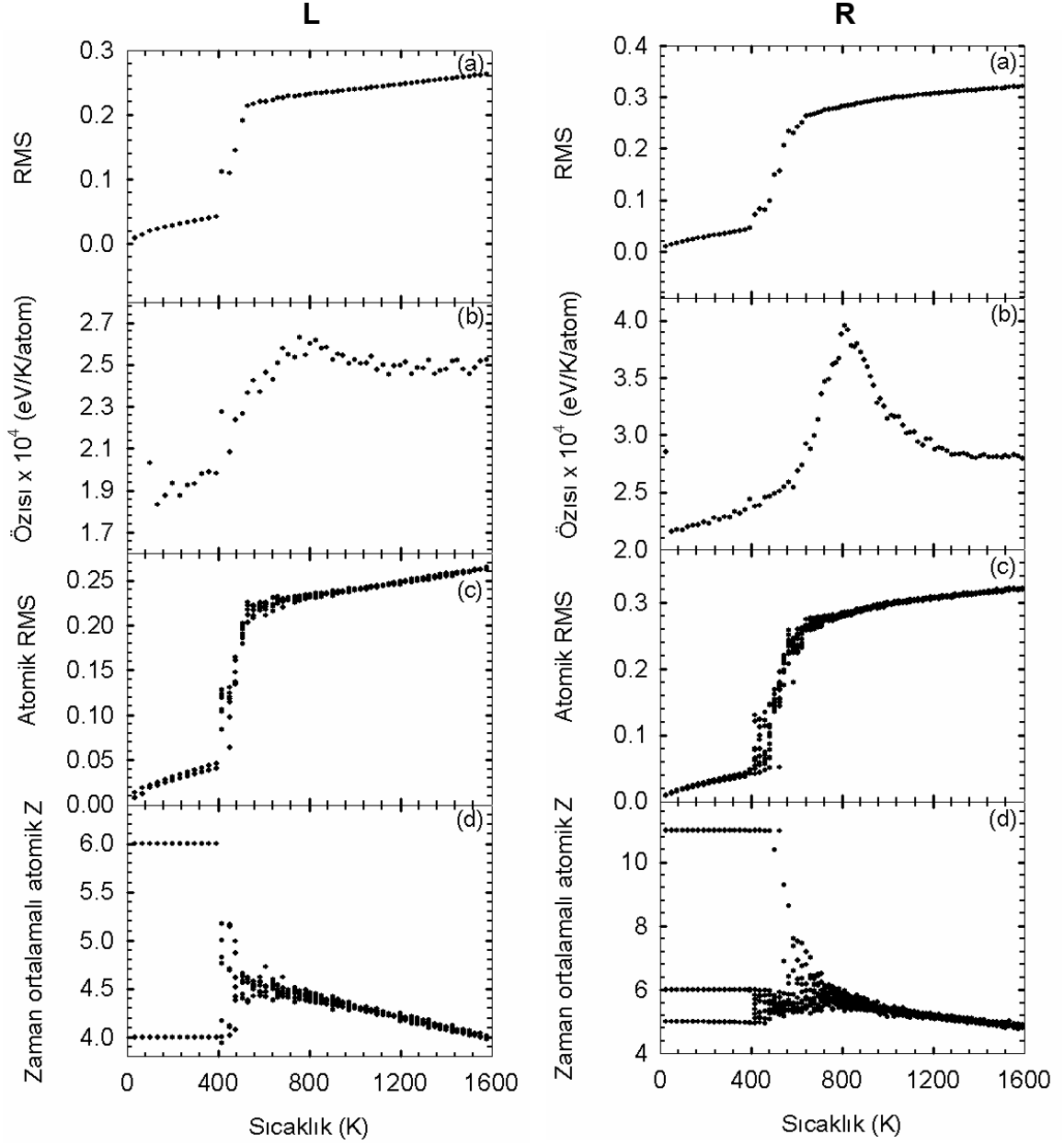
### **3.2.1.1. Ag<sub>N</sub> (5 ≤ N ≤ 11) Topaklarının Erime Dinamikleri**

Bu aralıktaki topakların erime dinamiklerini açıklayan bütün grafiklerin burada verilmesi mümkün olmadığından, örnek olması bakımından sadece Ag<sub>7</sub>'ye ait grafikler verilecektir. Şekil 3.8L'de Ag<sub>7</sub> için RMS, özısı, atomik RMS ve zaman ortalamalı atomik komşuluk sayılarının sıcaklığa bağlı grafiği verilmiştir. Ayrıca, kısa zaman ortalamalı sıcaklık ve atomik Z değerlerinin zaman adımına göre değişimi Şekil 3.9 ve Şekil 3.10L'de grafik halinde sunulmuştur. Geriye kalan topaklardan 2, 3 ve 4 atom sayılı olanlar hariç, diğer topakların RMS, özısı, atomik RMS ve zaman ortalamalı atomik Z grafikleri Ek-A'da verilmiştir. Az sayıdaki atoma sahip bu aralıktaki topakların erime dinamiklerini incelemek nispeten daha kolaydır. Bu topaklardaki

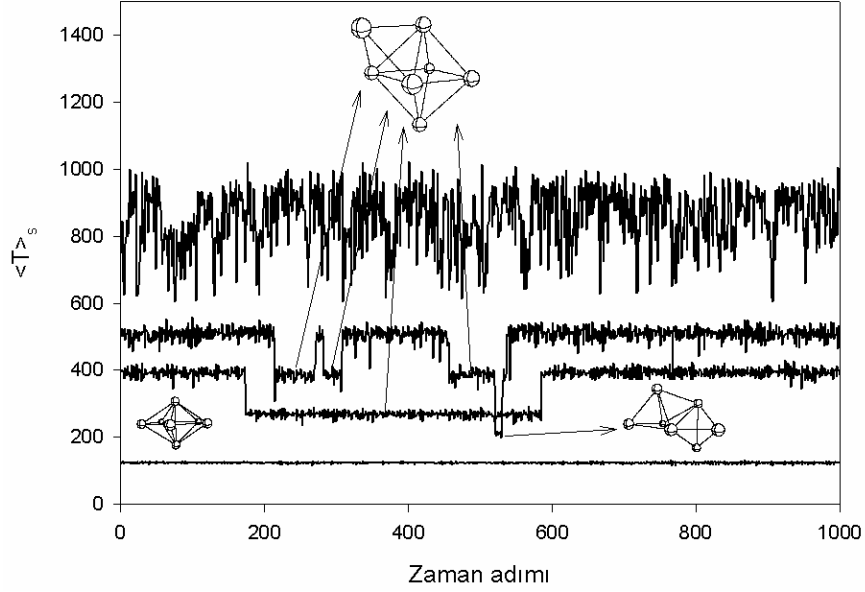
atomların her birisi yaklaşık aynı özelliklere sahip olduğundan, erime tek aşamada ve bütün atomların toplu hareketiyle gerçekleşmektedir. RMS grafiklerine bakıldığı zaman düzgün bir geçiş bölgesine sahip olmaları bunun göstergesidir (Şekil 3.8L.a). Bu geçiş bölgesi eğrisinden yararlanarak erimenin başladığı sıcaklığı tespit etmek mümkündür. Görüldüğü gibi, iç enerjinin artması sonucu topak, her iki fazın bulunduğu bir ara hal sonucu (geçiş bölgesi), katı halden sıvı hale dönüşür. Dikey bir eğri çizen bu geçiş bölgesinin tam orta noktasının karşı geldiği sıcaklık ve enerji değerleri topağın erime sıcaklık ve enerji değerleridir.  $Ag_N$  ( $5 \leq N \leq 11$ ) topakları için erimenin başladığı sıcaklık RMS grafikleri yardımıyla sırasıyla 420, 620, 500, 350, 400, 440 ve 460 K olarak belirlenmiştir.  $Ag_6$ 'da 620 K'deki ani artış sonrası farklı eğilimli bir artış basamağı daha görülmektedir. Bu ikinci eğrinin orta noktası yaklaşık 700 K'e denk gelmektedir. Ayrıca, özısı grafiklerindeki pikin tepe noktasının denk geldiği nokta da erimenin bittiği anı, yani tüm yapının erimesinin tamamlandığı sıcaklığı vermektedir. Özısı grafiğindeki tepe noktası Lindemann index (RMS) grafiğindeki eğrinin geçiş bölgesinden sonraki üst koluna denk gelmektedir.  $Ag_7$  için özısı grafiği Şekil 3.8L.b'de verilmiştir. Bu topaklarda tek aşamalı bir erime gerçekleştiğinden, yani bütün yapı hep birlikte eridiğinden, tek bir pik görülmektedir. Fakat,  $Ag_5$  ve  $Ag_8$  için tepe noktası tespit edilebilen bir pikten bahsetmek mümkün olmamaktadır. Bu topakların özısı eğrisi sıcaklıkla doğrusala yakın bir artış göstermektedir. Ayrıca,  $Ag_6$ 'da 630 ve 770 K'de iki pik görülmektedir. Bunlardan ilki daha baskındır.

$Ag_7$ - $Ag_{11}$  arasındakiler için ise bu pik sırası ile 760, 680, 630 ve 700 K'e denk gelmektedir. Bu sıcaklıklarda, topaklar tamamen sıvı hal

almaya başlamaktadırlar. Bu noktadan sonra sıvılardaki normal genişleme görülmektedir (Şekil 3.8L.a).



**Şekil 3.8.** L) Ag<sub>7</sub>, R)Ag<sub>12</sub> için a) RMS, b) özısı c) atomik RMS, d) zaman ortalamalı atomik Z'nin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi



**Şekil 3.9.** Ag<sub>7</sub> topağı için sıcaklığın kısa zaman ortalama değerinin zaman adımının fonksiyonu olarak değişimi

Erime sırasında atomların ayrı ayrı davranışlarını belirlemek için atomik RMS grafiği kullanılabilir. Bu grafiklerde de yapıların ortalama RMS eğrilerinde bahsedildiği gibi tek aşamalı erime görülmektedir. Atomik RMS eğrilerinde bazı atomların davranışları erime sırasında bir miktar farklılaşsa bile, bu farklılaşma ihmal edilecek kadar küçük miktarlardadır (Şekil 3.8L.c ve Ek-A). Erime bittikten sonra, atomik RMS değerleri sıcaklığın artması ile bir sıvının normal termal genişmesini göstermektedir. Sıcaklığın daha da artırılması ile yapıdan kopmalar başlamaktadır.

Atomların zaman ortalamalı komşu sayılarının sıcaklığa göre değişimini veren grafiklerden (Şekil 3.8L.d ve Ek-A), farklı konumdaki atomların erime sırasındaki davranışları daha net olarak anlaşılmaktadır. Atomik Z grafiğinde atomlar sahip oldukları komşu sayılarına göre gruplara

ayrılmaktadırlar.  $Ag_6$  bu yönüyle ilginç bir davranış göstermektedir. Bu topağın bütün atomları ısıtılma işleminin başından sonuna kadar aynı komşuluk sayısında kalmakta ve bu şekilde erimektedir. Tam erime sırasında Z eğrisi bir miktar yükselmekte ve sonrasında yeniden düşmektedir.  $Ag_5$ ,  $Ag_7$  ve  $Ag_8$  ise komşu sayısı yönüyle iki tip atomun varlığını göstermektedir.  $Ag_7$  için birinci tip atom çeşidi beşgen ikiz piramidin köşelerindeki atomlardır ve ikinci tip atomlar ise beşgenin alt ve üstündeki atomlardır.  $Ag_9$ ,  $Ag_{10}$  ve  $Ag_{11}$  ise dört tip atomun varlığını göstermektedir. İncelenen topaklar küçük yapılar olduğundan erime tek aşamada gerçekleşmektedir. Erimesinden dolayı farklı komşu sayılarına sahip atomlar aynı komşu sayısında bir araya gelmektedirler (bir araya geldikleri komşuluk değerleri yaklaşık  $Ag_5$  için 3.5 iken,  $Ag_7$  ve  $Ag_8$  için 4.5 ve  $Ag_9$  ve  $Ag_{10}$  için 5.0 ve  $Ag_{11}$  için 5.5'dir). Komşuluk sayılarının bir araya gelme sıcaklığı RMS grafiklerindeki geçiş bölgesinin başlangıç noktasıyla aynı sıcaklığa denk gelmektedir. Sıcaklığın daha da artması ile atomlar bağ uzunluklarını artırmakta ve bunun sonucunda komşuluk sayıları bir miktar daha azalmaktadır. Her atom için farklı bir sıcaklık değerinden sonra, sahip oldukları kinetik enerjiden dolayı, topaktan atom kopmaları gerçekleşmektedir. Bu sıcaklık atomların buharlaşmaya başladığı sıcaklıktır. Sonuç itibarıyla bu aralıktaki topakların hepsi tek aşamada erimektedirler.

Erime olayı Şekil 3.9 ve Şekil 3.10L'de  $Ag_7$  için verilen kısa zaman ortalamalı sıcaklığın ve her bir atom için Z'nin zaman adımına (bir zaman adımı 1 fs'dir) göre değişimini gösteren iki grafikten daha açık olarak görülebilir. Bu tartışma  $Ag_7$  için yapılırsa, aynı erime dinamiğine sahip  $Ag_N$  ( $5 \leq N \leq 11$ ) topakları için de açıklayıcı olacaktır.

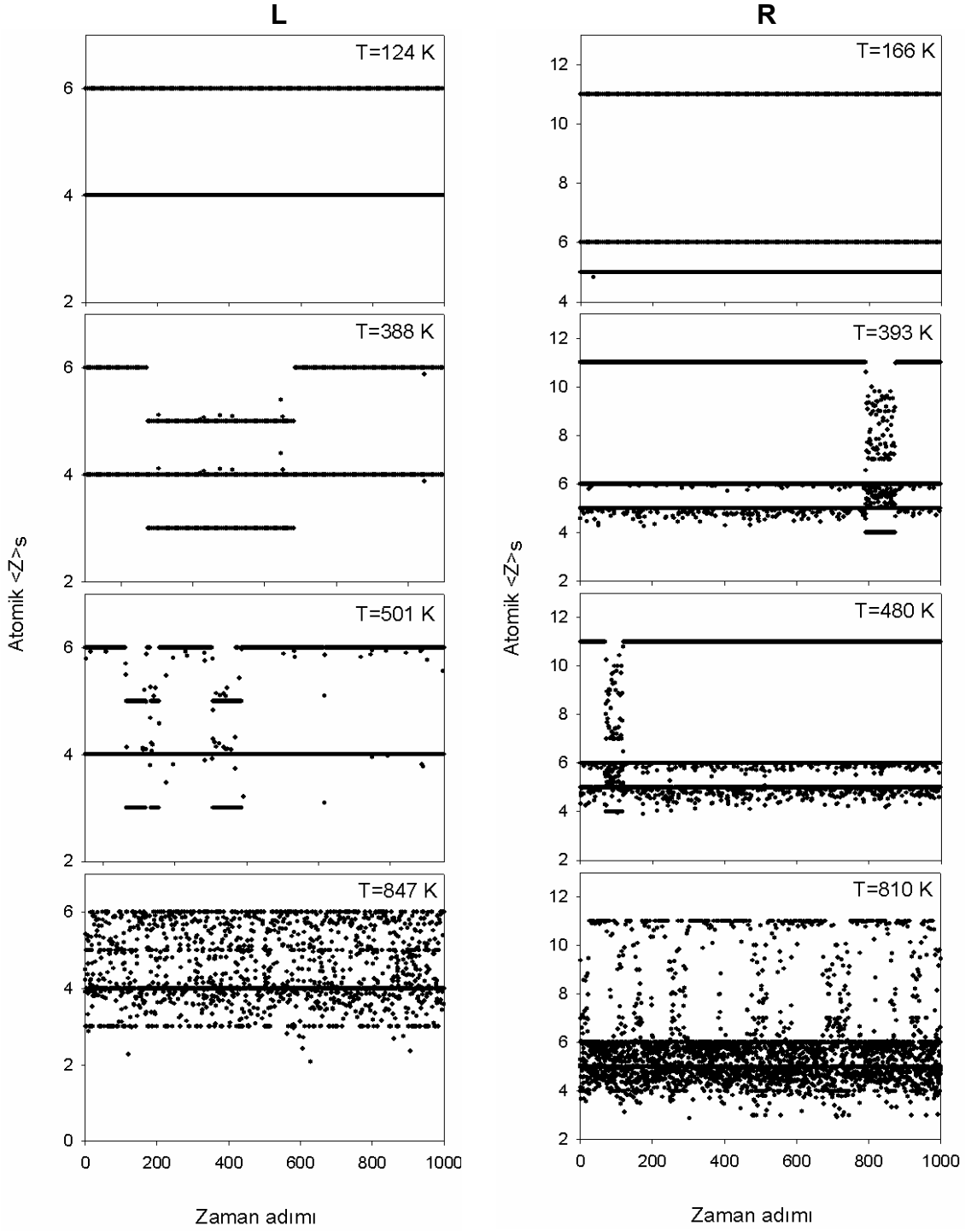


Ag<sub>7</sub> için ilk faz geçişi (ilk izomerden ikinciye) 388 K civarında gerçekleşmektedir. Bu sıcaklıkta, beşgenin köşe atomlarından birisi dışa doğru hareket ederek, bütün topak ikinci izomere dönüşmekte ve bu yeni formda bir kaç zaman adımı kalmaktadır. Topak bir süre sonra tekrar birinci izomer formuna dönmektedir. Şekil 3.10L'den görüldüğü gibi, bu faz geçişleri atomların ortak hareketleridir. Kısa zaman aralıklarında oluşur ve eski formuna geri döner. Sıcaklığın iyice arttığı T=501 K'de, topak farklı izomerleri ziyaret etmektedir (Şekil 3.9 ve 3.10L'den görüldüğü gibi, birinci izomerden ikinciye veya birinci izomerden üçüncüye faz geçişleri gerçekleşmektedir). Sonuçta, topak büyük iç kinetik enerjili salınımların olduğu sıvı faza tamamen dönüşmektedir (Şekil 3.9).

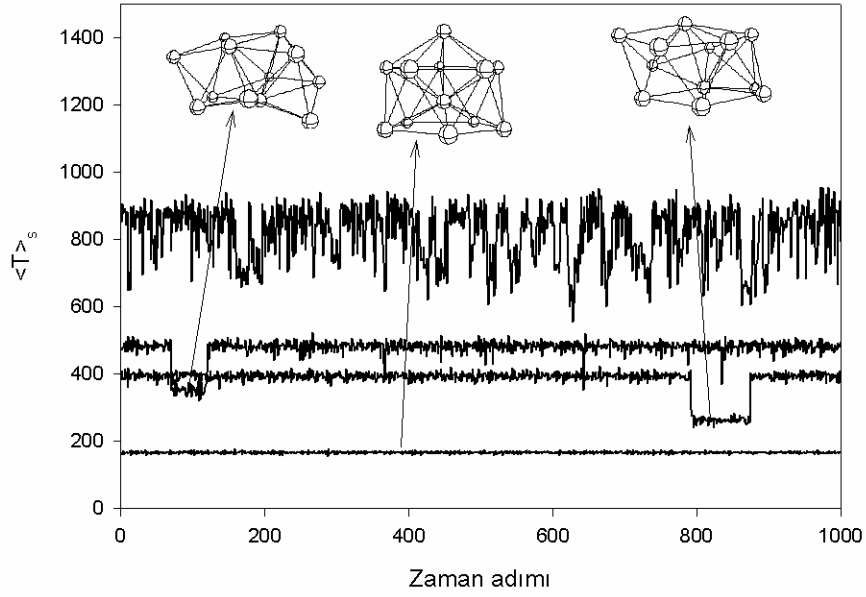
Şekil 3.10L'de görüldüğü gibi, ortalama komşuluk sayıları sürekli değişmektedir. Bu geçişler sırasında, kararlı izomerler arasında sürekli geçişler olmaktadır ve bundan dolayı ortalama atomik Z değerleri 3, 4, 5 ve 6 komşuluk değerleri arasında sürekli değişmektedir. Sonuçta, erime işlemi dar bir enerji aralığında ön erimesiz olarak gerçekleşmektedir. Ag<sub>7</sub> için görülen bu geçici faz geçişleri bu aralıktaki diğer topaklarda da görülmektedir. Bununla birlikte, Ag<sub>7</sub>'de olduğu gibi her birisi geçici faz ziyaretleridirler.

### **3.2.1.2. Ag<sub>12</sub> Topağının Erime Dinamiği**

Bu topak için erime 530 K'de başlamaktadır (Şekil 3.8R.a) ve Şekil 3.8R.a ve 3.8R.b'den görüldüğü gibi 810 K'de yapı tamamen erimiş durumdadır. Şekil 3.8R.c'de Ag<sub>12</sub> için atomik RMS grafiği verilmiştir. Bu grafikten erimenin tek aşamada gerçekleştiği görülmektedir.



**Şekil 3.10.** L) Ag<sub>7</sub> ve R) Ag<sub>12</sub> için kısa zaman ortalamalı atomik Z değerlerinin zamanın fonksiyonu olarak değişimi



**Şekil 3.11.**  $Ag_{12}$  topağı için sıcaklığın kısa zaman ortalama değerinin zaman adımının fonksiyonu olarak değişimi

Şekil 3.8R.d'den görüldüğü gibi, atomlar üç farklı Z değerine sahiptir (5, 6 ve 11). İç enerjinin artırılması sırasında, ısıtılma işleminin hemen başında (yaklaşık 400 K'de) yüzey atomları arasında ( $Z = 5$  ve 6 değerli atomlar) yer değiştirmeler başlamaktadır. Daha sonra, yaklaşık 500 K'de, merkez atomu da bu yer değiştirmelere katılmaktadır. Sonuçta, topak 500 K'lik titreşim sıcaklığında erimeye başlar. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda (750 K'in üzerinde) atomlar birbirlerinden artık ayırt edilemez haldedirler ve bütün Z değerleri aynı eğri ile 5'te birleşmektedirler. Topağın kısa zaman ortalamalı sıcaklık eğrisi (Şekil 3.11) yaklaşık 393 K'de bozulmuştur ve pentagonal ikiz piramit benzeri bir yapıya ilk faz geçişini göstermektedir. Benzer dönüşüm daha kısa süreliğine 480 K'de görülmektedir. Aynı faz geçişleri kısa zaman ortalamalı komşuluk sayısı grafiğinde de (Şekil 3.10R) açıkça görülmektedir. Sıcaklığın daha da yükselmesi ile (810 K) art arda ve

kısa süreli faz geçişleri artmaktadır. Bu sıcaklıkta atomların merkez veya kabuk atomları oldukları hala ayırt edilebilir durumdadır.

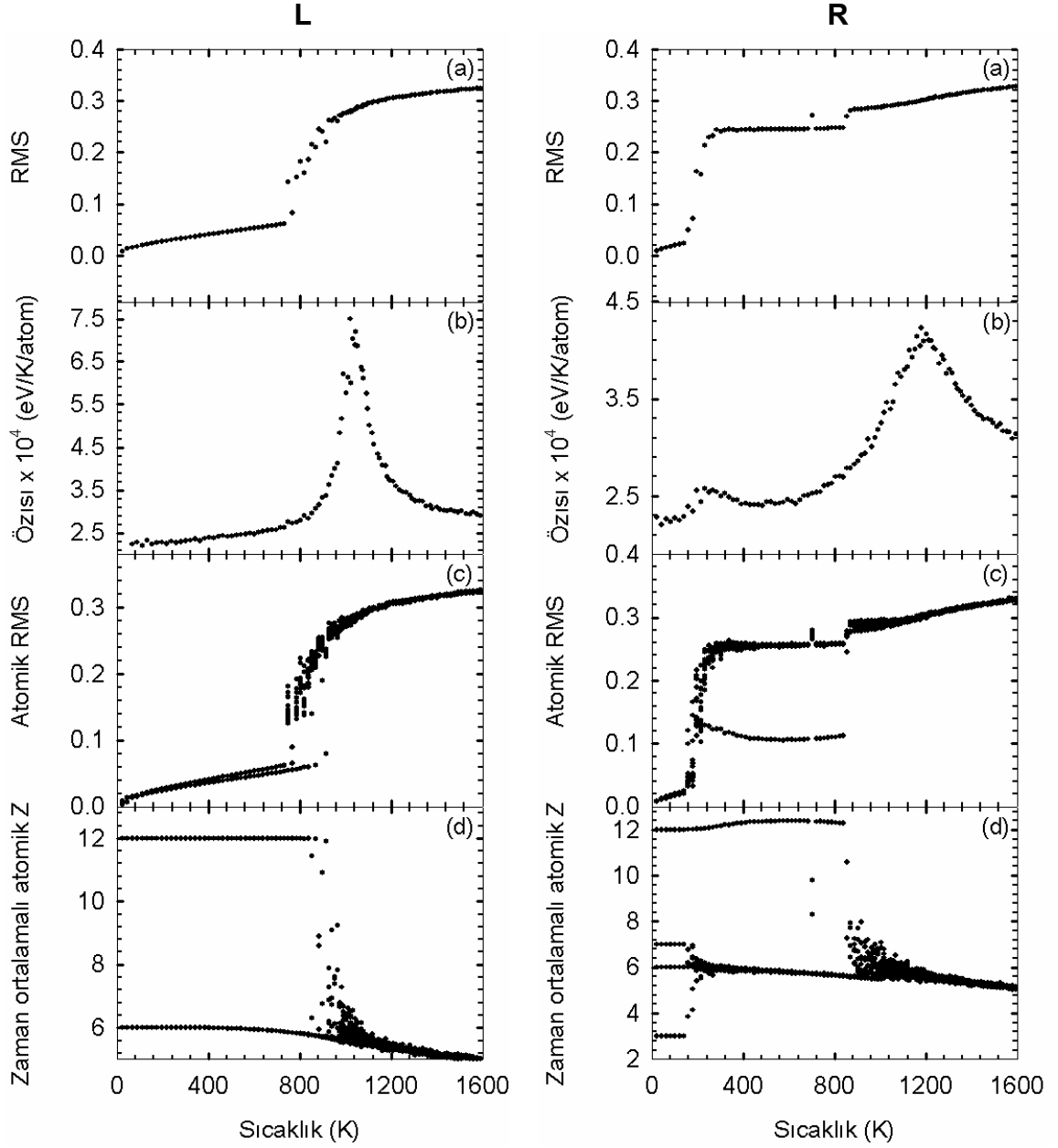
### 3.2.1.3. Ag<sub>13</sub> Topağının Erime Dinamiği

Bu topak için erime davranışını anlamada yardımcı olacak RMS, özısı, atomik RMS ve zaman ortalamalı atomik Z grafikleri Şekil 3.12L'de verilmiştir. Şekil 3.12L.a'da verilen RMS grafiğinde, Ag<sub>7</sub> ve Ag<sub>12</sub>'nin RMS grafiklerine benzer olarak tek aşamalı ve düzenli bir erime eğrisi görülmektedir. Şekil 3.12L.a ve 3.12L.b'de görüldüğü gibi erime 840 K'de başlamaktadır ve yapı 1020 K'lik titreşim sıcaklığında tamamen sıvı hale geçmektedir.

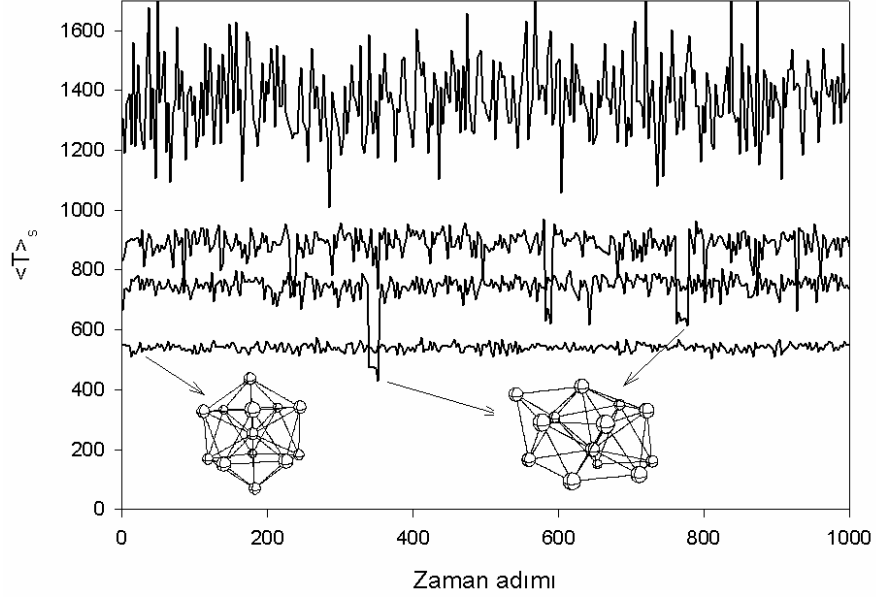
Literatürde, aynı topak için erime sıcaklığı Ref. 4'de Voter-Chen versiyon EAM kullanılarak 856 K olarak rapor edilmiştir. Ref. 3'de ise TB metodu ile 732 K ve Ref. 78'de verilen denklemi kullanarak 664 K olarak bulunmuştur. Ayrıca, gümüşün bulk yapısı için erime sıcaklığı 1234 K olarak rapor edilmiştir<sup>(4)</sup>. Yukarıda belirtilen erime sıcaklığı değerinden sonra, sıvı fazın normal termal genişlemesine benzer bir genişleme görülmektedir (Şekil 3.12L.a ve 3.12L.c).

Erime olayı yüzeyde başlar. Merkez atomu bu işleme daha sonraki sıcaklıklarda dahil olur (900 K üzerinde). Görüldüğü gibi (Şekil 3.12L.d), erimeden önce, merkez atom 12 komşuya sahiptir ve yüzey atomları 6 komşuya sahiptirler. Erimeden sonra 749 K'de ise, bütün atomların komşuluk sayıları yaklaşık 5 değerinde birleşirler (Şekil 3.13). Bu olay sırasında, kabuktaki yüzey atomları hareketlenir ve topak 4, 7 ve 11 komşu sayılarına

sahip formları ziyaret eder. 1372 K civarında, topak yüksek kinetik enerjili sıvı fazdadır ve sürekli farklı fazları ziyaret ettiği görülmektedir.



**Şekil 3.12.** L) Ag<sub>13</sub>, R) Ag<sub>14</sub> için a) RMS, b) özısı c) atomik RMS, d) zaman ortalamalı atomik Z'nin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi



**Şekil 3.13.**  $Ag_{13}$  topağı için sıcaklığın kısa zaman ortalama değerinin zaman adımının fonksiyonu olarak değişimi

#### 3.2.1.4. $Ag_{14}$ Topağının Erime Dinamiği

Bu topak için RMS, özısı, atomik RMS ve zaman ortalamalı atomik Z grafikleri Şekil 3.12R'de verilmiştir. Bu yapı, daha önceki topaklarda görülmeyen ilginç bir erime davranışı göstermektedir. Şekil 3.12R.a ve Şekil 3.12R.d grafiklerinde görüldüğü gibi 210 K'lik titreşim sıcaklığında bir ön erime basamağına sahiptir.  $Ag_{13}$  topağı ile bu topak arasında erime davranışındaki bu büyük farkın sebebi topağın yüzeyine bağ yapan ek bir atomdur. Bu ön erime basamağı sırasında, topak kısmen erimektedir. Yani, yüzeydeki bu ek atom civarındaki kısımlar topağın diğer kısımlarına göre daha sıvı haldedirler. Bu ön erime işlemi farklı metal topaklarında da görülmektedir<sup>(3, 4, 41, 23, 79)</sup>. Sıcaklığın daha da artması ile, katı fazda kalan kısım da sıvı faza dönüşür. Şekil 3.12R.a'da eğride görülen ikinci artış bu

dönüşümü göstermektedir ve bu dönüşümle topak tamamen erimeye başlamaktadır (yaklaşık 860 K titreşim sıcaklığında).

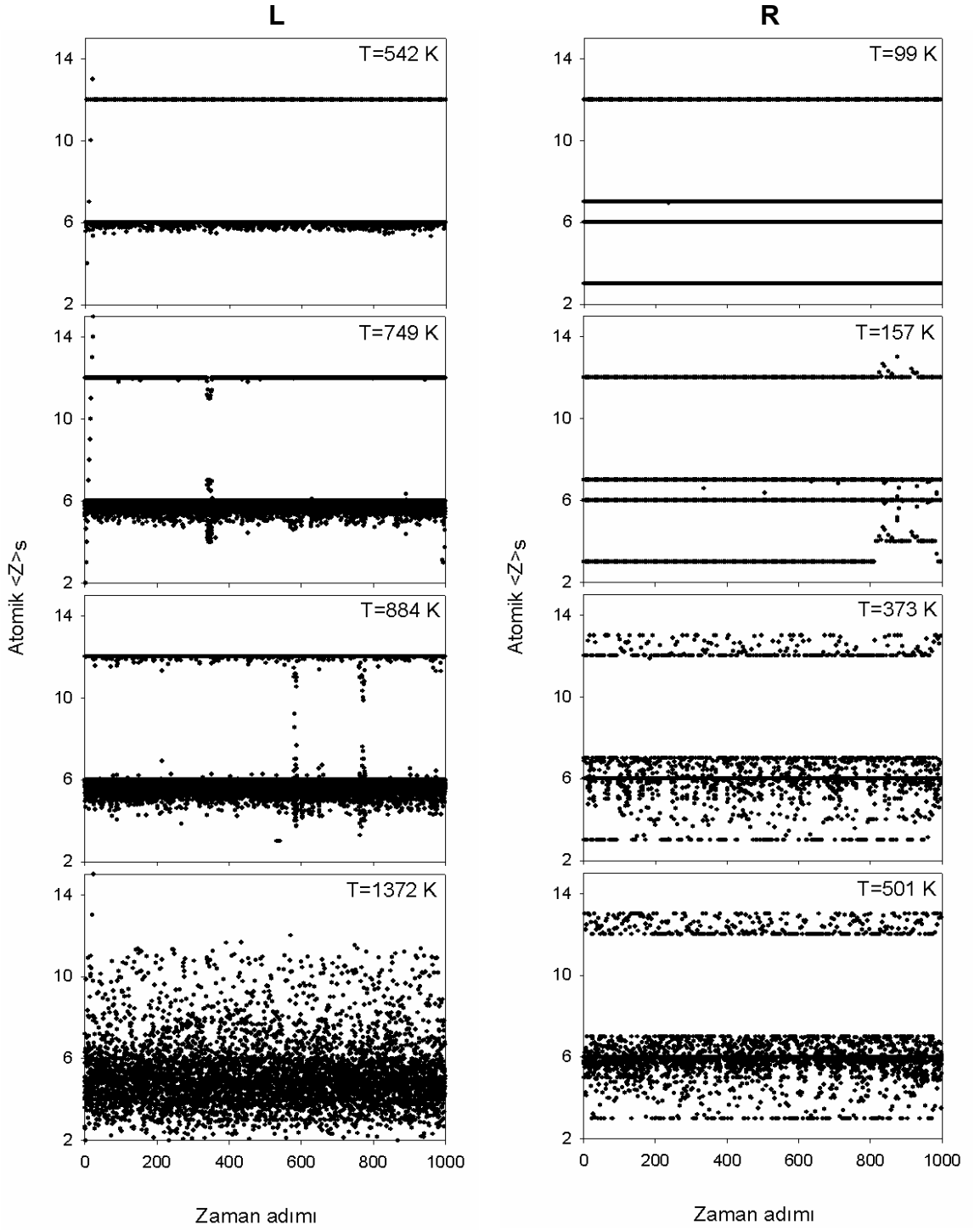
Tüm yapının erimesinin tamamlanıp sıvı hale geçmeye başladığı an ise 1200 K olarak bulunmuştur (Şekil 3.12R.d'de görülen ikinci pikin karşı geldiği sıcaklık değeri). Şekil 3.12R.c, merkez ve yüzey atomlarının birbirlerinden ayrıldığı iki farklı aşamayı daha açık olarak anlatmaktadır. Şekil 3.12R.d ısıtma işleminin başında atomların dört farklı Z değerine sahip olduklarını göstermektedir (3, 6, 7 ve 12). Ön erime sırasında, atomları 6 ve 12 Z değerlerine sahip yeni bir yapı oluşmaktadır. Topağın toplam enerjisinin daha da artırılması ile, bütün atomların Z değerleri ortalama 5 değerine doğru bir araya gelmektedirler. Topağın erime davranışı kısa zaman ortalamalı sıcaklık ve atomik Z değerlerinin zaman adımına göre çizilen grafiklerinden de (Şekil 3.15 ve 3.14R) takip edilebilir. Isıtma işleminin baş kısımlarında (157 K civarında), yapı ikinci izomerini ziyaret etmektedir. Bu dönüşüm sırasında (1. izomer → 2. izomer), küresel kabuğun dışındaki ek atom, yüzeyin bir köşesindeki üçgen yüzeyin merkezinden ayrılır ve yüzey atomlarına dört bağ yaptığı farklı bir pozisyon alır. Ayrıca, bu hareketlenme sırasında yüzeyin içine ve dışına doğru salınırken merkez atomuyla da bağ yapar. Bunun sonucu olarak merkez atomu 12 ve 13 komşuluk değeri arasında salınım yapar (Şekil 3.14R). Ayrıca, sıcaklığın daha da artırılması ile, ziyaretlerin (1. izomer ↔ 2. izomer) sıklığı artmaktadır. Ön erime ve erime işlemleri sırasıyla 210 ve 860 K'de başlamaktadır. Tüm yapının sıvıya dönüştüğü sıcaklık ise 1200 K'dir.

### 3.2.1.5. $Ag_N$ ( $15 \leq N \leq 18$ ) Topaklarının Erime Dinamikleri

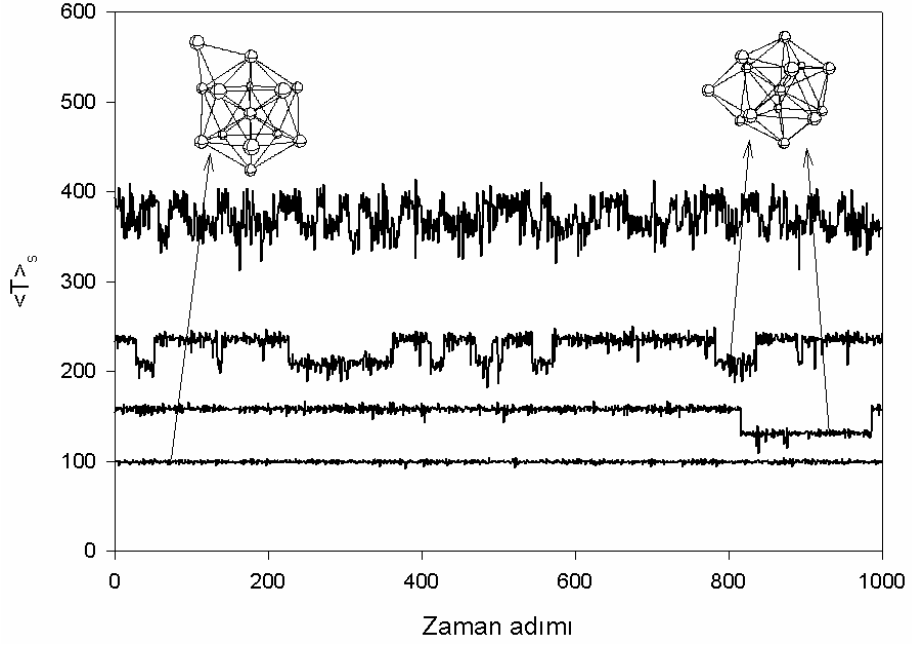
$Ag_N$  ( $15 \leq N \leq 18$ ) topaklarının erime dinamiği  $Ag_{14}$ 'ün erime dinamiğine çok benzerdir. Bunun sebebi 13 atomlu yapıdan sonra,  $Ag_{18}$ 'e kadar, eklenen atomların icosahedral yapının dış kabuğunda yer almalarıdır. İcosahedral simetri bir miktar bozulsa bile hala fark edilebilmektedir. Bu topakların RMS, özısı, atomik RMS ve zaman ortalamalı atomik Z grafikleri Ek-A'da verilmiştir. Bu topakların hepsi de  $Ag_{14}$  gibi iki aşamalı erime dinamiğine sahiptir. RMS grafiklerinde bu benzerlik fark edilebilmektedir. Bununla birlikte, yapı büyüdükçe ön erime ile asıl yapının erimesi birbirinden daha zor ayırt edilmektedir. Ön erimeye sebep olan, kabuğun dışına bağ yapmış, atomlar arttıkça eklenen atomların oluşturduğu ön erime pikinin tüm yapının erime pikine göre bağıl büyüklüğü de artmaktadır. Diğerlerinden farklı olarak  $Ag_{18}$  topağı ısıtılma işleminin hemen başında ek bir ön erime daha geçirmektedir.  $Ag_{15}$  ve  $Ag_{17}$ 'nin RMS eğrisinde ikinci erime aşamasından hemen önce geçici bir faz geçişi görülmektedir.  $Ag_{16}$ 'nın ön erimesi ise ısıtılma işleminin hemen başında gerçekleşmektedir.

Bu aralıktaki topakların özısı grafikleri  $Ag_{14}$ 'ün özısı grafiğinden farklıdır. Çünkü, ön erimeyi gösteren pik kaybolmuştur. Ayrıca tüm yapının erimesinin tamamlandığını gösteren pik, atom sayısının artması ile daha dağınık bir hal almaktadır. Bu, erimenin daha geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştiğini gösterir. Bundan dolayı, erimenin tamamlandığı sıcaklığı tam olarak belirlemek zorlaşmaktadır. Özellikle  $Ag_{17}$  için özısı eğrisi sıcaklıkla yaklaşık doğrusal bir artış göstermektedir.





**Şekil 3.14.** L) Ag<sub>13</sub> ve R) Ag<sub>14</sub> için kısa zaman ortalamalı atomik Z değerlerinin zamanın fonksiyonu olarak değişimi



**Şekil 3.15.**  $Ag_{14}$  topağı için sıcaklığın kısa zaman ortalama değerinin zaman adımının fonksiyonu olarak değişimi

RMS ve özısı grafiklerinden yararlanarak erimenin başladığı ve yapının tamamen sıvıya dönüşmeye başladığı sıcaklığı belirlemek mümkündür (erime sıcaklıkları Çizelge 3.3'de verilmiştir). Bu grafiklerden;  $Ag_{15}$ 'in 230 K'de ön erimeye başladığı görülmektedir. Fakat, özısı eğrisinde erimenin tamamlandığını gösteren pik yoktur. Tüm yapının erimesi 920 K'de başlamakta ve 1220 K'de son bulmaktadır.  $Ag_{16}$  ise ön erimeye 40 K'de başlamaktadır. Tüm yapının erimesi ise yaklaşık 880 K'de başlamakta ve 1280 K'de tamamlanmaktadır.  $Ag_{17}$  topağında ön erime 140 K'de, tüm yapının erimesi ise 920 K'de başlamaktadır. Fakat, bu topakta ön erimenin ve tüm yapının erime işleminin sonlandığını gösteren herhangi bir özısı piki görülmemektedir.  $Ag_{18}$ 'de ön erime 240 K'de başlamaktadır. Tüm yapının erimesi 670 K'de başlamakta ve 1400 K'de tamamlanmaktadır. Fakat, bu

topak için özısı grafiğinde net, şiddetli bir pik bulunamamıştır. Eğrinin döndüğü nokta erimenin tamamlandığı nokta olarak kabul edilmiştir.

Atomik RMS grafiği erimeyi anlamanın bir başka yoludur. Bu aralıktaki topakların atomik RMS grafikleri de  $Ag_{14}$ 'ün atomik RMS grafiği ile benzer özellikler gösterir. İki basamaklı erime davranışı bu grafikte daha net olarak görülmektedir. Ön erime işleminin başlaması ile merkez atoma ait eğri kabuk atomlarına ait RMS eğrisinden ayrılmaktadır. Fakat belirtilen aralıktaki topaklar için merkez atomun  $Ag_{14}$ 'e nazaran erimeye daha meyilli olduğu görülmektedir. Dış kabuğun erimesinden sonra merkez atomun RMS eğrisi yavaş bir artış göstermektedir. Bu yapının erimesi için gerekli sıcaklığa gelindiği zaman, merkez atomun ani bir RMS artışı ile yapı tamamen erimektedir. Atomik RMS grafiğinde diğerlerinden farklı olarak,  $Ag_{18}$  için ek bir ön erime ve sonrasında egride kesintiye sebep olan faz dönüşümü vardır. Bu faz dönüşümünden sonraki davranışı komşu topaklarınkine benzerdir.

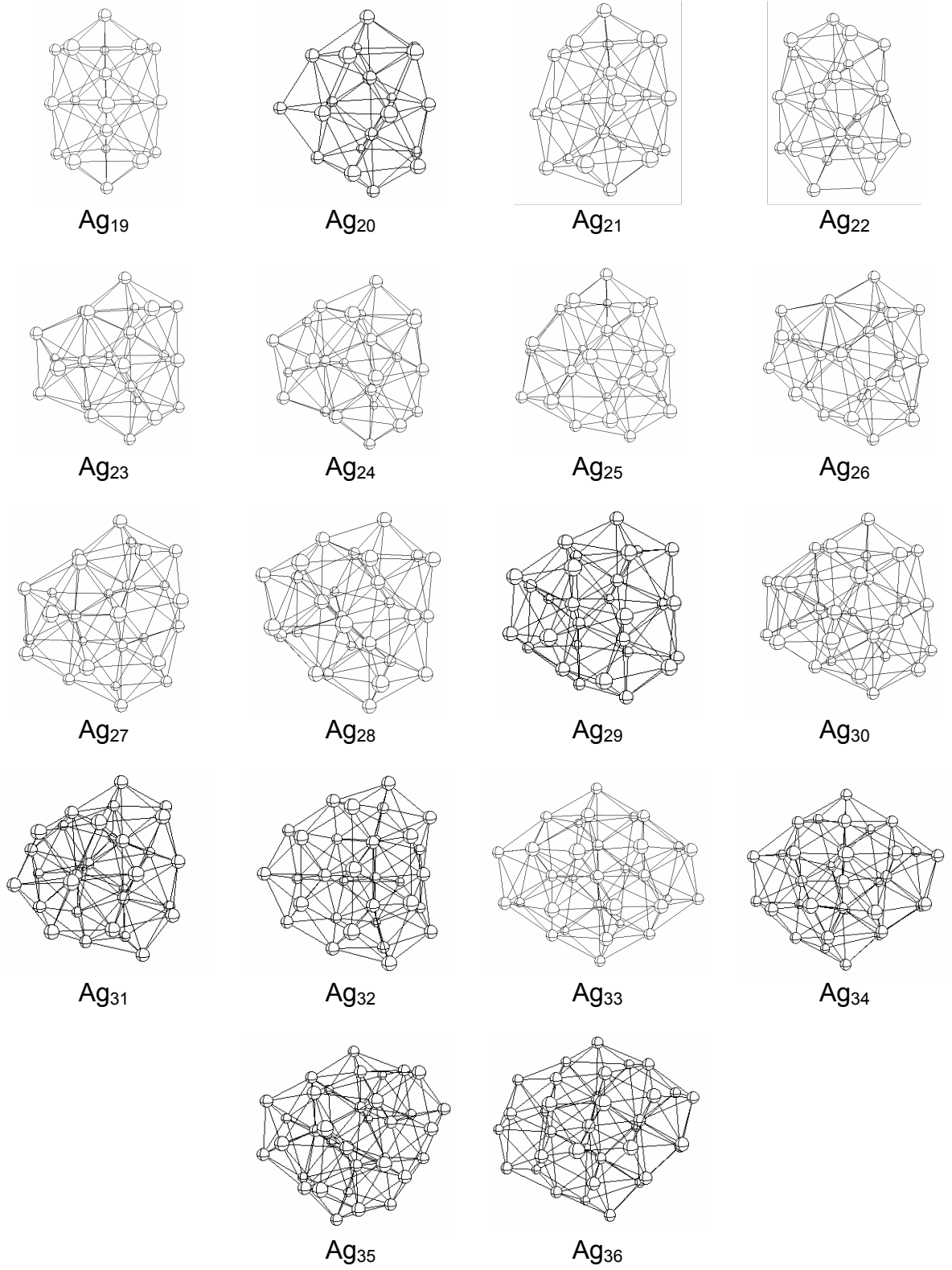
Atomik zaman ortalamalı komşuluk sayılarının grafiğinde, ön erime olayı açıkça görülmektedir. Başlangıçta 2 yada 3 farklı komşu sayısına sahip olmaları ile ayırt edilebilen kabuk atomları, ön erime basamağının başında aynı komşuluk sayısında bir araya gelmektedirler ( $Z = 6$ ). Ön erimenin devamında merkez atomu ve kabuk atomları olmak üzere iki grup atom bulunmaktadır. Isıtılmanın devam etmesi sırasında bağ uzunluklarının artması ile merkez atomun komşuluk değeri yavaşça azalmaktadır. Tüm yapının erimesi ile bütün atomlar aynı komşuluk sayısına sahip olmaktadır ( $Z \cong 5.5$ ). Tamamen erimiş bu yapının ısıtılması ile bağ uzunlukları artmaya devam etmekte ve 5-komşuluklu yapıya doğru komşuluk sayıları yavaşça

azalmaktadır. Isıtılmanın devamı ile atomların yapıdan kopması başlamaktadır.  $Ag_{18}$  için ek ön erime ve faz dönüşümü komşuluk grafiğinde de görülmektedir.

### 3.2.2. $Ag_N$ ( $19 \leq N \leq 36$ ) Topakları

$Ag_N$  ( $19 \leq N \leq 36$ ) topaklarının yapıları Şekil 3.16'da verilmiştir. Bu topaklara ait ESW, ön erime ve erime sıcaklıkları, ortalama bağ uzunlukları ve komşuluk değerleri Çizelge 3.4'de verilirken, bağ enerjileri de Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de verilmiştir. Daha küçük topaklara benzer olarak, ortalama bağ uzunlukları, ortalama komşuluk sayıları ve ESW değerleri atom sayısının artışı ile artmaktadır (Çizelge 3.4). Şekil 3.7'de görüldüğü gibi;  $Ag_{19}$ 'un yapısı, bazı atomları çakışan, üst üste binmiş iki icosahedral yapıya benzemektedir. Bu yapı tek kabuklu icosahedral yapı ( $Ag_{13}$ 'ün yapısı) ile çift kabuklu icosahedral yapı ( $Ag_{55}$ 'in yapısı) arasında özel bir geçiştir. Merkez atomlarının dışındaki kabuk kapalı bir kabuktur ve simetriyi bozacak ek atom bulunmamaktadır.

Boyuna büyüyen bu yapı daha sonrasında kenarlarında ikinci kabuğun oluşumu için atom kabul etmeye hazırdır. Bu topağın ortalama bağ uzunluğu 4.30 Å, komşu sayısı 7.16 ve bağ enerjisi -2.14 eV/atom'dur. Bu topağın ilk izomeri ile son izomeri arasındaki enerji farkı (ESW) 3.03 eV'dir. Bu atom sayısı için bulunan yapı 5 ve 11 numaralı referanslarda gümüş topakları için bulunan yapılarla uyumludur.



**Şekil 3.16.** Ag<sub>N</sub> ( $19 \leq N \leq 36$ ) topaklarının MD, MC ve GA ile bulunmuş en düşük enerjili yapıları

**Çizelge 3.4.**  $Ag_N$  ( $19 \leq N \leq 36$ ) topaklarının atom sayısı, ESW, ön erime sıcaklığı, erime sıcaklığı, ortalama  $d$  (bağ uzunluğu) ve ortalama  $Z$  (komşu sayısı) değerleri

N	ESW (eV)	Ön erime (K)		Erime (K)		Ort. $d$ (Å)	Ort. $Z$
		Başl.	Bitiş	Başl.	Bitiş		
19	3.03			610	720	4.30	7.16
20	2.59	190		680	810	4.37	7.20
21	2.61	280		700	980	4.44	7.24
22	2.88	100		700	1080	4.53	7.09
23	2.89	440		700	1100	4.56	7.57
24	3.15	290	430		1210	4.64	7.50
25	2.88	280	540		820	4.70	7.44
26	2.97	240		600	920	4.78	7.38
27	2.90	240		600	1000	4.85	7.56
28	2.78	390	420	520	1000	4.86	7.71
29	2.51	150		520		4.92	7.66
30	3.11	220		560	800	4.99	7.53
31	3.42	200		600	820	5.05	7.94
32	3.17	260		360	960	5.12	7.50
33	3.12	40		500		5.17	7.82
34	3.53	240		560	800	5.21	7.76
35	3.60	280	430	560	860	5.29	7.71
36	3.33	320	420	440	950	5.35	7.89

$Ag_{20}$  topağının oluşması için çift katlı icosahedral yapıya eklenen atom, yapı etrafında ikinci kabuğu oluşturmak üzere ortadaki beşgen halkanın dışına aynı düzlemde olacak şekilde bağlanmıştır. Ayrıca üst ve alt beşgen halkanın iki atomuyla da etkileşerek dört atoma birden bağ yapmıştır.  $Ag_{20}$  için ortalama bağ uzunluğu 4.37 Å, ortalama komşu sayısı 7.20 ve bağ enerjisi -2.14 eV/atom'dur. ESW değeri ise 2.59 eV'dir. Aynı yapı gümüş topakları için 11 numaralı referansta bulunmuştur.

Ag<sub>21</sub> topağının en düşük enerjili yapısında, Ag<sub>19</sub>'da görülen çift katlı icosahedral yapının orta ve alt beşgen yapıları sonradan eklenen iki atomla, maksimum bağ yapabilme eğiliminden dolayı kırılmış ve altıgen bir halka haline gelmiştir. Eklenen atomlardan dolayı yapı doğrusallığını kaybetmiş ve atomların eklendiği kısımda konkav bir hal almıştır. Ag<sub>20</sub>'de ortadaki beşgen yapıya bu yapıyı bozmadan bağlanan atom dört bağ yaparken, Ag<sub>21</sub>'deki ek atom beşgen yapıyı bozarak sekiz bağ yapmıştır. Bu topağın bulunan en düşük enerjili izomeri için, ortalama bağ uzunluğu 4.44 Å, ortalama komşu sayısı 7.24 ve bağ enerjisi -2.15 eV/atom'dur. 21 atomlu bu topak için ESW değeri 9.68 eV'dir. Bu yapı Ref. 11'de elde edilenle uyum içerisindedir.

Ag<sub>22</sub>'nin yapısında, topağın alt kısmındaki atom yanına bir komşu daha almıştır. Önceki topakta görülen, üst kısımdaki beşgen yapı ve alt kısımdaki altıgen yapı kendisini korumaktadır. Bu yapı için, ortalama bağ uzunluğu 4.53 Å, ortalama komşu sayısı 7.09 ve atom başına bağ enerjisi -2.16 eV/atom'dur. ESW değeri ise 2.88 eV'dir. Benzer yapı Ref. 11'de görülmektedir. Fakat yapı büyüdükçe literatürdeki yapı ile bizim bulduğumuz yapının karşılaştırılması zorlaşmaktadır. Çünkü yapı giderek karmaşık bir hal almaktadır.

Ag<sub>23</sub>'un en düşük enerjili yapısında, Ag<sub>19</sub>'daki çift katlı beşgen simetrik çekirdeğe geri dönmüş, ortadaki beşgen halkaya dışarıdan iki, üst ve alt beşgen halkaya ise birer atom bağ yapmıştır. Bu yeni atomların yapıyı bozmadan dışarıdan bağlanması ile tek kabuktan oluşan yapı ikinci kabuğunu oluşturmaya başlamıştır. Şekil 3.16'da görülen bu ilk izomer için ortalama bağ uzunluğu 4.56 Å, atom başına ortalama komşu sayısı 7.57 ve

atom başına bağ enerjisi  $-2.17$  eV/atom'dur. ESW değeri ise  $2.89$  eV'dir. Buraya kadar bulunan topaklar için bağ enerjileri  $-2.14$  eV/atom ile  $-2.17$  eV/atom arasında değişmektedir. Ref. 3'de bu aralıktaki gümüş topakları için bağ enerjileri  $-2.3$  eV/atom civarında bulunmuştur.

Bundan sonraki topaklar  $Ag_{36}$ 'ya kadar, bu iki katlı icosahedral yapının ikinci kabuğunu oluşturacak şekilde yapılanmaya devam eder. Bu oluşum sırasında dış kısma eklenen atomlar bazen kendi arasında yeni bir beşgen yapı oluşturma girişiminde bulunsalar da ( $Ag_{24}$ ,  $Ag_{26}$ ,  $Ag_{27}$  ve benzerlerinde görülebilmektedir), asıl oluşum ikinci kabuğun oluşumuna doğrudur ( $Ag_{33}$  ve  $Ag_{34}$ 'de görüldüğü gibi). Atom sayısının artırılması ile oluşan bu yeni topakların en düşük enerjili yapıları için, atom başına ortalama bağ uzunluğu  $4.64$  Å'dan  $5.35$  Å'a, atom başına ortalama komşu sayısı  $7.50$ 'den  $7.89$ 'e ve atom başına bağ enerjisi  $-2.18$  eV/atom'dan  $-2.27$  eV/atom değerine artmaktadır.

### **3.2.2.1. $Ag_N$ ( $19 \leq N \leq 36$ ) Topaklarının Erime Dinamikleri**

Bu aralıktaki topakların erime davranışı aynı grupta ele alınabilecek kadar birbirlerine benzerdir. Bu benzerlikten dolayı, önce  $Ag_{19}$ 'un erime davranışını anlamak aralıktaki diğer topakların davranışını anlamada yardımcı olacaktır. Bu aralıktaki topaklar için, RMS, özısı, atomik RMS ve zaman ortalamalı atomik Z grafikleri Ek-A'da verilmiştir. Ön erime ve erimenin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları ise Çizelge 3.4'de verilmiştir.

$Ag_{19}$ 'un RMS grafiğinden, erimenin tek aşamalı olarak gerçekleştiği görülmektedir. RMS grafiğindeki geçiş bölgesinin sonuna doğru merkez



atomlarından kaynaklanan küçük bir davranış farklılığı görülse bile, bu fark toplam atom sayısı yanında fark edilemeyecek kadar küçüktür. Aslında merkez atomlarının bütün yapı ile birlikte erimesinin sebebi  $Ag_{19}$ 'un kapalı kabuğa sahip kararlı bir yapı olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, özısı grafiğinde de aynı erime davranışı kendisini göstermektedir. Yapının tamamen eridiğini gösteren eğri sadece tek ve şiddetli bir pikten oluşmuştur ve erimenin bittiğini gösterir şekilde ani bir düşüşe sahiptir. Erimenin tamamlandığını gösterir pik RMS grafiğindeki eğrinin geçiş bölgesi sonrasına denk gelmektedir. RMS ve özısı grafiklerinden yararlanarak,  $Ag_{19}$ 'un tek aşamalı olarak gerçekleşen bu erime işleminin yaklaşık 610 K'de başladığı ve 720 K'de yapı tamamen sıvı hale dönüştüğü söylenebilir. Atomik RMS grafiği de yapının merkez atomu da dahil bir bütün olarak ve tek aşamada eridiğini daha net olarak ortaya koymaktadır. Merkez atomlarının RMS eğrisi kabuk atomlarından ayrılamayacak kadar bitişiktir. Erimenin sonlarına doğru görülen küçük farklılık önemsenmeyecek kadar küçüktür. Bu geçiş bölgesinden sonra yapı sıvılarınkine benzer bir termal genişleme göstermektedir.  $Ag_{19}$ 'un atomik zaman ortalamalı komşuluk grafiğinde, başlangıçta 6, 8 ve 12 komşuluklu yapı, erime sıcaklığına kadar, kararlılığını korumaktadır. RMS grafiklerinde geçiş bölgesinin başlangıcına karşılık gelen sıcaklığa ulaşıldığında, zaman ortalamalı atomik komşuluk grafiğinde de hareketlenmeler başlamaktadır. RMS grafiklerinde geçiş bölgesinin bittiği sıcaklık değerinde ise bütün atomlar aynı komşuluk sayısında ( $Z \cong 6.5$ ) bir araya gelmektedirler. Isıtılmanın devam etmesi ile komşuluk sayısı 5.5 komşuluk değerine doğru yavaşça azalmaktadır. Sonrasında, atom kopması ile eğri son bulmuştur.

Belirtilen aralıktaki diğer topakların RMS grafiklerinde, Ag<sub>19</sub>'dan farklı olarak ek bir ön erime basamağı görülmektedir. Bu davranış her bir erime dinamiği grafiğinde fark edilebilmektedir. Bazı grafiklerde ön erime ve erime eğrileri tek bir eğriymiş gibi üst üste çakışmıştır (Ag<sub>29</sub>, Ag<sub>31</sub>, Ag<sub>35</sub> vb.). Bu ek ön erime basamağının sebebi, eklenen atomların dış kabuğu bir miktar deforme ederek simetrisini bozmasından kaynaklanır. Bundan dolayı, kabuk atomları daha erken erirken, merkez atomu ise erimeye bir süre daha direnmektedir. Bununla birlikte, bu aralıktaki her topağın ön erime sıcaklığı aynı değildir. Bazılarının kabuk atomları ısıtılmanın hemen başında erirken (Ag<sub>22</sub>), bazı topaklar daha yüksek sıcaklıklara dayanabilmektedir (Ag<sub>23</sub> ve Ag<sub>28</sub>). Fakat, çoğu için ön erime yakın sıcaklıklarda meydana gelmektedir.

Eklenen atomlarla topağın büyüklüğü arttıkça, özısı grafiklerinde, Ag<sub>19</sub>'un özısı grafiğinde görülen keskin pik kaybolmakta ve gittikçe tepe noktası daha zor tespit edilen, yavaş bir artış gözlenmektedir. Hatta bazı topaklar için net bir sıcaklık belirtmek mümkün olmamaktadır (Ag<sub>29</sub>, Ag<sub>33</sub> vb.). RMS ve özısı grafiklerinden yola çıkarak; Ag<sub>20</sub>'nin yaklaşık 190 K'de ön erimeye başladığı ve tüm yapının yaklaşık 680 K'de erimeye başladığı ve 810 K'de tamamen sıvı hale geçtiğini söyleyebiliriz. Fakat, özısı grafiğinde ön erimenin tamamlandığını gösterir pik ön erimenin başlangıç sıcaklığı ile aynı değere karşılık gelmektedir. Geri kalan diğer topaklar için de ön erime ve erimenin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları Çizelge 3.4'de verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi Ag<sub>21</sub>-Ag<sub>36</sub> aralığındaki topakların her birisi için ön erimenin başlangıç sıcaklığı 200-400 K arasında değişmektedir. İstisna olarak, Ag<sub>22</sub> için bu değer 100 K iken, Ag<sub>29</sub> için 150 K ve Ag<sub>33</sub> için 400 K'dir. En düşük

değeri 40 K ile  $Ag_{33}$  gösterirken en yüksek değeri ise 440 K ile  $Ag_{23}$  topağı göstermektedir. Bu aralıktaki topakların çoğu için ön erimenin tamamlandığı sıcaklığı tespit etmeyi sağlayacak bir pik bulunamamıştır. Sadece,  $Ag_{24}$ ,  $Ag_{28}$ ,  $Ag_{35}$  ve  $Ag_{36}$  topakları için 420 - 430 K civarında ve  $Ag_{25}$  için ise yaklaşık 540 K olarak tespit edilmiştir. Tüm yapının erimesinin başlangıç sıcaklığı ise 500 – 700 K arasında değişmektedir ( $Ag_{32}$  ve  $Ag_{36}$  için istisna olarak sırasıyla 360 ve 440 K).  $Ag_{24}$  ve  $Ag_{25}$  için bu değeri tespit etmek mümkün olmamıştır. Yine bu aralıktaki topaklar için, erimenin tamamlandığı sıcaklık 800 K ile 1100 K arasında değişmektedir (istisna olarak  $Ag_{19}$  için 720 K ve  $Ag_{24}$  için net olmayan bir tepe noktası için 1210 K bulunmuştur).  $Ag_{29}$  ve  $Ag_{33}$  için tam bir sıcaklık değeri belirtmek mümkün olmamıştır.

Atomik RMS grafiklerinden, atomların bireysel erime davranışları daha net anlaşılmaktadır. Bu grafiklerden dış kabuk atomlarının sonradan eklenen fazlalık atomları ile birlikte eridiği görülmektedir. Fakat, daha önce  $Ag_{14}$ 'te görülen iki aşamalı erimeden farklı olarak bir grup atomun RMS eğrisi, erimeden hemen önce diğer atomların RMS eğrisinden ayrılmaktadır. Belli bir sıcaklık artışından sonra bu atomlar da eriyerek diğer atomlara katılmaktadır. İki aşamalı erime davranışı atomik RMS grafiğinde görülen bu ayrılıktan kaynaklanmaktadır. Fakat ayrılma erimenin sonuna doğru gerçekleştiğinden iki eğri üst üste binmiş gibi görünmektedir. Fakat  $Ag_{33}$ 'ün erime dinamiğinde başlangıçta dört farklı RMS değeri birbirlerinden ayrılmışlardır.

Komşuluk sayılarının grafiklerinden; ön erime sırasında en dış kabuk atomlarının merkez atomlarından daha önce eriyerek aynı komşuluk sayısında bir araya geldikleri görülmektedir. Yapı büyüdükçe, kabuk

içerisinde kalan atomların sayısı artmaktadır. Bu atomlar farklı komşuluk sayılarına sahip olduklarından zaman ortalamalı atomik Z grafiğinde farklı eğriler ile birbirlerinden ayrılmaktadırlar. Fakat, farklı komşu sayısına sahip merkez atomları da ön erimenin gerçekleştiği sıcaklıkta, aynı komşuluk sayısında bir araya gelmektedirler. Böylece, ön erime sonrası yapı kabuk atomları ve merkez atomları olarak iki tür atom grubunun bulunduğu daha basit bir hale dönüşmektedir. Oluşan bu yeni yapıların kararlılıkları farklı olduğundan sıcaklık artışına dayanma süreleri de farklıdır. Bunun sonucu olarak atomik  $\langle Z \rangle_s$  grafiklerinde ön erime ve erime arasındaki sıcaklık farkları birbirlerinden farklıdır. Erimenin gerçekleşmesi ile iki eğri yaklaşık 7 komşulukta bir araya gelmektedirler. Sıcaklığın daha da artırılması ile komşuluk sayısı 6'ya azalmakta ve sonrasında yapıdan atom kopmaları gerçekleşmektedir.

### 3.2.3. Ag<sub>37</sub> ve Ag<sub>38</sub> Topakları

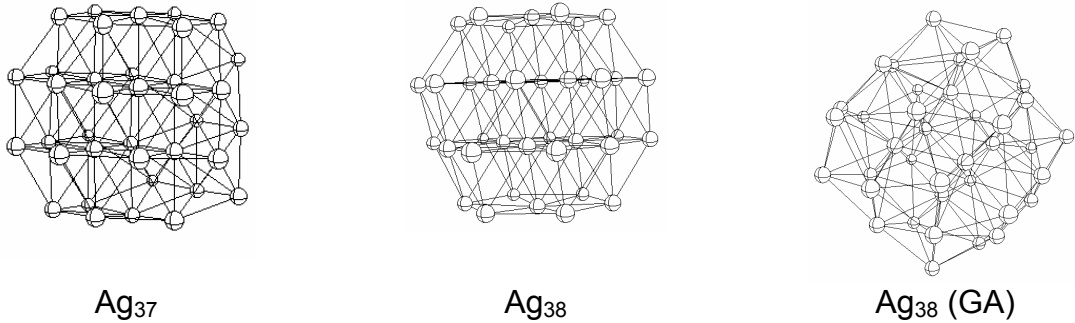
Ag<sub>37</sub> ve Ag<sub>38</sub> topakları için MD+LBFGS yöntemi kullanılarak bulunan en düşük enerjili yapılar şu ana kadar gördüğümüz yapılardan çok farklıdır. Bu yapılar fcc (face centered cubic) benzeri düzgün bir yapıya sahiptirler (Şekil 3.17). Ag<sub>36</sub>'dan Ag<sub>37</sub>'ye geçişten dolayı birinci ve ikinci fark enerjileri grafiklerinde oluşan pik baskın bir piktir. Bu pik, yapının komşu yapılara göre daha kararlı olduğunu göstermektedir. Ag<sub>37</sub>'nin Şekil 3.17'de görülen ilk izomeri için ortalama bağ uzunluğu 5.34 Å, ortalama komşu sayısı 7.46 ve atom başına ortalama bağ enerjisi -2.27 eV/atom'dur. 37 atomlu topak için ESW değeri 4.07 eV bulunmuştur. Ag<sub>38</sub> için ise ESW değeri 4.23 eV'dir.

Ag<sub>38</sub>'nin ilk izomeri için ortalama bağ uzunluğu 5.38 Å, ortalama komşu sayısı 7.58 ve bağ enerjisi -2.29 eV/atom'dur.

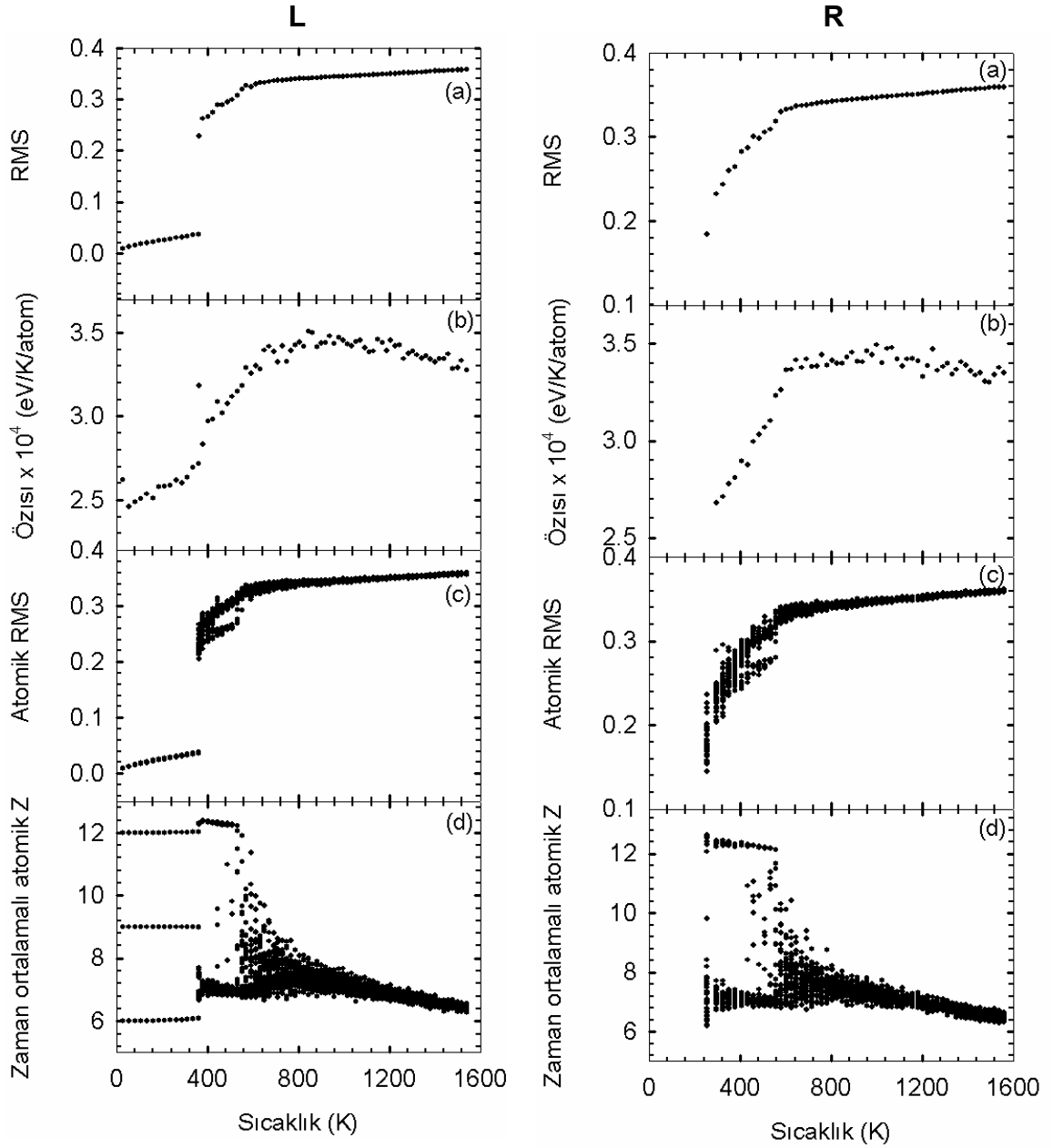
GA metot kullanılarak Ag<sub>38</sub> için bulunan yapı MD+LBFGS ile bulunan en düşük enerjili yapıdan farklıdır (Şekil 3.17). Ayrıca, daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi MD+LBFGS ile bulunan fcc-benzeri yapı için toplam enerji -86.89 eV iken, GA ile bulunan ilk izomerin toplam enerjisi ise -86.68 eV'dir (Çizelge 3.2). Toplam enerjilerden yararlanarak, bulunan fcc benzeri topakların daha kararlı olduğu söylenebilir. Ag<sub>38</sub> için MD ve MC metot kullanılarak bulunan en düşük enerjili yapı (fcc benzeri özel yapı) 5 numaralı referansta bulunan yapı ile uyum içerisindedir.

### 3.2.3.1. Ag<sub>37</sub> ve Ag<sub>38</sub> Topaklarının Erime Dinamikleri

Ag<sub>37</sub> ve Ag<sub>38</sub>'in yapıları komşu topaklara göre farklı olduğundan bu iki topağın erime dinamiği de aynı grupta ele alınmıştır. Şekil 3.18L'de Ag<sub>38</sub> için RMS, özısı, atomik RMS ve zaman ortalamalı atomik Z grafikleri verilmiştir. Ag<sub>37</sub> için ise Ek-A'ya bakılabilir.



**Şekil 3.17.** Ag<sub>37</sub> ve Ag<sub>38</sub> topaklarının MD, MC ve GA ile bulunmuş en düşük enerjili yapıları (GA ile bulunan farklı yapı ayrıca verilmiştir)



**Şekil 3.18.** L) Ag<sub>38</sub>, R) Ag<sub>41</sub> için a) RMS, b) özısı c) atomik RMS, d) zaman ortalamalı atomik Z'nin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi

RMS grafiklerinde, her iki topak için zor da olsa iki aşamalı erime dinamiği göze çarpmaktadır. Buna rağmen erime eğrileri düzgündür. Fakat, Ag<sub>37</sub>'nin RMS eğrisinin başında küçük bir ek pik bulunmaktadır. Ayrıca, geçiş bölgesini gösteren eğri daha yumuşaktır. Özısı grafikleri ise tam bir pik

vermemektedir. Bununla birlikte RMS grafiğinde olduğu gibi iki aşamalı erime olduğunu destekler niteliktedirler. Şiddetli pik bulunmadığından erimenin tamamlandığı sıcaklığı tam olarak belirtmek mümkün olmamaktadır. RMS grafiğinden yararlanarak  $Ag_{37}$  için ön erimenin ve erimenin başladığı sıcaklık sırasıyla 250 ve 480 K olarak belirlenmiştir. Yine,  $Ag_{37}$  için özısı grafiğinde ön erimenin tamamlandığını belirtir mahiyette 310 K'de küçük ve belirsiz bir pik görülmektedir. Benzer olarak,  $Ag_{38}$  için ön erime ve erimenin başlangıcı 360 ve 540 K olarak belirlenmiştir. Tüm yapının sıvıya dönüştüğü sıcaklık ise yaklaşık 840 K olarak tespit edilmiştir.

Erimeyi daha ayrıntılı veren atomik RMS grafiklerinde  $Ag_{37}$ 'nin geçiş bölgesinde iki faz dönüşümü görülmektedir. Bundan sonraki eğri  $Ag_{38}$  gibi dik bir artış göstermektedir.  $Ag_{38}$ 'in erime eğrisi daha dik bir geçiş göstermekle birlikte, erime tamamlanmadan hemen önce merkez atomlara ait eğrinin kabuk atomlarından ayrıldığı görülmektedir. Sıcaklığın daha da artırılması ile merkez atomu da erimekte ve bunu gösteren RMS eğrisi kabuk atomlarının eğrisi ile birleşmektedir. Bu davranış  $Ag_{37}$ 'de daha zor fark edilebilecek kadar zayıftır. Atomik komşuluk sayılarının sıcaklığa göre değişimini gösteren grafikte  $Ag_{37}$ 'nin atomları altı farklı komşuluk değerinde gruplaşmışlardır (5, 6, 7, 8, 9 ve 12).  $Ag_{38}$  ise 12 komşuluk sayılı merkez atomlarının yanında, 6 ve 9 komşuluk sayılarına sahip kabuk atomlarından oluşmaktadır. Ön erime sıcaklığında her iki topağın kabuk atomları tek bir komşuluk değerinde bir araya gelmektedirler. Bu değişim merkez atomlarının komşuluk sayılarının bir miktar artmasına sebep olmaktadır. Bu yarı eriyik yapı sıcaklık artışına bir süre daha dayanacak kadar dayanıklı bir yapıdır. Erime sıcaklığına gelinmesi ile merkez atomları ile kabuk atomları aynı komşuluk sayısında bir araya

gelmektedirler (yaklaşık  $Z=7.5$ ). Sıcaklığın artışının devam etmesi ile atomlar arası bağ uzunlukları artmakta ve tüm yapının komşuluk sayısını gösteren eğri 6.5 komşuluk değerine doğru düşüşe geçmektedir. Bu sıcaklık değerinden sonra atom kopmaları ile topaklar dağılmaya başlamaktadır.

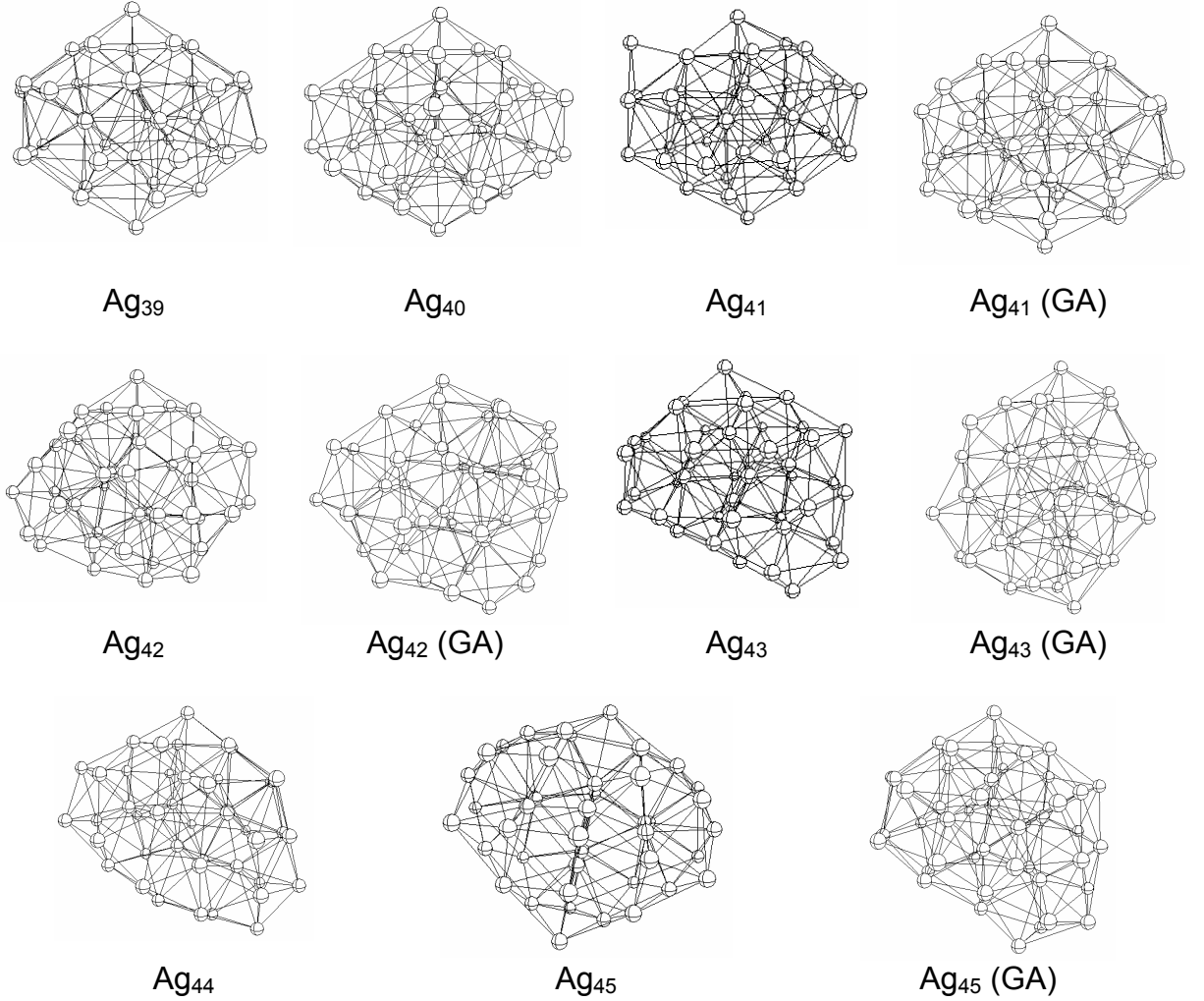
Bir arada incelenen bu topakların erime dinamikleri bu grafiklere ek olarak,  $\langle T \rangle_s$  ve atomik  $\langle Z \rangle_s$  grafikleri ile daha net anlaşılabilir. Özellikle  $Ag_{37}$ 'de görülen faz değişimi daha açık anlaşılabilir. Her iki topak için kısa zaman ortalamalı sıcaklık grafiğinde, düşük sıcaklıkta herhangi bir faz dönüşümü görülmemiştir. Sıcaklık eğrisinin sabit bir değerdeki salınımı bunun göstergesidir. Fakat, sıcaklığın artırılması ile ( $Ag_{37}$  için 187 K'de,  $Ag_{38}$  için 363 K'de) başlangıçtaki fcc benzeri yapı kaybolmakta ve icosahedral simetriye sahip, fakat düzensiz bir yapı oluşmaktadır. Bu sıcaklık değerlerinden sonra, bütün erime eğrisi boyunca fcc yapıya geri dönüşüm görülmemiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda ziyaret edilen diğer yapıların her birisi yine icosahedral simetriye sahip yapılardır. Özellikle,  $Ag_{38}$  için rastlanılan ilginç bir izomer  $Ag_{19}$  benzeri iki yapının yan yana gelerek oluşturdukları yapıdır. Fakat, atomları  $Ag_{19}$ 'daki kadar düzgün olarak yerleşmiş değildir. Sıcaklığın belli bir değerinden sonra ( $Ag_{37}$  için 631 K,  $Ag_{38}$  için 939 K), her iki topakta değişik fazlar arasında sürekli salınımlar görülmektedir.

#### **3.2.4. $Ag_N$ ( $39 \leq N \leq 45$ ) Topakları**

$Ag_N$  ( $39 \leq N \leq 45$ ) topaklarının yapıları Şekil 3.19'da ve bazı özellikleri (ESW, ön erime ve erime sıcaklığı, ortalama bağ uzunlukları ve ortalama



komşuluk değerleri) Çizelge 3.5'de verilmiştir. Her üç metotla bulunmuş toplam enerjiler ve atom başına bağ enerjileri ise Çizelge 3.2'de verilmiştir.



**Şekil 3.19.** Ag<sub>N</sub> ( $39 \leq N \leq 45$ ) topaklarının MD, MC ve GA ile bulunmuş en düşük enerjili yapıları (GA ile bulunan farklı yapılar ayrıca verilmiştir)

Ag<sub>39</sub> topağının bulunan en düşük enerjili yapısı z-ekseni boyunca dizilmiş dört atom, onun etrafında yerleşen üç adet beşgen halka ve bunların dışında oluşan iki adet ongen halkadan oluşmaktadır. Ag<sub>19</sub>'un ilk izomerinden itibaren oluşturulmaya çalışılan ongen kabuklar bu topakta tamamen

doldurulmuştur. Bu yönüyle bu izomer düzgün ve kararlı bir yapıdır. Çizelge 3.5'ten de görüldüğü gibi, bu izomer için atom başına ortalama bağ uzunluğu 5.46 Å, ortalama komşuluk sayısı 7.85 ve bağ enerjisi -2.29 eV/atom'dur. Bu sayıdaki atoma sahip yapı için ESW değeri 4.74 eV'dir.

Ag<sub>39</sub> topağından Ag<sub>45</sub>'e kadar topağın büyütülmesi için eklenen atomlar kapalı kabuğun dışına, merkez yapıyı fazla bozmadan bağlanmaktadır. Fakat bu bağlanma her bir topakta farklı yönlerdedir. Bazı topaklarda sonradan eklenen bu atomlar kabuğun dışında tek bir yöne doğru toplanmıştır (örneğin; MD+LBFGS ile bulunan Ag<sub>43</sub>, Ag<sub>44</sub> ve GA ile bulunan Ag<sub>45</sub>). MD+LBFGS ile bulunan yapılar için; Ag<sub>40</sub>'tan Ag<sub>45</sub>'e kadar atomlar arası ortalama mesafeler 5.52 Å'dan 5.77 Å'a, ortalama komşu sayıları 7.95'den 8.09'a ve ortalama bağ enerjileri -2.29 eV/atom'dan -2.31 eV/atom'a artmaktadır. Bu atom sayıları için ESW değerleri çok düzgün bir davranış göstermemektedir (3.63 eV ile 5.09 eV arasında farklı değerler almaktadır).

**Çizelge 3.5.** Ag<sub>N</sub> (39 ≤ N ≤ 45) topaklarının atom sayısı, ESW, ön erime sıcaklığı, erime sıcaklığı, ortalama d (bağ uzunluğu) ve ortalama Z (komşu sayısı) değerleri

N	ESW (eV)	Ön erime (K)		Erime (K)		Ort. d (Å)	Ort. Z
		Başl.	Bitiş	Başl.	Bitiş		
39	4.74	120	470	480		5.46	7.85
40	4.13	160	520	540		5.52	7.95
41	3.75					5.58	7.95
42	3.63	340		340		5.64	7.95
43	4.15	350		350	920	5.69	7.95
44	5.09	380		360	880	5.76	8.09
45	5.00	320		360	890	5.77	8.09

Daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi, bu aralıktaki topaklar içerisinde  $Ag_{41}$ ,  $Ag_{42}$ ,  $Ag_{43}$  ve  $Ag_{45}$  topakları için MD ve GA ile bulunan en düşük enerjili yapılar birbirlerinden farklıdır. Çizelge 3.2'den görüldüğü gibi; bu topaklar için MD yöntemi ile bulunan enerjiler sırası ile -93.99, -96.47, -99.02 ve -103.99 eV iken GA ile -93.96, -96.40, -98.86 ve -103.91 eV olarak bulunmuştur. Enerji değerlerinden görüldüğü gibi,  $Ag_{43}$  hariç toplam enerjilerdeki fark, %1 mertebesindedir. 40'tan fazla atoma sahip topaklar için enerji farkları oldukça küçük olmasına rağmen, Şekil 3.19'dan görülebileceği gibi, yapıları birbirinden farklıdır.

#### **3.2.4.1. $Ag_{39}$ ve $Ag_{40}$ Topaklarının Erime Dinamikleri**

$Ag_{39}$ 'un yapısı, tek katlı icosahedral ile çift kabuklu icosahedral yapı arasında kapalı kabuklu bir yapıdır (Şekil 3.19).  $Ag_{40}$  ise dış kabuğa sadece bir atom eklenmesiyle oluştuğu için yapı olarak  $Ag_{39}$ 'un hemen hemen aynıdır. Erime dinamikleri de aynı grupta ele alınabilecek kadar benzerdir. Bu topaklar için RMS, özısı, atomik RMS ve atomik  $\langle Z \rangle_s$  grafikleri Ek-A'da verilmiştir.

Bu topakların RMS grafiklerinde, iki aşamalı erime davranışı göze çarpmaktadır. Fakat, kabuktaki erimeyi gösteren ilk aşama nispeten düşük şiddetli ve dağınık bir pik vermektedir. Bu pikten sonra ortaya çıkan kuvvetli bir pikle yapının tamamen eridiği görülmektedir. Ön erime piki ile erimeyi gösteren geçiş bölgesi eğrisi birbiri ile birleşmiş durumdadır.  $Ag_{40}$ 'ın RMS grafiğinde erime sonrası ek küçük bir tepelik görülmektedir.

Özısı grafiğinde ise keskin bir pik ve bunun devamında erimenin devam ettiğini gösteren daha küçük şiddetli ek bir tepe görülmektedir. RMS ve özısı grafiklerinden faydalanılarak  $Ag_{39}$ 'un ön erime basamağının 120 K'de başladığını ve 470 K'de tamamlandığını söyleyebiliriz. Tüm yapının erimesi ise 480 K civarında başlamaktadır.  $Ag_{40}$  için ise ön erime 160 K civarında başlamakta ve 520 K civarında sonlanmaktadır. Tüm yapının erimesi ise 540 K'de başlamaktadır. Fakat, bu iki topak için tüm yapının erimesinin tamamlandığı sıcaklığı belirlemek mümkün olmamıştır.

Atomik RMS grafiğinde ön erime daha net olarak görülmektedir. Bu aşamada bir kaç farklı grup atomun RMS eğrisi birbirinden ayrılmaktadır. Başlangıçta farklı eğriler ile birbirinden ayrılan atomlar, erimenin başlaması ile aynı RMS değerinde birleşmekte ve bütün atomlar birlikte erimekte-dirler. Örneğin,  $Ag_{40}$ 'ın atomik RMS grafiğinde geçiş bölgesinin hemen sonunda, eğri nispeten biraz daha geniş bir bant çizmektedir. Ayrıca, her iki topak için geçiş bölgesinde, eğride bir kesinti vardır. Eğrideki kesintinin sebebi enerji artışına sebep olan bir faz geçiştir.

Eğrinin devamında, merkez atomlarının RMS eğrisi kabuk atomlarının RMS eğrisinden kısa süreliğine ayrılmaktadır. Zaman ortalamalı komşuluk sayılarının sıcaklığa göre grafiklerinde de aynı erime davranışları görülmektedir. Bununla birlikte, bu grafikten ön erime sırasında kabuğun tamamının erime-diği görülmektedir. Ön erime sırasında en dıştaki 10 kenarlı paralel plakalardaki atomlar erimekte-dirler. Ön erimenin başlaması ile hem kabuk atomlarının hem de merkez atomlarının komşuluk sayıları değişmeye başlamaktadır. Kabuk atomları kendi aralarında, merkez atomları da kendi

aralarında farklı komşuluk sayılarında gruplara ayrılmışlardır. Önceki topaklarda görülenin aksine kabuk atomları ön erime sonrası kendi aralarında hala dört farklı komşuluk sayısına sahiptirler.

Sıcaklığın daha da artırılması ile merkez ve kabuk atomları kendi aralarında aynı komşuluk değerinde bir araya gelmektedirler. Bu aşamada merkez ve kabuk atomları olmak üzere iki tür atom vardır. Bu yeni durum aynı zamanda bütün yapının aynı komşu sayısında bir araya gelme işleminin de başlangıcıdır. Devamında, yapı tamamen erimekte ve tüm atomlar yaklaşık 7.5 komşuluk sayısında bir araya gelmektedirler. Sıcaklığın artmaya devam etmesi ile atomlar arası bağ uzunlukları artmakta ve komşuluk sayısı yavaşça 6'ya düşmektedir. Bu sıcaklık değerinden sonra atom kopmaları meydana gelmektedir.

#### **3.2.4.2. Ag<sub>41</sub> Topağının Erime Dinamiği**

Bu topağın RMS, özısı, atomik RMS ve atomik  $\langle Z \rangle_s$  grafikleri Şekil 3.18R'de görülmektedir. Buna göre, Ag<sub>41</sub>'in erime dinamiği diğer bütün topakların erime dinamiğinden farklıdır. Bu yapı, erimenin hemen başında, büyük sıcaklık artışına (yaklaşık 250 K) sebep olacak kalıcı bir faz geçişine sahiptir. Bu faz geçişi RMS, özısı, atomik RMS ve uzun zaman ortalamalı komşuluk grafiklerinin hepsinde, ısıtma işleminin hemen başında, eğride bir kesinti olarak kendisini göstermektedir. Bu durum, en düşük enerjili yapı için beklenen bir durum değildir. RMS grafiğinde (Şekil 3.18R.a), faz geçişi sonrası küçük enerjili bir faz geçişi daha görülmektedir. Geçiş bölgesinde, iki aşamalı erimeyi gösteren küçük bir tepe fark edilebilmektedir.

Geniş aralıkta gerçekleşen bu geçiş bölgesini, özısı grafiğinden tam olarak anlamak mümkün değildir (Şekil 3.18R.b). Çünkü, erimenin tamamlandığını gösteren şiddetli bir pik görülmemektedir. Yavaşça artış gösteren eğri, çıktığı bu tepe noktasında yaklaşık aynı değerde salınmaktadır. Atomik RMS grafiğinde ise tek aşamalı erime dinamiği görülmektedir (Şekil 3.18R.c). Geçiş bölgesinin üst ucunda merkez atomları erimeye bir miktar direnmektedirler. Fakat, kısa süre sonra kabuk atomlarına katılarak beraberce erimekteirler. Bu grafikte, geçiş bölgesi yaklaşık 250 K civarında başlamakta ve 570 K civarında sonlanmaktadır.

Uzun zaman ortalamalı atomik komşuluk sayılarının sıcaklığa göre grafiğinde (Şekil 3.18R.d), faz değişimi sonrası farklı komşuluk sayılı kabuk ve merkez atomları görülmektedir. Fakat, çok küçük bir sıcaklık artışı ile kabuk ve merkez atomları kendi aralarında aynı komşuluk sayısında bir araya gelmektedirler. Erimenin hemen öncesi kabuk atomları şiddetli ve zayıf iki eğriyle ayrılmaktadırlar. Yapı, faz değişimi sonrası (yaklaşık 250 K) başlayan bu ısıtma süreci sırasında, 320 K'lik sıcaklık artışına dayanmaktadır. Bu sırada farklı komşuluk sayıları ziyaret edilse de, merkez ve kabuk atomları farklı komşuluk sayılarında kalmayı başararak kararlı bir davranış göstermektedirler. Erime sıcaklığına gelindiğinde kabuk ve merkez atomlarının hepsi aynı komşuluk sayısında bir araya gelmektedirler.

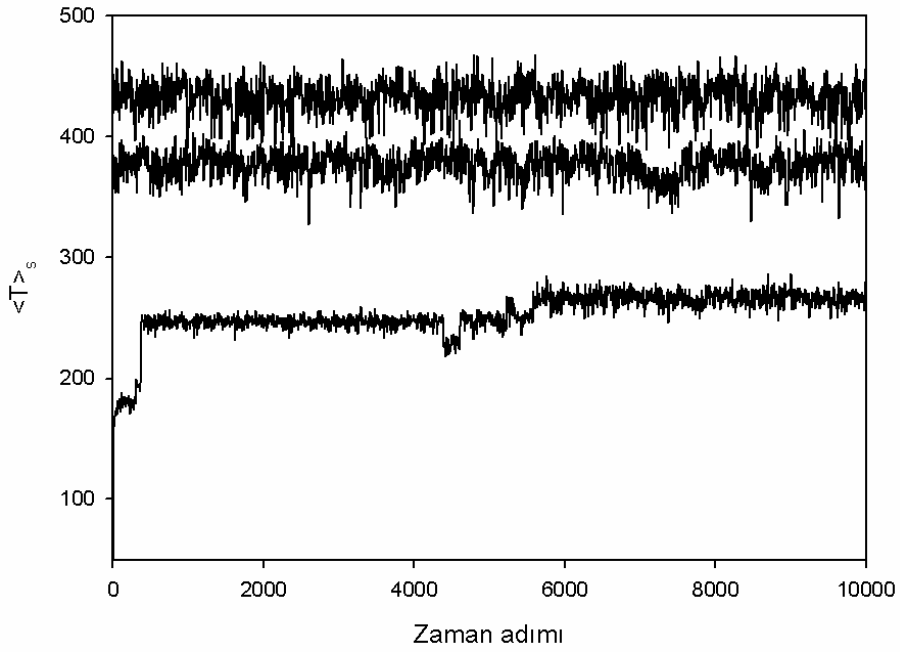
Ag<sub>41</sub> topağının erime davranışının hemen başında görülen faz dönüşümünü daha iyi anlayabilmek için kısa zaman ortalamalı sıcaklık ve kısa zaman ortalamalı atomik komşuluk grafiğine bakmak gerekir. Tüm topağın sıcaklığının ortalama değerinin tüm simülasyon adımı boyunca takip

edilmesi ile elde edilen kısa zaman ortalamalı sıcaklık grafiğinde (Şekil 3.20), incelenen faz dönüşümü daha açık görülmektedir. Bu faz dönüşümü aslında tek bir faz dönüşümü değildir. Art arda tekrarlanan bir dizi faz dönüşümü sonucunda yapı farklı bir faza dönüşmektedir. Faz dönüşümü öncesi ve sonrası yapılar arasında küçük farklar vardır. Çekirdek yapı her ikisi için de aynıdır. Isıtılmanın devamında geçici faz geçişlerine rastlanmıştır. 400 K'in üzerinde, farklı fazlar arasındaki geçişlerin sıklığı artmaktadır. Fakat, bu geçişler kısa sürelidir.

### **3.2.4.3. $Ag_N$ ( $42 \leq N \leq 45$ ) Topaklarının Erime Dinamikleri**

Bu aralıktaki topakların RMS, özısı, atomik RMS ve atomik  $\langle Z \rangle_s$  grafikleri Ek-A'da verilmiştir. Bu topakların RMS grafiklerinde, tek aşamalı erime dinamiği görülmektedir. Bu grafikte, erimeyi gösteren geçiş bölgesi dik bir eğri şeklindedir. Diğerlerinden farklı olarak,  $Ag_{45}$ 'in RMS eğrisinde geçiş eğrisinin başlangıç kısmında fazladan bir ek görülmektedir. RMS grafiklerinden yararlanarak;  $Ag_{42} - Ag_{45}$  arasındaki topaklar için erime sıcaklıkları 340 – 360 K arasında gözlenmiştir.

Özısı grafiklerinde ise erimenin tamamlandığını gösteren net bir pike rastlanmamaktadır. Bundan dolayı erimenin bittiği sıcaklığı tam olarak belirlemek mümkün olmamaktadır. Bununla birlikte, RMS eğrilerindeki gibi tek aşamalı erime davranışı görülmektedir. Atomik RMS eğrilerinde de tek aşamalı ve tüm atomların toplu erimesini gösteren tek ve düzgün bir geçiş bölgesi görülmektedir. Geçiş bölgesinin öncesi ve sonrasında da farklı bir davranış görülmemektedir.



**Şekil 3.20.** Ag<sub>41</sub> topağı için sıcaklığın kısa zaman ortalama değerinin zaman adımının fonksiyonu olarak değişimi

Zaman ortalamalı komşuluk sayılarının sıcaklığa göre grafiklerinde, başlangıçta merkez ve kabuk atomları kendi aralarında bir çok farklı komşuluk sayılarına sahiptirler. Kabuk atomları 4 – 6 farklı komşuluk sayısına ayrılmışken, merkez atomları Ag<sub>43</sub> hariç 3 farklı komşuluk sayısında gruplara ayrılmışlardır. Ag<sub>43</sub>'de ise bütün merkez atomları 12 komşu sayısında bir araya gelmişlerdir. Bu durum belli bir sıcaklık değerine kadar korunmaktadır. Sıcaklığın daha da artırılması ile, merkez atomları ve kabuk atomları kendi aralarında erimekte ve aynı komşuluk sayısında bir araya gelmektedirler. Bu değişimin meydana geldiği sıcaklık değeri aynı zamanda RMS grafiğindeki geçiş bölgesinin başlangıç sıcaklığıdır. Aynı komşuluk sayısında bir araya gelmelerinden dolayı, grafikte merkez ve kabuk atomlarını temsil eden sadece iki eğri bulunmaktadır.



Sıcaklığın artırılması ile tüm yapı erimekte ve bütün atomlar yaklaşık 8 komşuluk değerinde bir araya gelmektedirler. Fakat ön erime ile tüm yapının erimesi peş peşe olmamakta aralarında 200 K civarında sıcaklık farkı bulunmaktadır. Bu durum, iki aşamalı bir erime davranışının bulunduğunu gösterir. Oysa, daha önceki grafiklerde tek aşamalı erime davranışına sahiplermiş gibi görülmektedir. İç enerjinin daha da artırılması ile topakların komşu sayıları 6.5'a kadar düşmekte ve sonrasında atom kopmaları meydana gelmektedir.

### 3.2.5. $Ag_N$ ( $46 \leq N \leq 56$ ) Topakları

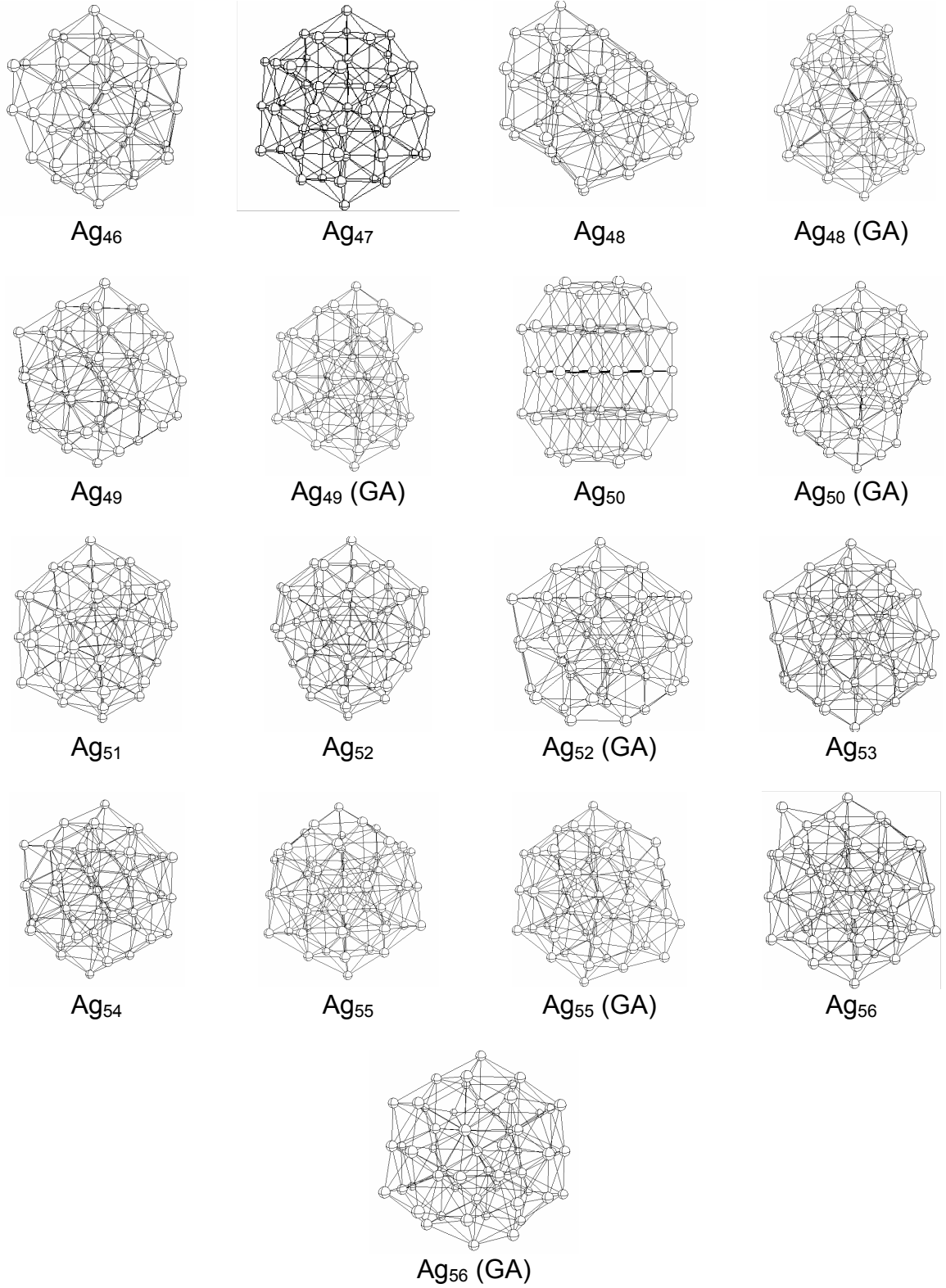
$Ag_N$  ( $46 \leq N \leq 56$ ) topaklarının yapıları Şekil 3.21'de ve bir takım özellikleri (ESW, ön erime ve erime sıcaklıkları, ortalama bağ uzunlukları ve ortalama komşuluk değerleri) Çizelge 3.6'da verilmiştir. Her üç metotla bulunmuş toplam enerjileri ve atom başına bağ enerjileri ise Çizelge 3.2'de verilmiştir. Bundan önceki topaklarda olduğu gibi bu aralıktaki topaklarda da, atom başına ortalama bağ uzunluğu, ortalama komşu sayısı ve bağ enerjisi, atom sayısının artması ile artış göstermektedir. ESW değerleri ise 4.16 eV ile 7.20 eV arasında değişmektedir. Fakat genel eğilimi atom sayısının artışı ile yükselme şeklindedir.

Şekil 3.21'deki topakların ilk izomerlerinin şekillerine bakıldığında,  $Ag_{39}$  topağından  $Ag_{45}$ 'e kadar eklenen atomların bir yönde biriktiği görülmektedir. 46 atomlu topak ise z-ekseni boyunca beş atomu bulunan bir doğru, bunun etrafında dört adet beşgen halka ve beşgen halkaların dışında üç adet ongen halkadan oluşmaktadır. Fakat, dıştaki halkaların atomları henüz

tamamlanmış değildir.  $Ag_{46}$ 'da, z-ekseni boyunca oluşan bu atom zinciri ile 55 atomlu icosahedral yapıya ulaşmak için z-ekseni boyunca gerekli merkez atom sayısı tamamlanmıştır. Bu topak için, ortalama bağ uzunluğu 5.80 Å, ortalama komşu sayısı 8.09 ve bağ enerjisi -2.32 eV/atom'dur. ESW'nin değeri ise 5.70 eV'dir.  $Ag_{46}$ 'dan  $Ag_{55}$ 'e gidilirken, en dıştaki halkanın eksik atomları tamamlanmaktadır. Dıştaki kabuklarını tamamlamaya çalışan bu topakların her birisi farklı şekiller alırlar. Bu esnada tamamen doğrusal bir büyüme yoktur. Bu aralıktaki topaklar için ortalama bağ uzunlukları 5.84 Å'dan 6.13 Å'a, komşu sayıları 8.09'dan 8.46'a ve bağ enerjileri ise -2.32 eV/atom'dan -2.36 eV/atom'a kadar yaklaşık olarak düzgün adımlarla artmaktadır. Fakat, diğerlerinden farklı olarak  $Ag_{50}$  topağı  $Ag_{37}$  ve  $Ag_{38}$ 'deki gibi fcc benzeri bir yapıya sahiptir.

$Ag_{55}$  ise özel bir yapıdır. 13 ve 55 atom sayılı topaklar, sihirli sayıya sahip topaklar olarak adlandırılır. Bu atom sayısındaki topaklar, küresel yapıya en yakın şekli ortaya koyarlar ve bundan dolayı komşu topaklara göre daha kararlıdır. 56 atoma sahip şekle bakıldığı zaman ise  $Ag_{55}$ 'de meydana gelen yapının bozulmadığı, sadece kabuğun dışındaki dört atoma bağlı bir fazlalık atomunun olduğu görülür.

Şekil 3.21'de görüldüğü gibi, GA yöntemi ile bulunan yapıların hepsi MD yöntemi ile bulunan yapılarla aynı değildir. Bunun ilk göstergesi bu yapıların toplam enerjileridir. Çizelge 3.2'de görüldüğü gibi  $Ag_{48}$ ,  $Ag_{49}$ ,  $Ag_{50}$ ,  $Ag_{52}$ ,  $Ag_{55}$  ve  $Ag_{56}$  topaklarının MD ve GA ile bulunan enerjileri farklıdır. GA ile bulunan farklı yapılar Şekil 3.21'de ayrıca verilmiştir.



**Şekil 3.21.**  $Ag_N$  ( $46 \leq N \leq 56$ ) topaklarının MD, MC ve GA ile bulunmuş en düşük enerjili yapıları (GA ile bulunan farklı yapılar ayrıca verilmiştir)

**Çizelge 3.6.**  $Ag_N$  ( $46 \leq N \leq 56$ ) topaklarının atom sayısı, ESW, ön erime sıcaklığı, erime sıcaklığı, ortalama  $d$  (bağ uzunluğu) ve ortalama  $Z$  (komşu sayısı) değerleri

N	ESW (eV)	Ön erime (K)		Erime (K)		Ort. $d$ (Å)	Ort. $Z$
		Başl.	Bitiş	Başl.	Bitiş		
46	5.70			450	480	5.80	8.09
47	4.16			400	450	5.84	8.09
48	5.74			440	470	5.90	7.92
49	6.15			480	520	5.91	8.20
50	4.63			480	480	5.96	7.92
51	6.34			480	520	5.95	8.24
52	5.43			560	600	5.98	8.31
53	6.78			620	650	6.01	8.38
54	6.69			640	660	6.04	8.44
55	5.15	200		640	680	6.07	8.51
56	7.20	40		640	660	6.13	8.46

Şekil 3.21’de görüldüğü gibi yapılar arasındaki farklılık,  $Ag_{50}$ ’de oldukça belirgin bir şekilde görülmektedir. MD yöntemi ile bulunan yapı fcc benzeri bir yapı iken GA ile bulunan yapı kabukları yarım kalmış icosahedral formdadır. Ayrıca, MD ile bulunan  $Ag_{55}$ ’in yapısı kabukları tamamlanmış düzgün bir icosahedral yapı iken, GA ile bulunan yapıda kabuk atomlarından bazıları olması gereken yerden ayrılıp yapının bir kısmında toplanmışlardır. Bu topaklar ( $Ag_{48}$ ,  $Ag_{49}$ ,  $Ag_{50}$ ,  $Ag_{52}$ ,  $Ag_{55}$  ve  $Ag_{56}$ ) için MD yöntemle bulunan toplam enerjiler sırası ile -111.62, -114.29, -116.64, -121.90, -130.00 ve -132.06 eV iken, GA yöntemiyle -111.57, -113.99, -116.64, -121.86, -129.39 ve -132.04 eV hesaplanmıştır. Bu değerler arasındaki farklar 1 eV’den küçük olmasına rağmen, yapıları birbirlerinden çok farklı olabilmektedir.

### 3.2.5.1. Ag<sub>N</sub> (46 ≤ N ≤ 54) Topaklarının Erime Dinamikleri

Atom sayısı 46 ila 54 arasındaki topakların erime dinamikleri incelendiğinde, bunların bir arada ele alınabilecek kadar birbirine benzer oldukları görülür. Bu topakların RMS, özısı, atomik RMS ve zaman ortalamalı atomik Z grafikleri Ek-A'da gösterildiği gibidir.

Bu topakların RMS grafikleri, Ag<sub>13</sub> gibi düzgün bir eğri ile tek aşamalı erime izlenimi vermektedir. Önceki topakların aksine atom sayısının artması iki aşamalı erimeye sebep olmamaktadır. Atom sayısının artması, ile RMS grafiğinde, erimeyi gösteren geçiş bölgesi daralmakta ve keskin bir artış sergilemektedir. Yani atom sayısının artması, topağın, dar bir sıcaklık aralığı ile ve tek aşamada erimesini sağlamaktadır. Bununla birlikte, Ag<sub>47</sub> ve Ag<sub>53</sub>'ün RMS grafiklerinde geçiş bölgesinin hemen önünde, ek küçük bir tepe görülmektedir. Fakat, geçiş bölgesi ile birleştiğinden tek eğri gibi görünmektedir. Bu küçük bağlantı bölgesi asıl eğriye göre ihmal edilebilecek kadar küçüktür.

RMS eğrilerinden yararlanarak Ag<sub>46</sub> – Ag<sub>51</sub> aralığı için erime sıcaklıkları 400 – 480 K arasında bulunmuştur. Sonraki topaklar için erime sıcaklıkları yükselme eğilimindedir. Erime başlangıç sıcaklıkları, Ag<sub>52</sub>, Ag<sub>53</sub> ve Ag<sub>54</sub> için sırasıyla 560, 620 ve 640 K'dir.

Bu aralıktaki topakların belirgin özelliklerinden birisi de dar bir özısı pikidir. Bu grafikler tek bir pik içermektedir. Bu piklerin şiddeti atom sayısının artması ile artmaktadır. Piklerin denk geldiği erime sıcaklıkları tüm yapının erimesi için oldukça düşüktür. Bu aralığın düşük atom sayılı topaklarında (Ag<sub>47</sub> ve Ag<sub>48</sub>), pikten sonra yayvan ve düşük şiddetli bir tepe bulunmaktadır

ve erimenin devam ettiği izlenimi vermektedir. Özısı piklerinden yararlanarak, erimenin tamamlandığı sıcaklıklar  $Ag_{46} - Ag_{51}$  topakları için 450 – 520 K arasında iken,  $Ag_{52} - Ag_{54}$  topakları için 600 – 660 K arasında bulunmuştur.

Atomik RMS grafikleri, bu topaklar için tek aşamalı erime davranışı göstermektedirler. Bunun bir istisnası  $Ag_{47}$ 'dir.  $Ag_{47}$ 'nin atomik RMS eğrileri tüm yapının erimesini gösteren geçiş bölgesi öncesi bir ön erimenin başladığını göstermektedir. Ayrıca,  $Ag_{48}$  ve  $Ag_{53}$ 'ün atomik RMS grafiklerindeki geçiş bölgesinde erimeyi gösteren eğriler geniş bir bant şeklindedir. Fakat, diğer topakların grafiklerinde kararlı bir geçiş eğrisi görülmektedir. Merkez atomlarının eğrileri bazılarında fark edilebilse de ihmal edilebilecek kadar küçük farklılıklar göstermektedirler. Bununla birlikte bütün eğrilerde, geçiş bölgesinin sonundaki eğri kalın bir çizgidir.

Zaman ortalamalı komşuluk sayıları grafiklerinde, merkez atomları ile kabuk atomlarının davranış farklılıkları daha açık yorumlanabilmektedir. Bu aralıktaki bütün topaklar için fark edilen ilk özellik, merkez ve kabuk atomlarının kendi aralarında, yakın sıcaklıklarda, aynı komşuluk sayısında bir araya gelmeleridir. Bu işlemin hemen ardından, bütün atomlar aynı komşuluk sayısında bir araya gelmektedirler. 47 ve 48 atom sayılı topaklar hariç, diğer topakların erime ve ön erime sıcaklıkları çok yakındır ( $Ag_{50}$  ve  $Ag_{52}$ 'de aynı sıcaklıktadır). Bu durum, önceki grafikleri destekler niteliktedir. Erimenin tek aşamada olduğunu söylemek yerine, erime ve ön erime basamaklarının birbirlerinden ayrılamayacak kadar yakın sıcaklıklarda gerçekleştiği söylenebilir. Erime sonrası bütün atomlar 8 komşuluk sayısına sahiptirler.

Komşuluk eğrisinin 7 komşuluğa doğru yavaşça düşüşünden sonra yapıdan kopmalar görülmektedir.

### 3.2.5.2. Ag<sub>55</sub> Topağının Erime Dinamiği

Daha önce de belirtildiği gibi MD+LBFGS ve MD+TQ metotları ile elde edilen 55 atomlu yapılar birbirlerinden farklıdır. İki yapının toplam enerjileri arasındaki fark yaklaşık 0.6 eV'dir. Her iki yapı da icosahedral simetriye sahip olmasına rağmen, MD+LBFGS ile elde edilen yapı daha düzgündür. MD+TQ ile elde edilen yapının uç atomlarından birisi, yapının farklı bir bölgesine yer değiştirmiştir. Bu alt başlıkta, erime dinamiği ile birlikte bu farklılığın erime dinamiğinde meydana getirdiği fark da incelenecektir. Her iki yöntemle de elde edilen Ag<sub>55</sub> topaklarının erime dinamiklerini ifade eden RMS, özısı, atomik RMS ve zaman ortalamalı atomik Z grafikleri Şekil 3.22'de verilmiştir. Bu topakların grafiklerine bakıldığı zaman, MD+TQ ile elde edilen topağın ön erimeye sahip olduğu görülmektedir. Bu ön erime MD+LBFGS ile elde edilen daha düzenli yapıda görülmemektedir. Yani, MD+LBFGS ile elde edilen topak, ısıtılma sürecinde daha kararlı davranış göstermektedir.

MD+TQ ile elde edilen topağın erime dinamiği ilginçtir. Bu yapının RMS grafiğinde (Şekil 3.22L.a), iki aşamalı bir erime dinamiği ve bu iki aşama arasında bir faz geçişi görülmektedir. Ön erime, RMS eğrisinde 200 K civarındaki yumuşak bir artışla kendisini göstermektedir. Daha sonra, eğride bir kesiklik ile kendisini gösteren bir faz dönüşümü meydana gelmektedir. Bir sonraki aşamada ise yapı, sanki hiç ön erime geçirmemiş gibi sükunete dönmektedir. Bu aşama, kararlı bir yapının erime öncesi davranışı gibidir.

Bundan sonraki davranış her iki metotla elde edilen topak için de benzerdir (Şekil 3.22L.a ve 3.22R.a). Her iki topakta da faz geçişinden sonra oluşan yeni yapı 150 K sıcaklık artışına dayanacak kadar kararlı bir yapıdır. Sıcaklığın daha da artırılması ile yapıda hareketlenmeler gerçekleşmektedir. Tüm yapının erimesini gösteren geçiş bölgesi düzgün ve atomların beraberce gerçekleştirdikleri bir erimeyi göstermektedir.

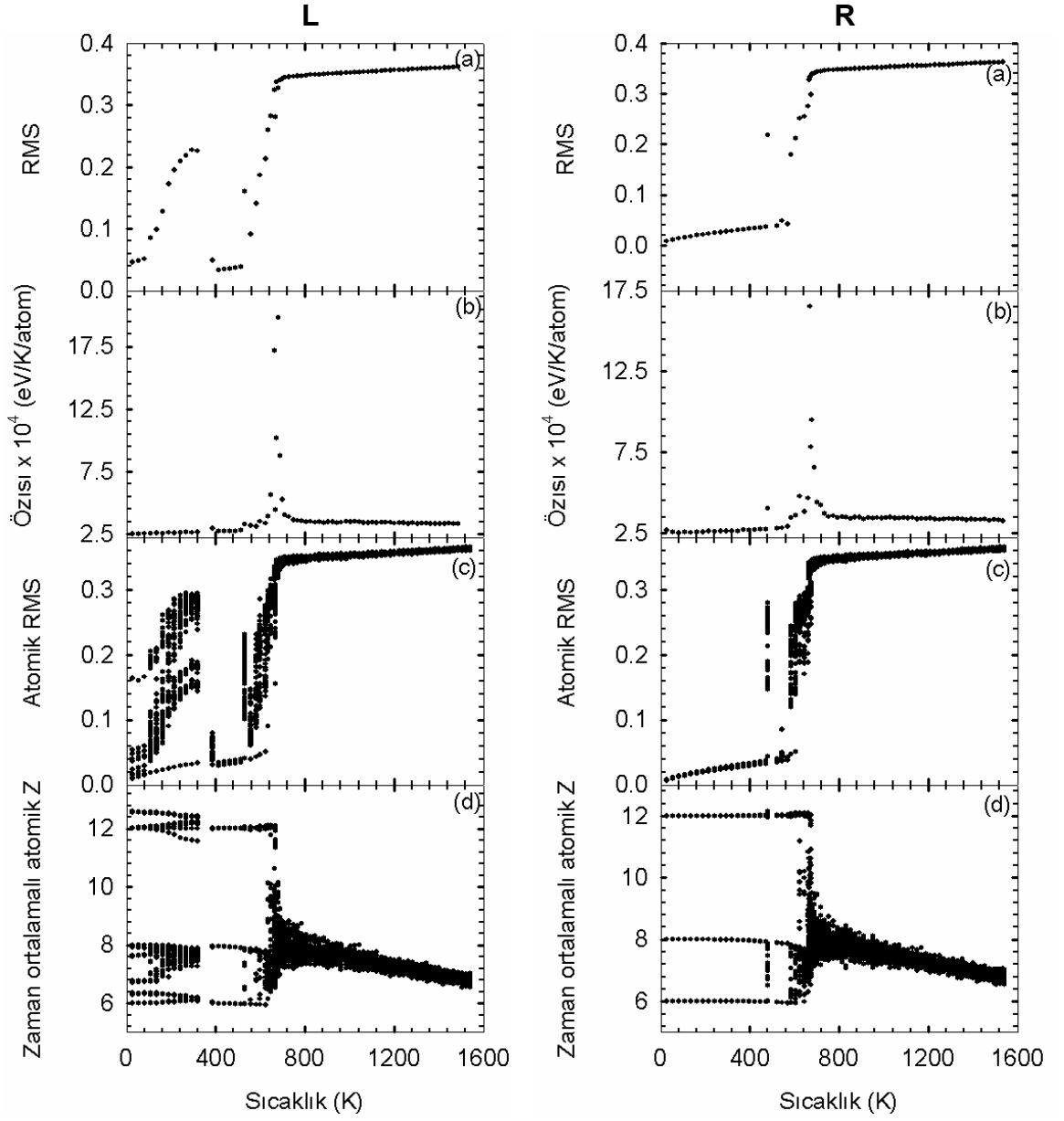
RMS grafiğinde, geçiş bölgesinde ihmal edilebilecek küçük davranış farkları mevcuttur. Her iki yapı için tüm yapının erimesinin başladığı sıcaklık değeri 640 K olarak bulunmuştur. Özısı grafiklerinde ise (Şekil 3.22L.b ve 3.22R.b), eğride faz geçişini gösteren bir kesiklik ve 680 K civarında erimenin tamamlandığını gösteren bir pik her iki topakta da görülmektedir.

Özısı grafiğinde RMS grafiğinin aksine MD+TQ ile elde edilen yapı için ön erimeyi gösterir her hangi bir hareketlilik görünmemektedir. Fakat, atomik RMS grafiğinde TQ kullanılarak bulunan yapıda gerçekleşen ön erime basamağı daha açık olarak anlaşılmaktadır (Şekil 3.22L.c ve 3.22R.c). Bu yapı, kapalı üst üste bir kaç kabuktan meydana geldiğinden atomik RMS grafiğinde ön erime basamağında her atom grubu farklı bir eğri ile birbirinden ayrılmışlardır. Bundan dolayı, her bir atom grubunun davranışı bu grafikte ayırt edilebilmektedir. TQ ile elde edilen yapı için ön erime her atom grubunda farklı gelişmektedir.

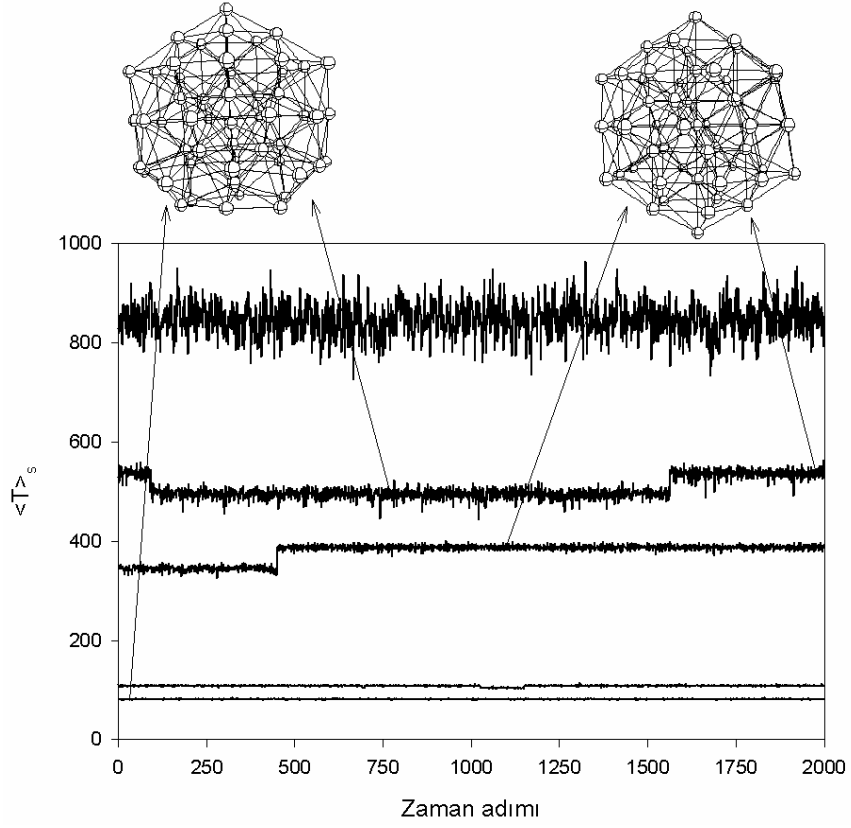
Ön erime sonrası faz geçişi her iki yöntemle elde edilen yapıların atomik RMS grafiklerinde görülmektedir. Fakat, LBFSGS ile elde edilen daha düzenli yapıda faz geçişini gösteren eğrideki kesiklik miktarı daha azdır.



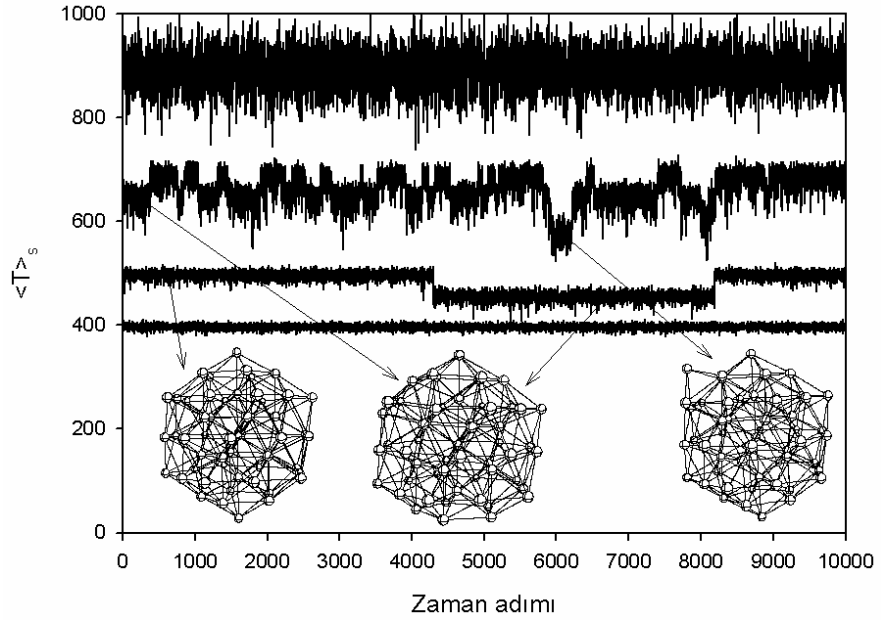
Yapının tamamen erimesini gösteren geçiş bölgesinde ise merkez atomları diğer atomlardan küçük davranış farkları ile ayrılmaktadır.



**Şekil 3.22.** L)  $Ag_{55}$  (MD+TQ), R)  $Ag_{55}$  (MD+LBFGR) için a) RMS, b) özısı, c) atomik RMS, d) zaman ortalamalı atomik Z'nin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi



**Şekil 3.23.** MD+TQ yöntemi kullanılarak elde edilen Ag<sub>55</sub> topağı için sıcaklığın kısa zaman ortalama değerinin zaman adımının fonksiyonu olarak değişimi



**Şekil 3.24.** MD+LBFGS yöntemi kullanılarak elde edilen Ag<sub>55</sub> topağı için sıcaklığın kısa zaman ortalama değerinin zaman adımının fonksiyonu olarak değişimi

Genel eğilime bakıldığında, tüm atomların beraberce eridikleri söylenebilir. TQ yöntemi kullanılarak bulunan yapının ön erime basamağı, atomik Z grafiğinde de kendisini göstermektedir (Şekil 3.22L.d ve 3.22R.d). Başlangıçta, merkez ve kabuk atomları kendi aralarında farklı komşuluk sayılarında gruplara ayrılmışlardır. Fakat, ön erime basamağı sırasında, kabuk ve merkez atomlarının komşuluk değerleri değişim içerisindedirler. Bununla birlikte, atomlar hala birkaç komşuluk değerleriyle ayrılmış durumdadırlar. Ön erime, faz dönüşümüne kadar devam etmekte ve faz dönüşümü eğrideki kesiklik ile kendisini göstermektedir.

Faz dönüşümü sonrası, merkez atomları kendi aralarında tek bir komşuluk sayısında bir araya gelmektedirler. Kabuk atomları ise, 6 ve 8 komşuluk değerlerinde iki grupta toplanmışlardır. Bu yeni durum LBFGS kullanılarak elde edilen yapının başlangıçtaki komşuluk grafiği ile aynıdır. Bununla birlikte, LBFGS ile elde edilen yapı da faz dönüşümüne uğramıştır. Bu faz dönüşümü daha yüksek sıcaklıkta ve daha küçük enerji farkı ile gerçekleşmektedir.

Bu iki yapının faz dönüşümünden sonraki atomik Z grafikleri aynıdır. Oluşan yeni yapı, erime sıcaklığına kadar kararlı bir davranış sergilemektedir. Erime sıcaklığında ise merkez ve kabuk atomları yaklaşık aynı sıcaklıkta erimekte ve 8 komşuluk sayısında bir araya gelmektedirler. Sıcaklığın artması ile erimiş yapının komşuluk sayısı 7'ye düşmekte ve daha sonra atomların kazandığı yüksek kinetik enerjiden dolayı topak parçalanmaktadır.

TQ ile elde edilen yapı için  $\langle T \rangle_s$  grafiği Şekil 3.24'de verilmiştir. Başlangıçta yapı yaklaşık sabit sıcaklıkta ( $T = 80$  K civarında) salınımdadır.

Düşük sıcaklıkta, başlangıçtaki yapısını korurken, sıcaklığın artması ile kalıcı bir faz geçişiyle (350 K civarında) LBFGS kullanılarak elde edilen daha düzgün yapıya geçiş yapmaktadır. Geçiş yapılan yeni yapının potansiyel enerjisi öncekine göre daha düşüktür. Toplam enerjinin korunumundan dolayı, fazladan kalan enerji yapıda sıcaklık artışı ile kendisini göstermektedir. Grafikte 40-50 K'lik sıcaklık artışı bu enerji farkından dolaydır.

Isıtılma işleminin devamında, yapı eski yapısına geçiş yapsa da bu geçici bir faz geçişidir. 531 K civarındaki faz geçişi buna bir örnektir. Isıtılmanın devamında (844 K), kinetik enerjisinden dolayı, atomlar farklı fazlar arası yüksek frekanslı geçişler yapmaktadırlar.

$\langle T \rangle_s$  grafiğine bakıldığında (Şekil 3.24), LBFGS ile elde edilen yapı TQ ile elde edilen yapının aksine, 400 K'e kadar kararlı bir davranış gösterdiği görülmektedir. Bunun nedeni daha düzgün, kapalı kabuklu simetriye sahip olmasından dolaydır. Bu yapı için, 481 K civarında sıcaklığın etkisi ile geçici bir faz dönüşümü görülmektedir (Şekil 3.24). Fakat daha sonra tekrar başlangıçtaki şekline geri dönmektedir. Isıtılma işleminin devamında (662 K), atomların hareketlendiği ve farklı fazları sık bir frekansla ziyaret ettiği görülmektedir. Bu işlem sırasında, TQ ile elde edilen yapı da dahil olmak üzere daha düzensiz yapıları ziyaret etmektedir (Şekil 3.24). Bu topak, 800 K'in üzerinde sıvı özelliği sergilemektedir.

MD+TQ yöntemi kullanılarak elde edilen  $Ag_{55}$  topağının atomik  $\langle Z \rangle_s$  grafiklerinde (şeklin verilmesine gerek görülmemiştir), 136 K'de  $\langle T \rangle_s$  grafiklerinde görülmeyen kalıcı bir komşuluk değişimi dikkat çekmektedir. Bu

değişim sonucu oluşan sıcaklık farkı küçük olduğundan  $\langle T \rangle_s$  grafiğinde fark edilememektedir. Ayrıca, 386 K'deki faz geçişi de kendisini atomların komşuluk sayılarındaki değişimle göstermektedir. Bu geçiş sonrası kabuk atomları iki farklı komşuluk sayısında gruplaşmaktadırlar. Merkez atomları ise aynı komşuluk sayısında bir araya gelmektedirler. Her iki topak için,  $T = 844$  K'de atomların rasgele geçişleri görülmekle birlikte, kabuk atomları ve içteki atomlar olarak iki grubun hala var olduğu anlaşılmaktadır. Atomlar, bu iki durum arasında sıkça geçiş yapmaktadırlar.

### 3.2.5.3. $Ag_{56}$ Topağının Erime Dinamiği

$Ag_{55}$  ve  $Ag_{56}$  topaklarının erime dinamiklerinin benzer olması beklenen bir sonuçtur. Çünkü icosahedral çekirdek yapı her ikisinde de aynıdır.  $Ag_{56}$ 'da kabuğun dışına bağ yapmış ek bir atom vardır. Bu bölümde  $Ag_{55}$  topağında olduğu gibi, hem MD+LBFGS yöntemi hem de MD+TQ yöntemi kullanılarak elde edilen  $Ag_{56}$  topakları incelenecektir. Fakat  $Ag_{55}$  topağından farklı olarak  $Ag_{56}$  için iki farklı yöntemle bulunan yapılar hemen hemen aynıdır. Bu iki yapının toplam enerjileri arasındaki fark 0.017 eV civarındadır.

MD+LBFGS yöntemi kullanılarak elde edilen  $Ag_{56}$  topağı için RMS, özısı, atomik RMS ve atomik  $\langle Z \rangle$  grafikleri Ek-A'da verilmiştir. İki yapının erime eğrileri birbirine benzer olduğundan TQ ile elde edilen yapının erime grafiklerinin ayrıca sunulmasına gerek görülmemiştir. RMS grafiğinden yapının yaklaşık 50 K'de ön erimeye başladığı söylenebilir. TQ ile elde edilen yapı için ön erime ısıtma işleminin hemen başındadır. Bu topak için görülen ön erime piki önceki topaklarda görülen ön erime piklerinden daha şiddetlidir.

Ayrıca, ön erime ile tüm yapının erime eğrisi birbiri ile birleşmiştir. Tüm yapının erimesi 640 K civarında başlamaktadır.

Özısı grafiklerinde ise 660 K civarında her iki topakta da bir pik görülmektedir. RMS grafiğinde görülen ön erime aşaması bu grafikte fark edilememektedir. Fakat, TQ ile elde edilen yapı için 400 K üzerinde küçük bir pik ve sonrasında eğride kesinti görülmektedir. Atomik RMS grafiklerinde ise, ilginç bir ön erime aşaması her iki topakta da görülmektedir. Bu ön erimler  $Ag_{55}$ 'te görülene benzese de, daha düzgündürler ve tüm yapının erime basamağına kadar devam etmektedirler.

Farklı RMS değerlerine sahip atomlar kendi aralarında gruplaşmışlardır. Ön erimenin bütün atomlar aynı RMS eğrisinde birleşmektedirler. Daha sonra, tüm yapının erimesinin başlangıcını ifade eden geçiş bölgesinde bütün atomlar bir arada beraberce erimekteirler.

Uzun zaman ortalamalı atomik Z grafiklerinde, erimeyi bütün atomların bir arada gerçekleştirdiği görülmektedir. Erime öncesindeki ön erime basamağında; merkez atomlarının kendi arasında, kabuk atomlarının ise kendi aralarında küçük yer değiştirmeleri olsa da, tüm yapının erimesi aşamasında bütün atomlar aynı sıcaklıkta, yaklaşık 8 komşulukta bir araya gelmektedirler. Erime sonrası sıcaklığın artması komşuluk sayılarının 7'ye düşmesine kadar devam etmektedir. Bundan sonraki atom kopmaları ile yapı dağılmaya başlamaktadır.

$\langle T \rangle_s$  grafiğinde TQ ile elde edilen yapı için, ilginç kabul edilen dört farklı sıcaklık değerindeki sıcaklık değişimleri incelenmiştir (şeklin verilmesine gerek görülmemiştir). İki yapı benzer olduğundan LBFSGS ile elde edilen yapı

için ayrıca incelenmemiştir. Yapılar 400 K'in üzerine kadar kararlılığını korumaktadır. Fakat, 427 K'de sıcaklığın etkisi ile daha yüksek enerjili, düzensiz yapılar ziyaret edilmeye başlanmaktadır. Bu yeni yapıların enerjisi daha yüksek olmasındandır ve ayrıca kinetik enerjinin korunumu gerektiğinden, bu geçici faz dönüşümü, yapının kinetik enerjisini soğurmakta ve kendisini sıcaklık düşüşü olarak göstermektedir.

Yapının iç enerjisinin artırılmaya devam edilmesi ile (yaklaşık 511 K'de), yine farklı yapılara geçici faz geçişleri görülmektedir. 800 K'in üzerinde atomların hareketliliği artarak ve yapı, farklı fazlar arasında, yüksek frekansta salınmaktadır. Aynı geçişler kendini atomik  $\langle Z \rangle_s$  grafiklerinde, farklı komşuluk sayılarını ziyaretlerle göstermektedir. Atomik  $\langle Z \rangle_s$  grafiğinde, 860 K'e gelindiğinde kabuk atomları ve merkez atomlarının hala ayırt edilebilir durumda olmalarına rağmen her ikisi arasındaki sık atom değişimleri, sıvı yapıyı andırmaktadır.

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada,  $Ag_N$  ( $N = 2 - 56$ ) topaklarının en düşük enerjili yapılarının enerjileri ve geometrileri Moleküler Dinamik (MD), Monte Carlo (MC) ve Genetik Algoritma (GA) metotları kullanılarak incelendi. Bu metotların her birisinde topaklar arasındaki etkileşmeler için Voter ve Chen tarafından parametrize edilmiş “Embedded Atom Model” (EAM) potansiyel enerji fonksiyonu<sup>(39-41)</sup> ve MD yöntem içerisinde, sayısal hesaplamalarda dördüncü mertebeden tahmin et-düzeltilen (Predictor–Corrector) algoritması kullanıldı<sup>(42-44)</sup>.

Yapılan bu araştırma sonucunda MD ve MC ile bulunan sonuçların genelde uyumlu olduğu görüldü. Bununla birlikte, birkaç topak için enerji değerlerinde yüzde birler mertebesinde hanede farklılıklar olduğu ve MC metodun daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Topakların geometrileri incelendiğinde de metotlar arasında uyum olduğu görülmüştür (enerjilerinde yüzde birler mertebesinde küçük farklılıklar bulunan yapıların geometrileri uyumludur). Yalnızca,  $Ag_{11}$  topağı için MD ve MC ile elde edilen yapılarda, eklenen on birinci atomun farklı pozisyonlarda yer aldığı görüldü. Bu farka rağmen, her iki geometride de ek atom, aynı komşuluk sayısına sahiptir. Ayrıca, GA yöntemiyle hesaplanan enerjiler incelendiğinde 38, 43, 45, 48-50, 52 ve 56 atom sayılı topakların enerjilerinin, MC yöntemiyle elde edilen enerji değerine ulaşamadığı görüldü. GA yöntemi ile enerjileri farklı bulunan topakların, geometrilerinin de farklı olduğu görülmüştür.



Ayrıca, topakların geometrilerinin, atom sayısının artışına bağlı olarak değişimleri incelendi. Bu inceleme sonucunda  $Ag_2$  -  $Ag_8$  arasındaki topaklarda, büyümeye dair bir genelleme göze çarpmamıştır. Bununla birlikte, daha büyük topaklarda  $Ag_7$ 'de görülen beşgen ikiz piramidin, bir çekirdek olarak genelde bulunduğu söylenebilir.  $Ag_9$ 'dan  $Ag_{13}$ 'e kadar olan topaklarda ise çekirdeğinde beşgen ikiz piramit bulunan icosahedral yapı tamamlanmaya başlamıştır.  $Ag_{18}$ 'e kadar  $Ag_{13}$ 'te elde edilen çekirdek yapı korunmuştur. Eklenen atomlar icosahedral yapının kabuk atomlarına bağ yapmıştır.

$Ag_{19}$ 'da çift katlı icosahedral yapı elde edilmiştir.  $Ag_{39}$ 'a kadar ise atomlar  $Ag_{19}$ 'da görülen yapının dışına bir kabuk daha oluşturma yönünde yerleşmektedir. Bu ikinci kabuk iki adet ongen halkadan oluşmaktadır. İkinci kabuğu tamamlanan  $Ag_{39}$ ,  $Ag_{45}$ 'e kadar çekirdek yapısını koruyarak dışına bağ yapan atomları kabul etmiştir.

$Ag_{46}$ 'da  $Ag_{19}$ 'daki gibi ilginç bir boyuna büyüme görülmüştür. Boyuna büyümüş bu yapıda, merkez atomlarının etrafında dört adet beşgen halka ve bunun dışında ise tamamlanmayı bekleyen üç adet ongen halka bulunmaktadır. Bu boyuna büyümeden sonra,  $Ag_{55}$ 'e kadar ikinci kabuk (ongen halkaların atomları) tamamlanmıştır. Bu halkaların da tamamlanması ile yine kapalı kabuklu bir icosahedral yapı elde edilmiştir.  $Ag_{56}$ 'da ise  $Ag_{55}$ 'de görülen yapının dışındaki üçgen yüzeylerden birine bağ yapmış ek bir atom vardır.

Bütün topaklar için belirtilen bu genellemeler  $Ag_{37}$ ,  $Ag_{38}$  ve  $Ag_{50}$  topaklarında farklılıklar göstermektedir. Çünkü bu topaklar fcc benzeri yapılardır.

Topakların deneysel olarak büyütülmesi, var olan topağa yeni bir atomun eklenmesi şeklindedir. Bu aşama,  $Ag_{12}$ 'den  $Ag_{13}$ 'e geçiş için,  $Ag_{12} + Ag \rightarrow Ag_{13}$  şeklindedir. Gelen ek atomla yapıya herhangi bir enerji katkısı olmadığından, oluşan yeni topağın enerjisi  $Ag_{12}$ 'nin enerjisi ile aynıdır (-23.829 eV). Bu enerji değeri,  $Ag_{13}$ 'ün erimesi için gerekli enerjiden (-24.2 eV) çok daha yüksektir. Bundan dolayı, bu işlem sırasında, basit büyüme yolu (mevcut yapıya katılan ek atomun, yapının simetrisini bozmadan bağ yapması) mümkün değildir. Çünkü, oluşan yeni sistem, gelen ek atomdan dolayı erimektedir. Bu deney 0 K'de gerçekleştirilmiş olsa bile bu enerji değeri erimeyi sağlamaya yetmektedir. Bununla birlikte, deneysel işlemler 0 K'de yapılmamaktadır. Bundan dolayı,  $Ag_{13}$ 'ü oluşturmakta kullanılan  $Ag_{12}$ 'nin simetrisi erimede kaybolmakta ve  $Ag_{13}$  bu eriyik yapının soğutulması ile ortaya çıkmaktadır. Oluşan yeni yapının önceki ile aynı simetride olması, bu simetrinin daha tercih edilir olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuç, bulunan yapıların enerjileri ve erime enerjileri değerleri karşılaştırılarak elde edilmiştir.

Burada örnek olarak bahsedilen  $Ag_{13}$  için, büyümede basit büyüme yaklaşımının desteklenmemesi durumu daha küçük topaklar için de geçerlidir. Bununla birlikte,  $Ag_{14}$ 'ün oluşumu için aynı şeyi söylemek mümkün değildir. Çünkü,  $Ag_{13}$ 'ün enerjisi (-26.703 eV),  $Ag_{14}$ 'ün ön erime enerjisinden (-28 eV) büyük olmasına karşın, erime enerjisinden (-25.5 eV) küçüktür.

Bundan dolayı, bu yeni topağın tamamen erimediğini, fakat ön erimenin gerçekleştiğini ve bundan dolayı topağın basit atom eklenme yöntemi ile büyütülmesi yaklaşımının kısmen geçerli olduğunu söyleyebiliriz. Fakat, topak ön erimeyi gerçekleştirdiğinden, atomların bir kısmı kısmen daha serbest hareket edebilmektedir.

$Ag_{14}$ 'te görülen durum daha büyük topaklarda da devam etmektedir. Çünkü, bu çalışmada görüldüğü gibi, bu topaklarda da genelde ön erime basamağı vardır.

$Ag_{40}$ 'a kadar eklenen atom ön erimeyi sağlamaktadır. Bu aralıktaki tek istisna,  $Ag_{37}$ 'ye bir atom eklenerek  $Ag_{38}$ 'in elde edilmesindedir. Ayrıca,  $Ag_{40}$ 'dan sonra topağın basit olarak atom eklenerek büyütülmesi yaklaşımı desteklenmektedir. Fakat, daha önce de söylendiği gibi bu yaklaşım sırasında sistemin sıcaklığı göz ardı edilmiştir. Sıcaklık göz önüne alındığında, basit büyüme yaklaşımının kullanılmadığı atom sayısı değeri daha da yüksek olacaktır. Bununla birlikte, çok daha büyük topaklarda sıcaklığa rağmen basit büyüme yaklaşımının kullanılabileceği söylenebilir. Bu atom sayısı değeri sistemin sıcaklığı ile değişir. Daha büyük topaklarda yapının var olan çekirdeğe göre büyümesinden kurtulabilmek ya da farklı şekle sahip bir yapı elde etmek için yapıyı ayrıca ısıtmak gerekmektedir. Bulk yapılarıdaki faz dönüşümleri de bu mantıkla yapılan ısı tavlama ile sağlanmaktadır.

Atom başına ortalama bağ uzunlukları ve atom başına ortalama komşuluk sayıları, topakların geometrilerini karşılaştırmada kullanılan ek iki

niceliktir. Bu iki niceliğin değişimleri incelendiğinde atom sayısının artması ile arttıkları görüldü.

Topakların bağıl kararlılıklarını tespit etmek için, MC yöntemi ile bulunan en düşük enerji değerleri kullanılarak, her bir topak için bağlanma enerjisi ve birinci ve ikinci fark enerjileri hesaplandı. Hesaplanan bu nicelikler grafikler halinde verildi. Grafiklerde, komşu topaklara göre nispeten daha şiddetli pik oluşturanlar belirlendi. Bu grafiklerden 13, 19 ve 55 atom sayılı topakların nispeten daha kararlı oldukları görüldü. Bu durum, literatürle uyum içerisindedir. Literatürde, 13 ve 55 atom sayıları sihirli sayılar olarak nitelendirilmektedir. Bu topakların kararlılıklarında etken olarak, her birisinin dıştaki kabuklarının, tamamen kapalı icosahedral yapılarda olmaları görüldü. Ayrıca, bağlanma enerjilerinin atom sayısına göre çizilen grafiğinde, bağlanma enerjisinin, atom sayısının artması ile maksimum değeri olan bulk yapının kohesiv enerjisine (Gümüş için  $E_{\text{coh}} = -2.95 \text{ eV/atom}^{(10)}$ ) doğru azaldığı görüldü.

Yapılan bu çalışmalara ilave olarak, MD yöntemi ile bu topakların enerji spektrum genişliği (ESW) ve olasılıkları bulundu. Bulunan ESW değerleri çok düzgün bir davranış göstermese de atom sayısının artması ile artış gösterdiği görülmüştür. Ayrıca, her bir topağın ilk üç izomeri için olasılık grafikleri çizildi. Herhangi bir izomerinin olasılığı, bu izomerin ısıtılma sırasında ziyaret edilme eğilimidir. Daha önceki grafiklerden, nispeten kararlı olarak tespit edilen  $\text{Ag}_{13}$ ,  $\text{Ag}_{19}$  ve  $\text{Ag}_{55}$  topaklarının, hesaplanan en düşük enerjili yapıların olasılıklarının, kendi izomerlerine göre daha yüksek olduğu görüldü.

Her üç yöntemde de (MD, MC ve GA) topakların potansiyel enerjilerinin bulunması aşamasında LBFGS (“Limited-memory Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno”) ve TQ (Thermal Quenching) rutinleri denendi. Yapılan karşılaştırma sonucunda LBFGS rutininin daha hızlı ve daha doğru sonuçlar verdiği görüldü. Bundan dolayı, LBFGS rutini her üç yöntemde de tercih edildi. Bununla birlikte, kontrol açısından birkaç atom sayısı için LBFGS’ye ek olarak TQ ile de en düşük enerjili yapı araştırıldı.

Bu çalışmanın diğer bir inceleme konusu, elde edilen en düşük enerjili topakların erime davranışlarıdır. Erime davranışlarını daha iyi anlayabilmek için elde edilen en düşük enerjili yapılar, sabit sıcaklık artışları ile buharlaşma noktasına kadar ısıtıldı. Bu ısıtılma sürecinde gözlenen RMS (atomlar arası bağ uzunluklarının kare-ortalama-karekök değerleri), özısı, atomik RMS ve uzun zaman ortalamalı atomik Z (komşuluk) niceliklerinin sıcaklığa göre grafikleri çizildi. Bu grafikler yardımıyla erime davranışları hakkında fikir sahibi olmak mümkündür. Ayrıca, kısa zaman ortalamalı sıcaklık ve kısa zaman ortalamalı atomik komşuluk sayılarının zaman adımlarına göre değişiminin grafikleri de bu olayı daha iyi anlayabilmek için kullanıldı. Fakat, 2 - 4 atom sayılı topakların erime davranışları herhangi bir özellik göstermediğinden incelenmedi.

Her bir topağın ön erime, erime ve varsa faz dönüşümü sıcaklıkları grafikler yardımı ile bulundu. Erime sırasındaki davranışları yorumlandı. Bu araştırma sırasında, yarım kalmış veya düzensiz kabuk yapısına sahip topaklarda iki aşamalı erime davranışı olabileceği görüldü. Bunun aksine,

kapalı kabuklu  $Ag_{13}$ ,  $Ag_{19}$  ve  $Ag_{55}$  topaklarının tek aşamalı olarak eridiği görüldü.

İki aşamalı erime davranışı ilk olarak  $Ag_{14}$ 'de görüldü. Bunun sebebinin  $Ag_{13}$ 'te görülen düzenli icosahedral yapının kabuk atomlarına bağ yapan ek bir atom olduğu kabul edildi. Ayrıca, topakların bazılarında faz geçişleri görüldü.  $Ag_{41}$  topağında diğer topaklarda görülmeyen şiddette bir faz geçişi, ilginç olarak ısıtılmanın hemen başında görülmüştür. Kısa zaman ortalamalı sıcaklık grafiğine bakıldığında bu faz geçişinin aslında art arda gelen bir dizi faz geçişi olduğu görüldü.

Yukarıda incelenen nicelikler literatürde bulunan uygun çalışmalarla karşılaştırıldı. Çalışmamızda, öncelikle, topakların geometrilerinin ve enerjilerinin bulunmasında, literatürde rastlanılan üç farklı temel yöntem de kullanılmıştır. Böylece, hem elde edilen verilerin doğruluğu kontrol edilmiş hem de yöntemlerin birbiri ile karşılaştırılması mümkün olmuştur. Bu karşılaştırma sırasında MC yönteminin diğerlerine göre hem daha hızlı ve hem de daha doğru sonuçlar verdiği görülmüştür. Bununla birlikte, literatürde nadir kullanılmış GA yöntemi bu çalışmada da geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Fakat literatürde bu yöntemin diğerleriyle karşılaştırılmasına rastlanılmamıştır.

Çalışmamızın orijinal bir çalışma olarak nitelendirilebilecek ikinci bir yanı da erime dinamikleridir. Yüksek atom sayılı topakların erime dinamiklerinin incelenmesi, az sayıda atoma sahip topakların incelenmesine göre daha zordur. Literatürde, bu aralıktaki topakların hepsinin erime dinamiği incelenmemiştir. Bundan dolayı, bu çalışmanın yeni ve kapsamlı bir

Çalışma olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, erime dinamiklerinin incelenmesinde, literatürde rastlanılan RMS, zısı, atomik RMS, uzun zaman ortalamalı atomik Z ve kısa zaman ortalamalı sıcaklık grafiklerine ek olarak kısa zaman ortalamalı atomik Z hesaplamaları da kullanılmıştır.

Bu çalışmanın devamı olarak hedeflenen bir sonraki çalışma bir kaç farklı atom çeşidini içerisinde bulunduran topakların incelenmesidir. Ayrıca topakların farklı etkileşmelerdeki (topak-topak, topak-yüzey etkileşmeleri) rolünün incelenmesi de hedefler arasındadır.

## KAYNAKLAR

1. H. Haberland, Clusters of Atoms and Molecules I, Springer-Verlag, Berlin., 1995.
2. M. Karabacak, Pd<sub>n</sub> topalarının geometrik yapılarının ve erime dinamiğinin incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2001.
3. C. J. L. Rey, L. J. Gallego, J. Garcia-Rodego, J.A. Alanso, and M. P. Iniguez, Phys. Rev. B, **48**, 8253 (1993).
4. J. Garcia-Rodeja, C. J. L. Rey, L.J. Gallego and J. A. Alanso, Phys. Rev. B, **49**, 8495 (1994).
5. K. Michalen, N. Rendon, I. L. Garzon, Phys. Rev. B, **60**, 3(1999).
6. Ş. Erkoç, T. Yılmaz, Physica E **5**, 1-6 (1999).
7. P. Weis, T. Bierweiler, S. Gilb, M.M. Kappes, Chem. Phys. Let. **355**, 355 (2002).
8. M.N. Huda, A.K. Ray, Phys. Rev. A, **67**, 13201 (2003).
9. V.E. Matulis, O.A. Ivashkenich, V.S. Gurin, J. Of Molec. Structure (Theocem) **664-665**, 291 (2003).
10. C. Mottet, G. Treglia, B. Legrand, Surf. Sci, **383**, L719-727 (1997).
11. J.P.K. Doye, D. J. Wales, New J. Chem., **22**, 733-744 (1998).
12. R. Poteau, J.L. Heully, F. Spiegelmann, Z. Phys. D, **40**, 479-482 (1997).
13. F. Baletto, C. Mottet and R. Ferrando, Eur. Phys. J. D, **16**, 25-28 (2001).
14. V. Bonacic-Koutecky and L. Cespiva, J. Chem. Phys., **98**, 7981 (1993).
15. Z. F. Liu, W. L. Yim, J. S. Tse, J. Hafner, Eur. Phys. J. D, **10**, 105-114 (2000).



16. K. A. Bosnick, T. L. Haslett, S. Fedrigo and M. Moskovits, *J. Chem. Phys.*, **111**, 19 (1999).
17. R. Fournier, *J. Chem. Phys.*, **115**, 5 (2001).
18. Z. B. Güvenç, D. Güvenç, J. Jellinek, *Math. Compt. Appl.*, **4**, 75 (1999).
19. S. K. Nayak, B. Reddy, B. K. Rao, S. N. Khanna, P. Jena, *Chem. Phys. Lett.*, **253**, 390 (1996).
20. Z. B. Güvenç, J. Jellinek, A. F. Voter, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht., Vol. **1**, 411 (1992).
21. S. K. Nayak, S. N. Khanna, B. K. Rao, P. Jena, *J. Phys. Chem.*, **101**, 1072 (1997).
22. T. L. Wetzel and A. E. DePristo, *J. Chem. Phys.*, **105(2)**, 572 (1996).
23. Y.J. Lee, J. Y. Maeng, E-K. Lee, B. Kim, S. Kim, K-. K. Han, *J. Comp. Chem.*, **21**, 380 (2000).
24. M. S. Stave A. E. DePristo, *J. Chem. Phys.*, **97(5)**, 3386 (1992).
25. M. Karabacak, S. Özçelik, Z.B. Güvenç, *Surf. Sci.*, **507-510**, 636-642 (2002).
26. M. Karabacak, S. Özçelik, Z.B. Güvenç, *Surf. Sci.*, **532-535**, 306-311 (2003).
27. M. Karabacak, S. Özçelik, Z. B. Güvenç, *Acta Physica Slovaca*, **54**, 233-243 (2004).
28. C. W. Bauschlicher and S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.*, **88**, 1041 (1998).
29. S. Özçelik, Z. B. Güvenç, *Surf. Sci.*, **532-535**, 312-316 (2003).
30. Z. X. Cai, S. D. Mahanti, A. Antonalli, S. N. Khanna, *Phys. Rev. B.*, **46**, 7841 (1992).

31. G. M. Tanner, A. Bhattacharya, S. K. Nayak, S. D. Mahanti, Phys. Rev. E., **55**, 322 (1997).
32. I. L. Garzon, K. Michael, M. R. Beltran, A. Posada-Amerillas, P. Ordejon, E. Artacho, D. Sanchez-Portal, J. M. Soler, Phys. Rev. Lett., **81**, 1600 (1998).
33. I. L. Garzon, A. Posada-Amerillas, Phys. Rev. B., **54**, 11796 (1996)
34. I. L. Garzon, J. Jellinek, Z. Phys. D., **20**, 235 (1991).
35. E.K. Yıldırım, M. Atış, Z.B. Güvenç, Int. J. Of Mod. Phys. C, **16** 99-116 (2005)
36. A. Sebetci and Ziya B. Güvenç, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, **12**, 1131-1138 (2004).
37. A. Sebetci, and Z. B. Güvenç, European Physical Journal D, **30**, 71-79 (2004).
38. A. Sebetci, and Z.B. Güvenç, Surf. Sci., **525**, 66-84 (2003).
39. M. S. Daw, M. I. Baskes, Phys. Rev. Lett., **50**, 1285 (1983).
40. M. S. Foiles, M. I. Baskes and M. S. Daw, Phys. Rev. B., **33**, 7983 (1986).
41. Voter, A.F., Chen, S.P., Mater. Res. Soc. Symp., **82**, 175 (1987), Los Alamos Unclassified Technical Report & LA-UR 93-3901.
42. G. W. Gear, Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971.
43. L. Verlet, Phys. Rev., **159**, 98 (1967).
44. D. Beeman, J. Comp. Phys., **20**, 130 (1976).
45. D. C. Liu and J. Nocedal, Math. Programming **45**, pp. 503--528 (1989).
46. J. Nocedal, Math. Comp. **24**, 773—782 (1980).

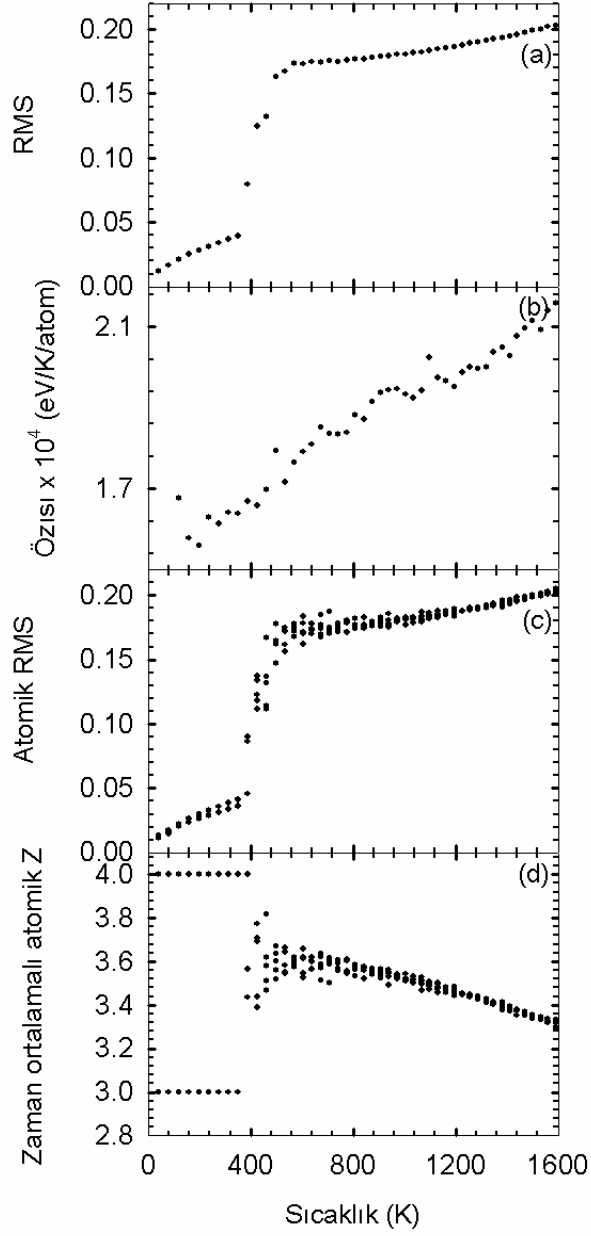
47. A. Proykova, S. Pisov, R. Radev, P. Mihaliiov, I. Daykov, R. S. Berry, *Vacuum*, **68**, 87-95 (2003).
48. L. Wang, X. Bian, H. Yang, *Phys. Rev. Lett. A*, **302**, 318-324 (2002)
49. B.X. Li, P.L. Cao, B. Song, Z.Z. Ye, *Phys. Lett. A* **307**, 318-325 (2003).
50. G. D. Billing, K. V. Mikkelsen, *Introduction to Molecular Dynamics and Chemical Kinetics*, John Willey & Sons, Inc., New York. , 1996.
51. P. Jena and S.N. Behera, *Clusters and Nanostructured Materials*, Nova Science Publisher, NewYork, 1996.
52. E. B. Krisnel, J. Jellinek, *Chem. Phys. Lett.*, **272**, 301 (1997)
53. Y. Qi, T. Çağın, Y. Kimura, W.A. Goddard, *Phys. Rev. B*, **59**, 5 (1999).
54. H. Goldstein, *Classical Mechanics*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1980.
55. D.W. Heerman, *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
56. B.J. Alder, Wainwright, E.T., *J. Chem. Phys.*, 27, 1208 (1957);, *J. Chem. Phys.*, **127**, 359 (1962).
57. G.N. Vineyard, Gibson, J.B., Goland, A.N., Milgram, M., *Phys. Rev.*, **120**, 1229 (1960).
58. A. Rahman, *Phys. Rev.*, **136A**, 405 (1964).
59. L. Verlet, *Phys. Rev.*, **159**, 98 (1967).
60. A. Rahman, Stillinger, F.H., *J. Chem. Phys.*, **55**, 3336 (1971).
61. A. Nordsieck, *Math. Comput.*, **16**, 22 (1962).
62. G.W. Gear, *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*, Englewood Cliffs, NJ, 1971.

63. N.A. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth and A.H. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087-1092 (1953).
64. C. Pangali, M. Rao ve B.J. Berne, Chem. Phys. Lett. **55**, 413-417 (1978).
65. J.M. Haile, Molecular Dynamics Simulation Elementary Methods, John Wiley & Sons, New York, 1992.
66. I. Rechenberg, Cybernetic Solution Path of an Experimental Problem, Ministry of Aviation, Royal Aircraft Establishment, U.K., 1965.
67. J.H. Holland, Adaptation in Natural and Artificial Systems, University of Michigan Press, 1975.
68. J.R. Koza, Genetic Programming: On the Programming of Computers by Means of Natural Selection, MIT Press, 1992.
69. D.A. Coley, An Introduction to Genetic Algorithms for Scientists and Engineers, World Scientific, 2001.
70. M. Mitchell, An Introduction to Genetic Algorithms, MIT Press, 1996.
71. S.M. Foiles, Phys. Rev. B **32**, 7685 (1985).
72. J.H. Rose, J.R. Smith, F. Guinea, J. Ferrande, Phys. Rev B **29**, 2963 (1984).
73. M. I. Baskes, Phys. Rev. B., **46**, 2727(1992).
74. M. I. Baskes, Mat. Chem. Phys., **50**, 152 (1997).
75. D. Chen, M. Yan, Y. F. Liu, Scripta Materialia, **40**, 913 (1999).
76. N. Badis, H. Feranoun, H. Aourag, M. Certier, Mat. Chem. Phys., **9446**, 1 (2002).
77. F.A. Lindemann, Phys. Z, **11**, 609 (1910).
78. S. Valkealahti and M. Manninen, Phys. Rev. B, **45**, 9459 (1992).

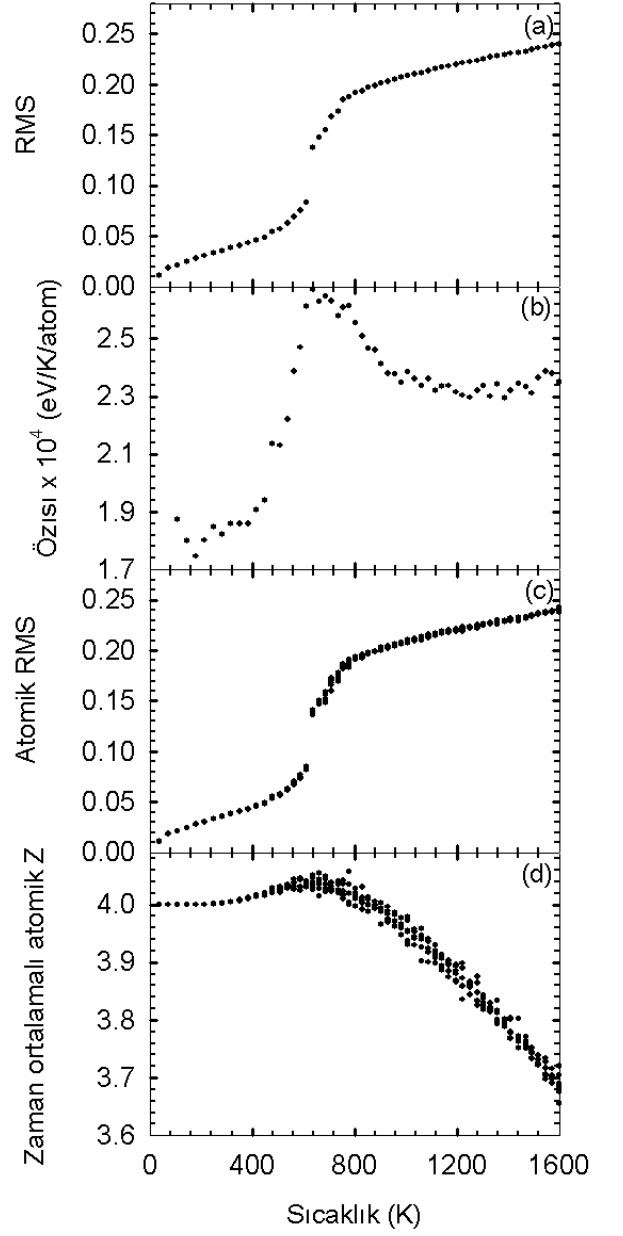
79.Y.J. Lee, E-K. Lee, S. Kim, R. M. Nieminen, Phys. Rev. Let., **86**, 999  
(2001).

## EKLER

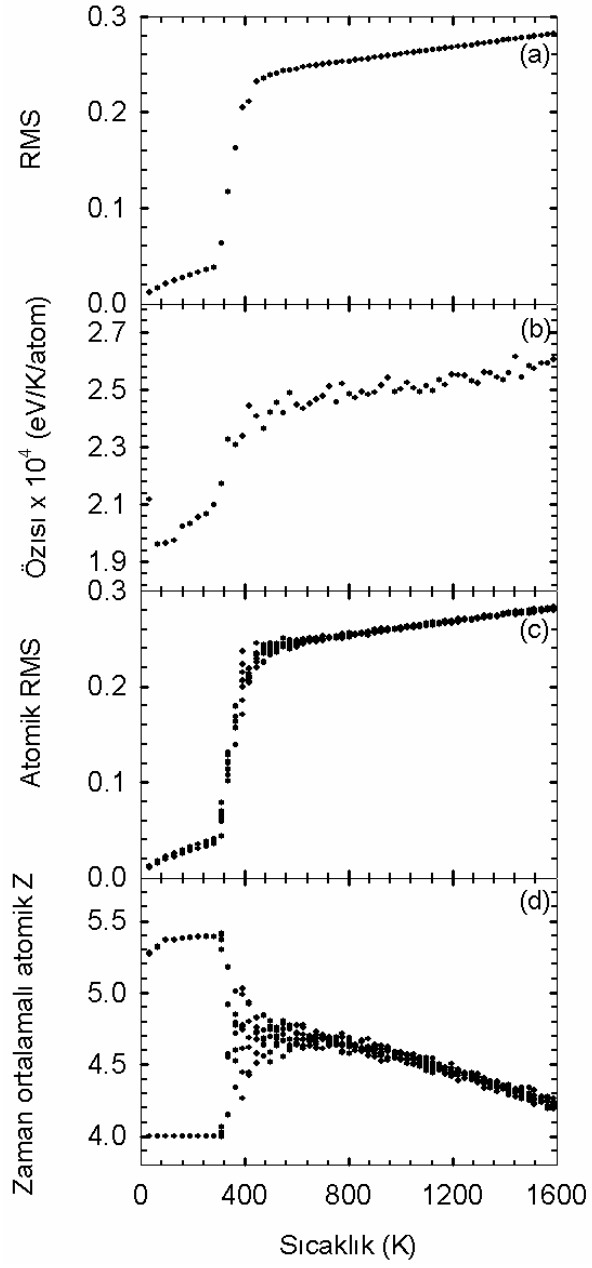
### Ek-A



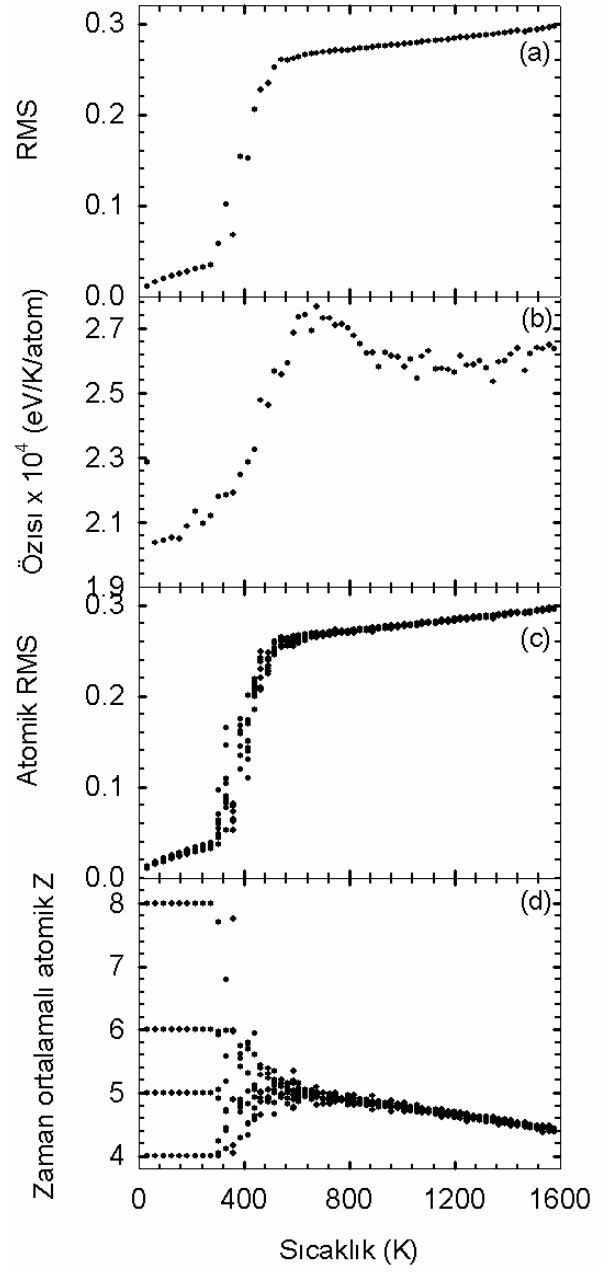
Ag<sub>5</sub>



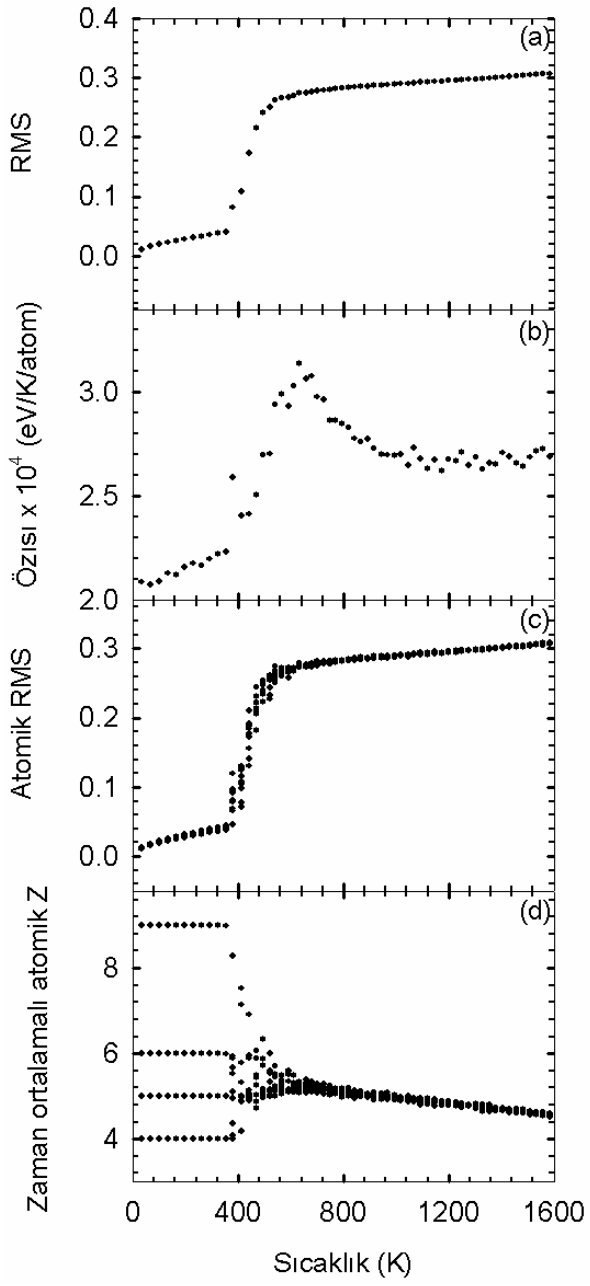
Ag<sub>6</sub>



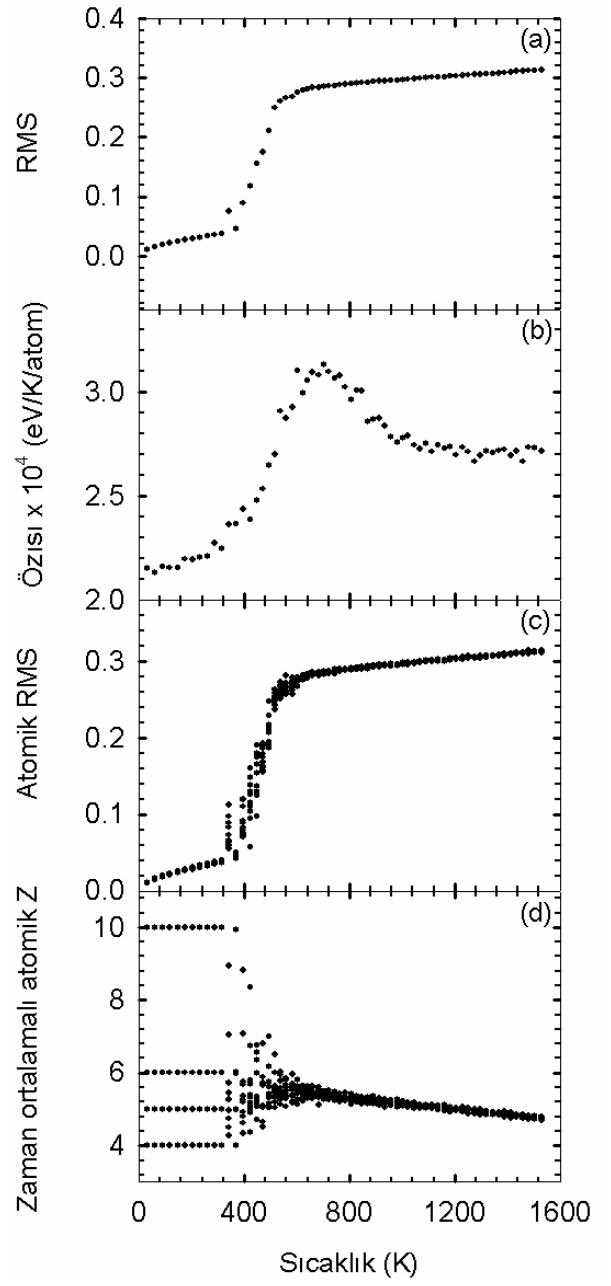
$Ag_8$



$Ag_9$

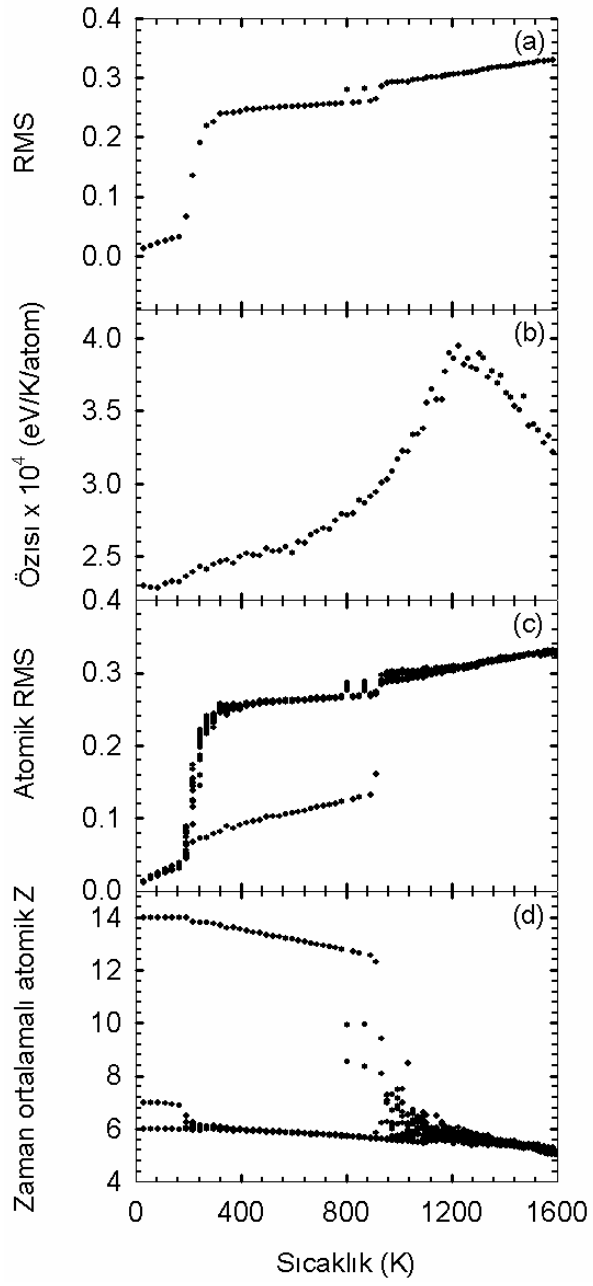


$Ag_{10}$

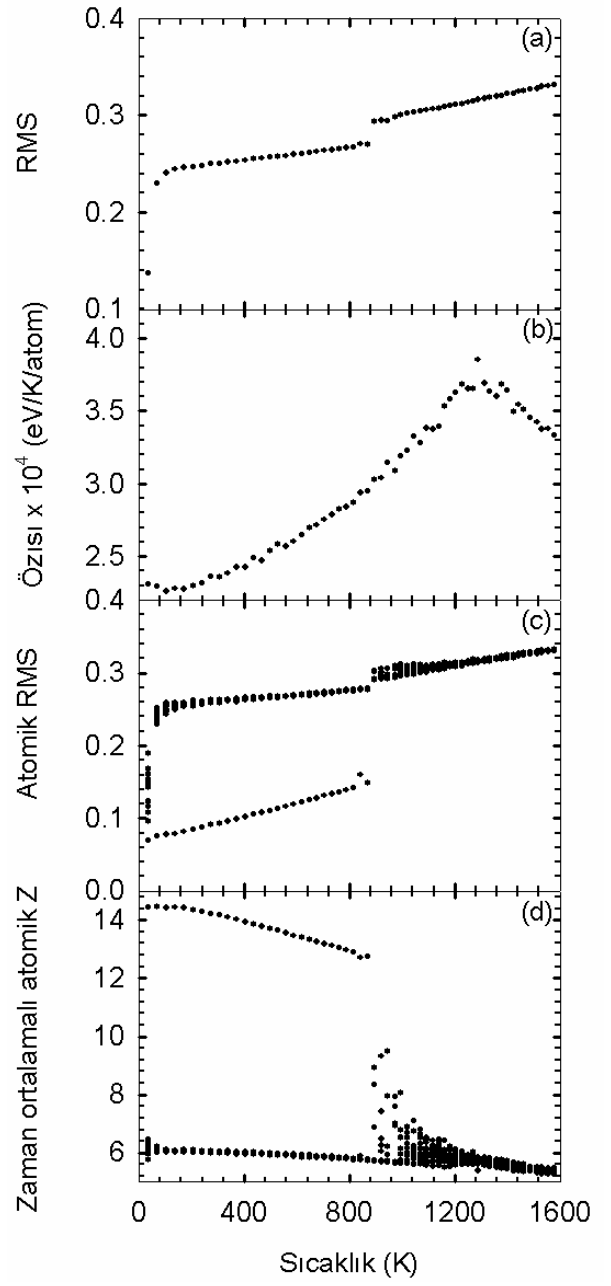


$Ag_{11}$

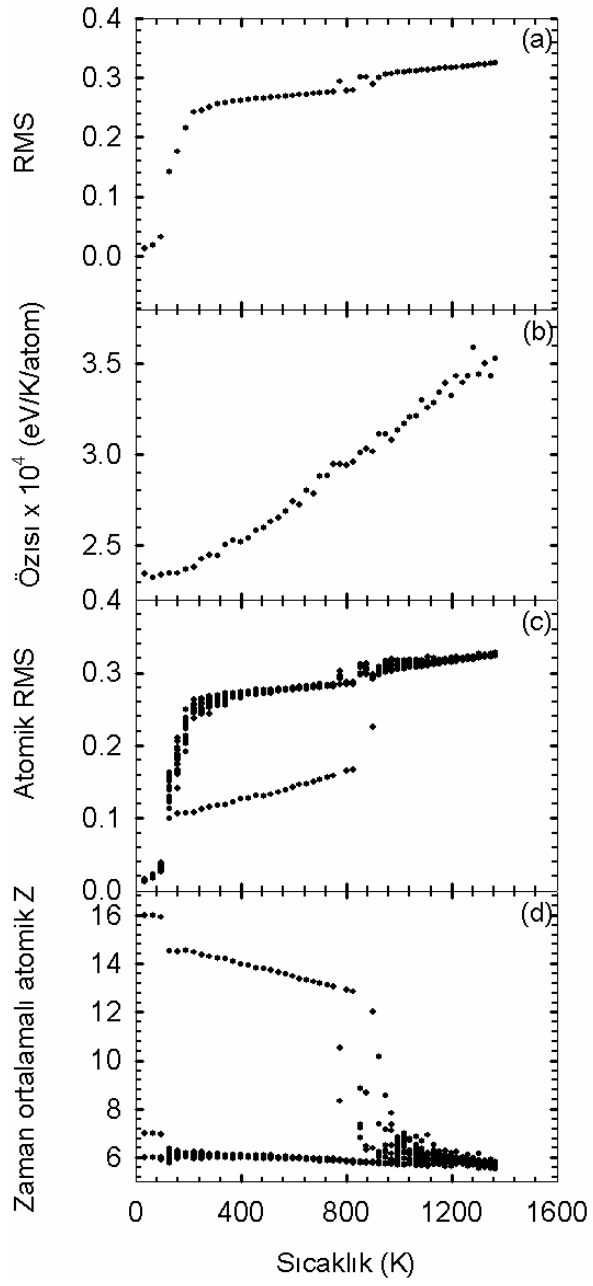




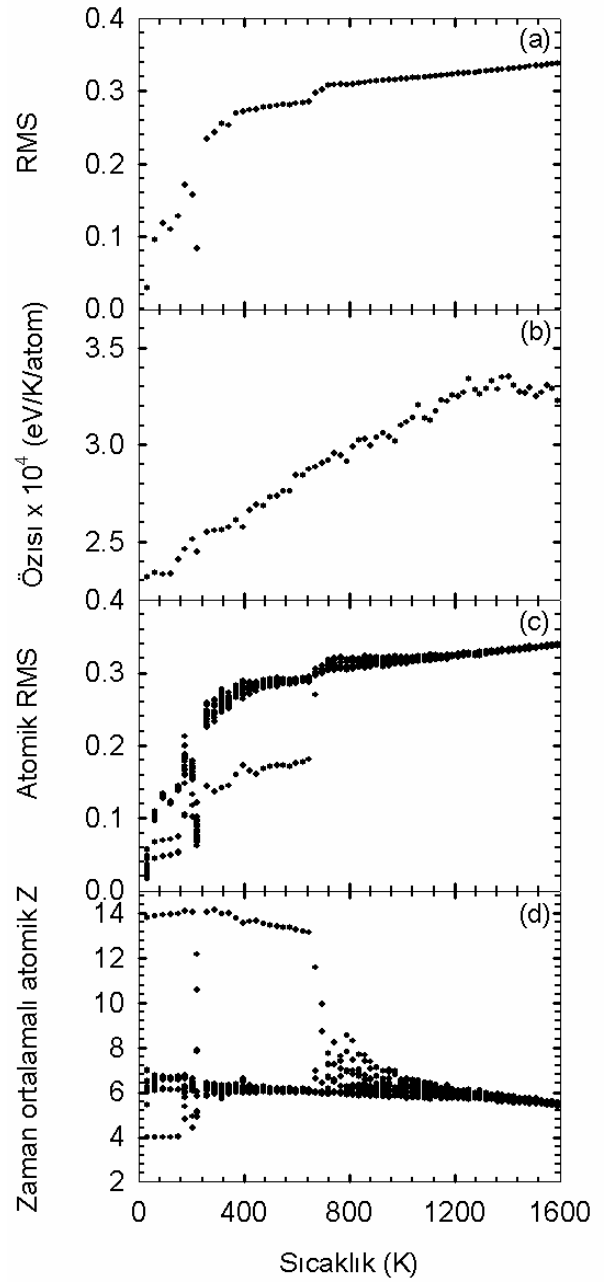
$Ag_{15}$



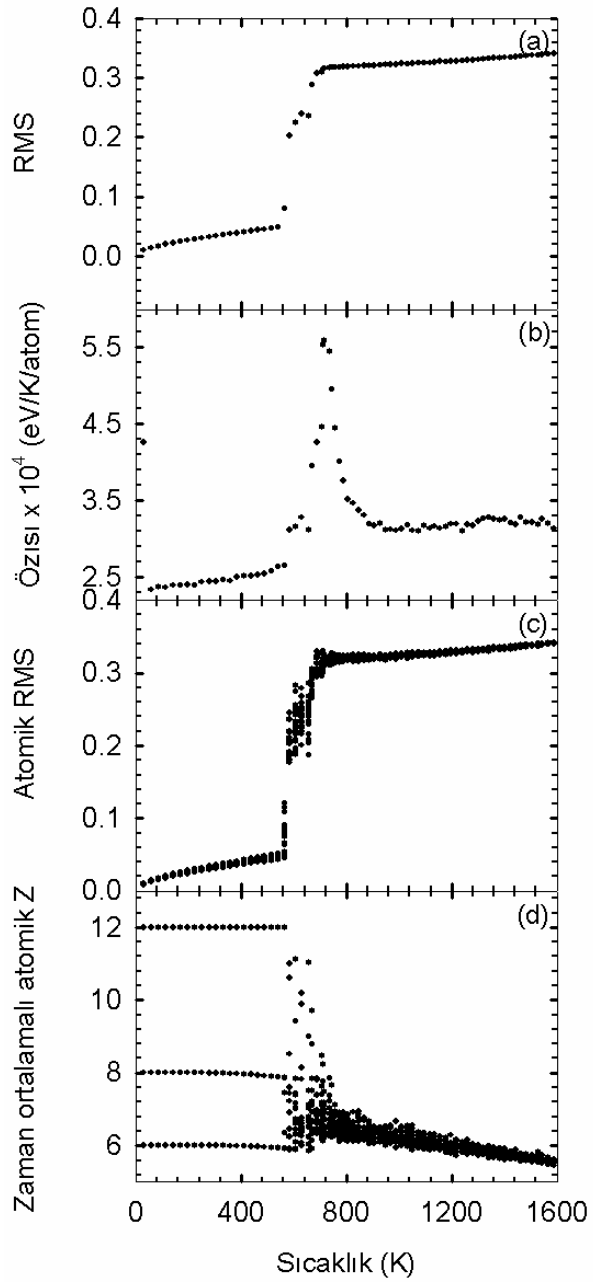
$Ag_{16}$



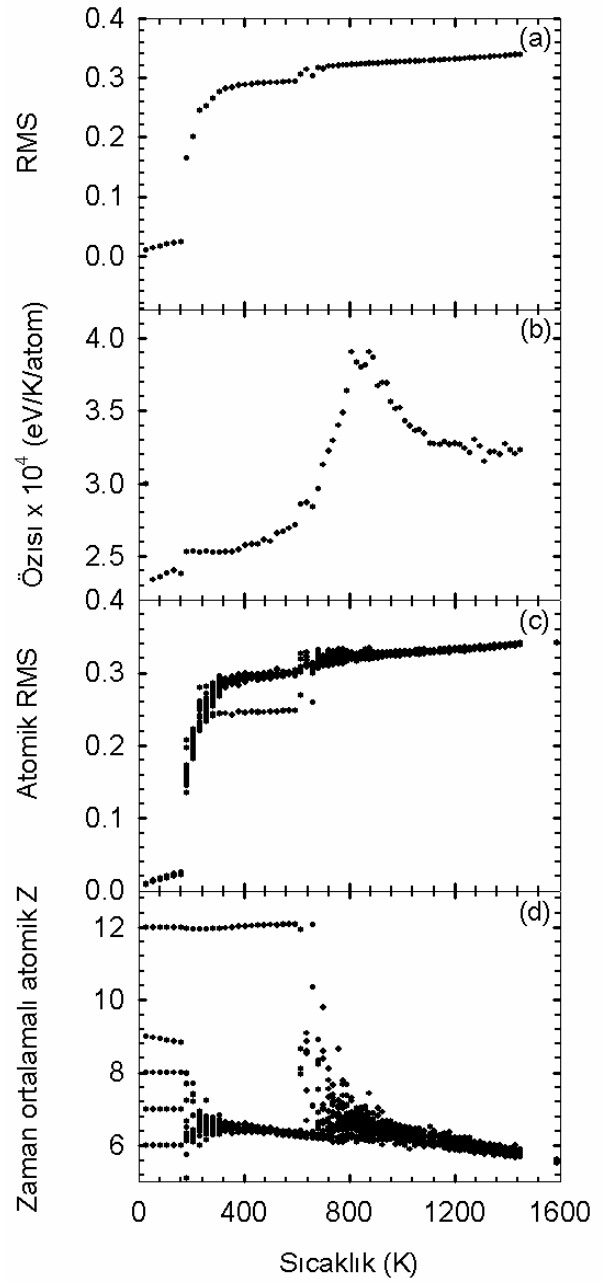
Ag<sub>17</sub>



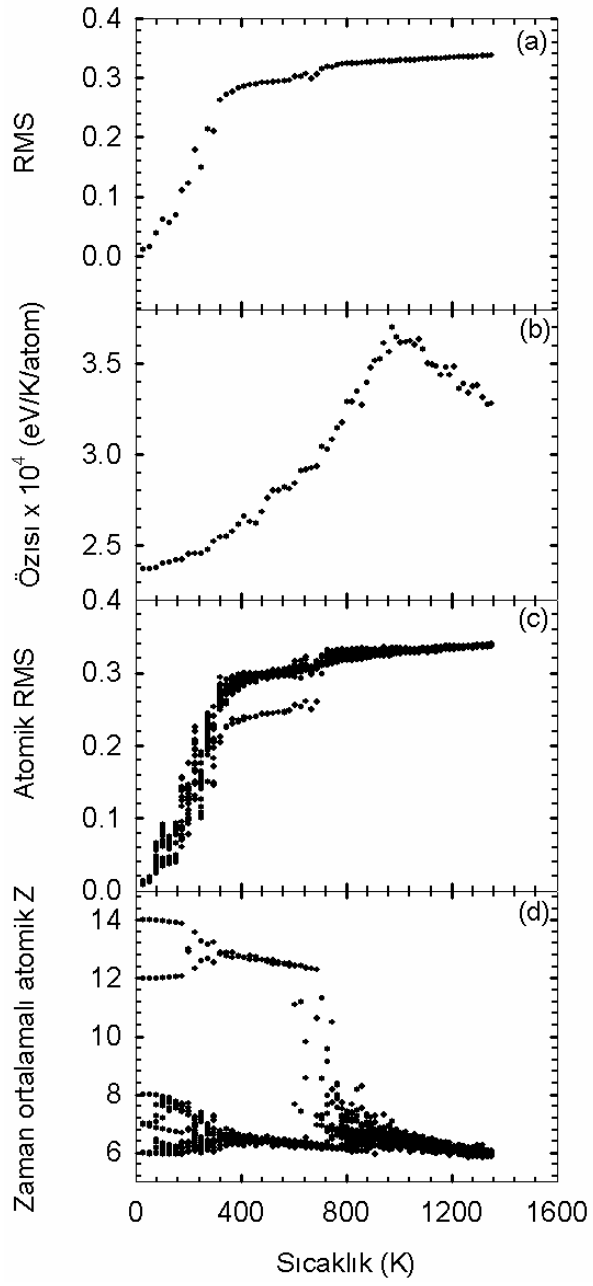
Ag<sub>18</sub>



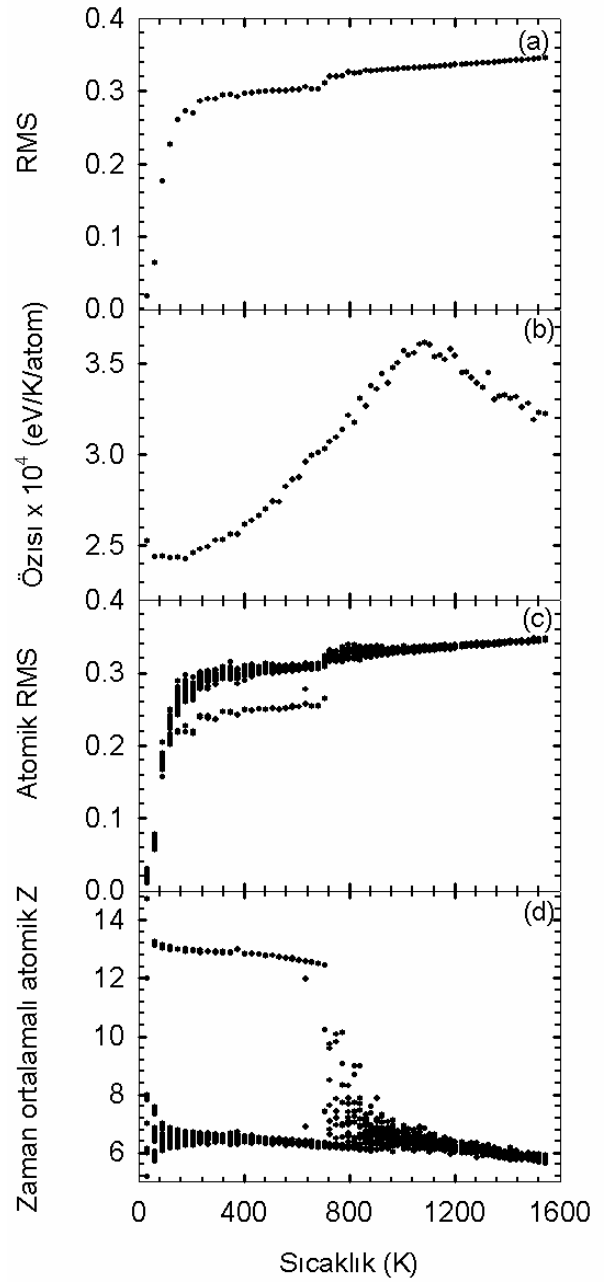
Ag<sub>19</sub>



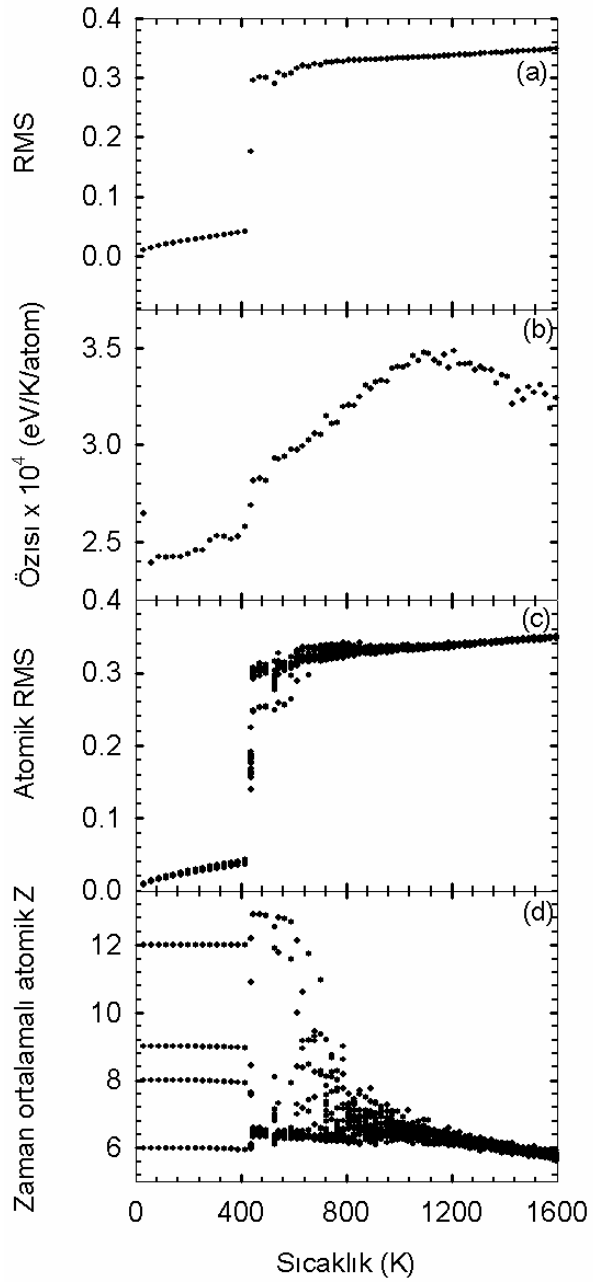
Ag<sub>20</sub>



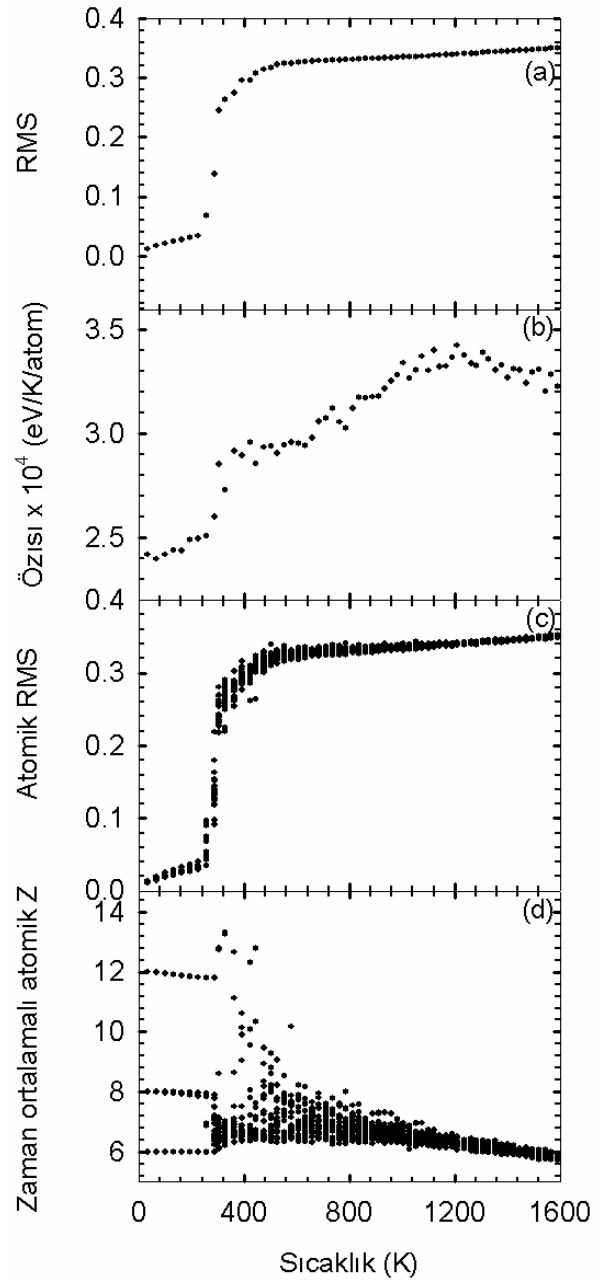
$Ag_{21}$



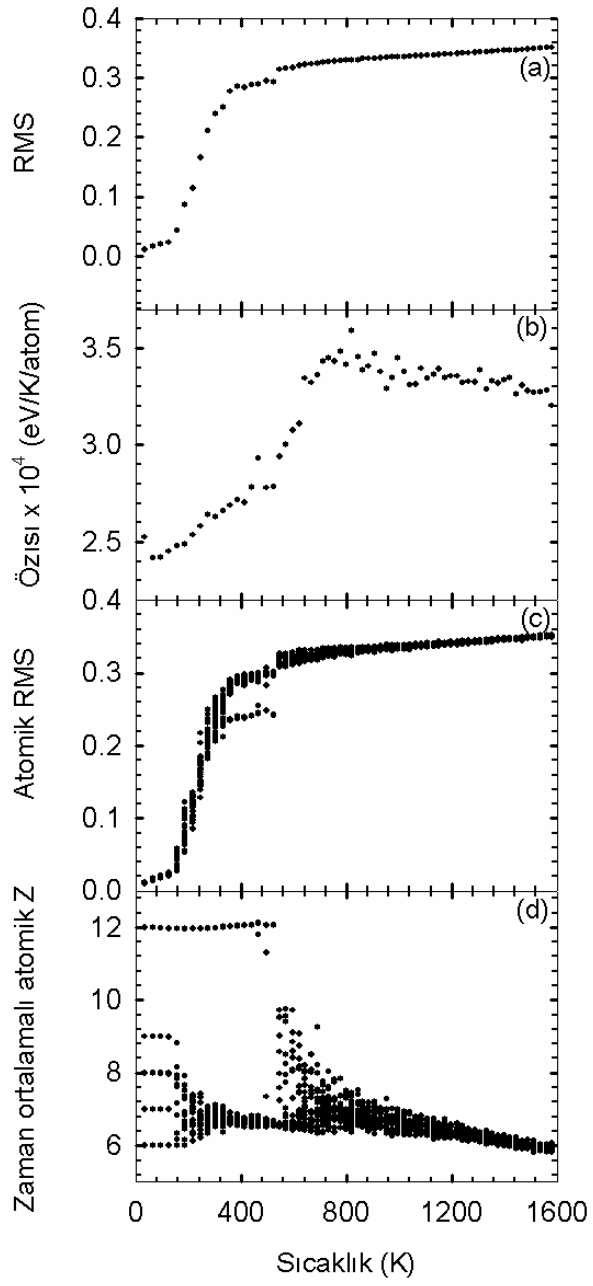
$Ag_{22}$



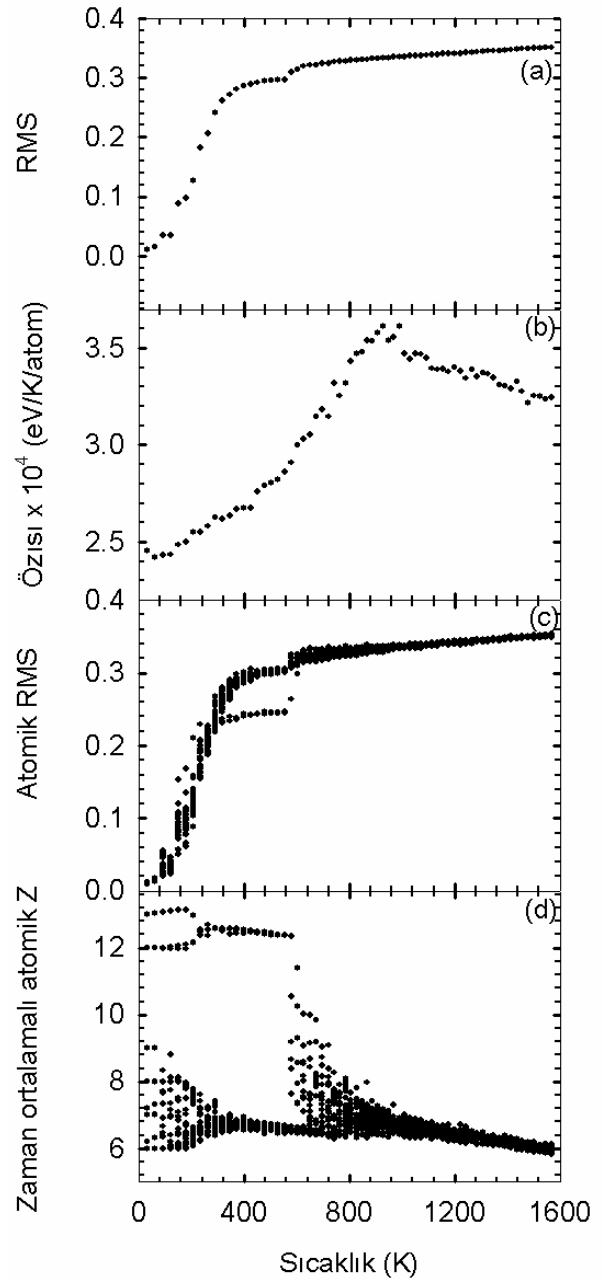
$Ag_{23}$



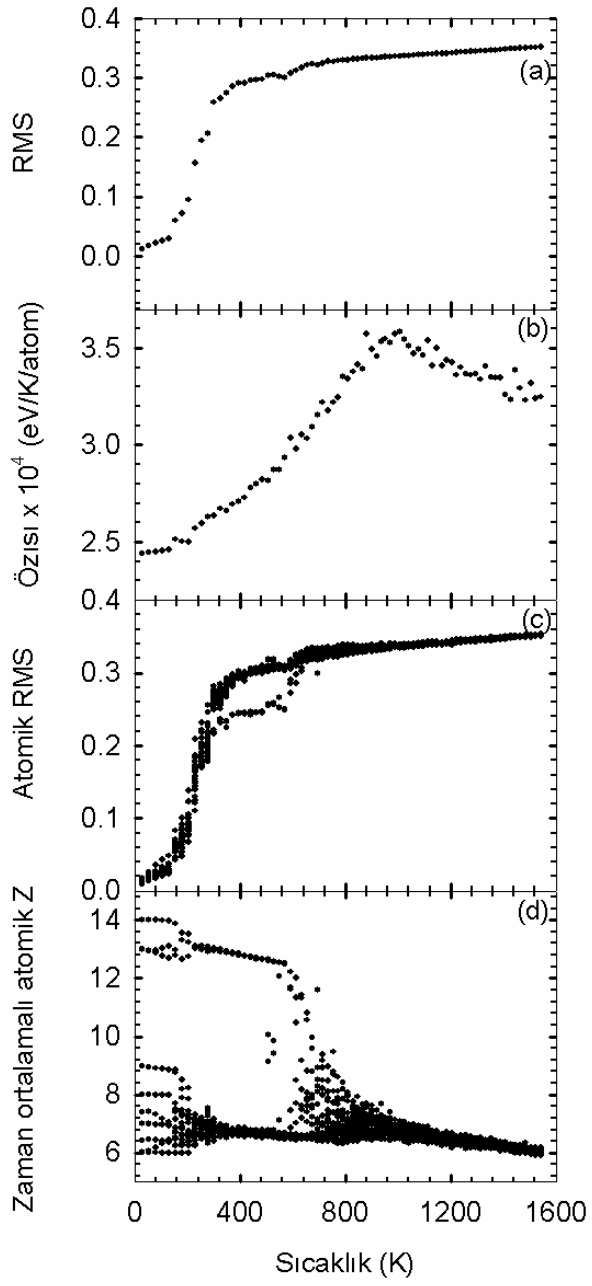
$Ag_{24}$



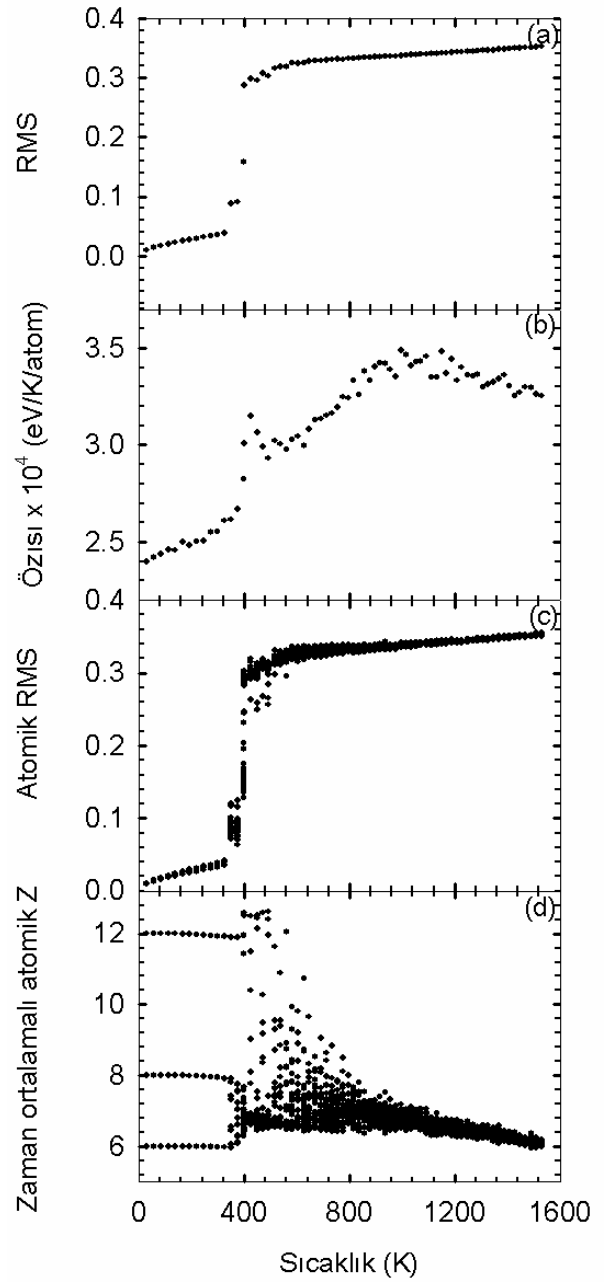
$Ag_{25}$



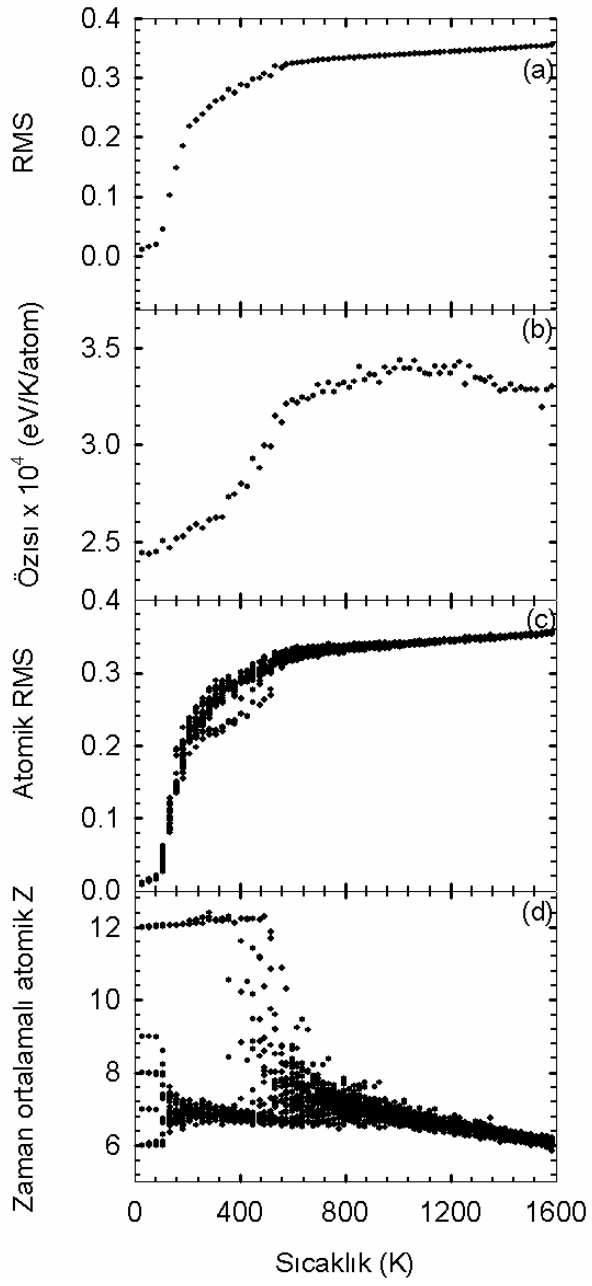
$Ag_{26}$



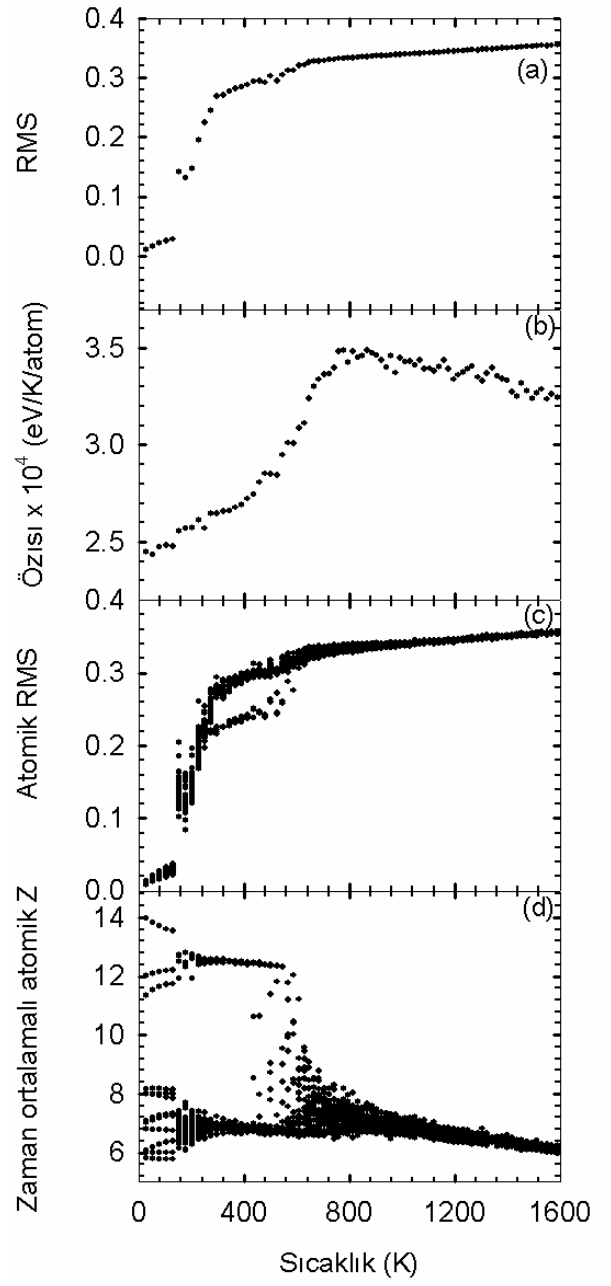
$Ag_{27}$



$Ag_{28}$

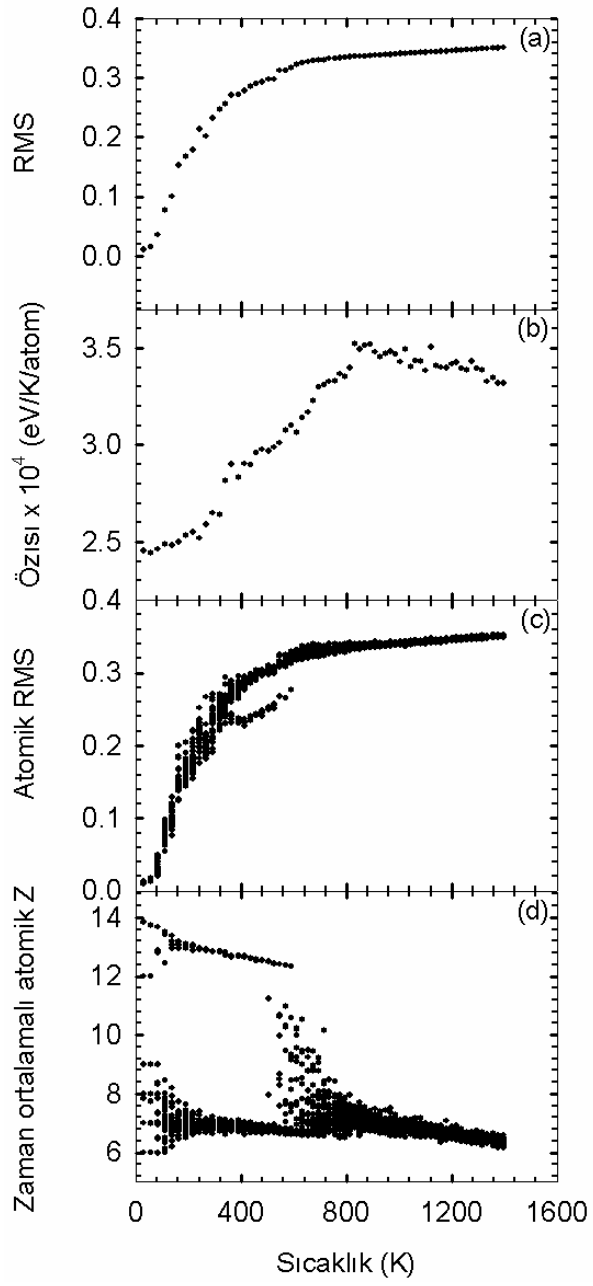


$Ag_{29}$

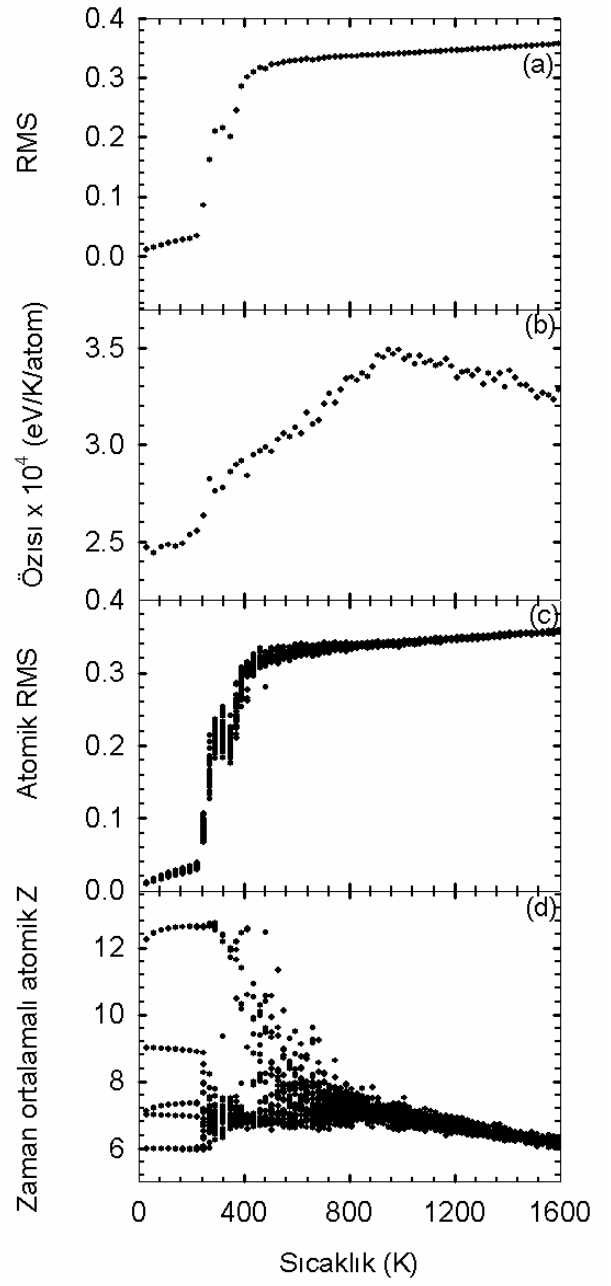


$Ag_{30}$

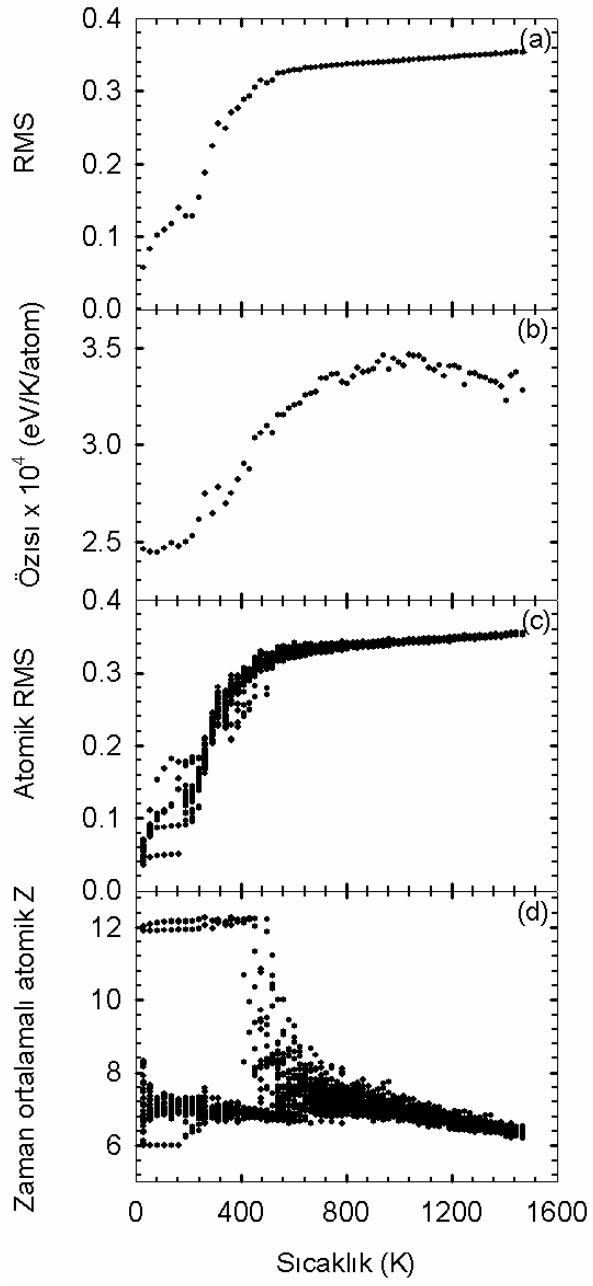




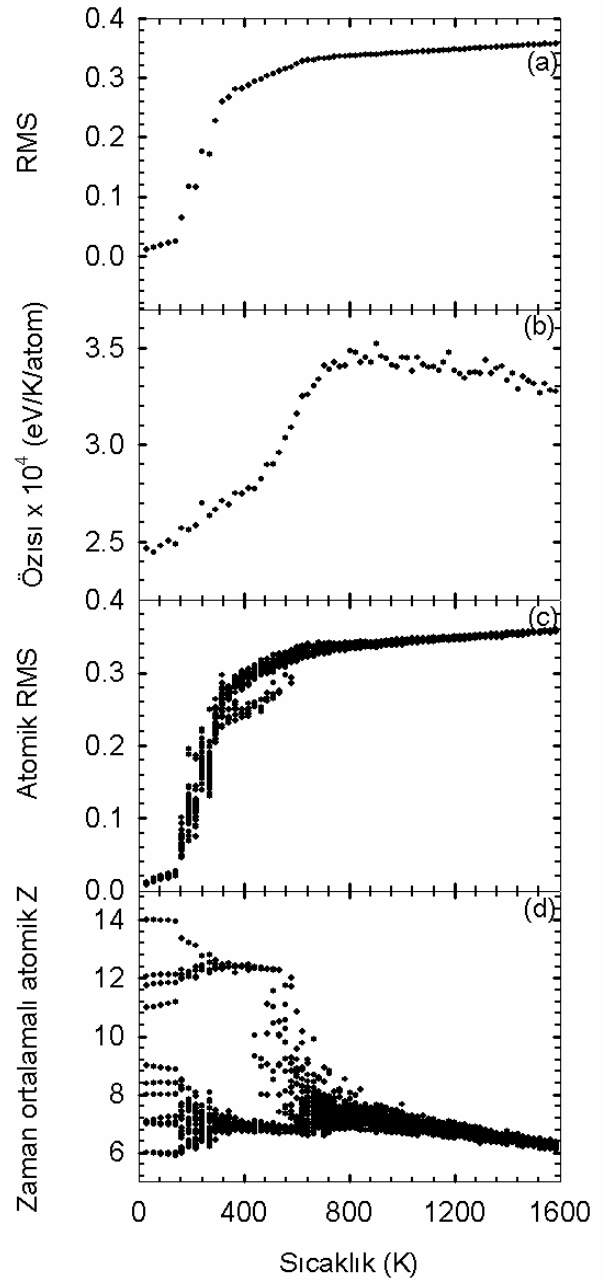
$Ag_{31}$



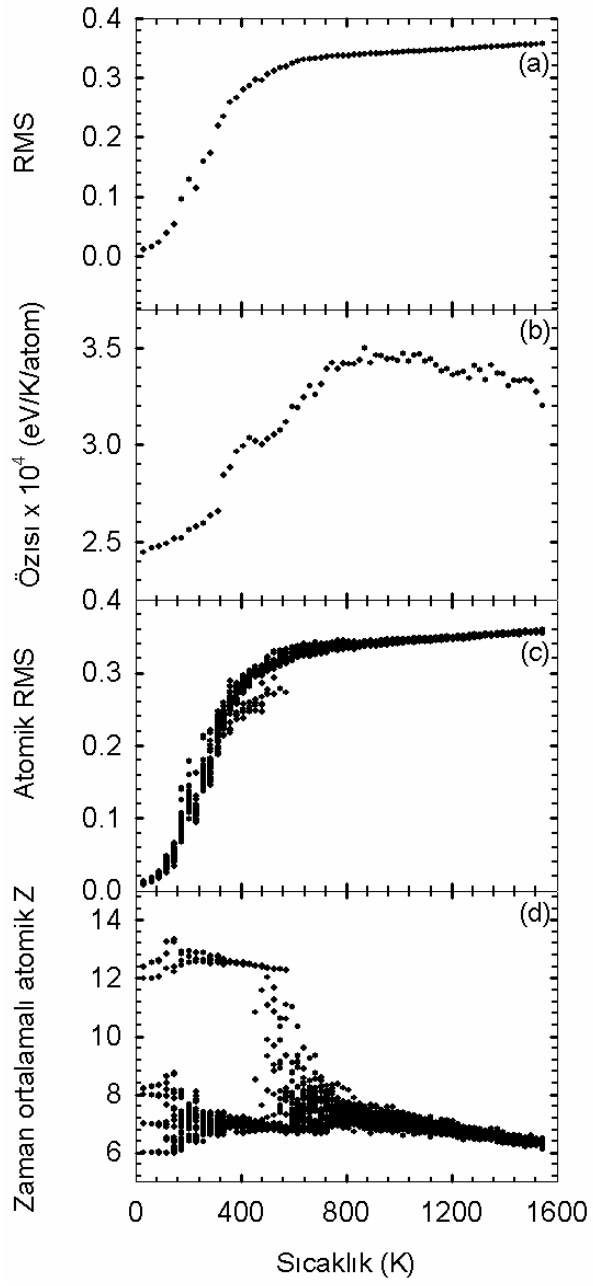
$Ag_{32}$



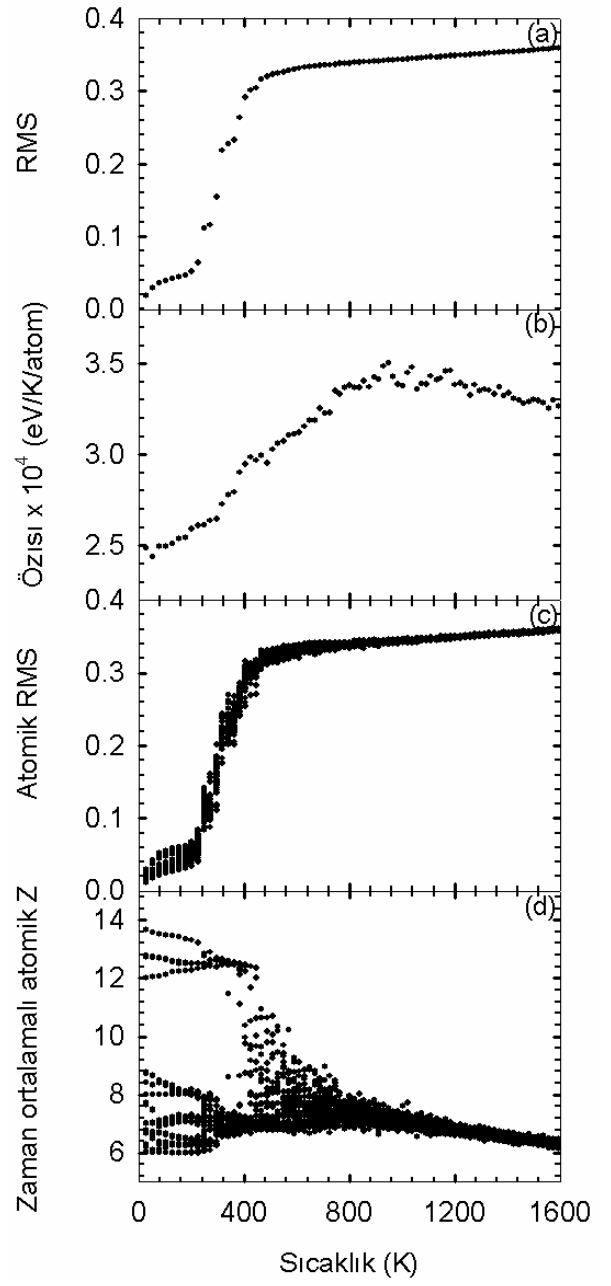
$Ag_{33}$



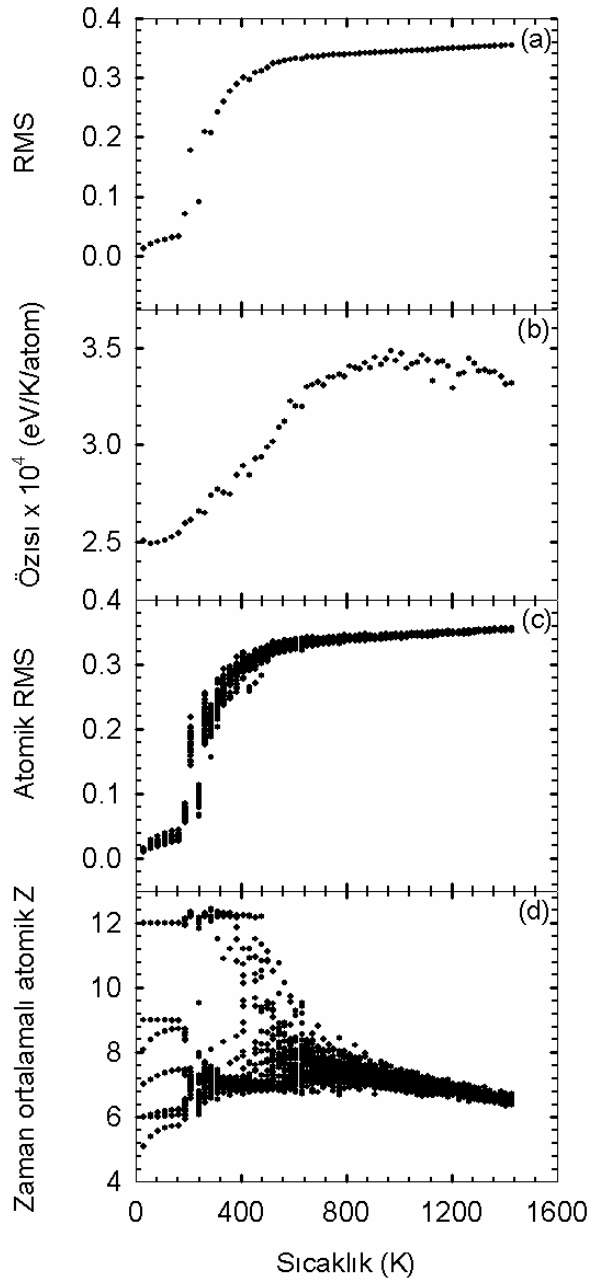
$Ag_{34}$



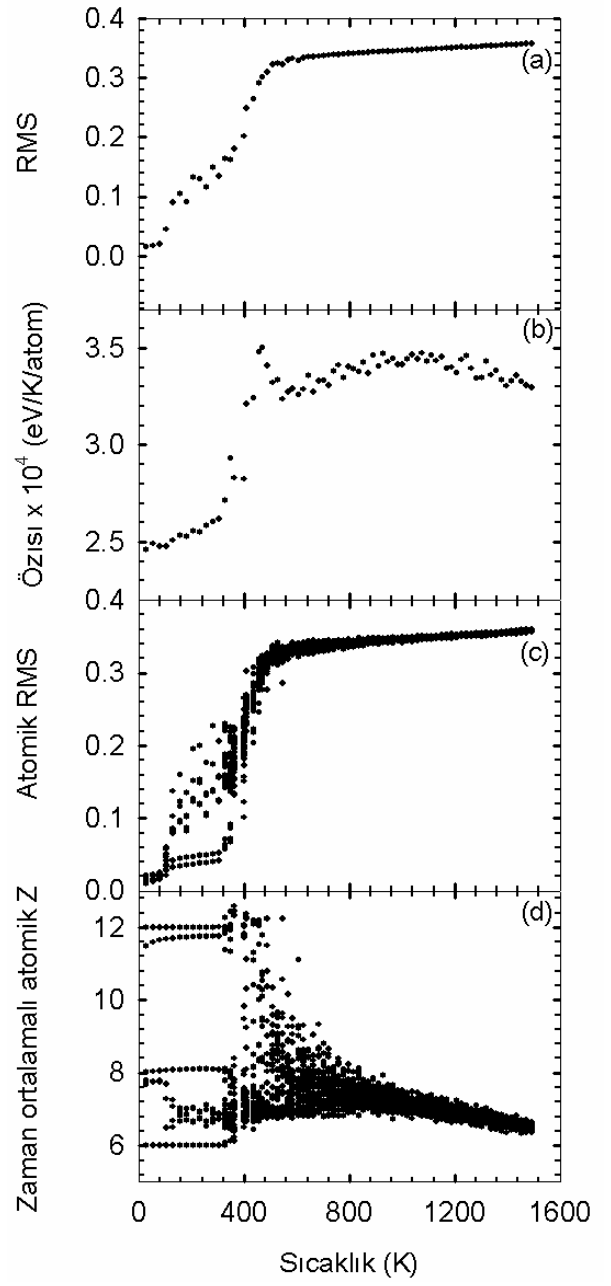
$Ag_{35}$



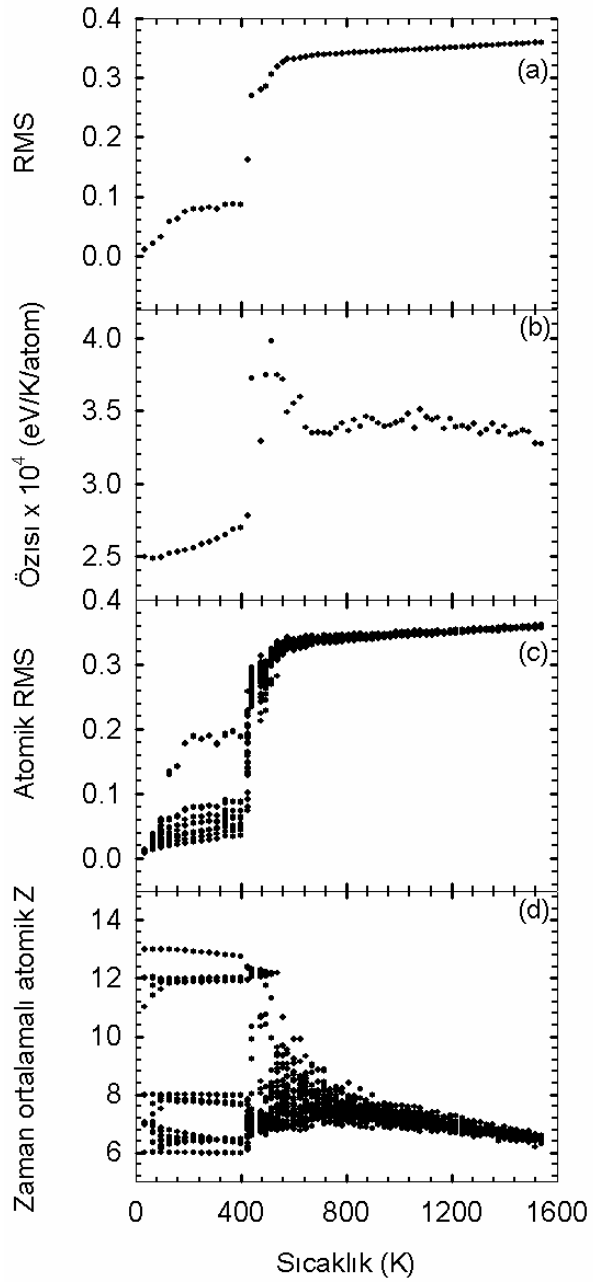
$Ag_{36}$



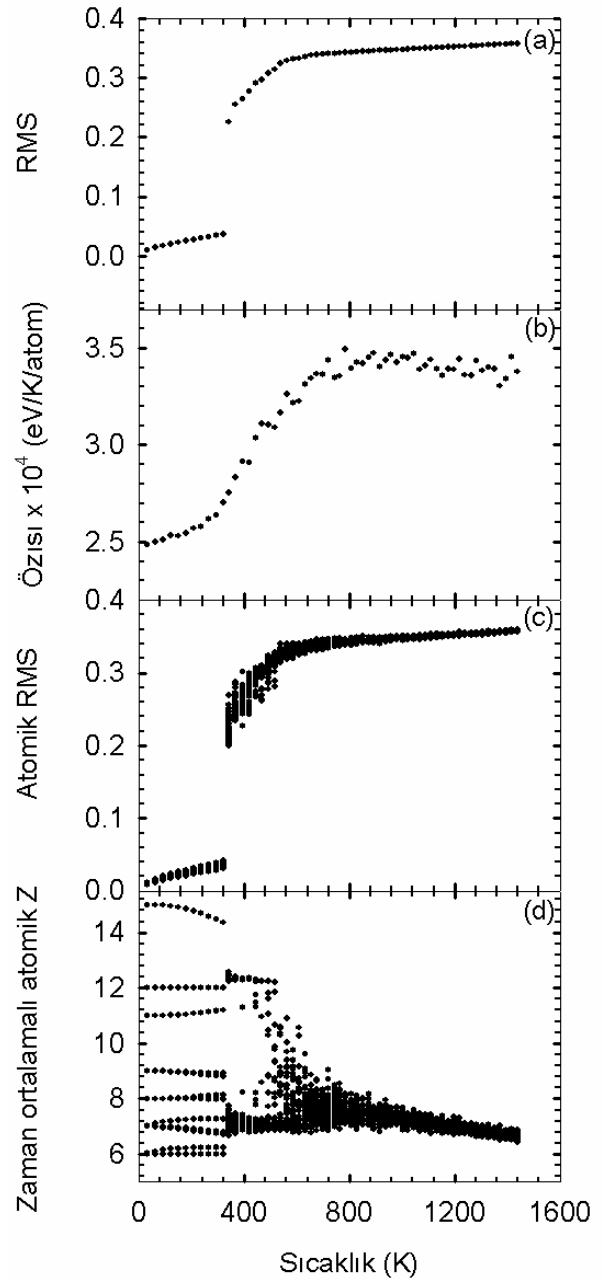
$Ag_{37}$



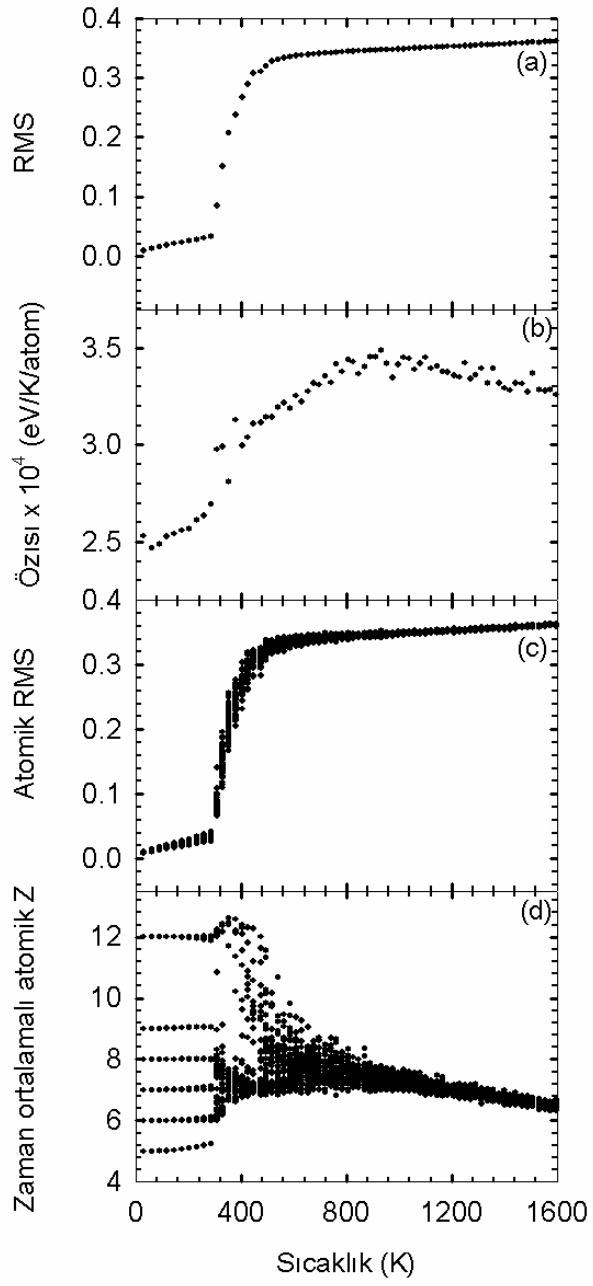
$Ag_{39}$



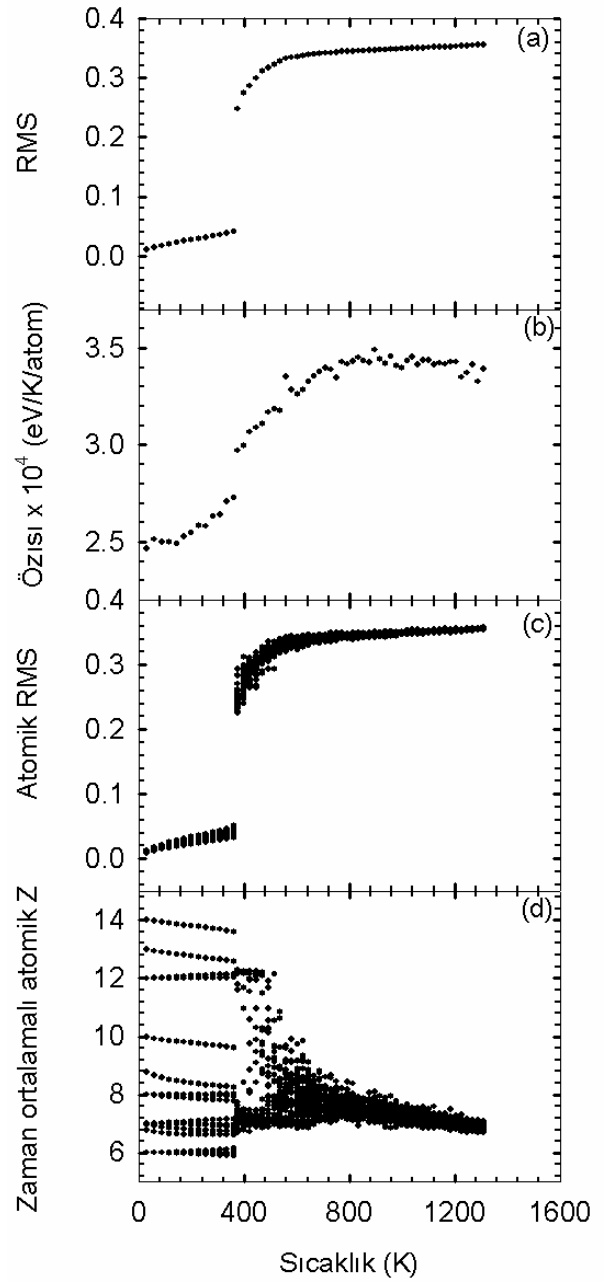
$Ag_{40}$



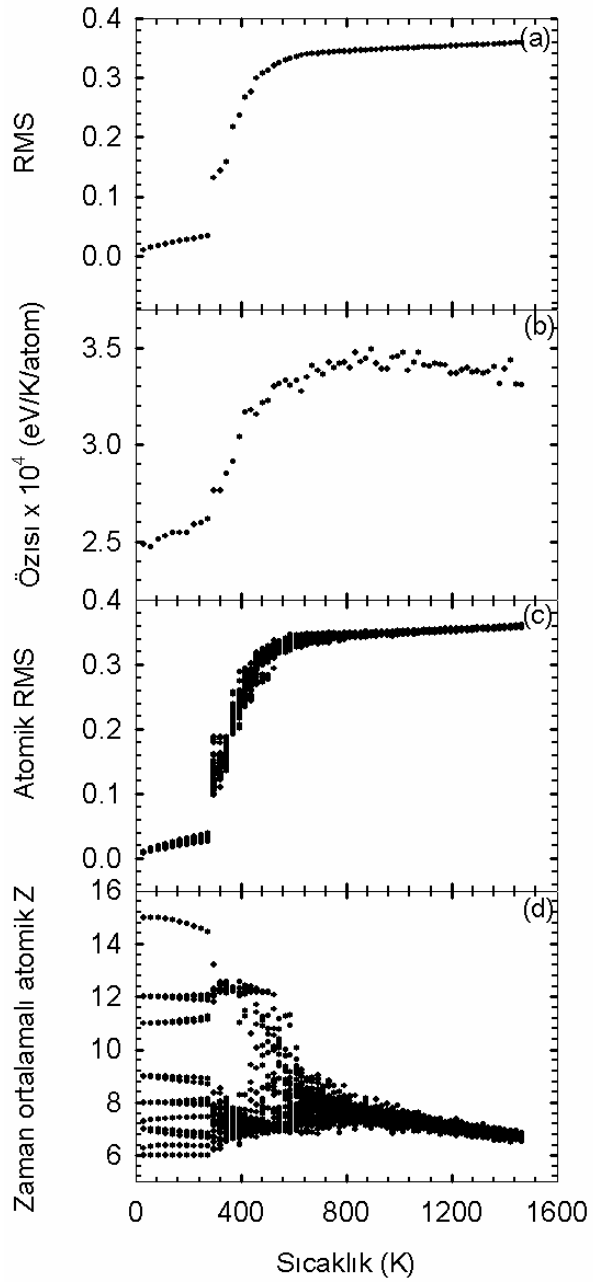
$Ag_{42}$



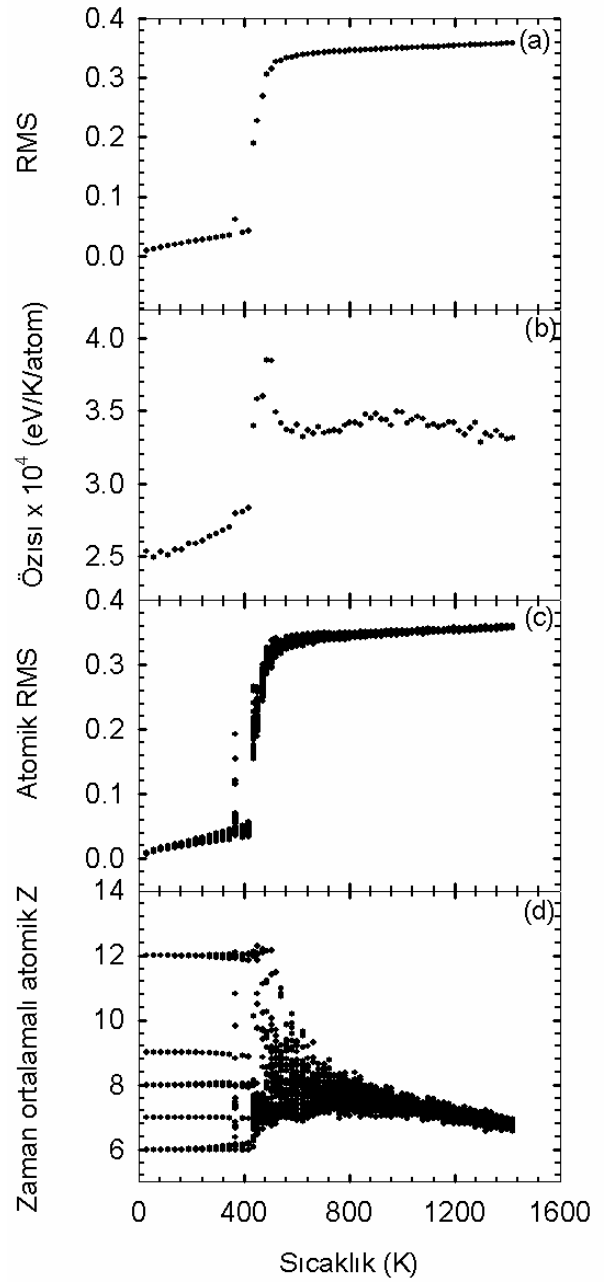
$Ag_{43}$



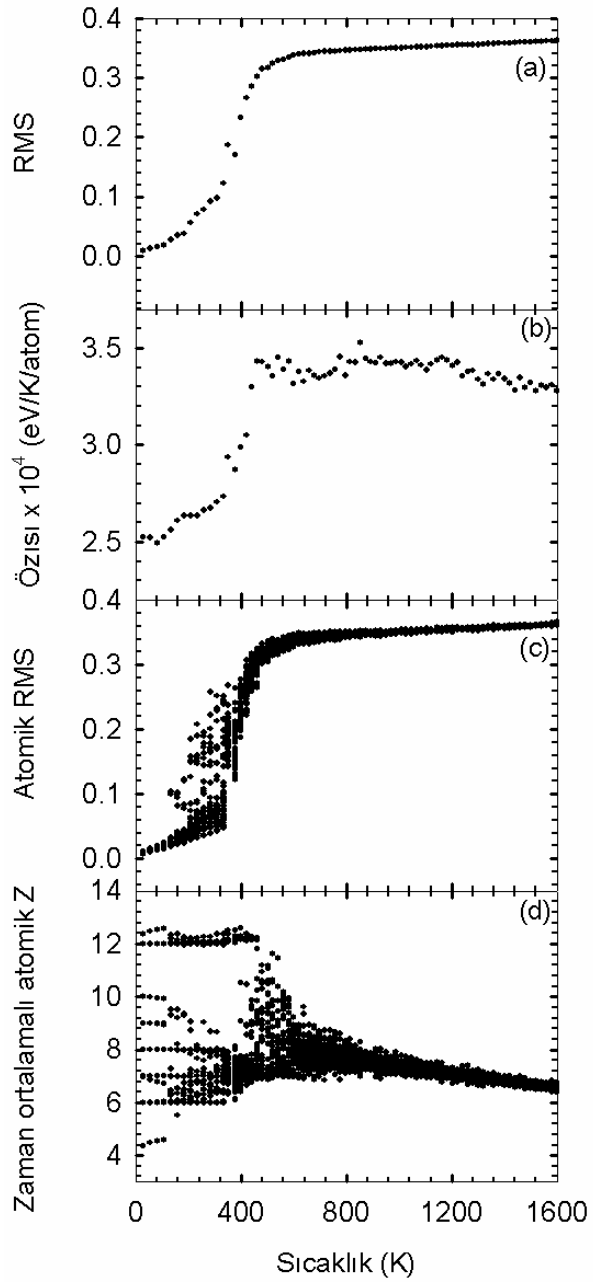
$Ag_{44}$



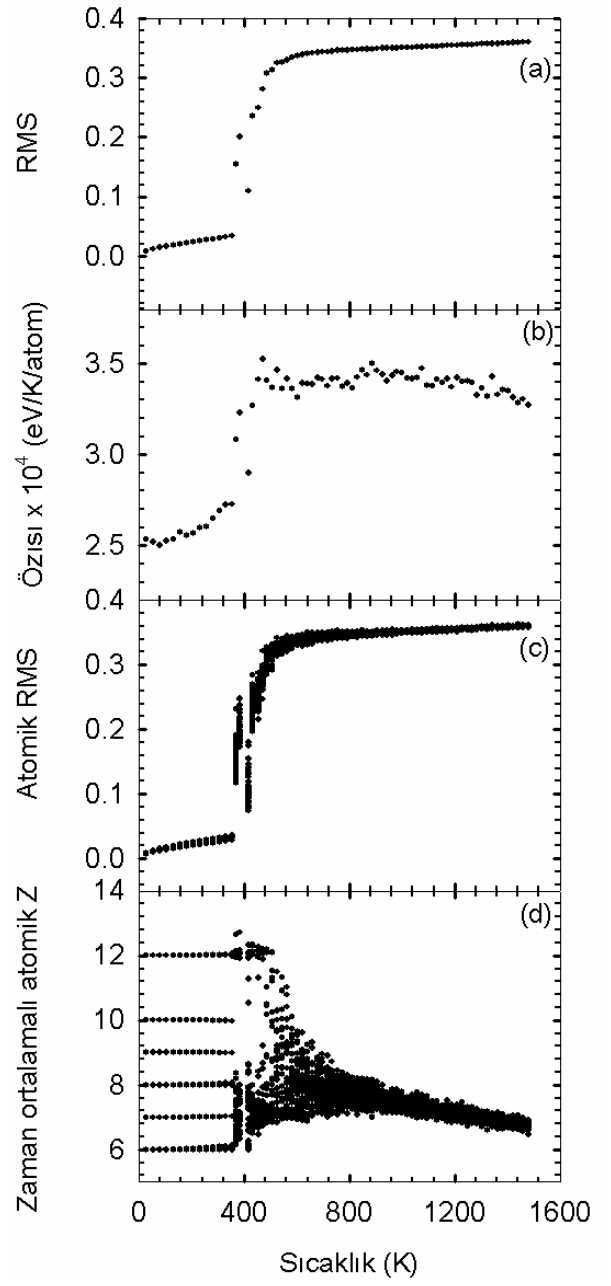
$Ag_{45}$



$Ag_{46}$

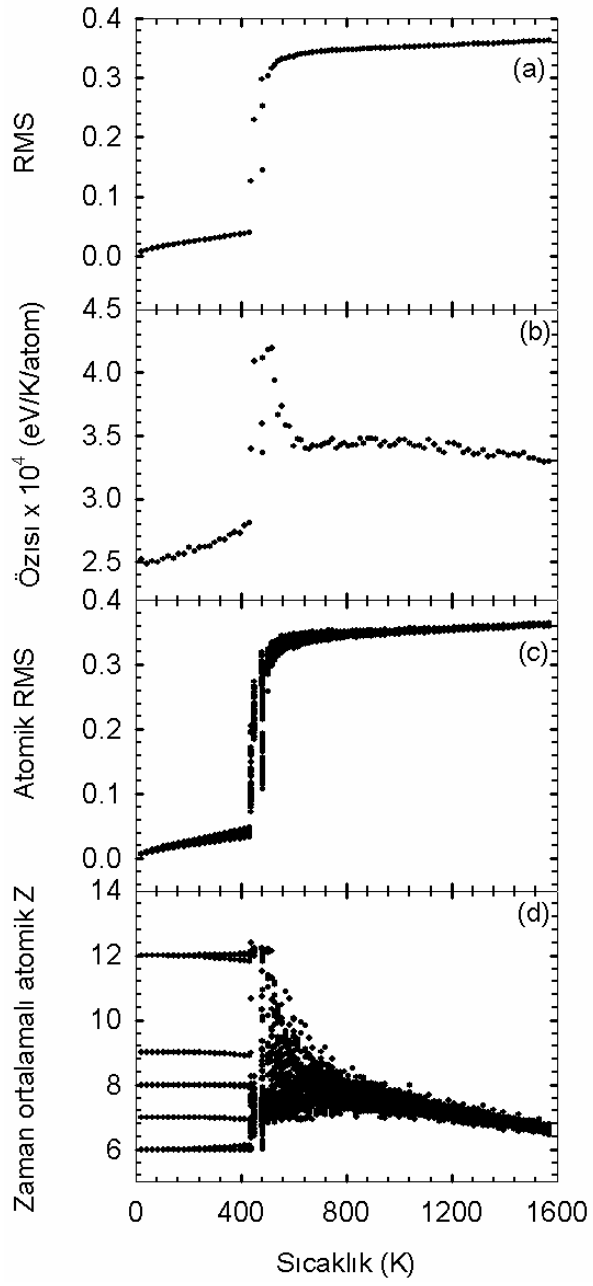


$Ag_{47}$

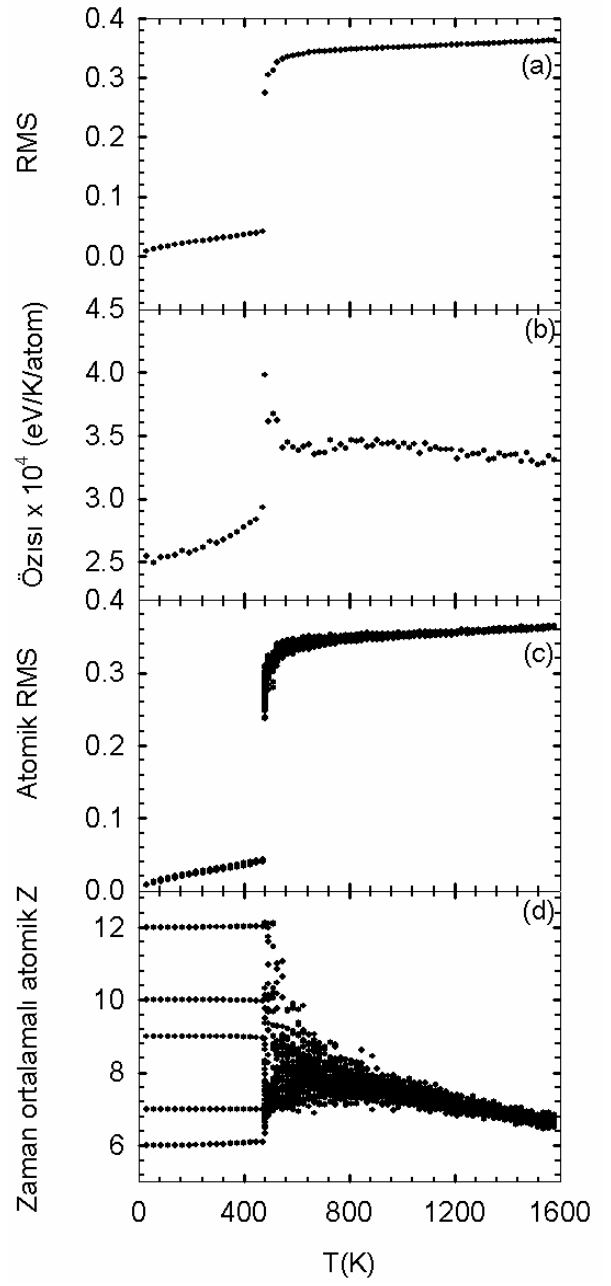


$Ag_{48}$

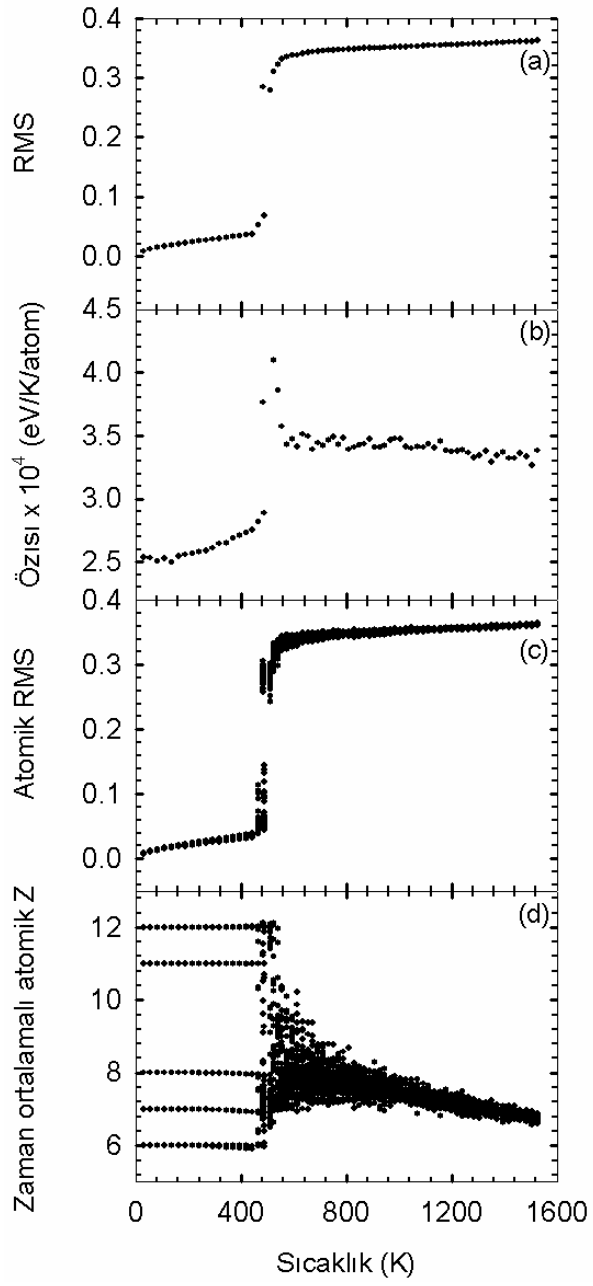




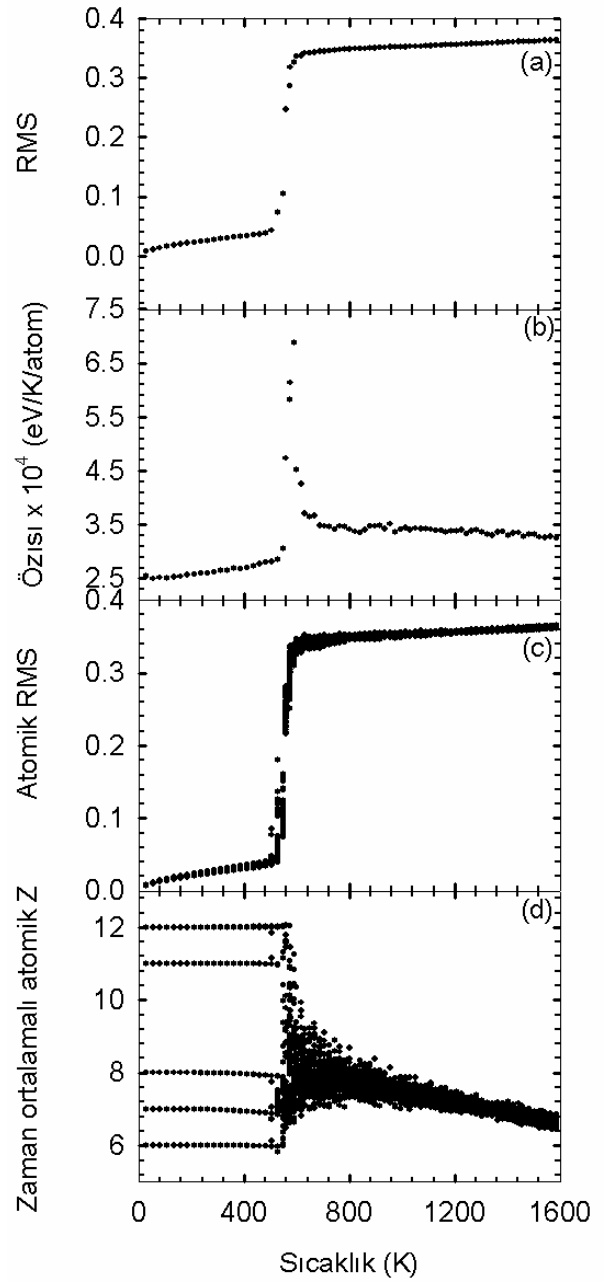
$Ag_{49}$



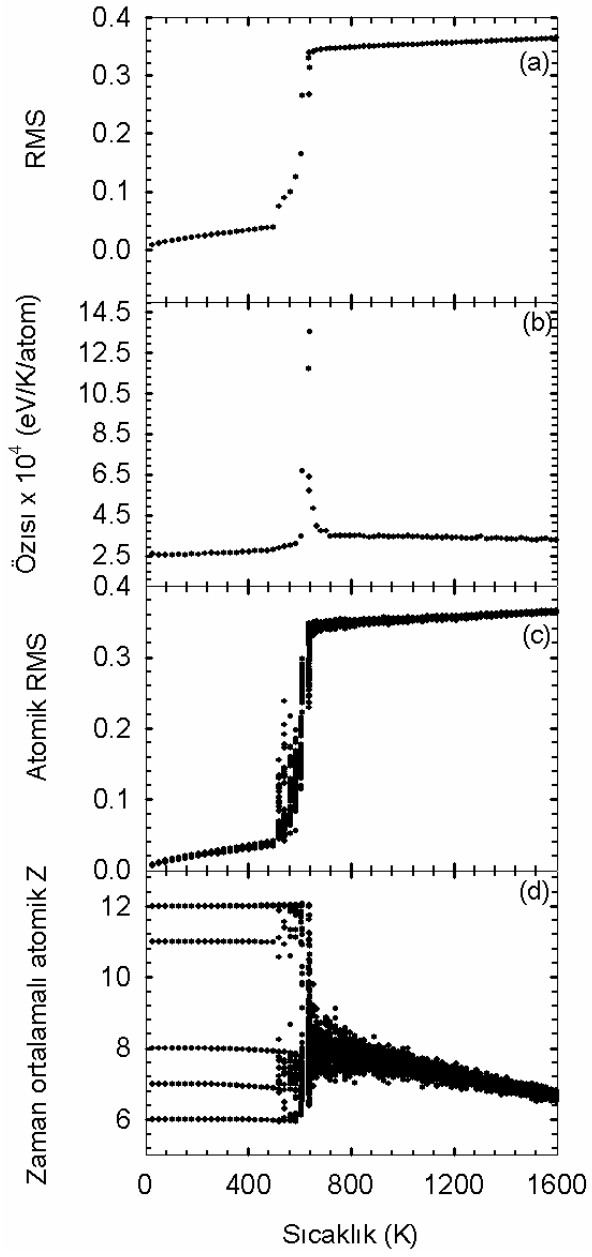
$Ag_{50}$



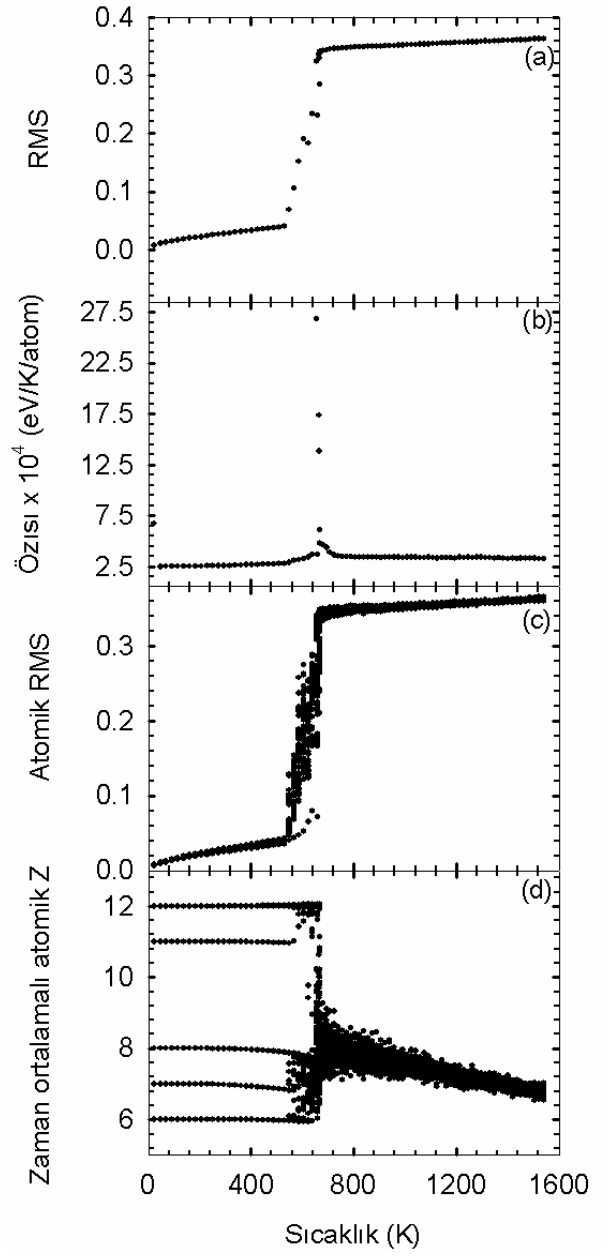
Ag<sub>51</sub>



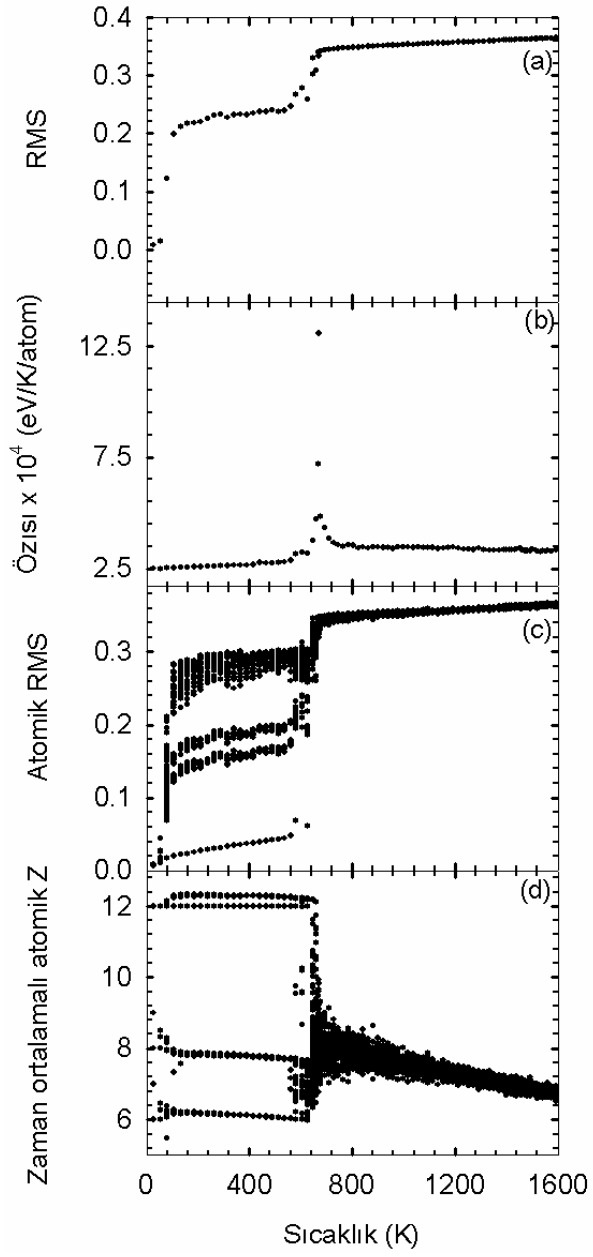
Ag<sub>52</sub>



$Ag_{53}$



$Ag_{54}$



$Ag_{56}$

## ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Kayseri'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kayseri'de tamamladı. 1992 – 1996 yılları arasında Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünü tamamladı. 1996 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik bölümü yüksek lisans programını kazandı. Aynı yıl Kırıkkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. 1999 yılında yüksek lisans programını tamamlayıp, 2000 yılında Kırıkkale Üniversitesinde doktora programını kazandı. Hala Kırıkkale Üniversitesinde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır. Evli ve iki çocuk babasıdır.