

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI METAL TOPAKLARININ EN DÜŞÜK ENERJİLİ YAPILARININ  
ARAŞTIRILMASI

HIDIR TATLI

AĞUSTOS- 2006

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

17 / 07 / 2006

Prof. Dr. Yakup ARICA

\_\_\_\_\_  
Müdür

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

Prof. Dr. İhsan ULUER

\_\_\_\_\_  
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Yrd. Doç. Dr. E. Kamil YILDIRIM

\_\_\_\_\_  
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Saffet NEZİR

\_\_\_\_\_

Doç. Dr. Sedat AĞAN

\_\_\_\_\_

Yrd. Doç. Dr. E. Kamil YILDIRIM

\_\_\_\_\_

## ÖZET

### BAZI METALTOPAKLARININ EN DÜŞÜK ENERJİLİ YAPILARININ ARAŞTIRILMASI

TATLI, Hıdır

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. E. Kamil YILDIRIM

Temmuz- 2006, 81 sayfa

Bu çalışmada, Embedded Atom potansiyelinin Voter-Chen versiyonu kullanılarak Monte Carlo simülasyon yöntemi ile  $Ni_N$  ( $N=3-70$ ) ve  $Au_N$  ( $N=3-75$ ) topaklarının en düşük enerjili yapıları incelendi. Ayrıca, topakların toplam enerjileri, atom başına bağ enerjileri, birinci ve ikinci fark enerjileri, atom başına ortalama bağ uzunlukları, komşu sayıları ve simetrisi rapor edildi. Sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Topaklar, Nikel, Altın, Ni, Au, Monte Carlo metot, MC, Embedded Atom Potansiyeli

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF GLOBAL MINIMUM STRUCTURES OF SOME METAL CLUSTERS

TATLI, Hıdır

Kırıkkale University

Graduate School Of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, M. Sc. Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. E. Kamil YILDIRIM

July- 2006,81 pages

In this study, we have investigated the lowest-energy structures of the  $Ni_N$  ( $N=3-70$ ) and  $Au_N$  ( $N=3-75$ ) clusters by using Monte Carlo method based on Voter-Chen version of the Embedded Atom Potential. Also, we have reported total energies, binding energies per atom, the first and the second energy differences, coordination numbers, point groups, averaged bond-lengths of the clusters. Results are compared to the relevant literatures.

**Key Words:** Cluster, Nickel, Gold, Ni, Au, Monte Carlo Method, MC, Embedded Atom Potential

**Aileme**

## TEŞEKKÜR

Bu alıőma boyunca yardım ve desteklerini gördüğüm danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM' a teőekkürlerimi ve minnetlerimi sunarım. Çalıőmamın her aşamasında beni destekleyen, bilimsel konularda yardımını esirgemeyen Arő. Gör. Dr. Murat ATİŞ' e, ankaya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dekanı hocamız Prof. Dr. Ziya GÜVENÇ' e teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
İTHAF .....	iii
TEŞEKKÜR .....	iv
İÇİNDEKİLER .....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
1. GİRİŞ .....	1
2. MATERYAL VE YÖNTEM .....	4
2.1. Topaklar.....	4
2.2. Simülasyon Teknikleri ve Hesaplama Yöntemleri.....	10
2.2.1. Monte Carlo.....	10
2.2.2. Moleküler Dinamik.....	12
2.2.3. Genetik Algoritma.....	14
2.2.4. Basin Hopping Yöntemi .....	16
2.2.5. LBSFG Rutini.....	16
2.2.6 Predictor Corrector (Tahmin et Düzelt) yöntemi .....	17
2.3. Etkileşme Potansiyelleri.....	20
2.3.1. Embedded Atom Potansiyeli.....	21
2.3.2. Gupta Potansiyeli .....	23
2.3.3. Lenard-Jones Potansiyeli .....	23
3. ARAŞTIRMA BULGULARI .....	25

3.1. Ni ( $3 \leq N \leq 70$ ) topaklarının minimum enerjili yapıları .....	25
3.2. Au ( $3 \leq N \leq 75$ ) topaklarının minimum enerjili yapıları .....	45
4. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	64
KAYNAKLAR .....	67
Ekler.....	72
Ek-A .....	72
Ek-B .....	77



## ÇİZELGELER DİZİNİ

**Çizelge 3.1.** Ni ( $3 \leq N \leq 39$ ) topaklarının sırasıyla enerjileri  $E$ (eV), atom başına düşen bağlanma enerjileri  $BE$ , birinci  $\Delta E^{(1)}$  ve ikinci fark  $\Delta E^{(2)}$  enerjileri, simetriler (PG), ortalama bağ uzunluğu (ort.  $d$ ) ve ortalama komşu sayısı (ort.  $Z$ ) ..... 27

**Çizelge 3.2.** Ni ( $40 \leq N \leq 70$ ) topaklarının sırasıyla enerjileri  $E$ (eV), atom başına düşen bağlanma enerjileri  $BE$ , birinci  $\Delta E^{(1)}$  ve ikinci fark  $\Delta E^{(2)}$  enerjileri, simetriler (PG), ortalama bağ uzunluğu (ort.  $d$ ) ve ortalama komşu sayısı (ort.  $Z$ ).....28

**Çizelge 3.3.** Au ( $3 \leq N \leq 39$ ) topaklarının sırasıyla minimum enerjileri  $E$ (eV), atom başına düşen bağlanma enerjileri  $BE$ , birinci  $\Delta E^{(1)}$  ve ikinci fark  $\Delta E^{(2)}$  enerjileri, simetriler (PG), ortalama bağ uzunluğu (ort.  $d$ ) ve ortalama komşu sayısı (ort.  $Z$ )..... 48

**Çizelge 3.4.** Au ( $40 \leq N \leq 75$ ) topaklarının sırasıyla minimum enerjileri  $E$ (eV), atom başına düşen bağlanma enerjileri  $BE$ , birinci  $\Delta E^{(1)}$  ve ikinci fark  $\Delta E^{(2)}$  enerjileri, simetriler (PG), ortalama bağ uzunluğu (ort.  $d$ ) ve ortalama komşu sayısı (ort.  $Z$ ) ..... 49

## ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil 3.1.**  $Ni_N$  ( $3 \leq N \leq 70$ ) topaklarının bağlanma enerjilerinin (BE) atom sayısına (N) göre değişimi .....41
- Şekil 3.2.**  $Ni_N$  ( $3 \leq N \leq 70$ ) topaklarının birinci fark enerjisinin ( $\Delta E^{(1)}$ ) atom sayısına (N) göre değişimi.....42
- Şekil 3.3.**  $Ni_N$  ( $3 \leq N \leq 70$ ) topaklarının ikinci fark enerjisinin ( $\Delta E^{(2)}$ ) atom sayısına (N) göre değişimi.....43
- Şekil 3.4.**  $Ni_N$  ( $3 \leq N \leq 70$ ) topaklarındaki atomların ortalama bağ uzunluğunun atom sayısına (N) göre değişimi.....44
- Şekil 3.5.**  $Ni_N$  ( $3 \leq N \leq 70$ ) topaklarındaki atomların ortalama komşu sayısının atom sayısına (N) göre değişimi .....45
- Şekil 3.6.**  $Au_N$  ( $3 \leq N \leq 75$ ) topaklarının bağlanma enerjilerinin (BE) atom sayısına (N) göre değişimi .....59
- Şekil 3.7.**  $Au_N$  ( $3 \leq N \leq 75$ ) topaklarının birinci fark enerjisinin ( $\Delta E^{(1)}$ ) atom sayısına (N) göre değişimi .....60
- Şekil 3.8.**  $Au_N$  ( $3 \leq N \leq 75$ ) topaklarının ikinci fark enerjisinin ( $\Delta E^{(2)}$ ) atom sayısına (N) göre değişimi.....61
- Şekil 3.9.**  $Au_N$  ( $3 \leq N \leq 75$ ) topaklarındaki atomların ortalama bağ uzunluğunun atom sayısına (N) göre değişimi .....62
- Şekil 3.10.**  $Au_N$  ( $3 \leq N \leq 75$ ) topaklarındaki atomların ortalama komşu sayısının atom sayısına (N) göre değişimi .....63

## 1. GİRİŞ

Topaklar birkaç atomdan yada milyonlarca atom veya molekülden oluşan yapılardır. Bu yapılar tek cins atom veya molekülden oluşabildikleri gibi farklı cins atomlar veya moleküllerden de oluşabilmektedirler. Prensipite iki atom topak oluştursa da, üç boyutlu yapıyı sağlamak için en az dört atoma ihtiyaç vardır. Topaklar, yapıları ve fiziksel özellikleri açısından katı yapılardan ve moleküllerden farklıdır. Moleküller kararlı yapılar olup birbirlerini çok az etkilerken, topaklar moleküllere göre kararsızdırlar ve büyüme eğilimindedirler<sup>(1)</sup>. Atom ve molekül topluluğu için kararlı hallerin durumunu açıklamak için şu örneği verebiliriz. Üzerinde çeşitli çukurlar ve yükseltiler bulunan geniş bir tepsi düşünelim. Küçük bir bilye rasgele atıldığında bu çukurlardan birine düşecek ve orada kalacaktır. Bilyenin çukurlardan hangisine düşeceği belli değildir yani bilye rasgele bir çukura düşecektir. Bu çukurlardan bazıları daha derindir ve bilyenin buralardan çıkma olasılığı daha azdır. Bunun gibi atom ve moleküllerde bir araya geldiklerinde aralarında bağlar yaparlar ve potansiyel enerjisi daha düşük kararlı bir duruma geçerler. En düşük potansiyel enerjili durum o atom ve molekül topluluğu için en kararlı yapıdır.<sup>(2)</sup>

Topakların tarihi çok eski zamanlara dayanmaktadır. Çok kararlı topaklardan olan  $C_{60}$ 'ın evrenin yaratılışından beri var olduğu düşünülmektedir.<sup>(1)</sup> Rönesans devrinde kilise camlarını renklendirmek için metal topaklar içeren ince film kullanılmıştır. Günümüzde ise hızla artan kullanım alanları ortaya çıkmıştır. Yüzey / hacim oranı çok yüksek olduğu

için kataliz olarak kullanılmaktadırlar. Metal topakların süper iletkenlik ve manyetik özelliklerinden yararlanılması, küçük parçacıkların vakumda kısmen eritilerek yapıştırılması, yeni malzeme üretimi ve fotoğrafçılıkta kullanılması teknolojik uygulama alanlarındandır<sup>(3)</sup>. Topakların biyolojide de kullanım alanı vardır. Gebelik ve DNA testi bunlardandır. Ayrıca saydam seramik ve saydam güneş kremi yapımında da kullanılmıştır.

Şu ana kadar atom topaklarıyla ilgili yapılmış birçok çalışma görmek mümkündür. Bunlar arasında homojen<sup>(2-31)</sup> (tek tip atom veya molekül içeren) topaklar veya heterojen<sup>(28,32,33,34)</sup> (birden fazla atom veya molekül içeren) topaklarla ilgili çalışmalara rastlamak mümkündür. Literatürde Pt<sup>(27-31)</sup>, C<sub>60</sub><sup>(24)</sup>, Sr<sup>(23)</sup>, Cu<sup>(13,17,25,27,28,33)</sup>, Ag<sup>(17,19-22,26,27,28)</sup>, Pd<sup>(14,15,27,28)</sup>, Al<sup>(16,20,32,34)</sup>, Ge<sup>(18)</sup>, Au<sup>(4-9,20,25-28,35)</sup> ve Ni<sup>(10,11,12,25-28,32,34,35)</sup> gibi atomlarla yapılmış çeşitli çalışmalar vardır. Bahsettiğimiz bu çalışmaların çoğunda değişik simülasyon teknikleri ve değişik potansiyeller kullanılmıştır.

Bilgisayar teknolojisindeki ilerlemeler yani daha hızlı bilgisayarların yapılması ve laboratuvar ortamında yapılan deneysel çalışmaların zor ve pahalı olması simülasyon çalışmalarının önem ve hız kazanmasına neden olmuştur. Bilgisayar teknolojisinin artmasına paralel olarak değişik simülasyon teknikleri geliştirilmiş ve bu geliştirilen simülasyon teknikleriyle yapılan çalışmalar hızla artmıştır. Bazı çalışmalarda aynı atom veya molekül topakları farklı simülasyon teknikleriyle incelenmiş ve çıkan sonuçlar karşılaştırılarak simülasyon teknikleri arasında mukayese yapılmıştır. Simülasyon teknikleri arasında Monte Carlo (MC) , Moleküler Dinamik (MD) , Genetik Algoritma (GA) sayılabilir. Moleküler Dinamik (MD) modeli çok sayıda atomdan veya parçadan meydana gelmiş sistemlerin dinamik

özelliklerinin incelendiği simülasyon modelidir. Monte Carlo (MC) modeli rasgele üretilen sayıları kullanarak sonuca giden bir simülasyon yöntemidir. Genetik algoritma evrim teorisindeki doğal çeşitlilik ve doğal seçim prensiplerine dayanan bir simülasyon modelidir.

Bu çalışmada nikel (Ni) ve altının (Au) en kararlı yapıları Monte Carlo (MC) simülasyon tekniği ve Embedded Atom Potansiyeli (EAM) kullanılarak araştırılmıştır. Bulunan kararlı yapıların geometrik şekilleri ekler bölümünde verilmiştir. Ayrıca bağlanma enerjisi, birinci fark enerjisi, ikinci fark enerjisi, ortalama bağ uzunluğu, ortalama komşu sayısı ve simetri gibi yapı hakkında bilgi veren parametreler de hesaplanarak çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4'de verilmiştir. Bulunan geometrik yapılar ve hesaplanan parametreler daha önceki farklı yöntemlerle yapılan çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

Materyal ve yöntem bölümünde topaklar hakkında daha geniş bilgi verilerek daha sonra da hesaplama yöntemlerine geçilmiştir. Hesaplama yöntemleri bölümünde öncelikle simülasyon teknikleri hakkında bilgi verilerek, Monte Carlo (MC), Moleküler Dinamik (MD), Genetik Algoritma (GA), teknikleriyle Basin Hopping yöntemi, Predictor Corrector (tahmin et düzelt) yöntemi ve LBFSG rutini (Limited Memory Broyden-Fletcher-Goldfarb-sahanno Minimizer) tek tek ele alınmıştır. İzleyen bölümdeyse simülasyon çalışmalarında kullanılan potansiyeller hakkında genel bilgiler verilerek Embedded atom potansiyeli (EAM), Gupta potansiyeli ve Lenard-Jones potansiyeli ele alınmıştır.

## 2. MATERYAL YÖNTEM

### 1.1. Topaklar

Son on yıldan beri nanoteknolojide büyük gelişmeler olmuştur<sup>(36)</sup>. Nanoteknolojinin amacı nanometre boyutundaki maddelerin değiştirilerek kullanışlı yapay cisimler yapmak, bu boyuttaki cisimleri kontrol etmek ve istenilen şekilde değiştirmektir. Bu yapıların büyüklüğü birkaç atom veya molekülden bulk malzemesi büyüklüğüne kadar olabilmektedir. Nanoteknolojiye ilgi her geçen gün artmaktadır, çünkü nanoteknolojik uygulamalar kimya, fizik, biyoloji, elektronik ve malzeme bilimi gibi birçok alanı kapsamaktadır. Bu yolla daha hızlı bilgisayarlar, daha iyi ilaçlar, daha iyi ve küçük aygıtlar vb. yapılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca güneş enerjisi, ilaç sanayi, çevre kirliliğinin azaltılması, inşaat malzemesi, ev hijyeni ve tekstil gibi sektörlerde nanoteknolojinin kullanılabileceği düşünülmekte veya kullanılmaktadır.

Bu çalışmada incelenen metallere biri olan altının da nanoteknolojide birçok kullanım alanı vardır. Altının en büyük avantajlarından bir tanesi oksitlenmeye karşı en az duyarlı metallere biri olmasıdır. Kolay oksitlenen bir metalin yüzeyinin birkaç mikrometre kalınlığında oksitle kaplandığı düşünülürse nanometrik bir cismin oksitle yutulacağını rahatlıkla söyleyebiliriz. Altının diğer bir avantajı iyi bir iletken olmasıdır. Moleküler dinamik simülasyon tekniği ve Embedded atom potansiyeli kullanılarak nanometre boyutunda altın nano-telin simülasyonu gerçekleştirilse de<sup>(9)</sup>, henüz nano-tel üretmek için iyi bir yol bulunamamıştır. Son yıllarda altın

topaklarının biyolojide kullanım alanı geliştirilmiştir. Genetik diziyi seçmek için, altın topakları DNA sarmalına yapıştırılarak kolay okunabilen test oluşturulmuştur<sup>(36)</sup>. Bilindiği gibi altın sarıdır. Fakat küçük parçalara bölündükçe belli bir noktadan sonra gelen ışığın dalga boyundan daha küçük bir duruma geldiğinde kırmızımsı bir renk alır. Çünkü yeşil ışık soğurulmuştur<sup>(37)</sup>. Bu özellik diğer metal topaklarında da vardır. Roma zamanında topakların bu özelliği kullanılarak kiliselerde renkli camlar yapılmıştır. Ayrıca evlerde yapılan hamilelik testi ve yukarıda bahsettiğimiz genetik test de bu etkiye dayanır. Topakların yüzey hacim oranı bulk yapılara göre çok fazla olduğu için elektronik konfigürasyonu ve yüzey enerjisi bulk yapılara göre farklıdır. Topakların yüzey alanı çok fazla olduğundan kimyasal tepkimeye çabuk girmekte bu yüzden kataliz olarak kullanılmaktadır. Yine aynı sebepten metal topaklarının erime sıcaklığında azalma görülmektedir. Ayrıca bulk yapıda iken manyetik özellik göstermeyen bazı metal topaklarının manyetik özellik gösterdiği görülmüştür<sup>(37)</sup>. Bu değişimin metaldeki elektronik konfigürasyon değişimiyle alakalı olması muhtemeldir. Manyetik özellikteki bu değişim topakların elektronik cihazlarda kullanılmasını sağlamaktadır.

Topaklar nanoteknolojinin temel taşlarından. Topakların özellikleri onu oluşturan parçaların durumuna veya bileşimine göre değişiklik gösterir. Ayrıca topakların büyüklüğü onların özelliklerini etkiler. Bu ise topakların ve nanocisimlerin özelliklerinin kontrol edilebileceği düşüncesinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Böylece topaklar kullanılarak istenilen özellikte cisimler ve materyaller sentezlenebilecektir. Büyüklükleri yaklaşık 1-3 nanometre arasında değişen topaklar küçük topaklardır (birkaç yüz atom veya molekülden daha az atom veya molekül içeren topaklar). Küçük

topakların fiziksel özellikleri boyutlarına kuvvetle bağlıdır<sup>(36)</sup>. Bu özelliklere, geometrik ve elektronik yapı, bağlanma enerjisi ve erime sıcaklığını örnek olarak verebiliriz. Binlerce atom veya molekül içeren, 10 nanometre ve daha büyük boyutlardaki topaklarda ise özelliklerin değişimi daha yavaş olur.

Atom topakları, maddenin mikroskobik yapıdan makroskobik yapıya geçişini anlamada önemli rol oynar. Çok küçük topaklarda yapılar moleküle benzer, büyük topaklarda ise hacimli (bulk) yapılara benzer. Atom topakları bu sınırlar arasında ,değişen özellik ve yapılarda ara bir bölgede yer alır.<sup>(3)</sup>

Topaklar moleküller gibi sabit büyüklük ve bileşime sahip değildirler. Örneğin su molekülü bir oksijen ve iki hidrojen atomuna sahiptir ve bu atomlar birbirleriyle belirli açılarda durmaktadırlar.<sup>(36)</sup> Diğer yandan nikel, altın hatta su topakları dahi, herhangi bir sayıda atomdan yada molekülden oluşabilmektedir. Atom veya molekül sayısı sabit alınsa bile bu topaklar farklı yapılarda olabilmektedir. Topaklar homojen veya heterojen olabildikleri gibi yüklü veya nötr olabilmektedirler.

Topakları bir arada tutan çok farklı kuvvetler vardır. NaCl topaklarındaki gibi farklı yüklü iyonların birbirlerini çekmesi ile ortaya çıkan iyonik bağ, He (helyum) ve Ar (argon) gibi gaz topaklarının atomları arasında görülen zayıf van der Waals kuvveti, geçiş elementleri ve Si (silikon) gibi yarıiletken topaklarında görülen kovalent bağ, metal atomlarının topaklarında görülen metalik bağ ve su molekülleri arasında görülen hidrojen bağı bunlardandır.



Küçük cisim olmalarına rağmen topraklar yüzey / hacim oranları çok yüksektir. Bu yüzden yüzey enerji katılımı ihmal edilemez ve genellikle büyüklüğe bağlıdır.

Topraklar çoğu kez maddenin bileşenlerine buharlaştırılıp daha sonra tekrar yoğunlaştırılmasıyla elde edilir. İlk önce toprak elde etmek istediğimiz maddenin sıcak buharının elde edilmesi gerekir, bunun için madde ısıtılır. Buhar elde etmek için maddenin ısıtılma işlemi birçok farklı yolla yapılabilir. Mesela lazerle buharlaştırma yönteminde olduğu gibi lazer ışınıyla hedeflenen materyal ısıtılabilir veya lazer yerine iyon sönümü yönteminde olduğu gibi iyon ışını da kullanılabilir. Buhar elde etmek için ısıtma işleminden sonra bu buharı doymunlaştırmak gerekir. Bu işlemi yapmak için ise buharın soğutulması gerekir. Buharı soğutma işlemi için kullanılan iki yöntem vardır. Bunlardan birisi süpersonik genişlemedir. Bu yöntemde madde buharı yüksek basınçlı soy gazla karıştırılır ve gazın genişlemesi sağlanır. Gazın veya buharın genişlemesini sağlamak için yüksek basınç altında olan bu buhar ya da gaz, çok küçük bir delikten boşluğa doğru püskürtülür. Boşluğa doğru olan bu çıkış gazın hızla genişlemesine ve sıcaklığının düşmesine (adiyabatik soğumaya) neden olur ve toprak oluşumunu sağlar. İkinci yöntemde ise sıcak buhar soğuk gaz akımıyla karıştırılır. Bu metot metal toprakları elde etmek için kullanılır. Burada soy gazın düşük sıcaklığından dolayı oluşturmak istediğimiz toprak atomları gaz atomlarına çarparak yavaşlar ve böylece bir araya gelerek toprak oluştururlar. Oluşan bu topraklara bir veya birkaç atom eklenerek yeni topraklar elde edilir. Sıcaklık düşük olduğundan dolayı tekrar buharlaşma ihmal edilebilir. Toprakların büyümesi kesildiği zaman tekrar ısıtılır ve tekrar

soğutularak işleme devam edilir. Ayrıca topaklar katıdan ayırma yöntemi kullanılarak ve jelimsi çözeltiler yardımıyla da elde edilebilir.

Literatürde altın ve nikel topaklarıyla ilgili çalışmalara rastlamak mümkündür. Yıldırım, Atış, ve Güvenç<sup>(4)</sup> Embedded Atom Potansiyelinin Voter-Chen versiyonunu kullanan Moleküler Dinamik ve Termal soğutma yöntemlerini (thermal quenching) kullanarak  $Au_N$  ( $N= 12, 13, 14$ ) topaklarının erime dinamiklerini incelemiştir. Sebetci ve Güvenç<sup>(20)</sup>, Embedded Atom potansiyelinin Voter-Chen versiyonunu kullanan basin hopping Monte Carlo metodu kullanarak 80 atoma kadar olan altın, alüminyum ve platin topaklarını incelemiştir. Altın, alüminyum ve platin topaklarının en düşük enerjili yapılarının kare piramit (octahedral), decahedral, icosahedral veya decahedral ve icosahedral karışımı geometrik yapılar olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca altın topaklarının simetrilerinin düşük olduğunu belirtmişlerdir. Wang ve Zhao<sup>(6)</sup> Yoğunluk Fonksiyon teorisini (Density Functional teoriyi) (DFT) kullanarak  $Au_N$  ( $N=2-20$ ) topaklarının minimum enerjili yapılarını ve elektronik özelliklerini incelemiştir.  $Au_{13}$  ve  $Au_{19}$  topaklarının en düşük enerjili yapılarının icosahedral olmak yerine biçimsiz (amorphous) yapılar olduğunu rapor etmişlerdir. Hakkinken ve arkadaşları<sup>(5)</sup> fotoelektron spektroskopisi (Photoelectron Spectroscopy) ve yoğunluk fonksiyon teorisini kullanarak  $Au_N$  ( $N=4-14$ ) topaklarının atomik ve elektronik yapılarını incelemiştir. Wilson ve Johnston<sup>(8)</sup>, Murrell-Mottram<sup>(62)</sup> potansiyelini kullanan Moleküler Dinamik simülasyon modeli kullanarak  $Au_N$  ( $2-40$ ) topaklarının yapılarını incelemiştir. Dört farklı yapısal motif elde etmişlerdir, bunlar kare piramit (octahedra), decahedra, icosahedra ve altıgen prizma (hexagonal pirism). Li ve arkadaşları<sup>(7)</sup> n-body Gupta<sup>(53)</sup> potansiyelini

kullanan Genetik Algoritma kullanarak  $Au_N$  ( $N=38-55$ ) topaklarının en düşük enerjili yapılarıyla, düşük enerjili yapılara yakın diğer yapıları incelemişlerdir. En düşük enerjili yapıların düzenli izomerleri bulunmasına rağmen genelde düzensiz olduklarını rapor etmişlerdir. Darby ve arkadaşları<sup>(33)</sup> Gupta potansiyeli kullanan Genetik Algoritma yöntemiyle 56 atoma kadar olan altın, bakır ve altın-bakır alaşımı topaklarının yapılarını ve kararlılıklarını incelemişlerdir. Altın topaklarının en düşük enerjili yapılarının düşük simetrlili (genelde düzensiz) olma eğiliminde olduklarını rapor etmişlerdir. Michaelian ve arkadaşları<sup>(26)</sup> n-body Gupta potansiyeliyle bulunan nikel ,gümüş ve altın topaklarının (6, 7, 12, 13, 14, 19, 38, 55, 75) en kararlı izomerlerinin geometrileri ve bağlanma enerjilerini incelenmiştir. 19, 38 ve 55 atomlu altın topaklarının minimum enerjili yapılarının düzensiz olduklarını belirtmişlerdir. Doyle ve Wales<sup>(35)</sup>, Sutton-Chen versiyonu potansiyel kullanan Monte Carlo yöntemiyle bazı metal topaklarını 80 atoma kadar incelemişlerdir. Nikel topaklarından 13, 55, (Mackay icosahedra) 38, (truncated octahedron) ve 75 (Marks decahedron) atomlu topakların özellikle kararlı yapılar olduklarını, altın topaklarından 38 (truncated octahedron) ve 75 (Marks decahedron) atomlu topakların kararlı yapılar olduklarını rapor etmişlerdir. Grigoryan ve arkadaşları<sup>(25)</sup>  $Cu_N$ ,  $Ni_N$ ,  $Au_N$  ( $N=2-60$ ) topaklarının yapılarını ve enerjilerini Embedded atom potansiyelin Daw, Bakes, Foiles versiyonunu ve Voter-Chen versiyonunu kullanarak incelemişlerdir. İki versiyonda elde edilen bakır ve nikel topaklarının en düşük enerjili yapılarının benzer olduklarını, altın topaklarında ise iki versiyonun arasında önemli farklar olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca Voter-Chen versiyonunun gerçeğe daha yakın sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir. Luo<sup>(10)</sup> (tight-binding) moleküler dinamik kullanarak

Ni<sub>13</sub>-Ni<sub>32</sub> topaklarının en düşük enerjili yapılarını incelemiştir. Buldukları Ni<sub>13</sub>-Ni<sub>32</sub> topaklarının geometrilerinin icosahedron değil icositedrahedron'a dayandığı rapor edilmiştir.

## 2.2 Simülasyon Teknikleri ve Hesaplama Yöntemleri

Bu bölümde önce Monte Carlo ve Moleküler Dinamik gibi simülasyon yöntemleri hakkında bilgi verilecek ve daha sonra kullanılan etkileşme potansiyellerinden bahsedilecektir.

### 2.2.1 Monte Carlo

Monte Carlo Modeli istatistik teknikler kullanılarak rasgele sayılar yardımıyla sonuca giden stokastik bir simülasyon yöntemidir. Monte Carlo Modeli birçok alanda kullanılmaktadır. Monte Carlo Metodu genellikle sabit T sıcaklığında, sabit V hacmindeki, sabit N sayıdaki moleküllere uygulanır. Simülasyon yöntemi çok boyutlu integralleri değerlendirmek için genel MC metotlarından yararlanır. Buradaki integraller istatistik mekaniksel grup ortalamalarıdır. Bu da N parçacıklı sistemin konfigürasyon  $\langle A \rangle$  özelliğidir. Atomik maddeler için bu integraller şu şekildedir.

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

Burada  $\beta=1/k_B T$  ve  $k_B$  boltzman sabitidir. Z ise konfigürasyon integralidir.

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

Diferansiyel hacim elemanları  $dr_1 = dx_1 dy_1 dz_1$  gibi üç bileşenden oluştuğu için yukarıdaki integraller  $3N$  katlıdır.

Monte carlo simülasyonlarında denklem (2.1) deki grup ortalamaları, atomların  $r^N$  konumları gibi bağımsız değişkenlerin rasgele üretilmiş değerlerinin integrallerinin toplanmasıyla hesaplanır. Boltzman faktöründen dolayı bazı konfigürasyonlar çok katılım yaparken bazıları hiç katılım yapmazlar. Bu da örneklemelerin oluşma ihtimali en fazla olan konfigürasyonlarının eğilimini araştırır. Örnekleme şemasının önemi Metropolis<sup>(38)</sup> tarafından bulunmuştur.

Metropolis metot şu ana adımları içerir. Öncelikle  $N$  sayıdaki molekülün  $r_i$  başlangıç pozisyonları tayin edilir ve toplam potansiyel enerji  $U$  aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanır.

$$U = \sum \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (2.3)$$

Birçok simülasyonda moleküller arası potansiyel enerji izole edilmiş molekül çiftlerinin etkileşimlerinin toplamıdır. Burada  $u(r_{ij})$  çift potansiyel enerji fonksiyonudur.  $r_{ij}$  ise  $i$  ve  $j$  molekülleri arasındaki skaler uzaklıktır.

Başlangıç pozisyonlarının toplam potansiyel enerjisini  $U$  hesapladıktan sonra yeni bir konfigürasyon seçilir. Bu yeni konfigürasyonun oluşması için gelişigüzel seçilen bir molekülün  $r$  pozisyonundan  $r'$  pozisyonuna (herhangi bir yöne ve uzaklığa) hareket ettiği farz edilir. Yeni konfigürasyon için toplam potansiyel enerji  $U'$  hesaplanır. Eğer yeni toplam potansiyel enerji eskisinden küçükse yani  $U' < U$  ise yapılan hareket kabul edilir. Eğer yeni toplam potansiyel eskisinden büyükse yani  $U' > U$  ise yapılan

hareket  $\exp[-\beta\Delta U]$  faktörü oranında kabul edilir. Burada  $\Delta U=U'-U$  dur. Eğer hareket kabul edilmezse eski konfigürasyon tekrar ele alınır ve rasgele seçilen başka bir molekülün üzerinde aynı işlemler tekrar edilir. Bu şekilde oluşturulan her yeni konfigürasyon için  $\langle A \rangle$  integralleri hesaplanır ve toplama eklenir. Ortalama geçerli bir doğruluk elde etmek için birkaç milyon konfigürasyona ihtiyaç vardır.

Metropolis Monte Carlo metodunun birkaç çeşidi vardır. Bunlardan bir tanesi olan kuvvet eğilimli algoritmada<sup>(38)</sup> moleküllerin hareketi tamamen serbest değildir. Seçilen molekülün yönü, diğer moleküllerin o molekül üzerine uyguladıkları kuvvete göre alınır. Bu uygulama yeterli istatistik doğruluğu sağlamak için, ihtiyaç duyulan konfigürasyonların sayısını azaltır. Fakat bu uygulamada her konfigürasyon için yapılması gereken hesaplamalar daha fazladır<sup>(40)</sup>.

### **2.2.2 Moleküler Dinamik**

Moleküler Dinamik Simülasyon modeli çok parçacıklı sistemlerin klasik mekanik kurallarına uyularak dinamik özelliklerinin incelenmesinde kullanılır. Moleküler Dinamik (MD) modelinde atomların veya moleküllerin yerleri hareket denklemlerinin diferansiyel çözümüyle elde edilir. Bu model hareket denklemlerinin zamana göre türeviyle elde edilen bir simülasyon tekniğidir. Moleküler Dinamikte atomların konumları zamana bağlıdır. Yukarıda bahsettiğimiz hareket denklemi Hamiltonian, Lagrange veya Newton'un hareket denklemi olabilir. Simülasyonda hangi denklemi kullandığımız önemlidir. İç serbestlik derecesi olan moleküllerde yapısal zorlamalar

olduğundan, dinamik eşitliklerde geometrik özellikleri göz önünde bulunduran Lagrange yöntemi kullanılmaktadır<sup>(3)</sup>. Yapısal olmayan parçacıklarda Newton hareket denklemi, katı moleküllerde Hamiltonian denklemi uygulanmalıdır<sup>(3)</sup>. MD Atom veya moleküllerin konum hız veya yönelimlerinin zamana bağlı olarak nasıl değiştiğini gösterir. Moleküler Dinamik simülasyonu hareket denklemlerine dayandığı için birçok yönüyle gerçek deneylere benzer.

Aynen gerçek deneylerdeki gibi öncelikle numune hazırlamamız gerekir. Bunun için N parçacık dan oluşan bir model seçilir ve bu model üzerinde Newton'un hareket denklemi çözülür. Hareket denklemini çözme işlemi sistem dengeye ulaşıncaya kadar devam eder. Dengeye ulaşıldıktan sonra ölçüm yapılır. Simülasyona başlamadan önce başlangıç pozisyonların ve hızların belirlenmesi gerekir. Simülasyon iki aşamaya ayrılabilir. Bunlar moleküler yörüngeleri belirlemek için hareket denkleminin çözülmesi ve bulunan yörüngelerin analiz edilmesi<sup>(40)</sup>.

Moleküler Dinamik tekniğinin iki çeşidi vardır. Bunlardan birisi dengede olan MD sistemler diğeri ise dengede olmayan sistemlerdir. Dengede olan MD sistemler sabit V hacimde sabit N sayıda parçacık içeren izole edilmiş sistemlere uygulanır. Sistem izole olduğu için toplam enerjide (E) sabittir. Burada toplam enerji (E) moleküler potansiyel ve kinetik enerjinin toplamıdır.

Dengede olan MD modeline ek olarak,1970'lerde dengede olmayan MD modeli ortaya çıkmıştır. Bu metoda dengede olmayan durumu oluşturmak için sisteme dış kuvvet uygulanmaktadır ve sonra sistemin kuvvete yanıtı simülasyonla hesaplanmaktadır.

Alder ve Wainwright<sup>(42)</sup> 1957 de Moleküler Dinamik hakkındaki ilk makaleyi yazmıştır. Bu makalenin amacı katı küre sistemlerinin özellikle katı sıvı bölgelerinde faz diyagramlarını araştırmaktı. Argonne National laboratuvarından Aneesur Rahman<sup>(43)</sup> 1964de Lennard Jones potansiyelini kullanarak sıvı argonun (Ar) özelliklerini çalışmıştır. Bu çalışmasıyla Rahman Moleküler Dinamiğin öncülerinden olmuştur. 1960 da Brookhaven National laboratuvarından J.B. Gibson, A.N. Goland, M. Milgram ve G.H. Vineyard radyasyonun neden olduğu kusurlarla ilgili çalışmalarıyla malzeme bilimi alanındaki ilk simülasyon çalışmasını yapmışlardır<sup>(44)</sup>. Loup Verlet<sup>(45)</sup> sayısal integrasyon verlet algoritmasını 1967 de ortaya koymuştur. Bu çalışmasında Verlet Lennard Jones potansiyelini kullanarak argonun (Ar) faz diyagramını hesaplamıştır.1971 de Rahman ve Stillinger<sup>(46)</sup> tahmin et düzelt (predictor-corrector)<sup>(47,48)</sup> algoritmasını kullanarak su simülasyonu yapmıştır.

Moleküler dinamikte üç temel topluluk vardır. Bunlar mikrokanonik topluluk, kanonik topluluk, ve izotermal izobarik topluluktur. Enerjiye E, entalpiye H, parçacık sayısına N, basınca P, sıcaklığa T ve hacme V dersek mikrokanonik topluluk için (NVE) sabittir, kanonik topluluk için (NVT) sabittir, izotermal izobarik topluluk için (NPH) sabittir.

### **2.2.3 Genetik algoritma**

Genetik Algoritma doğal seçimden esinlenilerek geliştirilmiş bir tekniktir. 1950 ve 1960larda bazı bilim adamları birbirlerinden bağımsız olarak temeli evrim teorisine dayanan yöntemle bazı mühendislik problemlerinin çözülebileceğini ortaya koymuşlardır. 1960'larda Rechenberg



evrim stratejileri<sup>(49)</sup> isimli kitabında bazı aygıtlar için gerçek değerli parametreleri optimize etmiştir. Daha sonra bu fikri başka bilim adamları kullanarak geliştirmiştir. Genetik algoritma 1960'larda John Holland tarafından bulunmuştur ve 1960 ve 1970'lerde Holland ve öğrencileri tarafından geliştirilmiştir. Holland'ın asıl amacı bazı problemler için bir algoritma geliştirmek değildi bunun yerine tabiatta olduğu gibi adaptasyon olayının mekanizmasını bilgisayara aktarmayı düşünmüştü. Holland 1975 de yayınladığı Doğal ve Yapay sistemlerde Adaptasyon (Adaptation in Natural and Artificial Systems) isimli kitabında<sup>(50)</sup> Genetik Algoritmayı biyolojik evrimin özeti olarak tanıtmıştır.

Genetik algoritma araştırma alanı içindeki tek bir bireyden (noktadan) başlamak yerine (MC ve MD deki gibi), tahmini bireyler (noktalar) topluluğu ile başlar. Bu noktalar genelde rasgeledir ve araştırma alanına baştanbaşa dağılmışlardır. Genetik algoritmanın üç temel basamağı vardır bunlar Seçim, Çaprazlama ve Mutasyondur. İlk önce yukarıda bahsettiğimiz tahmin edilen bireyler topluluğu üretilir. Bu bireyler ikili modda veya 10'luk sistemde tutulur. Daha sonra bu bireyler topluluğuna bahsedilen üç işlem uygulanır.

Seçim basamağında topluluğun üzerine aynen biyolojik sistemlerdeki doğal seçimde olduğu gibi basınç uygulanır. Bu basınçla birlikte zayıf bireyler ayıklanır ve daha kuvvetli bireylerin taşıdıkları bilgileri gelecek nesle aktarma şansları artar. Çaprazlama basamağında bireyler bilgilerini birbirleriyle değiştirirler. Seçim operatörü yardımıyla seçilen bireyler çiftler haline getirilir. Bu çiftler ikili sıra haline gelerek bütün bilgilerini değiş tokuş yaparlar. Çaprazlamadan sonra mutasyon gelir. Biyolojik sistemlerde çevre faktörü

yardımla gerekleŒen mutasyonla bireylerin taŒıdıđı bilgilerinde kck deđiŒiklikler olur. Mutasyon genelde az kullanılır. Mutasyon sayesinde yerel minimumlardan kurtulmak mümkün olur. Seçim, aprazlama ve mutasyonu, seçilen ilk bireyler topluluğuna uyguladıktan sonra yeni bir topluluk oluŒur böylece bir nesil gemiŒ olur. Bu basamakları topluluk üzerine defalarca uygulayarak istediğimiz özellikte bireyler elde ederiz.

#### **2.2.4 Basin hoping yöntemi**

Basin hoping algoritması genetik algoritmadan farklıdır. Basin hoping algoritması verilen görevi sonuçlandırırken dnŒtrlmŒ potansiyel enerji yüzeyi üzerinde sabit T sıcaklığında Kanonik Monte Carlo simülasyonuyla iŒ görür. Bu çerçevede potansiyel enerji yüzeyi dnŒm minimumlar deđiŒmeden çukurlar (basinler) arasındaki bariyerlerin yüksekliklerinin azaltılması demektir. Verilen bir çukurdan (basinden) baŒlayarak rasgele bir yer deđiŒim denenir. Daha sonra yeni ve eski konumlardaki enerjiler bulunur ve enerji deđiŒimi  $\Delta U$  hesaplanır. Eğer yeni enerji eskisinden daha kckse ( $\Delta U < 0$  ise) hareket kabul edilir. Eğer yeni enerji eskisinden daha büyükse ( $\Delta U > 0$  ise) hareket  $\exp[-\Delta U/(k_B T)]$  ihtimalle kabul edilir. Enerji U zerindeki geiŒ herhangi bir yönde olabilir. Daha aŒađıdaki minimumlara geiŒler ise daima kabul edilir.

#### **2.2.5 LBSFG Rutini**

LBSFG rutini (Limited Memory Broyden-Fletcher-Goldfarb-shanno Minimizer) ok deđiŒkenli problemler için tasarlanmıŒtır. Bu metotta LBSFG

ifadesindeki L (limited-memory) sınırlı hafıza anlamına gelmektedir. Bu metotta Newton benzeri düzeltmeler depolanmaktadır. Mevcut veriler kullanıldıktan sonra, yeni veriler için en eski veriler silinerek yer açılmaktadır. Böylece veriler hafızada çok yer kaplamamaktadır. Kullanıcı depolanacak olan düzeltmelerin sayısını (m) ve atom sayısını (n) belirleyebilmektedir. Bu yapıldıktan sonra LBSFG hafızada  $2m(n+1)+4n$  kadar yer tutmaktadır. Adım uzunluğu her bir tekrarda belirlenmektedir<sup>(51,52)</sup>.

### 2.2.6. Predictor Corrector (Tahmin et Düzelt) yöntemi

Bilgisayarda simülasyon yapabilmek için bazı diferansiyel denklemlerin çözülmesi ve bazı integrallerin alınması gerekir. Daha önce MD yöntemiyle simülasyon yapabilmek için hareket denklemlerinin çözülmesi gerektiğini söylemiştik. MD simülasyonunda hareket denklemini çözmek için Verlet<sup>(45)</sup> ve Tahmin Et Düzelt (predictor-corrector)<sup>(54,55)</sup> algoritmaları kullanılmaktadır. Verlet algoritmasında önceden hesaplanan basamaklardaki konumlar ve hızlar kullanılır. Tahmin et Düzelt (predictor-corrector) algoritmasında ise sonraki basamaklar için konumlar ve hızlar hesaplanır. Rahman<sup>(43)</sup> Moleküler Dinamikte Tahmin et Düzelt algoritmasını ilk kullanan kişidir. Bu algoritma üç aşamadan oluşmaktadır. Bunlar tahmin etme (predictor), değerlendirme (evaluation) ve düzeltmedir (correction). Üç aşamayı konumun  $x(t)$  ve hızın  $v(t)$  olduğu durum için kısaca gösterelim. Birinci aşamada sonraki basamağın sonundaki konum  $x(t+\Delta t)$  ve hız  $v(t+\Delta t)$  tahmin edilir. İkinci aşamada  $t+\Delta t$  anındaki kuvvet tahmin edilen konum kullanılarak hesaplanır. Üçüncü aşamada ise konum ve hızın önceki

değerleri ve tahmin edilen bazı kombinasyonlar kullanılarak tahminler düzeltilir. Daha geniş bir kapsamda bu aşamaları ele alalım.

Tahmin etme aşamasında, t zamanında konumlardan ve konumların zamana göre belli dereceye kadar türevlerinden, Taylor açılımı kullanılarak t+Δt anındaki konumlar hesaplanabilir. r konumu dördüncü seviyeden Taylor açılımı kullanarak tahmin edilmiştir.

$$\begin{aligned}
 r_i(t + \Delta t) &= r_i(t) + \dot{r}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\ddot{r}_i(t)(\Delta t)^2 + \frac{1}{3!}\dddot{r}_i(t)(\Delta t)^3 + \frac{1}{4!}r_i^{IV}(t)(\Delta t)^4 \\
 V_i(t + \Delta t) &= \dot{r}_i(t + \Delta t) = \dot{r}_i(t) + \ddot{r}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\dddot{r}_i(t)(\Delta t)^2 + \frac{1}{3!}r_i^{IV}(t)(\Delta t)^3 \\
 a_i(t + \Delta t) &= \ddot{r}_i(t + \Delta t) = \ddot{r}_i(t) + \dddot{r}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2!}r_i^{IV}(t)(\Delta t)^2
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

$$\dddot{r}_i(t + \Delta t) = \dddot{r}_i(t) + r_i^{IV}(t)\Delta t$$

$$r_i^{IV}(t) = r_i^{IV}(t)$$

Değerlendirme bölümünde tahmin edilen konumlardaki potansiyellerin gradiyenti alınarak her bir atom için etkileşme kuvveti  $F_i$  hesaplanır.

$$f_i = -\sum_{j \neq i} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \hat{r}_{ij} \tag{2.5}$$

Burada  $u(r_{ij})$  i ve j atomları arasındaki potansiyel enerji fonksiyonudur. Kuvvet  $r_{ij}$  birim vektörü yönündedir. Her bir atom için hesaplamayı yapmak zaman kaybına yol açar, bu nedenle Newton'un 3. kanunu kullanılarak  $F(r_{ij}) = -F(r_{ji})$  denklemini yazıp uygulayarak zaman kazanılabilir. Bulunan ivme

ile tahmin edilen ivme karşılaştırılır, ikisi arasında fark varsa düzeltme işlemi yapılır.

Düzeltilme aşamasında tahmin edilen ivme ile hesaplanan  $F_i$  kuvvetinden bulunan ivmenin arasındaki fark aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\Delta \ddot{r}_i = \left[ \ddot{r}_i(t + \Delta t) - \ddot{r}^P(t + \Delta t) \right] \quad (2.6)$$

Hesaplanan niceliğin tahmini değeri P üst indisi kullanılarak gösterilmiştir. İkinci dereceden diferansiyel denklemler için fark terimi tahmin edilen konumlar ve türevlerini düzeltmek için kullanılır. Bunlar

$$r_i = r_i^P + \alpha_0 \Delta R_2 \quad (2.7)$$

$$\dot{r}_i \Delta t = \dot{r}_i^P \Delta t + \alpha_1 \Delta R_2 \quad (2.8)$$

$$\frac{\ddot{r}_i (\Delta t)^2}{2!} = \frac{\ddot{r}_i^P (\Delta t)^2}{2!} + \alpha_2 \Delta R_2 \quad (2.9)$$

$$\frac{\ddot{r}_i (\Delta t)^3}{3!} = \frac{\ddot{r}_i^P (\Delta t)^3}{3!} + \alpha_3 \Delta R_2 \quad (2.10)$$

ve

$$\Delta R_2 = \frac{\ddot{r}_i (\Delta t)^2}{2!} \quad (2.11)$$

Alfa parametreleri algoritmanın sayısal kararlılığını artırır. Bunlar çözülecek diferansiyel denklemlerin derecesiyle Taylor serilerinin derecelerine bağlıdır.

### 2.3 Etkileşme Potansiyelleri

Atomlar arasındaki kuvvetler kimyasal ve fiziksel olayların temelinde yatan etkindir. Bu olaylara bir gazın basıncı, bir sıvının viskozitesi, bir katının yapısını ve dayanıklılığını örnek olarak verebiliriz. Bunlar gibi bilimsel olayları çözebilmek için atomlar arasındaki kuvvetleri doğru olarak hesaplamak gerekir. Atomlar arası potansiyel (U) atomların konumlarına bağlıdır. N tane atom içeren sistem için konum vektörü  $\vec{r}_i$  (i=1,2,...,N) olmak üzere i. atoma etki eden kuvvet  $F_i$ ;

$$F_i = -\frac{\partial U(r_1, r_2 \dots r_N)}{\partial r_i} \quad (2.12)$$

şeklinde hesaplanır.

Standart atom modelinde orbital elektronlarıyla sarılmış  $10^{-4}$  Å çapında çekirdek vardır. Atomun kendi çapı ise yaklaşık 1 Å dur. U potansiyelini iki cismin etkileşmesi durumu için inceleyelim.  $r \rightarrow \infty$  ise  $U \rightarrow 0$  olması beklenir. Eğer etkileşen iki iyon arasındaki uzaklık çok fazla ise  $U \propto \frac{1}{r}$  olması beklenir. İki parçacık arasındaki uzaklık az ise yani  $r \rightarrow 0$  ise  $U \rightarrow \infty$  olacaktır. Bu da iki parçacık arasındaki nükleer itme gücünün olması gerektiğini göstermektedir. Eğer iki atom arasında bir bağ varsa buda ortalama uzaklıkta U'nun bir minimum değerinin olduğunu gösterir. Bu uzaklık ta genellikle 2 Å dir.

N tane birbirleriyle etkileşen atomun potansiyelini  $V(r_1, r_2 \dots r_N)$ , ikili etkileşim potansiyellerinin toplamı olarak yazabiliriz, çünkü elektrostatik potansiyel lineer olan Laplace denklemlerini sağlar. Atomlar arası potansiyel

lineer olmayan Schrödinger denkleminde elde edilir. Bu potansiyeller genelde çiftler halinde toplanamaz fakat çiftler halinde toplandığı farz edilir.

Simülasyonlarda kullanılan birçok etkileşme potansiyeli vardır. Bunlara örnek olarak Embedded atom potansiyeli, Gupta potansiyeli ve Lenard Jones potansiyeli sayılabilir. Şimdi bunlara kısaca göz atalım.

### 2.3.1 Embedded Atom Potansiyeli

Atomlar arası etkileşimi gösteren metotlardan bir tanesi de Daw ve Bakes'in<sup>(28)</sup> geliştirdiği Embedded atom potansiyelidir. Daw ve Bakes, ikili etkileşim potansiyel enerjisine, bölgesel elektron yoğunluğunun fonksiyonu olan ve atomların etkileşmelerini gösteren yeni bir terim ilave ederek farklı bir potansiyel tanımı yapmıştır. Elektrostatik etkileşme potansiyeli ve elektron yoğunluk fonksiyonu yardımıyla Schrödinger denkleminin çözümünü elde etmişlerdir. Metalik sistemlerin yapı ve enerjileriyle ilgili yaptıkları bu çözümlerde deneysel sonuçlara yakın değerler bulmuşlardır.

Embedded atom potansiyelinde temel fikir şudur; metalin elektron yoğunluğu yaklaşık olarak her bir atomun, elektron yoğunluğuna katkısının toplamıdır. Bir atomun çevresindeki elektron yoğunluğunu hesaplamak için o atomun elektron yoğunluğuyla diğere atomların oradaki elektron yoğunluğunu toplamak gerekir. Böylece her bir atomu çevresindeki atomların elektron yoğunluğu içerisinde gömülmüş (embed) olarak düşünebiliriz.

Embedded atom potansiyeli, bir atomun komşu atomların elektron yoğunluğu içerisine gömülmesi için gerekli olan embedding enerjisiyle,

atomlar arası etkileşmeyi gösteren etkileşme potansiyelinin toplanmasıyla bulunabilir. Bunu aşağıdaki gibi gösterebiliriz.

$$V_{EA} = \sum_i \left[ F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \varphi(r_{ij}) \right] \quad (2.13)$$

$\varphi(r_{ij})$ , i. ve j. atomlar arasındaki  $r_{ij}$  mesafesine bağlı bir fonksiyondur ve atomların birbirleriyle etkileşmesini gösterir. F , fcc kristal yapı için gerekli olan embedding enerjisidir<sup>(56,57)</sup>. i. atomun civarındaki toplam elektron yoğunluğu ise  $\bar{\rho}_i$  dir.  $\varphi(r_{ij})$  ve  $\bar{\rho}_i$  yi aşağıdaki gibi gösterebiliriz.

$$\varphi(r) = D_M \{1 - \exp[-\alpha_M (r - R_M)]\}^2 - D_M \quad (2.14)$$

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}) \quad (2.15)$$

Burada  $\rho(r)$ ;

$$\rho(r) = r^6 (e^{-\beta r_{ij}} + 2^9 e^{-2\beta\beta}) \quad (2.16)$$

Embedded potansiyel enerjisi (Ag, Au, Pt ve Ni) gibi geçiş metallere doğru sonuç vermektedir. Bunun yanında metaller, yarıiletkenler ve diğer atomlar için kullanılan ve Modified Embedded Atom potansiyeli (MEAM) olarak adlandırılan daha genel bir potansiyel kullanılmaya başlanmıştır<sup>(58,59,60)</sup>. İkisinin farkı MEAM daki açı bağımlılığından kaynaklanmaktadır.

Bu çalışmada Embedded atom potansiyeli için Voter ve Chen<sup>(41)</sup> tarafından önerilen parametreler kullanılmıştır.



### 2.3.2 Gupta Potansiyeli

Gupta potansiyeli Gupta'nın<sup>(53)</sup> katı maddelere uyan enerji ifadesinden çıkartılmıştır. Her bir N atomu için toplanan itme çiftinin terimiyle çok parçacıklı çekme terimi için yazılabilir.

$$V = \sum_{i=1}^N \left[ \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^N V_{ij}^r(r_{ij}) - \sqrt{\sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^N V_{ij}^m(r_{ij})} \right] \quad (2.16)$$

$$V_{ij}^r = A \exp \left( -p \left[ \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right] \right) \quad (2.17)$$

$$V_{ij}^m = \zeta^2 \exp \left( -2q_{ij} \left[ \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right] \right) \quad (2.18)$$

Burada  $r_{ij}$  i. ve j. atomlar arası uzaklıktır.

### 2.3.3 Lenard-Jones Potansiyeli

Lenard Jones<sup>(63)</sup> potansiyeli soy gazlar için geliştirilmiştir. Sıkı soy gazların serbest durumda sahip oldukları kararlı ve kapalı kabuk (closed-shell) biçiminden birazcık bozulmuş soy gaz atomlarına dayanır. Böyle küçük bozulmalar dipole etkileşimiyle açıklanabilir ve çekim potansiyeliyle gösterilebilir. Çekim potansiyeli  $r^{-6}$  ile orantılıdır ve burada r atomlar arası uzaklıktır. Kısa mesafelerde itme kuvveti çekme kuvvetinden daha güçlüdür. Lenard Jones potansiyeli şu fonksiyonel formdadır.

$$V_{ij} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.19)$$

$\epsilon$  ikili etkileşimi karakterize eder. Bu potansiyel soy gazlar tarafından oluşturulmuş van der Waals topları arasındaki etkileşmeyi iyi tanımlamaktadır.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde simülasyonlarda elde edilen sonuçlar verilerek bu sonuçların değerlendirilmesi yapılacaktır. Öncelikle Ni topakları için 3-70 ve Au topakları için 3-75 atom aralığında elde edilen en düşük enerjili yapılar verilerek, bu yapıların oluşum mekanizmaları hakkında bilgi verilecektir. Daha sonra elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak hesaplanan bağlanma enerjisi, birinci fark enerjisi, ikinci fark enerjisi, ortalama komşu sayısı, ortalama bağ uzunluğuyla ilgili grafikler verilip değerlendirilecektir. Bu işlemler önce nikel sonra altın için yapılırken bulunan sonuçlar literatürdeki değerlerle karşılaştırılacaktır.

Çizelge halinde verilecek olan bağlanma enerjisi (BE), birinci ( $\Delta E^{(1)}$ ) ve ikinci fark enerjileri ( $\Delta E^{(2)}$ ) ile ilgili formüller aşağıda verilmiştir<sup>(2,14,15)</sup>.

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

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

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

Bağlanma enerjisi, birinci ve ikinci fark enerjileri farklı sayıda atom içeren topakların kararlılıklarının karşılaştırılmasında kullanılır.

#### 3.1 Ni ( $3 \leq N \leq 70$ ) topaklarının minimum enerjili yapıları

Bu bölümde bahsedeceğimiz nikel topaklarının bulunan en düşük enerjili yapıları ekler bölümünde verilmiştir. Ayrıca nikel topaklarının toplam enerji değerleri (eV), atom başına düşen bağlanma enerjileri (eV/atom),

birinci ve ikinci fark enerjileri (eV), nikel topaklarının simetrisi, ortalama bağ uzunlukları (Å), ve ortalama komşu sayıları çizelge 3.1. ve 3.2.'de verilmiştir.

$Ni_N$  (N=3-70) topaklarının elde edilen en düşük enerjili yapıları ekler bölümünde (Ek A) gösterilmiştir. Ekler bölümünde verilen şekilde de görüldüğü gibi  $Ni_3$ 'ün en düşük enerjili yapısı düzlemsel bir eşkenar üçgen (trimer) şeklindedir. Bu yapıda her bir atom arasındaki uzaklık 2.28 Å'dur.  $Ni_3$ 'ün bulunan simetrisi ref. 35 ile uyumaktadır.  $Ni_4$  topağının global minimumu ise  $Ni_3$ 'ün üçgen yapısına bir atom eklenmesiyle oluşan üçgen piramittir (tetrahedron). Üçgen piramidi oluşturan atomların her birinin diğerine uzaklığı eşittir (2.33 Å).  $Ni_4$  için benzer yapılar referans 32 ve 35'de rapor edilmiştir.  $Ni_5$ 'in en düşük enerjili yapısı tabanları ortak iki üçgen piramitten oluşmuştur (trigonal bipyramid). Tabanı oluşturan atomların kendi aralarındaki uzaklıklar 2.38 Å iken bu atomlarla tepe noktalarındaki atomlar arasındaki uzaklık 2.33 Å'dur. Bu topak için elde ettiğimiz sonuçlar Ref. 35 ile uyumluysen, Ref 10'da elde edilen en düşük enerjili yapı bu çalışmada elde edilen yapıdan farklıdır.

$Ni_6$ 'nın en düşük enerjili yapısı,  $Ni_5$ 'e eklenen tek atomun ortak kullanılan üçgen tabana eklenip bu yapıyı kareye dönüştürmesiyle oluşmuştur. Sonuçta oluşan yapı bir kare piramittir (oktahedron). Bu yapıda atomların birbirlerine olan uzaklığı 2.35 Å, ortalama komşu sayısı 4.0'dır. 32 ve 26 numaralı referanslarda bulunan yapılar bu çalışmadaki ile uyumlu fakat 10 numaralı referansta bulunan yapı bizimkinden farklıdır. Ayrıca ref. 35'te rapor edilen simetri bizimkinden farklı olarak  $O_h$  bulunmuştur.  $Ni_7$ 'nin en düşük enerjili yapısı ise  $Ni_6$ 'ninkiyle benzer bir oluşuma sahiptir.

**Çizelge 3.1.** Ni ( $3 \leq N \leq 39$ ) topaklarının sırasıyla enerjileri E(eV), atom başına düşen bağlanma enerjileri BE, birinci  $\Delta E^{(1)}$  ve ikinci fark  $\Delta E^{(2)}$  enerjileri, simetriler (PG), ortalama bağ uzunluğu (ort. d) ve ortalama komşu sayısı (ort. Z)

N	E(eV)	BE	$\Delta E^{(1)}$	$\Delta E^{(2)}$	PG	Ort.d (Å)	Ort. Z
3	-3.720	-1.240			D <sub>3h</sub>	2.279	2.000
4	-8.155	-2.039	-4.435	1.169	T <sub>d</sub>	2.329	3.000
5	-11.422	-2.284	-3.266	-0.424	D <sub>3h</sub>	2.490	3.600
6	-15.112	-2.519	-3.690	0.311	C <sub>4h</sub>	2.545	4.000
7	-18.492	-2.642	-3.380	0.036	D <sub>5h</sub>	2.714	4.571
8	-21.835	-2.729	-3.343	-0.116	D <sub>2d</sub>	2.823	4.500
9	-25.294	-2.810	-3.459	-0.140	C <sub>2v</sub>	2.969	5.111
10	-28.893	-2.889	-3.599	0.056	C <sub>3v</sub>	3.051	5.400
11	-32.437	-2.949	-3.544	-0.499	C <sub>2v</sub>	3.135	5.636
12	-36.480	-3.040	-4.043	-0.598	C <sub>5v</sub>	3.163	6.000
13	-41.121	-3.163	-4.641	1.674	D <sub>5</sub>	3.183	6.462
14	-44.088	-3.149	-2.967	-0.646	C <sub>3v</sub>	3.245	6.429
15	-47.701	-3.180	-3.613	0.096	C <sub>2v</sub>	3.291	6.533
16	-51.218	-3.201	-3.517	-0.010	C <sub>s</sub>	3.335	6.625
17	-54.745	-3.220	-3.527	-0.246	C <sub>2</sub>	3.372	6.706
18	-58.517	-3.251	-3.773	-0.719	C <sub>s</sub>	3.385	6.889
19	-63.009	-3.316	-4.491	1.096	D <sub>5h</sub>	3.404	7.158
20	-66.404	-3.320	-3.395	-0.037	C <sub>2v</sub>	3.441	7.200
21	-69.836	-3.326	-3.432	-0.220	C <sub>s</sub>	3.517	7.238
22	-73.488	-3.340	-3.652	-0.681	C <sub>s</sub>	3.484	7.364
23	-77.821	-3.384	-4.333	0.951	D <sub>3h</sub>	3.501	7.565
24	-81.203	-3.383	-3.382	-0.426	C <sub>2v</sub>	3.532	7.583
25	-85.012	-3.400	-3.808	-0.085	C <sub>3</sub>	3.598	7.440
26	-88.905	-3.419	-3.893	0.256	S <sub>4</sub>	3.556	7.846
27	-92.543	-3.428	-3.638	-0.390	C <sub>2v</sub>	3.564	7.852
28	-96.571	-3.449	-4.028	0.508	T	3.609	7.714
29	-100.090	-3.451	-3.519	-0.169	C <sub>3</sub>	3.646	7.655
30	-103.778	-3.459	-3.688	-0.140	C <sub>s</sub>	3.668	7.533
31	-107.607	-3.471	-3.829	-0.239	C <sub>3</sub>	3.682	7.935
32	-111.674	-3.490	-4.067	0.346	D <sub>3</sub>	3.651	7.875
33	-115.396	-3.497	-3.722	0.011	C <sub>2</sub>	3.694	7.818
34	-119.107	-3.503	-3.711	-0.186	C <sub>s</sub>	3.709	7.765
35	-123.004	-3.514	-3.897	0.129	D <sub>3</sub>	3.671	7.714
36	-126.771	-3.521	-3.768	-0.190	C <sub>s</sub>	3.660	7.667
37	-130.729	-3.533	-3.957	-0.297	C <sub>2</sub>	3.716	7.946
38	-134.983	-3.552	-4.254	0.324	S <sub>2</sub>	3.939	7.579
39	-138.914	-3.562	-3.931	0.151	C <sub>5</sub>	3.716	7.846

**Çizelge 3.2.** Ni ( $40 \leq N \leq 70$ ) topaklarının sırasıyla enerjileri  $E$ (eV), atom başına düşen bağlanma enerjileri  $BE$ , birinci  $\Delta E^{(1)}$  ve ikinci fark  $\Delta E^{(2)}$  enerjileri, simetriler (PG), ortalama bağ uzunluğu (ort. d) ve ortalama komşu sayısı (ort. Z)

<b>N</b>	<b>E(eV)</b>	<b>BE</b>	<b><math>\Delta E^{(1)}</math></b>	<b><math>\Delta E^{(2)}</math></b>	<b>PG</b>	<b>Ort.d (Å)</b>	<b>Ort. Z</b>
40	-142.693	-3.567	-3.780	0.288	C <sub>s</sub>	3.715	7.950
41	-146.185	-3.565	-3.491	-0.357	C <sub>s</sub>	3.719	7.951
42	-150.034	-3.572	-3.849	-0.313	C <sub>2</sub>	3.767	8.286
43	-154.195	-3.586	-4.161	0.496	C <sub>s</sub>	3.686	7.953
44	-157.860	-3.588	-3.665	-0.419	C <sub>s</sub>	3.730	8.045
45	-161.945	-3.599	-4.084	-0.192	C <sub>s</sub>	3.690	8.000
46	-166.221	-3.614	-4.277	0.693	C <sub>2v</sub>	3.703	8.087
47	-169.805	-3.613	-3.583	-0.493	C <sub>s</sub>	3.717	8.085
48	-173.881	-3.623	-4.077	-0.203	C <sub>s</sub>	3.706	8.125
49	-178.162	-3.636	-4.280	0.721	C <sub>3</sub>	3.717	8.204
50	-181.721	-3.634	-3.559	-0.621	C <sub>s</sub>	3.733	8.200
51	-185.901	-3.645	-4.180	-0.127	C <sub>2v</sub>	3.715	8.235
52	-190.207	-3.658	-4.306	0.034	C <sub>3</sub>	3.723	8.308
53	-194.480	-3.669	-4.273	0,000	C <sub>2v</sub>	3.732	8.377
54	-198.752	-3.681	-4.272	1.140	C <sub>5v</sub>	3.740	8.444
55	-201.884	-3.671	-3.132	-1.132	C <sub>s</sub>	3.758	8.400
56	-206.148	-3.681	-4.264	0.832	C <sub>s</sub>	3.761	8.464
57	-209.580	-3.677	-3.432	-0.345	C <sub>s</sub>	3.754	8.456
58	-213.358	-3.679	-3.777	-0.490	C <sub>s</sub>	3.771	8.483
59	-217.624	-3.689	-4.267	0.435	C <sub>3</sub>	3.774	8.441
60	-221.456	-3.691	-3.832	-0.186	C <sub>s</sub>	3.765	8.500
61	-225.473	-3.696	-4.017	0.191	C <sub>2v</sub>	3.774	8.525
62	-229.300	-3.698	-3.826	0.038	C <sub>2</sub>	3.798	8.613
63	-233.088	-3.700	-3.789	-0.226	C <sub>s</sub>	3.778	8.540
64	-237.103	-3.705	-4.015	0.188	C <sub>s</sub>	3.781	8.563
65	-240.929	-3.707	-3.826	-0.030	C <sub>s</sub>	3.804	8.646
66	-244.786	-3.709	-3.857	-0.222	C <sub>s</sub>	3.874	8.303
67	-248.864	-3.714	-4.079	0.171	C <sub>2v</sub>	3.888	8.328
68	-252.772	-3.717	-3.908	-0.185	C <sub>s</sub>	3.813	8.706
69	-256.865	-3.723	-4.093	-0.167	C <sub>s</sub>	3.809	8.725
70	-261.124	-3.730	-4.259		C <sub>s</sub>	3.811	8.829

Ni<sub>6</sub>'ya eklenen atom yine ortak kullanılan tabana eklenerek bir beşgen oluşturmuştur (pentogonal bipyramid). Bu beşgen ikiz piramidin merkezinde atom yoktur. Beşgen piramitlerin tepesindeki atomların diğer atomlarla olan uzaklığı 2.37 Å ve beşgen içindeki atomların komşularıyla olan uzaklığı 2.35 Å'dur. Ni<sub>7</sub>'nin tepe atomlarının birbirlerine olan uzaklığı 2.55 Å dur ve atomların ortalama bağ uzunluğu 2.714 Å dur. 32. ve 26. referanslarda bulunan yapılar bizim yapılarımızla uyumlu fakat ref. 10'da Ni<sub>7</sub> için bulunan yapıların ikinci izomeri bizimkiyle aynıdır. Ref. 10'da en düşük enerjili yapı olarak yüzeyine bir atom kapmış kare piramid (a capped octahedron) bulunmuştur. Ref. 35'de bulunan simetri bizim bulduğumuz simetriyle aynıdır. Ni<sub>8</sub>'e gelindiğinde eklenen atom ortak kullanılan tabana girmemekte, aksine bir önceki yapıyı oluşturan beşgenden bir atomu da alarak yüzeye eklenmektedir. (Ni<sub>6</sub>'nın (oktahedron) yapısına iki atom eklenmesiyle (bicapped oktohedron)) Bu yapı Ref. 10'da bulunan yapı ile uyumludur. Ni<sub>8</sub> in ortalama komşu sayısı 4.5 ve ortalama bağ uzunluğu 2,823 Å dur. Bulunan yapının simetrisi ref. 35 ile uyumludur.

Ni<sub>9</sub>, Ni<sub>10</sub>, Ni<sub>11</sub> ve Ni<sub>12</sub>'nin en düşük enerjili yapılarının oluşum mekanizmalarının temelini Ni<sub>7</sub>'nin beşgen ikiz piramid (pentogonal bipyramid) yapısı oluşturmaktadır. Bu yapıya birer atom eklenmesiyle şekil icosahedral yapıyı tamamlayacak şekilde büyümektedir. Ni<sub>7</sub>'nin beşgen ikiz piramid yapısında piramitlerin tepesini oluşturan atomlardan biri yeni oluşan icosahedral yapının merkezine koyarken. Diğerleri ise oluşan icosahedral yapının tepe atomu olacak şekilde yerleşmiştir. Ni<sub>9</sub> ile beşgen ikiz piramidin alt yüzeyine iki atom eklenmiştir. Ni<sub>10</sub> da beşgen ikiz piramide eklenen atom sayısı 3 ve Ni<sub>11</sub> de 4 tane olmaktadır. Ni<sub>12</sub> de ise Ni<sub>7</sub> ye 5 atom eklenmesiyle

yapı tepe atomlarından biri olmayan icosehedral bir yapıya dönmüştür. Ni<sub>9</sub> dan Ni<sub>12</sub> ye kadar ortalama bağ uzunlukları ve ortalama komşu sayısı artmaktadır. Ni<sub>9</sub>, Ni<sub>10</sub>, Ni<sub>11</sub> ve Ni<sub>12</sub> için ref. 35'de verilen simetriler ve yapılar bu çalışmadakilerle uyumludur. Ref. 10'da Ni<sub>9</sub>, Ni<sub>10</sub>, Ni<sub>11</sub> için bulunan en düşük enerjili yapılar bizimkinden farklı fakat Ni<sub>12</sub> için bulunan yapı bizim bulduğumuz gibi taban atomu olmayan icosehedraldır. Aynı referansta Ni<sub>10</sub>'un simetrisi D<sub>4d</sub> verilmiştir, bu değer bizde C<sub>3v</sub>'dir. Ni<sub>12</sub> için bizim bulduğumuz en düşük enerjili yapı ref. 26'da verilen yapıyla da uyum göstermektedir.

Ni<sub>12</sub> topağına bir atom eklenmesiyle oluşan Ni<sub>13</sub> tam bir icosahedral yapıdır. Bu yapıda bir merkez atom ve merkez atom etrafında küresel yüzeye yerleştirilmiş kabuk atomları vardır. Kabuk atomlarının merkez atoma olan uzaklığı 2,329 Å'dur ve kabuk atomlarının birbirlerine olan uzaklığı 2,449 Å'dur. Ni<sub>13</sub>'ün ortalama bağ uzunluğu 3,183 Å ve ortalama komşu sayısı 6,46 dır. Ni<sub>13</sub>'ün simetrisi ise D<sub>5</sub>'dir, oysa 35. referansta simetri I<sub>h</sub> olarak verilmiştir. Bütün referanslarda Ni<sub>13</sub>'ün yapısı icosahedral olarak verilmektedir.

Ni<sub>14</sub> topağının en düşük enerjili yapısı icosahedral yapının kabuğuna bir atom eklenmesiyle oluşmaktadır. Bu yapı 32, 35 ve 26. referanslarda bulunan en düşük enerjili yapılarla aynı fakat 10. referansta bulunan yapıdan farklıdır. Bu referansta Ni<sub>14</sub>'ün şekli icosahedral yapının beşgen halkasına bir atom eklenmesiyle oluşan şekildir. Ayrıca Ni<sub>14</sub> topağının simetrisi 35. ve 25. referansta verilen simetrilerle uyumludur.



Ni<sub>15</sub>-Ni<sub>18</sub> topaklarında Ni<sub>19</sub> topağının oluşumuna giden bir mekanizma vardır. Ni<sub>15</sub> ve Ni<sub>16</sub> topaklarında ikosahedral yapının kabuğuna yeni atomlar eklenmiştir. Ni<sub>15</sub>'de eklenen atom 2 ve Ni<sub>16</sub>'da eklenen atom sayısı 3 olmaktadır. Bu eklenen atomlar ikosahedral yapının beşgen halkasına neredeyse paralel olacak şekilde yeni bir halka oluşturmaya başlamıştır. Ni<sub>15</sub> in en düşük enerjili yapısı 32. referansta rapor edilen yapıyla uyumlu fakat bazı literatürlerde<sup>(10, 35)</sup> Ni<sub>15</sub>'in yapısı ikosahedral yapının beşli halkalarına birer atom eklenmesiyle oluşan altıgen halkalı (icositetrahedron) yapı olarak rapor edilmiştir. Ayrıca Ni<sub>15</sub>'in simetrisi 25. referans ile uyumludur. Ni<sub>16</sub>'nın simetrisi ise her bazı literatürde<sup>(25, 35)</sup> verilen simetri ile de uyumludur. Ni<sub>16</sub>'nın bulduğumuz en düşük enerjili yapısı ise 10 ve 35 numaralı referanstakilerden de farklıdır. 32. referansta ise bizim bulduğumuz yapıya benzer bir yapı rapor edilmiştir.

Ni<sub>17</sub>'nin en düşük enerjili yapısında ise Ni<sub>14</sub> ile başlayan ve Ni<sub>15</sub> ve Ni<sub>16</sub> ile devam eden yeni halka oluşturma işlemine ara verilmiş yeni atom ortadaki halkayla yaklaşık aynı düzlemde olacak şekilde yapıya eklenmiştir. Yeni eklenen atom eski halkayı fazla bozmadan yapıdan ayrık şekilde durmaktadır. Bu yapı literatürdeki bazı çalışmalarda<sup>(10, 35)</sup> rapor edilen yapılardan tamamen farklıdır. 35. referansta Ni<sub>17</sub>'nin simetrisi C<sub>2v</sub> olarak rapor edilmiştir, bu değer bu çalışmadaki simetriden farklıdır. Fakat 25. referansta rapor edilen simetri (C<sub>2</sub>) bizim bulduğumuzla uyumludur.

Ni<sub>18</sub> topağında ise bazı atomları çakışık çiftli ikosahedral yapının oluşturduğu bir şekil vardır. Fakat bu ikosahedral yapılardan bir tanesinin halkasında bir atom eksiktir. Bu yapı literatürdeki bazı çalışmalarda<sup>(10, 35)</sup> rapor edilen yapılardan tamamen farklıdır. Bazı literatürde<sup>(32)</sup> rapor edilen

yapılarda ise çiftli ikosahedral yapının tepe atomlarından bir tanesi eksik gözükmektedir. 25. referansta rapor edilen simetri bizim bulduğumuz simetriyle aynıdır.

$Ni_{19}$  topağının en düşük enerjili yapısı, beşgen halkalar ortak olmak üzere iki  $Ni_{12}$  yapısının taban tabana geçmesiyle oluşmuştur. Bu yapının iki tane merkez atomu vardır ve yapıda simetriyi bozacak ek atom bulunmamaktadır. Tek kabuklu ikosahedral yapının çift kabuklu ikosahedral yapıya dönüşürken oluşturduğu özel bir yapıdır. Bu yapı ile artık ikinci kabuk için  $Ni_{14}$  ile başlayan boyuna büyüme tamamlanmış ve atom eklenmesiyle enine büyüme başlayacaktır. Bu topağın ortalama bağ uzunluğu 3,40 Å ve ortalama komşu sayısı 7,16'dır.  $Ni_{19}$  için bulduğumuz yapı literatürde<sup>(35, 32, 26)</sup> rapor edilen yapılarla uyumludur. Fakat 10. referansta  $Ni_{19}$  için farklı bir yapı rapor edilmiştir. Aynı referansta simetri bizim bulduğumuz simetriden farklı olarak  $D_{4d}$  olarak rapor edilmiştir. Bunun yanında 25 ve 35 numaralı referanslarda  $Ni_{19}$  için verilen simetri aynen bizim bulduğumuz gibi  $D_{5h}$  olarak verilmiştir. Ayrıca referans 10'da verilen yapının sadece bir merkez atomu olduğu belirtilmiş oysa bizim sonuçlarımızda ve referans 35 ve 26 da rapor edilen yapılarda iki merkez atom bulunmaktadır.

$Ni_{20}$  topağının en düşük enerjili yapısı oluşurken çift katlı ikosahedral yapının ( $Ni_{19}$ 'un yapısı) ortadaki beşli halkasının dışına, halka ile aynı düzlemde olacak şekilde yeni bir atom bağlanmıştır. (Yeni eklenen atom beşli halkayı altılı yapmak yerine halkanın dışında durmaktadır) Ayrıca yeni eklenen bu atom alt ve üst halkalardaki birer atomla da bağ yapmıştır.  $Ni_{20}$  için bulduğumuz yapı referans 32 ve 35 de verilenlerle aynı fakat referans 10

da verilen yapıdan tamamen farklıdır. Ayrıca bulduğumuz simetri 25. ve 35. referanslarda rapor edilen simetriyle aynıdır.

$Ni_{21}$  topağı oluşurken  $Ni_{20}$ 'deki yapının üst beşli halkasına bir atom daha eklenerek altılı bir halka oluşur. Bu esnada,  $Ni_{20}$  topağındaki orta beşli halkanın dışındaki atom bu halkanın içine girerek başka bir altılı halka oluşturur. Yeni oluşan yapıda tam olarak düzlemsel olmayan iki altılı halka ve bir beşli halka meydana gelir.  $Ni_{19}$ 'dan sonra gelen  $Ni_{20}$ ,  $Ni_{22}$ ,  $Ni_{23}$ ,  $Ni_{24}$  gibi topaklarda yeni atomlar çiftli ikosahedral yapının hep orta kısmına eklendiği düşünülürse  $Ni_{21}$  bu sırayı bozan bir topak olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca bu atomların ortalama bağ uzunlukları incelenirse düzenli olarak artan bağ uzunluğu  $Ni_{21}$ 'de hızlı bir artış göstermektedir (3,517 Å). Bunun sonucu olarak arkasından gelen  $Ni_{22}$  ve  $Ni_{23}$  ün bağ uzunlukları (3,484 Å, 3,501Å)  $Ni_{21}$ den daha düşük kalmıştır.  $Ni_{21}$  için bulduğumuz şekil referans 10 ile uyumlu 35 ile uyumsuzdur. Ayrıca bulunan simetri referans 35'den farklı 25 ile aynıdır.

$Ni_{22}$ ,  $Ni_{23}$ ,  $Ni_{24}$ ,  $Ni_{25}$ ,  $Ni_{26}$ ,  $Ni_{27}$  ve  $Ni_{28}$  topaklarının en düşük enerjili yapılarında  $Ni_{19}$ 'da oluşan çiftli ikosahedral yapı genel olarak korunmakla birlikte yeni eklenen atomlar aynen  $Ni_{20}$ 'de olduğu gibi çiftli ikosahedral yapının ortasına eklenmektedir. Artık yapı ikinci kabuğu oluşturmaya başlamıştır.  $Ni_{22}$  topağında  $Ni_{19}$  a eklenen üç atom eski yapıyı bozmadan, yapının kabuğuna yeni atomlar bağlanmasıyla oluşmaktadır. Yeni eklenen atomlardan biri  $Ni_{20}$ 'deki gibi orta beşgen düzleminde diğer iki atom ise, bu atoma yakın olup bağ yapmak üzere orta beşgenle üst ve alt beşgen düzlemleri arasındadır. Bu yapı 35. ve 10. referanslarda rapor edilen yapılardan farklıdır. 10. referansta rapor edilen yapı  $Ni_{19}$ 'daki beşli halkaların

altılı halkalara dönüştüğü bir yapıdır. Ayrıca 25. ve 35. referanslarda rapor edilen simetriteler bizim bulduğumuz simetri ile uyumludur.

$Ni_{23}$  topağının en düşük enerjili yapısında  $Ni_{22}$  topağının en düşük enerjili yapısına bir atom daha eklenmiştir. Eklenen atom orta beşgen halkayla aynı düzlemde olmak üzere, daha önce eklenen 3 atomla bağ yapacak şekilde durmaktadır.  $Ni_{23}$  için bulduğumuz yapı referans 10 ve 35 de rapor edilen yapılardan farklıdır. Bulunan simetri ise referans 25 ile uyumlu olmakla birlikte referans 35 ile uyumsuzdur. Referans 35 de simetri  $C_2$  bulunurken bizim bulduğumuz ve referans 25 de rapor edilen simetri  $D_{3h}$ 'dir.

$Ni_{24}$  topağının en düşük enerjili yapısında ise  $Ni_{23}$  topağının yapısına bir atom yine orta beşgen halka ile aynı düzlemde olacak şekilde eklenmiştir. Fakat yeni eklenen atom daha önce eklenen dört atomla aynı tarafta değil, çiftli ikosahedral yapının diğer tarafındadır. Diğer bir deyişle yeni eklenen atomla daha önce eklenen dört atom arasında bağ yoktur.  $Ni_{24}$  topağı için bulduğumuz yapı 10 ve 35 numaralı referanslarda gösterilen yapılarla uyumlu değildir. 35. referansta rapor edilen simetri ( $C_2$ ) bizim bulduğumuz simetriye ( $C_{2v}$ ) yakındır. 25. referansta rapor edilen simetri ise bizim bulduğumuz simetriyle aynıdır.

$Ni_{25}$  topağında bulduğumuz yapıda  $Ni_{19}$ 'daki çiftli ikosahedral yapı kısmen deforme olmuştur ve yeni eklenen atomlar diğer topaklardaki yeni eklenen atomlara göre daha düzensiz bir şekildedirler.  $Ni_{20}$ ,  $Ni_{22}$ ,  $Ni_{23}$ ,  $Ni_{24}$  ile devam eden yapıdaki düzgün oluşum  $Ni_{25}$ 'te biraz bozulmuştur. Aynı topaklarda düzgün şekilde artan ortalama bağ uzunluğu  $Ni_{25}$ 'te hızla

artmıştır. Öyle ki  $Ni_{25}$ 'in bağ uzunluğu (3,598 Å) kendinden sonra gelen  $Ni_{26}$  (3,556 Å) ve  $Ni_{27}$ 'nin (3,564 Å) bağ uzunluklarından daha büyüktür. Aynı şekilde ortalama komşu sayısında genel olarak artış gözlenirken  $Ni_{25}$ 'te kendinden önceki iki topaktan daha düşük bir ortalama komşu sayısı (7,440) gözlenmektedir. ( $Ni_{23}$ 'ün ortalama komşu sayısı 7,565 ve  $Ni_{24}$ 'ün ortalama komşu sayısı 7,583 ,  $Ni_{25}$ 'in ortalama komşu sayısından daha düşüktür) 25. ve 35. referanslarda rapor edilen simetri bizim bulduğumuz simetriyle uyumludur.  $Ni_{25}$  topağı için bulduğumuz yapı referans 35'de rapor edilen yapıya benzemektedir fakat referans 10'da gösterilen yapıdan tamamen farklıdır.

$Ni_{26}$  topağının en düşük enerjili yapısında,  $Ni_{25}$  topağında deforme olan çiftli ikosahedral yapı tekrar düzenli hale gelmiştir. Yeni eklenen atomların tamamı ise çiftli ikosahedral yapının aynı tarafında toplanmıştır. Bu atomların bir kısmı orta beşli halka düzleminde diğerleri ise orta beşli halka ile üst ve alt halka düzlemleri arasında bulunmaktadır.  $Ni_{26}$  için bulduğumuz yapı 10. ve 35. referanslarda rapor edilen yapılardan tamamen farklıdır. Ayrıca 35. ve 25. referanslarda rapor edilen simetride bizim bulduğumuz simetriden tamamen farklıdır.

$Ni_{27}$  topağında  $Ni_{19}$ 'un çiftli ikosahedral yapısı korunmakla birlikte,  $Ni_{19}$ 'dan sonra eklenen sekiz atom dörderli iki grup halinde çiftli ikosahedral yapının orta kısmında sağ ve sol tarafa yerleşmiştir. Bulduğumuz yapı referans 35 ve 10'da rapor edilen yapılardan farklıdır. Ayrıca bizim bulduğumuz simetri 35. referansta verilen simetriden farklı olmakla birlikte 25. referansta verilen simetri ile aynıdır.

$Ni_{28}$  topağında çiftli ikosahedral yapı biraz deforme olmasına karşın yinede kolaylıkla ayırt edilebilmektedir ve  $Ni_{28}$  topağından itibaren büyüme iki kabuklu ikosahedral yapının ikinci kabuğunu oluşturacak şekilde yapılanmaya devam eder. Bu yapının halkalarında düzlemsellik kalmamıştır.  $Ni_{27}$ 'de iki tarafta düzenli olarak kümelenen atomlar yeni bir atomun eklenmesiyle daha karmaşık bir şekilde ana gövdeye bağlanmıştır. En düşük enerjili yapılardaki atom sayısı arttıkça yapı giderek karmaşık bir hal aldığı için literatürdeki yapılar ile bulduğumuz yapıların karşılaştırılması zorlaşmaktadır. Fakat  $Ni_{28}$  topağı için bizim bulduğumuz yapının 10. referansta bulunan yapıdan farklı olduğunu rahatlıkla söyleyebiliriz.

$Ni_{29}$  Topağında karmaşık farklı bir yapı vardır. Bu topak için bulduğumuz en düşük enerjili yapı literatürdeki bazı referanslardan<sup>(35,10)</sup> farklıdır. Ayrıca bulduğumuz simetri 35 numaralı referanstan farklı 25 numaralı referansla aynıdır.  $Ni_{30}$ 'da ise çiftli ikosahedral yapı biraz belli olmaktadır. Bu yapı etrafında, daha fazla atom içeren halkaların oluşmaya başladığını rahatlıkla söyleyebiliriz.  $Ni_{30}$  için bulduğumuz yapı 35. referansta verilen yapıya benzemektedir fakat 10. referansta verilen yapıdan tamamen farklıdır. Ayrıca bulduğumuz simetri 25. ve 35. referanslarda rapor edilen simetrimle aynıdır.  $Ni_{31}$  topağının en düşük enerjili yapısı da karışık görülmektedir. Bu yapı 10. ve 35. referanslarda verilen yapılardan farklıdır. Fakat 25. ve 35. referanslarda verilen simetrimle bizim bulduğumuz simetri uyumludur.

$Ni_{32}$ ,  $Ni_{33}$  ve  $Ni_{34}$ 'ün yapısında çiftli ikosahedral yapı ayırt edilmektedir. Yeni eklenen atomlar orta kısımda kabuğa yerleşerek yapıyı çevrelemeye başlayan (ikosahedral yapının beşli halkalarından daha büyük) iki halka

oluşturmaktadırlar. Atom eklendikçe bu halkalar dolmaktadır. Ni<sub>34</sub>'ün yapısında çiftli icosahedral yapı biraz bozulmuştur. Ni<sub>32</sub> için bulduğumuz yapı 10. referanstaki yapıdan farklıdır. Ayrıca bulduğumuz simetri (D<sub>3</sub>) referans 25'te rapor edilen simetriyle aynı olmasına rağmen referans 35'de rapor edilen simetriden (D<sub>2d</sub>) farklıdır. Ni<sub>33</sub> topağı için bulduğumuz simetride 25. referansla uyumlu 35. referansta verilen simetriyle (C<sub>s</sub>) uyumsuzdur. Aynı şekilde Ni<sub>34</sub> topağı için bulduğumuz (C<sub>s</sub>) simetride 25. referansla uyumlu 35. referansla (C<sub>2</sub>) uyumsuzdur.

Ni<sub>35</sub> topağında simetri öncekilere göre bozularak yapı daha karmaşık bir hal almıştır. Elde edilen simetri (D<sub>3</sub>) literatürde rapor edilenlerle uyumludur<sup>(35, 25)</sup>.

Ni<sub>36</sub> ve Ni<sub>37</sub> topaklarında önceki Ni<sub>33</sub> ve Ni<sub>34</sub>'te olduğu gibi orta kısımda dış kabuk oluşumu devam etmektedir. Bu topaklar için bulunan simetrier diğer bazı çalışmalarla uyumluyken<sup>(25)</sup>, bazılarıyla uyumlu değildir<sup>(35)</sup>.

Ni<sub>38</sub> topağı için bulduğumuz en düşük enerjili yapı şu ana kadar bulduğumuz yapılardan farklıdır. Bu yapı fcc (face centered cubic) benzeri düzgün bir şekle sahiptir (fcc truncated octahedron) ve ref. 26'da rapor edilen yapıyla uyumludur. Ni<sub>38</sub> için bulduğumuz simetri (S<sub>2</sub>) 25 ve 35 numaralı referanslarda rapor edilen (O<sub>n</sub>) yapılardan farklıdır.

Ni<sub>39</sub>, Ni<sub>40</sub>, Ni<sub>41</sub> yapılarında daha önce başlayan ikili ikosahedral yapının etrafını çevreleyen iki çemberin tamamlanmaya devam ettiği görülmektedir. Fakat Ni<sub>41</sub> de son eklenen atom çemberlerden herhangi birine katılmak yerine, ana yapının kabuğuna bağlanmış ayrık duran bir atom

görüntüsü vermektedir.  $Ni_{39}$  için bulduğumuz simetri 25. referansta verilen simetriyle aynı fakat 35. referansta verilen simetriden farklıdır.  $Ni_{40}$  ve  $Ni_{41}$  için bulduğumuz simetriler literatürdeki<sup>(25, 35)</sup> simetrilerle uyumludur.

$Ni_{42}$  topağının en düşük enerjili yapısı da şu ana kadar bulduğumuz yapılardan farklıdır. İlk bakışta  $Ni_{38}$ 'in deforme olmuş hali gibi gözükse de  $Ni_{38}$ 'den farklı bir yapısı var.  $Ni_{42}$  için bulduğumuz simetri 25. ve 35. referanslarda verilen simetriden farklıdır.

$Ni_{43}$ 'ten  $Ni_{49}$ 'a kadar olan yapıların birbirinin devamı olduğunu rahatlıkla söyleyebiliriz.  $Ni_{43}$ 'teki yapıda  $Ni_{30}$ 'dan başlayıp  $Ni_{40}$ 'a kadar devam eden çiftli ikosahedralin çevresine yeni iki halka eklenmesi olayı bitmiş ve çiftli ikosahedral yerini başka bir yapıya bırakmıştır. Yeni eklenen atomlar dış kabuk oluşturmaya devam etmektedir.  $Ni_{43}$ 'ün tepe atomları doğrultusunda, doğrusal beş tane atom bulunmaktadır. Ve bu beş atomun etrafında dört adet beşli halka ve bu halkaların etrafına (kabuğu oluşturan) üç adet daha büyük halkalar eklenmektedir. Bu büyük halkalar  $Ni_{43}$ 'te yarım halkalar şeklinde durmaktadır. Topak büyüdükçe yeni eklenen atomlar halkaları tamamlayacak şekilde yer almaktadırlar.  $Ni_{49}$ 'un yapısında da halkaların tamamlandığını söyleyemeyiz.  $Ni_{43}$ 'ten  $Ni_{49}$ 'a kadar bulduğumuz simetriler 25 numaralı referansta rapor edilen simetrilerle karşılaştırıldığında sadece  $Ni_{47}$  ve  $Ni_{49}$ 'un simetrilerinin bizim bulduğumuz simetriden farklı olduğu, diğer topakların simetrilerinin ise bulduğumuz simetriden aynı olduğu görülebilir. Simetriler 35 numaralı referansta rapor edilen simetrilerle karşılaştırdıklarında,  $Ni_{43}$ ,  $Ni_{45}$  ve  $Ni_{46}$ 'nın simetriden bulduğumuz simetriden uyumlu diğerlerinin uyumsuz olduğu görülmektedir.



Ni<sub>50</sub>'den Ni<sub>54</sub>'e kadar olan topakların en düşük enerjili yapılarına baktığımız zaman kabuğun eksiklerinin tamamlanmaya devam ettiği görülmektedir. Artık yapının çift kabuklu ikosahedral yapıya doğru gittiği açıkça belli olmaktadır. Bulduğumuz simetrisi literatürle karşılaştırdığımızda Ni<sub>52</sub>'nin simetrisinin 25. referanstaki simetriden farklı olduğu ama diğer topakların simetrisinin bulduğumuz simetrisine uyumlu olduğu görülebilir. Bulduğumuz simetrisi referans 35'de verilen simetrisiyle karşılaştırıldığında ise Ni<sub>53</sub> ve Ni<sub>54</sub>'ün simetrisinin uyumlu fakat Ni<sub>51</sub> ve Ni<sub>52</sub>'nin simetrisinin uyumsuz olduğu görülebilir.

Ni<sub>55</sub>'in en düşük enerjili yapısında çift kabuklu ikosahedral yapı dikkati çekmektedir. Bizim bulduğumuz yapının tam bir çift kabuklu ikosahedral yapıdan farkı bir atomun ikosahedral yapıdaki yerinde olmayıp hemen yanına ikinci kabuğun üzerine ana yapıdan ayrık bir şekilde tutunmasıdır. Ana yapının dışında kalan bu atomun asıl durması gereken yer ise boş durmaktadır. Bu tek atomdan dolayı tam bir çift kabuklu ikosahedral yapı elde edilememiştir. Ni<sub>55</sub>'in yapısı için referans 35 ve 26 da (mackay ikosahedral) ikosahedral olarak bahsedilmiştir. 35 ve 26 numaralı referanslarda simetri I<sub>h</sub> olarak verilmiştir fakat bizim bulduğumuz yapıda simetri C<sub>s</sub> dir.

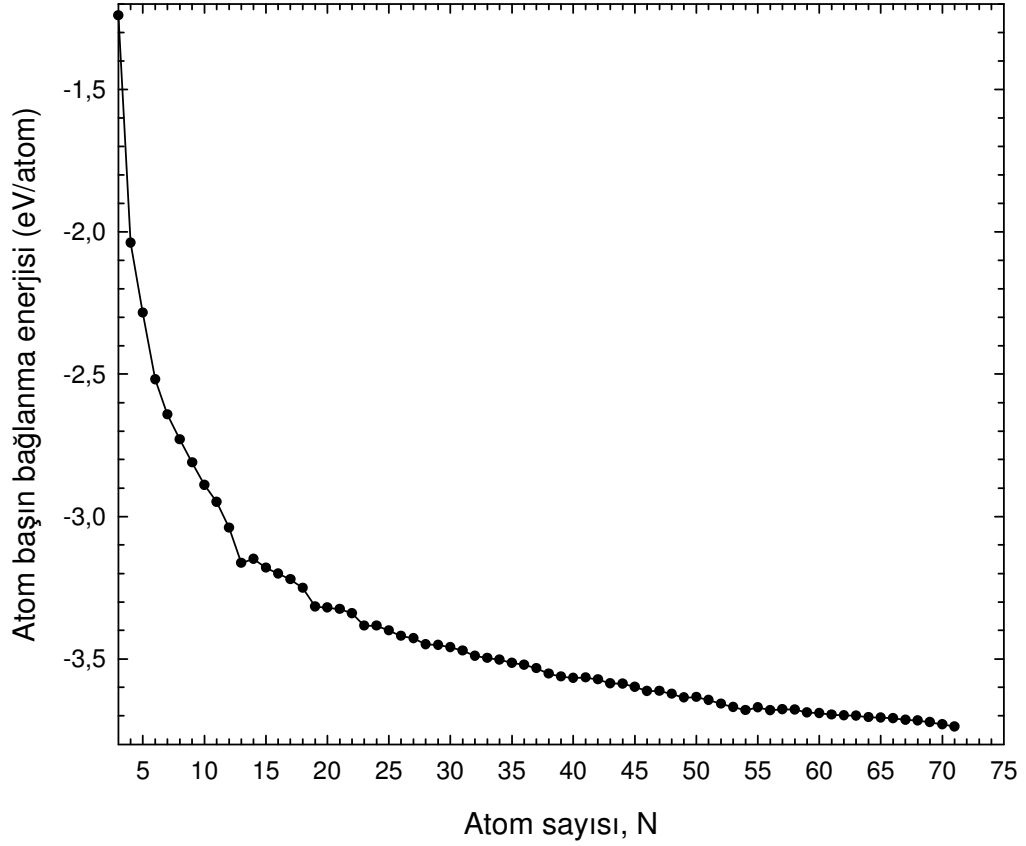
Ni<sub>56</sub> dan Ni<sub>65</sub>'e kadar elimizde artık tam bir ikosahedral yapı vardır. Yeni eklenen atomlar ikosahedral yapının kabuğuna hepsi aynı yerde olacak şekilde toplanmışlardır. Ni<sub>56</sub>'da ikosahedral yapıya bağlı sadece bir atom varken, Ni<sub>65</sub>'te yeni eklenen atomlar ikosahedral yapının altında büyük bir tümör varmış gibi kısmen kaplamıştır. Ni<sub>56</sub> ve Ni<sub>57</sub> için bulduğumuz simetrisi literatürdeki<sup>(25, 35)</sup> çalışmalarda rapor edilen simetrisiyle uyumludur. 35

numaralı referansta rapor edilen simetriler diğ er topaklar için bulduğ umuz simetrilere farklıdır. 25 numaralı referansta rapor edilen simetriler ise Ni<sub>58</sub> ve Ni<sub>59</sub> için uyumsuz fakat Ni<sub>60</sub> için uyumludur.

Ni<sub>66</sub> ve Ni<sub>67</sub> topağ ının en düşük enerjili yapısı diğ er topakların yapılarından oldukça farklıdır. Ni<sub>67</sub>'nin kenarlarından bıçakla kesilmiş hissi veren oldukça dü z bir şek li vardır. Bu yapı Ni<sub>38</sub>'deki gibi fcc (face centered cubic) benzeri dü zğ ün bir şek le sahiptir. Bu yapının simetrisi 35. referansta rapor edilen simetriyle (C<sub>2v</sub>) uyumludur.

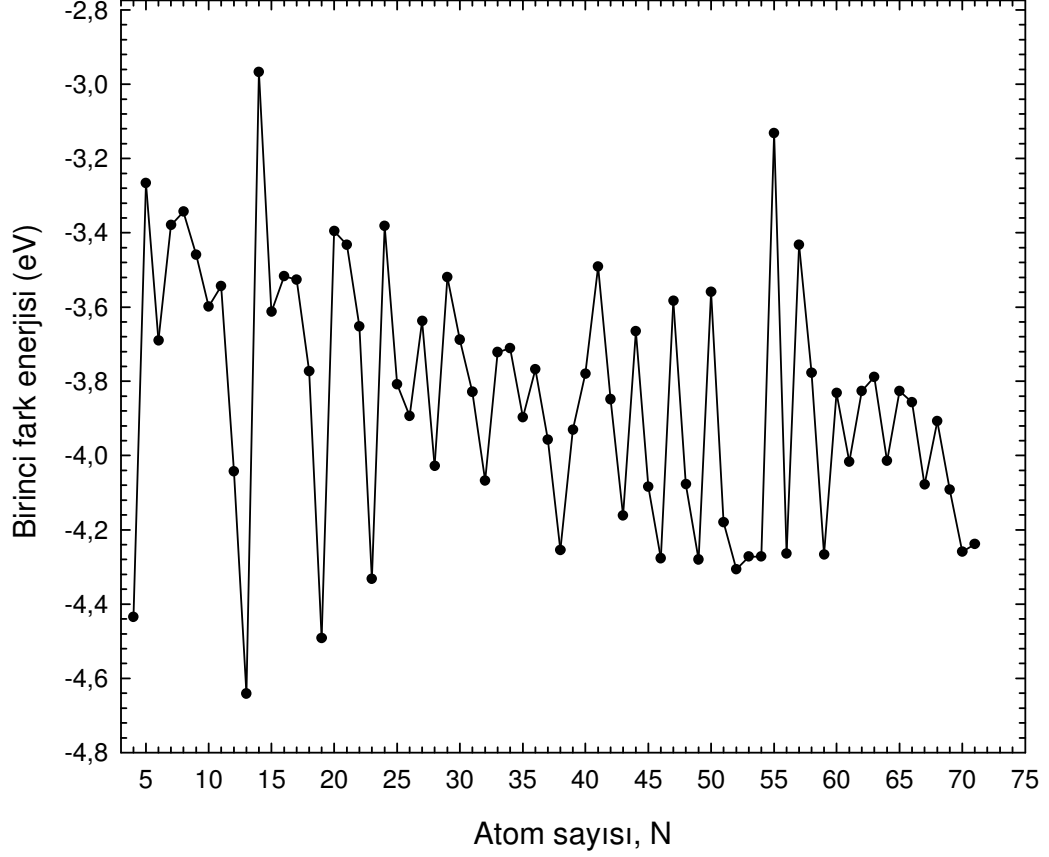
Ni<sub>68</sub> - Ni<sub>70</sub> topaklarının yapısında daha önce ikosahedral yapının altında tümör gibi duruyor dediğ imiz yapı büyümüş ve ikosahedral yapının altına yeni bir ikosahedral yapı oluşmaya başlamıştır. Topak büyüdükçe alt alta yapışık duran yarı ikosahedral yapılar iyice belli olmaya başlamıştır.

Şekil 3.1'de Nikel topakları için atom başına bağlanma enerjisinin atom sayısına göre değ işimi verilmiştir. Bu değ işim topakların kararlılıklarının karşılaştırılmasında bir ölçüdür. Eğri üzerindeki küçük pikler kararlı yapıları temsil etmektedir. Şekil 3.1'den de görüleceğ i gibi atom sayısı arttıkça bağlanma enerjisinin azaldığı görülmektedir. Bağlanma enerjisinin azalması kararlılığın arttığını gösterir. Şekil 3.1.'de oluş an ilk pik Ni<sub>13</sub> topağ ına aittir. Ni<sub>13</sub> topağ ı komşularına göre daha kararlıdır. İkinci pik ise Ni<sub>19</sub>'a aittir ve sonra Ni<sub>23</sub>'te nispeten küçük bir pik oluşmuştur.



**Şekil 3.1.**  $Ni_N$  ( $3 \leq N \leq 70$ ) topaklarının bağlanma enerjilerinin (BE) atom sayısına (N) göre değişimi.

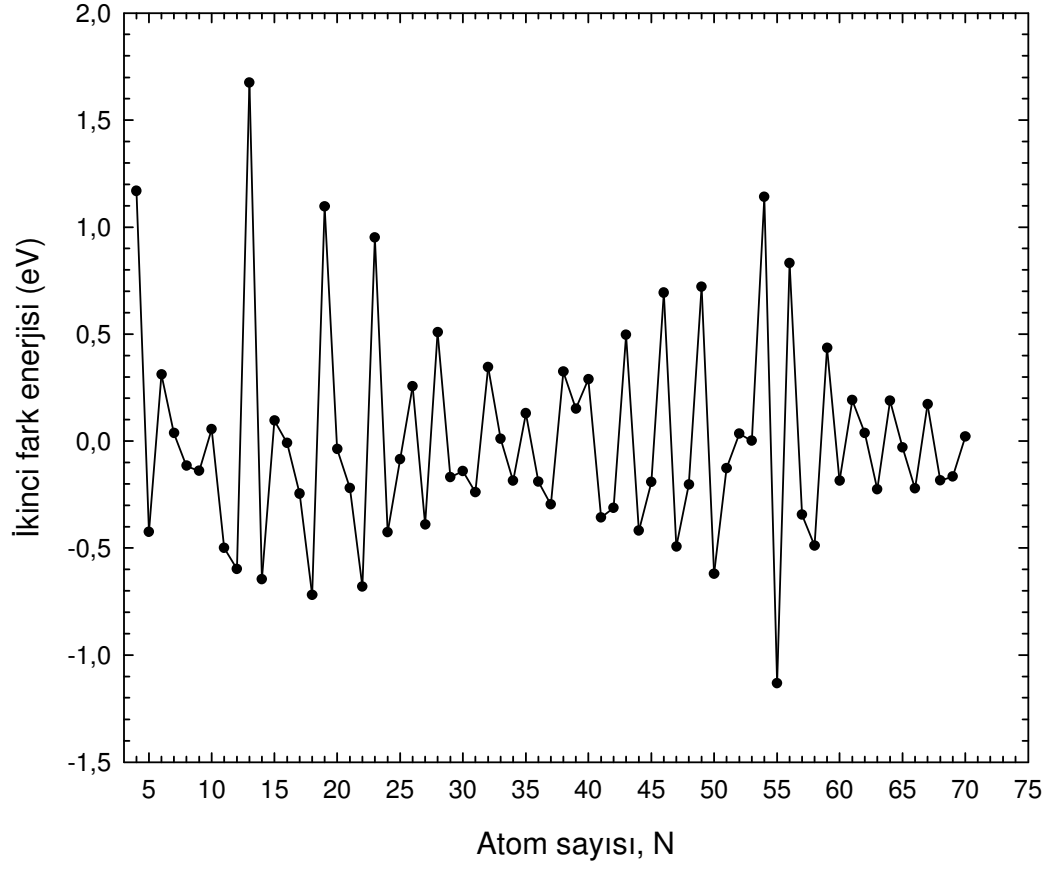
Topakların kararlılıklarının bir ölçüsü de birinci fark enerjisidir. Birinci fark enerjisi topağın yapısına bir atom eklenmesiyle oluşan enerji farkıdır. Birinci fark enerjisi grafiğini incelediğimiz zaman (şekil 3.2.) aşağı yönlü piklerin kararlı atomlara denk geldiğini görürüz. Bu grafikte aşağı yönlü büyük pikler 4, 13, 19, 23, 38'dir. Bağlanma enerjisi grafiğinde de yine 13, 19, 23, 38 de kararlılığı gösteren aşağı yönlü pikler vardı. Referans 35'de birinci fark enerjisinin pikleri 13, 38, 55, ve 75 olarak verilmiş.



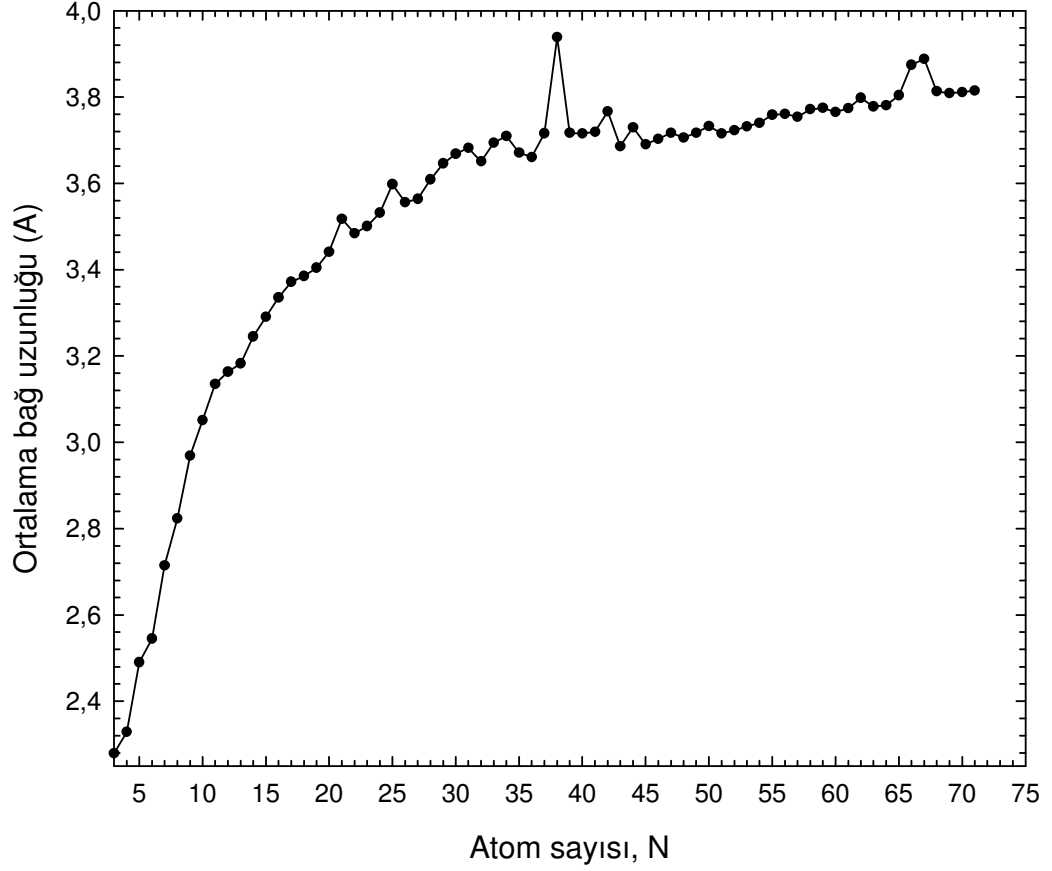
**Şekil 3.2.**  $Ni_N$  ( $3 \leq N \leq 70$ ) topaklarının birinci fark enerjisinin ( $\Delta E^{(1)}$ ) atom sayısına (N) göre değişimi

Topakların karalılıklarını test etmenin bir başka yolu da ikinci fark enerjisidir. İkinci fark enerjisi ( $\Delta E^{(2)}$ ), iki parçalanma yolunun  $X_{N+1} \rightarrow X_N$  ve  $X_N \rightarrow X_{N-1} + X$  enerji farkıdır.<sup>(2)</sup> İkinci fark enerjisi grafiğinde baskın pikler 4, 13, 19, 23, 46 da ortaya çıkmıştır. Bağlanma enerjisi ve birinci fark enerjisi pikleriyle karşılaştırdığımızda 13, 19 ve 23 göze çarpmaktadır. İkinci fark enerjisinin pikleri referans 35'de 13, 38, 55, ve 75 olarak verilmiş. Referans

25'te ise ikinci fark enerjisinin pikleri 13, 19, 23, 46, 49 ve 55 olarak verilmiştir. Bizim bulduğumuz pikler referans 25 ile uyumludur.

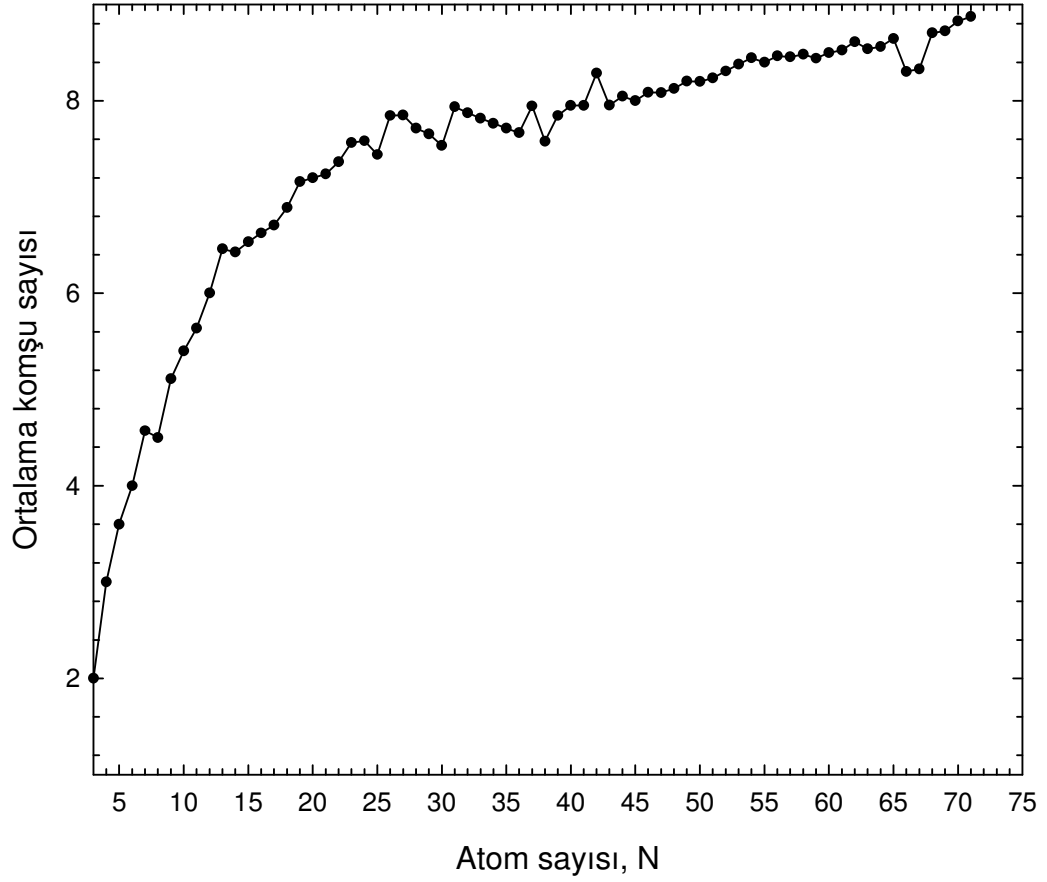


**Şekil 3.3.** Ni<sub>N</sub> (3 ≤ N ≤ 70) topaklarının ikinci fark enerjisinin ( $\Delta E^{(2)}$ ) atom sayısına (N) göre değişimi



**Şekil 3.4.**  $Ni_N$  ( $3 \leq N \leq 70$ ) topaklarındaki atomların ortalama bağ uzunluğunun atom sayısına (N) göre değişimi

Ortalama komşu sayısı grafiğinde 7, 13, 19, 23, 28, 31, 37, 42 gibi topaklarda pik oluşmuştur. Bunlardan 13, 19, 23 topakları diğer grafiklerde de dikkatimizi çekmişti.



**Şekil 3.5.**  $Ni_N$  ( $3 \leq N \leq 70$ ) topaklarındaki atomların ortalama komşu sayısının atom sayısına (N) göre değişimi

### 3.2 Au ( $3 \leq N \leq 75$ ) topaklarının minimum enerjili yapıları

Altın topaklarının bulunan en düşük enerjili yapıları ekler bölümünde verilmiştir. Ayrıca çizelge 3.3. ve 3.4.'te altın ile ilgili elde edilen ve hesaplanan nicelikler verilmiştir. Bu nicelikler toplam enerji değerleri (eV), atom başına düşen bağlanma enerjileri (eV/atom), birinci ve ikinci fark

enerjileri (eV), altın topaklarının simetrisi, ortalama bağ uzunlukları (Å), ve ortalama komşu sayılarıdır.

$Au_3 - Au_{14}$  topaklarının en dűřük enerjili yapıları, aynı aralıktaki nikel topaklarının yapılarına benzemektedirler.  $Au_3-Au_8$  topakları için bulduğumuz simetrisi ( $Au_6$  hariç) literatürde rapor edilen simetrisiyle aynıdır<sup>(20,35,8)</sup>.  $Au_6$ 'nın simetrisi<sup>(20,35,8)</sup> ( $O_h$ ) bu çalışmada elde edilen simetriden ( $T_d$ ) farklıdır.  $Au_3$ 'ün en dűřük enerjili yapısı  $Ni_3$ 'teki gibi düzlemsel bir eşkenar üçgen (trimer) şekindedir. Fakat  $Au_3$  topağında atomlar arasındaki mesafe 2.48 Å dur.  $Au_4$  topağının en dűřük enerjili yapısı ise ( $Ni_4$  gibi) üçgen piramittir (tetrahedron) ve bu yapıda atomların bađ uzunlukları eřit ve değeri 2.53 Å dur.  $Au_4$ 'ün en dűřük enerjili yapısı 6 numaralı referansta eşkenar dörtgen (planar rhombus) olarak verilmiştir.  $Au_5$ 'in en dűřük enerjili yapısı üçgen ikiz piramittir (trigonal bipyramid) ve tabanı oluşturan atomların kendi aralarındaki uzaklıklar 2.60 Å iken bu atomlarla alttaki ve üstteki atomlar arasındaki uzaklık 2.55 Å'dur. Literatürdeki bazı çalışmalarda<sup>(6)</sup>  $Au_5$  ikizkenar yamuk (trapezoidal) olarak verilmiştir, aynı çalışmada<sup>(6)</sup>  $Au_5$ 'in ikinci izomeri için elde edilen yapı üçgen ikiz piramittir.  $Au_6$ 'nın en dűřük enerjili yapısı ( $Ni_6$  gibi) kare piramittir (oktahedron). Fakat bu yapıda atomların birbirlerine olan uzaklığı 2.57 Å ve ortalama komşu sayısı 4.0 dır.  $Au_6$ 'nın en dűřük enerjili yapısı bazı çalışmalarda<sup>(6)</sup>  $D_{3h}$  simetrisi düzlemsel üçgen (planar triangle) olarak verilirken, başka çalışmalarda<sup>(26)</sup> rapor edilen yapı bu çalışmadaki yapıyla uyumludur.  $Au_7$ 'nin en dűřük enerjili yapısı  $Ni_7$  gibi beşgen ikiz piramittir (pentagonal bipyramid) fakat bu beşgen piramidlerin tepesindeki atomların diğer atomlarla olan uzaklığı 2.61 Å ve beşgen içindeki atomların komşularıyla olan uzaklığı 2.57 Å'dur.  $Au_7$ 'nin tepe atomlarının birbirlerine



olan uzaklığı 2.84 Å dur ve atomların ortalama bağ uzunluğu 2.98 Å dur. Literatürde rapor edilen yapılar<sup>(6, 20, 26)</sup> Au<sub>7</sub> için bu çalışmada elde edilen yapıyla uyumludur. Au<sub>8</sub> in en düşük enerjili yapısı Au<sub>6</sub>'nın (oktahedron) yapısına iki atom eklenmesiyle (bicapped oktohedral) elde edilmiştir. Au<sub>8</sub>'in en düşük enerjili yapısı 20. referansta rapor edilen yapıyla uyumlu fakat 6. referansta verilen yapıdan biraz farklıdır.

Au<sub>9</sub>, Au<sub>10</sub>, Au<sub>11</sub> ve Au<sub>12</sub>'nin en düşük enerjili yapıları (nikelde olduğu gibi) Au<sub>7</sub>'nin beşgen ikiz piramit (pentagonal bipyramid) yapısına birer atom eklenmesiyle şekil icosahedral yapıyı tamamlayacak şekilde büyümektedir. Au<sub>9</sub> için bulduğumuz yapı (bicapped pentagonal bipyramid) 6, 20 ve 35 numaralı referanslarda verilen yapılarla aynı fakat 8 numaralı referanstaki yapıdan farklıdır. 20 ve 35 numaralı referanslarda rapor edilen simetrier bulduğumuz simetriyle uyumlu iken 8 numaralı referanstaki simetri bulduğumuz simetriden farklıdır. Au<sub>10</sub> ve Au<sub>11</sub>'in en düşük enerjili yapıları 20. ve 35. referanslarda verilen yapılarla aynı fakat 6. referansta verilen yapılardan farklıdır. Au<sub>10</sub> ve Au<sub>11</sub>'in simetrieri ise 20 ve 35 numaralı referanslarda rapor edilen simetrierle uyumlu 8. referansta rapor edilen simetrierle uyumsuzdur.

Au<sub>12</sub>'nin yapısı (Ni<sub>12</sub> gibi) tepe atomlarından bir tanesi eksik olan ikosahedral yapıdır. 4. referansta rapor edilen Au<sub>12</sub>, Au<sub>13</sub>, Au<sub>14</sub> topaklarının minimum enerjileri bulduğumuz enerjilerle uyumludur. Au<sub>12</sub> topağı için bulduğumuz en düşük enerjili yapı 4. ve 20. referanslarda verilen yapılarla uyumlu fakat 6. 26. 35. ve 8. referanslarda verilen yapılardan farklıdır. Bulduğumuz simetri ise 20 numaralı referansla uyumlu iken 35. ve 8. referansta verilen simetrierle uyumsuzdur.

**Çizelge 3.3.** Au ( $3 \leq N \leq 39$ ) topaklarının sırasıyla minimum enerjileri E(eV), atom başına düşen bağlanma enerjileri BE , birinci  $\Delta E^{(1)}$  ve ikinci fark  $\Delta E^{(2)}$  enerjileri, simetriler (PG), ortalama bağ uzunluğu (ort. d) ve ortalama komşu sayısı (ort. Z)

N	E(eV)	BE	$\Delta E^{(1)}$	$\Delta E^{(2)}$	PG	Ort.d (Å)	Ort. Z
3	-5.280	-1.760			D <sub>3h</sub>	2.477	2.000
4	-8.850	-2.212	-3.570	0.246	T <sub>d</sub>	2.533	3.000
5	-12.174	-2.435	-3.324	-0.331	D <sub>3h</sub>	2.719	3.600
6	-15.828	-2.638	-3.655	0.332	T <sub>d</sub>	2.787	4.000
7	-19.151	-2.736	-3.322	0.040	D <sub>5h</sub>	2.983	4.571
8	-22.433	-2.804	-3.282	-0.036	D <sub>2d</sub>	3.111	5.000
9	-25.751	-2.861	-3.318	-0.102	C <sub>2v</sub>	3.279	5.111
10	-29.171	-2.917	-3.420	0.095	C <sub>3v</sub>	3.376	5.400
11	-32.497	-2.954	-3.326	-0.186	C <sub>2v</sub>	3.485	5.636
12	-36.009	-3.001	-3.512	-0.584	C <sub>5v</sub>	3.533	6.000
13	-40.104	-3.085	-4.096	1.206	S <sub>2</sub>	3.561	6.462
14	-42.994	-3.071	-2.890	-0.812	C <sub>3v</sub>	3.632	6.429
15	-46.696	-3.113	-3.702	0.270	D <sub>2d</sub>	3.780	6.667
16	-50.128	-3.133	-3.431	-0.032	C <sub>2v</sub>	3.797	6.500
17	-53.592	-3.152	-3.464	0.131	C <sub>2v</sub>	3.791	6.824
18	-56.924	-3.162	-3.333	-0.078	C <sub>4v</sub>	3.733	6.667
19	-60.336	-3.176	-3.411	0.000	D <sub>5h</sub>	3.834	7.158
20	-63.747	-3.187	-3.411	-0.136	D <sub>3d</sub>	3.839	7.300
21	-67.294	-3.204	-3.547	-0.122	C <sub>s</sub>	3.846	7.238
22	-70.963	-3.226	-3.669	0.108	C <sub>2</sub>	3.881	7.000
23	-74.524	-3.240	-3.561	0.131	C <sub>2</sub>	3.900	7.130
24	-77.954	-3.248	-3.430	0.080	C <sub>2</sub>	3.905	7.250
25	-81.304	-3.252	-3.350	-0.151	C <sub>2</sub>	3.906	7.200
26	-84.805	-3.262	-3.501	-0.136	C <sub>s</sub>	3.960	7.385
27	-88.442	-3.276	-3.637	0.003	C <sub>s</sub>	3.930	7.556
28	-92.075	-3.288	-3.634	0.135	C <sub>s</sub>	3.989	7.429
29	-95.573	-3.296	-3.498	-0.161	C <sub>2</sub>	3.985	7.241
30	-99.232	-3.308	-3.659	0.311	C <sub>3</sub>	3.958	7.400
31	-102.580	-3.309	-3.348	-0.229	C <sub>3</sub>	3.984	7.935
32	-106.157	-3.317	-3.576	0.066	D <sub>2</sub>	4.029	8.000
33	-109.667	-3.323	-3.510	-0.094	C <sub>2</sub>	3.994	7.636
34	-113.272	-3.332	-3.605	0.018	S <sub>4</sub>	3.990	7.412
35	-116.858	-3.339	-3.586	-0.045	C <sub>2v</sub>	4.012	7.714
36	-120.490	-3.347	-3.632	0.106	C <sub>2v</sub>	4.049	7.444
37	-124.016	-3.352	-3.526	-0.093	C <sub>2v</sub>	4.060	7.622
38	-127.634	-3.359	-3.618	0.118	S <sub>2</sub>	4.036	7.579
39	-131.135	-3.362	-3.501	-0.211	C <sub>s</sub>	4.055	8.154

**Çizelge 3.4.** Au ( $40 \leq N \leq 75$ ) topaklarının sırasıyla minimum enerjileri E(eV), atom başına düşen bağlanma enerjileri BE, birinci  $\Delta E^{(1)}$  ve ikinci fark  $\Delta E^{(2)}$  enerjileri, simetriler (PG), ortalama bağ uzunluğu (ort. d) ve ortalama komşu sayısı (ort. Z)

N	E(eV)	BE	$\Delta E^{(1)}$	$\Delta E^{(2)}$	PG	Ort.d (Å)	Ort. Z
40	-134.846	-3.371	-3.711	0.355	D <sub>2</sub>	4.055	8.000
41	-138.201	-3.371	-3.356	-0.351	C <sub>s</sub>	4.084	7.610
42	-141.908	-3.379	-3.707	0.195	C <sub>4</sub>	4.064	7.619
43	-145.420	-3.382	-3.512	-0.108	C <sub>2</sub>	4.072	7.953
44	-149.041	-3.387	-3.620	-0.001	C <sub>s</sub>	4.084	7.864
45	-152.662	-3.392	-3.621	0.076	C <sub>s</sub>	4.110	8.044
46	-156.207	-3.396	-3.545	-0.056	C <sub>3</sub>	4.121	8.087
47	-159.807	-3.400	-3.601	-0.017	C <sub>s</sub>	4.118	8.170
48	-163.425	-3.405	-3.617	-0.003	C <sub>s</sub>	4.128	8.042
49	-167.046	-3.409	-3.621	0.088	C <sub>2</sub>	4.122	8.041
50	-170.578	-3.412	-3.533	-0.020	C <sub>s</sub>	4.135	8.240
51	-174.131	-3.414	-3.553	-0.230	C <sub>3h</sub>	4.162	7.882
52	-177.914	-3.421	-3.783	0.230	C <sub>2v</sub>	4.206	8.077
53	-181.468	-3.424	-3.553	-0.090	C <sub>3</sub>	4.153	8.075
54	-185.112	-3.428	-3.644	0.188	C <sub>s</sub>	4.125	8.185
55	-188.567	-3.428	-3.456	-0.244	C <sub>2</sub>	4.123	8.218
56	-192.267	-3.433	-3.700	0.109	C <sub>s</sub>	4.142	8.286
57	-195.858	-3.436	-3.591	0.018		4.158	8.316
58	-199.431	-3.438	-3.573	0.090		4.146	8.345
59	-202.914	-3.439	-3.483	-0.289	C <sub>2</sub>	4.096	8.339
60	-206.686	-3.445	-3.772	0.200		4.143	8.400
61	-210.258	-3.447	-3.571	-0.013	C <sub>s</sub>	4.160	8.262
62	-213.842	-3.449	-3.585	-0.040		4.157	8.419
63	-217.467	-3.452	-3.625	-0.053	C <sub>s</sub>	4.154	8.349
64	-221.145	-3.455	-3.678	-0.083	C <sub>s</sub>	4.151	8.469
65	-224.906	-3.460	-3.761	0.010	C <sub>s</sub>	4.160	8.492
66	-228.657	-3.465	-3.751	0.302	C <sub>s</sub>	4.148	8.394
67	-232.106	-3.464	-3.449	-0.232	C <sub>s</sub>	4.152	8.448
68	-235.787	-3.467	-3.681	-0.061	C <sub>s</sub>	4.168	8.500
69	-239.530	-3.471	-3.742	0.117	C <sub>2</sub>	4.172	8.667
70	-243.155	-3.474	-3.625	-0.109		4.163	8.600
71	-246.889	-3.477	-3.734	0.029	C <sub>2v</sub>	4.194	8.423
72	-250.593	-3.480	-3.705	-0.054	C <sub>s</sub>	4.164	8.472
73	-254.352	-3.484	-3.758	0.285	C <sub>2v</sub>	4.166	8.521
74	-257.824	-3.484	-3.473	-0.178	C <sub>s</sub>	4.174	8.514
75	-261.475	-3.486	-3.651			4.165	8.507

$Au_{13}$  tam bir icosahedral yapıdır ve bu yapıda bir merkez atom ve merkez atom etrafında küresel yüzeye yerleştirilmiş kabuk atomları vardır.  $Au_{13}$ 'ün ortalama bağ uzunluğu 3,561 Å ve ortalama komşu sayısı 6,46 dir.  $Au_{13}$  için bulduğumuz yapı 4, 20, 26, 35 ve 8 numaralı referanslarda rapor edilen yapılarla uyumludur, fakat 6 numaralı referansta en düşük enerjili yapı olarak farklı bir yapı rapor edilmiştir. 20, 35, ve 8 numaralı referanslarda rapor edilen simetri ( $I_h$ ) bizim bulduğumuz simetriden ( $S_2$ ) farklıdır.

$Au_{14}$  topağının en düşük enerjili yapısı icosahedral yapının kabuğuna bir atom eklenmesiyle oluşmaktadır.  $Au_{14}$ 'ün en düşük enerjili yapısı 4 ve 20 numaralı referansta rapor edilen yapılarla aynı iken 6, 26 ve 35 numaralı referanslarda verilen yapılardan farklıdır.  $Au_{14}$ 'ün simetrisi 20. ve 25. referanslarla uyumlu iken 35. ve 8. referanstaki simetritlerle uyumsuzdur.

$Au_{15}$  topağının en düşük enerjili yapısı da,  $Au_{13}$ 'ün icosahedral yapısındaki beşli halkalara birer atom eklenerek altılı halkalar haline gelmesiyle elde edilmiştir. Diğer bir deyişle bu yapıda doğrusal üç atom ve bu doğruyu saran iki adet paralel altılı halka vardır(icositrahedron). Bu yapının aynen icosahedral yapıdaki gibi merkez atomu olmakla birlikte daha geniş bir kabuğa sahiptir. Bulduğumuz yapı 20 numaralı referansta rapor edilen yapıya benzemektedir fakat 6 ve 35 numaralı referanslarla uyumsuzdur.  $Au_{15}$  topağının simetrisi 25, 35 ve 8 numaralı referanslarda rapor edilen simetritlerden farklıdır.

$Au_{16}$  ve  $Au_{17}$  topakları oluşurken  $Au_{15}$ 'in tepe atomuna yeni atomlar eklenmiştir.  $Au_{15}$ 'in tepe atomuna bir atom eklenmesiyle  $Au_{16}$  topağı iki atom eklenmesiyle  $Au_{17}$  topağı oluşmuştur.  $Au_{16}$  için oluşan bu yeni yapıda altılı

halkalar mevcut olmakla birlikte düzlemselliklerini koruyamamışlardır. Özellikle yeni eklenen atom tarafındaki halka daha fazla eğilmiştir. Au<sub>16</sub> için elde edilen yapı ve simetrisi literatürde<sup>(6, 8, 20, 35)</sup> rapor edilen yapı ve simetrisilerden farklıdır. Fakat bulunan simetri 25. referansta rapor edilen simetriyle uyumludur. Au<sub>17</sub> topağı için yeni ortaya çıkan şekilde ise eklenen atomlar yakın olan altıgen halkanın düzlemselliğini ve şeklini bozmuştur. Au<sub>17</sub>'nin yapısı 20. referanstaki yapıya benzemektedir fakat 6. ve 35. referanstaki yapılardan farklıdır. Au<sub>17</sub> için bulduğumuz simetri 25, 35, ve 8 numaralı referanslarda rapor edilen simetrisilerden farklıdır.

Au<sub>18</sub>'in yapısı şu ana kadar elde ettiğimiz yapılardan biraz farklıdır. Yapıda bir merkez atom ve merkez atomun altında ve üstünde birbirine paralel iki kare bulunmaktadır. Bu karelerin arasına sanki bir kürenin yüzeyindeymiş gibi atomlar serpiştirilmiştir. Karenin bir tanesinin dışına kareyle kare piramit oluşturacak şekilde bir atom eklenmiştir. Au<sub>18</sub> topağının en düşük enerjili yapısı 20. referansta rapor edilen yapı ile uyumlu 6. ve 35. referanslarda verilen yapılarla uyumsuzdur. Bulunan simetri (C<sub>4v</sub>) bazı literatürde<sup>(20, 25, 8)</sup> rapor edilen simetrisilerle uyumludur fakat numaralı 35 numaralı referansta rapor edilen simetri (Cs) farklıdır.

Au<sub>19</sub>'un yapısı Ni<sub>19</sub>'un yapısında olduğu gibi çiftli icosahedraldir. Bu topağın ortalama bağ uzunluğu 3,834 Å ve ortalama komşu sayısı 7,158'dir. Ni<sub>19</sub> için bulduğumuz yapı 20 numaralı referansta verilen yapıya uymaktadır fakat 6, 8, 26 ve 35 numaralı referanslarda rapor edilen yapılardan farklıdır. 6. referansta Au<sub>19</sub> topağının ancak üçüncü izomeri çiftli icosahedral olarak verilmiştir. 8 numaralı referansta ise Au<sub>19</sub> topağı capped decahedron olarak

verilmiştir. Bulunan simetri 20 ve 25 numaralı referanslarda verilen simetrilere uymaktadır fakat 35 ve 8 numaralı simetrimlerle uyuşmamaktadır.

$Au_{19}$ 'dan daha büyük altın topaklarının yapıları nikel topaklarının yapılarından farklıdır.  $Au_{19}$ 'dan daha büyük altın topakları düzensiz (disordered) bir yapıya sahiptir, bu bakımdan bulduğumuz sonuçlar literatürde bu topaklar için rapor edilen sonuçlarla uyuşmaktadır.<sup>(20)</sup>

$Au_{20}$  topağının en düşük enerjili yapısı  $Au_{19}$ 'a benzemekle birlikte  $Au_{19}$ 'daki paralel beşgen halkalar birbirlerine göre kayarak simetriyi bozmuşlardır. Yapı iki merkez atoma sahiptir ve diğer atomlar bu iki atomun etrafında bir kabuk oluşturmuşlardır. Bu kabuk merkezlerinde daha önce bahsettiğimiz iki atom bulunan, birbirine yapışık iki adet küre görünümü vermektedir. Bu kürelerin düzgün bir yapısı vardır.  $Au_{20}$  topağı için bulunan yapı 20 numaralı referansta rapor edilen yapıya benzemektedir fakat 6 ve 8 numaralı referanslarda rapor edilen yapılardan farklıdır. Bulunan simetri 25 numaralı referansta verilen simetriyle aynı fakat 20, 35, 8 numaralı referanslarda verilen simetrimlerden farklıdır.

$Au_{21}$ ,  $Au_{22}$ ,  $Au_{23}$ ,  $Au_{24}$ ,  $Au_{25}$  topaklarında  $Au_{20}$  topağındaki merkez atomlar korunmaktadır. Fakat  $Au_{20}$  topağına atom eklenmesiyle topağın düzgün yapısı bozulmaya başlamıştır.  $Au_{21}$  topağının en düşük enerjili yapısı  $Au_{19}$ 'un halkalarına birer adet atom eklenmesiyle oluşmaktadır. Oluşan şekilde iki altılı halka ve bir beşli halka vardır. Fakat halkaların paralellikleri ve  $Au_{19}$ 'daki düzlemsel atomların düzlemsellikleri kalmamıştır. Bu yapı referans 20'deki ile uyumludur fakat 35. referansta verilen şekilden tamamen farklıdır.  $Au_{21}$  topağının simetrisi 20 ve 25 numaralı referansta verilen

simetrilerle uyumlu fakat 35 ve 8 numaralı referansta verilen simetrilere farklıdır.

$Au_{22} - Au_{25}$  topaklarının en düşük enerjili yapısı  $Au_{19}$ 'un bir tarafa doğru bükülmüş halini anımsatmaktadır. Diğer bir bakış açısından  $Au_{20}$  topağındaki bitişik kürelere yeni atom eklenmesiyle oluşan yapılardır. Bu topaklarda küre şekilleri biraz deforme olmuştur.  $Au_{22} - Au_{25}$  topaklarının yapıları 20 numaralı referansta verilen yapılara benzemektedir fakat topaklar büyüdükçe bulunan yapıların karşılaştırılması zorlaşmaktadır.  $Au_{22} - Au_{25}$  topakları için bulduğumuz simetriler  $C_2$ 'dir. Bu simetri 20. referansta verilen simetriden ( $C_s$ ) farklıdır.  $Au_{22}$  için bulduğumuz simetri 8. referansta rapor edilen simetriye uymaktadır fakat 25 ve 35 numaralı referanslarda rapor edilen simetrilere farklıdır.  $Au_{23}$  topağının simetrisi 25 ve 35 numaralı referanslarda rapor edilen simetrilere aynı fakat 8 numaralı referansta rapor edilen simetrilere farklıdır.  $Au_{24}$  topağının simetrisi ise ( $C_2$ ) 25. referansta uyumlu fakat 35. ve 8. referanslarda rapor edilen simetrilere farklıdır.  $Au_{25}$  topağının en düşük enerjili yapısının simetrisi 35. ve 8. referanslarda rapor edilen simetriden ( $C_1$ ) farklıdır.

$Au_{26}, Au_{27}, Au_{28}, Au_{29}$  topaklarının en düşük enerjili yapılarında ise üç adet kürenin birleşmesinden oluşmuş yapılar görüntüsü vermektedirler. Fakat bu yapılarda küreler fazlaca deforme olmuştur. Diğer bakış açısından bu yapılarda aşırı şekilde deforme olmuş çiftli ikosahedral yapı görülmektedir. Fakat bu çiftli ikosahedral yapılar orta halka bölgelerine birçok atom almışlardır. Bu topaklar için bulduğumuz yapılar 20. referansta rapor edilen yapılara benzemektedir. 20 ve 35 numaralı referanslarda rapor edilen simetriler  $Au_{26}$  için bulunan simetriyle uyumludur, fakat aynı topak için

bulunan simetri 25. ve 8. referansta verilen simetrilere farklıdır.  $Au_{27}$  için bulduğumuz simetri 20, 25, 35, 8 numaralı referanslarda rapor edilen simetrilere uyumludur.  $Au_{28}$  in simetrisi 20 25 ve 8 numaralı referansta verilen simetrilere uyumlu fakat 35 numaralı referansta verilen simetrilere farklıdır.  $Au_{29}$  için bulunan simetri 25 ve 35 numaralı referanslarda rapor edilen simetrilere uyumlu fakat 20 ve 8 numaralı referanslarda rapor edilen simetrilere farklıdır.

$Au_{30}$  topağının en düşük enerjili yapısı  $Au_{26}$ - $Au_{29}$  topaklarının yapısına benzemektedir. Fakat  $Au_{30}$  topağı daha düz bir yapıya sahiptir. Diğer topaklarda biraz belli olan çiftli icosahedral yapı kaybolmuştur. Diğer topakların yapısında da bulunan yapışık (her birinin merkezinde birer atom olacak şekilde duran) küreler  $Au_{30}$  topağında iyice belirgin hale gelmiştir.  $Au_{30}$  topağı için bulduğumuz yapı 20 ve 35 numaralı referanslarda rapor edilen yapılardan farklıdır. 20, 25, 35 numaralı referanslarda  $Au_{30}$  topağının simetrisi  $C_{3v}$  olarak rapor edilmiştir. Bulunan simetri ( $C_3$ ) bunlardan farklıdır.

$Au_{31}$ ,  $Au_{32}$ ,  $Au_{34}$  topaklarının yapısı dört adet kürenin birleşerek kaynaşmasından oluşmuş izlenimi vermektedir. Bu bakımdan kaba bir üçgen piramide benzemektedir.  $Au_{31}$ ,  $Au_{32}$ ,  $Au_{34}$  topakları için bulunan simetrier 20, 35, 8 numaralı referanslarda rapor edilen simetrilere farklıdır. 25. referansta rapor edilen simetrier ise  $Au_{31}$ 'in simetrisine uyumlu fakat  $Au_{32}$  ve  $Au_{34}$ 'ün simetrieriyle uyumsuzdur.  $Au_{36}$  topağının simetrisi 20, 25, 35 numaralı referanslarda verilen simetrilere uyumludur fakat 8. referansta farklı bir simetri rapor edilmiştir.



$Au_{33}$  topağının yapısı basitçe çizilmiş kelebek görüntüsündedir. 20, 35, ve 8 numaralı referanslarda  $Au_{33}$ 'ün simetrisi  $C_s$  olarak rapor edilmiştir. Bulunan simetri ( $C_2$ ) 25. referansta rapor edilen simetriyle uyuşmaktadır.

$Au_{35}$  ve  $Au_{36}$  topakları beş adet kürenin kaynaşmasından oluşmuş gibi bir görünüm vermektedir. Fakat  $Au_{15}$   $Au_{16}$ 'ya göre daha düzenli durmaktadır.  $Au_{15}$  bu görünümüyle kaba bir dörtgen piramide benzemektedir. Bu topaklar için literatürde rapor edilen yapılar<sup>(20, 25)</sup> bu çalışmada elde edilen yapılarla uyumludur.

$Au_{37}$  topağının en düşük enerjili yapısı daha önceki topaklardan daha düzenli görünmektedir. Topağın yapısı çift kabuklu ikosahedral yapının ikinci kabuğu oluşurken oluşturduğu ara yapılara benzemektedir. İkili ikosahedral yapı ( $Au_{19}$ 'un yapısı) belli olmakta fakat eğik durmaktadır. Diğer bir açıdan bakıldığında icosahedral, decahedral karışımı bir yapı ortaya çıkmaktadır. Bu durum literatürde<sup>(20)</sup> de belirtilmiştir. Ayrıca  $Au_{37}$  topağının simetrisi literatürde<sup>(20, 25, 35, 8)</sup> verilen simetrilerle uyumludur.

$Au_{38}$  topağı için bulduğumuz en düşük enerjili yapı ( $Ni_{38}$  topağının yapısına benzemektedir) şu ana kadar altın topakları için bulduğumuz yapılardan farklıdır.  $Au_{38}$  in yapısı fcc (face centered cubic) benzeri düzgün bir yapıya sahiptir. (fcc truncated octahedron) Bulduğumuz yapı 20. ve 35. referansta rapor edilen yapılarla uyumludur, fakat 26. referansta en düşük enerjili yapı olarak farklı bir yapı rapor edilmiştir. Aynı referansta 2. izomer olarak rapor edilen yapı  $Au_{38}$  topağı için bulunan yapıya benzemektedir.  $Au_{38}$  topağının simetrisi 20, 25, 35, 8, numaralı referanslarda  $O_h$  olarak rapor edilmiştir.

$Au_{39}$ - $Au_{42}$  topaklarının yapıları (tam bir kare piramit olmamakla birlikte) kaba bir kare piramit görüntüsündedir.  $Au_{39}$  un simetrisi 20 numaralı referansla uyumlu fakat 25, 35 ve 8 numaralı referanslardan farklıdır.  $Au_{40}$ 'ın simetrisi 20 numaralı referansla uyumlu fakat 20, 35, 8 numaralı referanslardan farklıdır.  $Au_{41}$  topağının simetrisi 20 ve 35 numaralı referanslarla uyumlu fakat 25 numaralı referanstan farklıdır.  $Au_{42}$  topağının simetrisi 25. referansta  $D_4$ , 35. referansta  $C_s$  olarak verilmiştir. 20. referansta bu topağın simetrisi bulunan değere uyumlu olarak  $C_4$  verilmiştir.

$Au_{43}$ ,  $Au_{44}$  ve  $Au_{45}$  topaklarının yapıları ikinci kabuğunu yeni oluşturmaya başlayan çift kabuklu ikosahedral yapıya benzemektedir.  $Au_{43}$ 'ün simetrisi 20. referansta  $C_2$ , 35. referansta  $C_{2v}$ , 25. referansta  $D_2$  olarak verilmiştir.  $Au_{44}$ 'ün simetrisi ise 20, 25 ve 35 numaralı referanslarda verilen simetrilerle ( $C_s$ ) aynıdır.  $Au_{45}$ 'in simetrisi ise 20 ve 25 numaralı referanslarda rapor edilen simetrilerle uyumlu iken 35 numaralı referansta rapor edilen simetriden farklıdır.

$Au_{46}$  –  $Au_{51}$  topaklarının yapısı ikosahedral yapının ikinci kabuğu oluşurken ortaya çıkan yapılara benzemektedir. Fakat yeni eklenen atomlar ikinci kabuğu tam anlamıyla tamamlamak yerine, gelişigüzel yapıya dahil olmaktadır.  $Au_{46}$  –  $Au_{51}$  topaklarının simetrileri bazı literatürde<sup>(20)</sup>  $C_s$  olarak rapor edilmiştir. Başka bir literatürde<sup>(25)</sup> ise  $Au_{46}$ 'nın simetrisi  $C_3$  diğer topakların simetrisi  $C_1$  olarak rapor edilmiştir. 35. referansta ise  $Au_{46}$ 'nın simetrisi bulunan simetriyle uyumlu fakat diğer topakların simetrileri uyumsuzdur.

Au<sub>52</sub> topağının yapısı kabuğunda eksik atom olan çift kabuklu ikosahedral yapıdır. Bulunan atom topakları arasında çift kabuklu ikosahedral yapıya en fazla benzeyen yapıdır. Bulunan simetri 25 ve 35 numaralı referanslarla uyumlu fakat 20 numaralı referansla uyumsuzdur.

Au<sub>53</sub>, Au<sub>54</sub> ve Au<sub>55</sub> topaklarının yapısı alt kısmı eriyerek farklı bir şekil almış ikosahedral yapıya benzemektedir. Bulunan Au<sub>55</sub> topağı tam bir ikosahedral yapı değildir. 20, 26 ve 35. referanslarda da Au<sub>55</sub> topağının ikosahedral olmadığı rapor edilmiştir. 20, 25 ve 35 numaralı referanslarda Au<sub>53</sub>, Au<sub>54</sub> ve Au<sub>55</sub> topakları için rapor edilen simetriler bulunan simetrilere farklıdır.

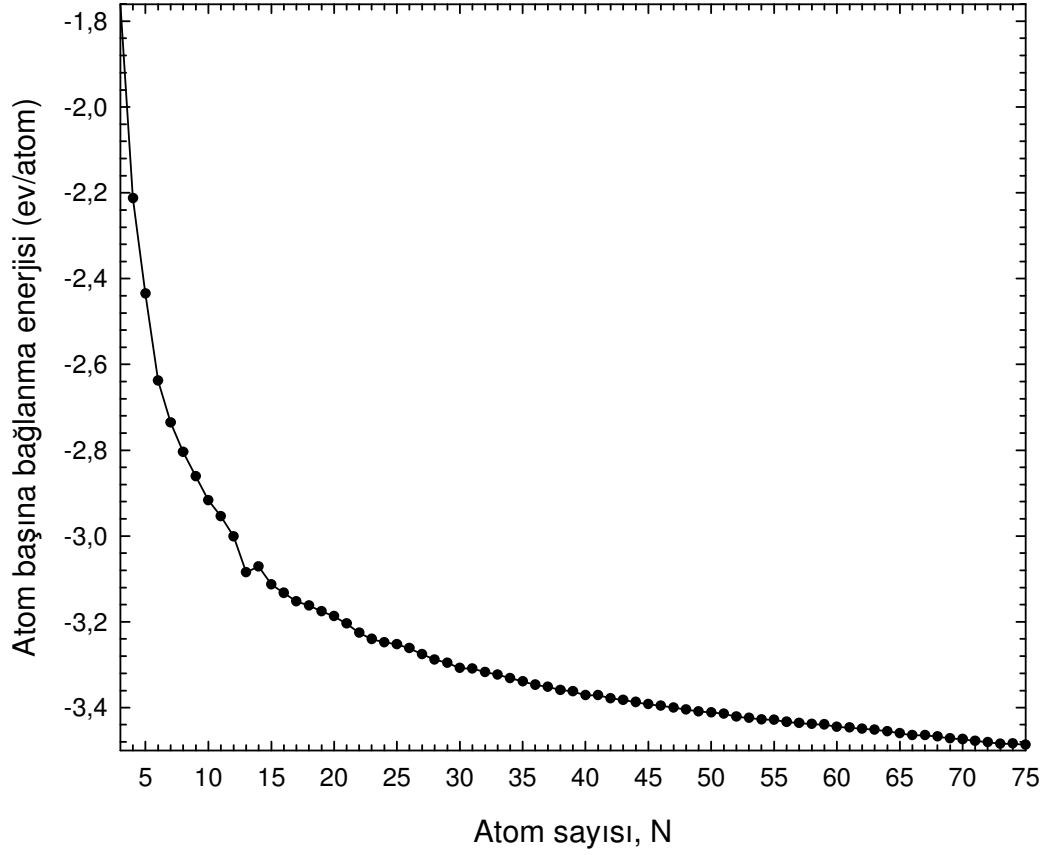
Au<sub>56</sub> – Au<sub>63</sub> topaklarında bazı bölgeleri ikosahedral yapıya benzeyen, diğer bir deyişle ikosahedral karışımı olan yapılar elde edilmiştir. Au<sub>59</sub> topağının yapısı ise tanımlanamamıştır. Au<sub>57</sub>, Au<sub>58</sub>, Au<sub>60</sub> ve Au<sub>62</sub>'nin simetrisi bulunamamıştır. Au<sub>56</sub>'nın simetrisi 20 ve 25 numaralı referanslarda rapor edilen simetrimle uyumludur, fakat 35 numaralı referansta rapor edilen simetriden farklıdır. Au<sub>59</sub>'un simetrisi 20 ve 25 numaralı referanslarda C<sub>s</sub> olarak rapor edilmiştir. Aynı topağın 35. referansta rapor edilen simetrisi ise C<sub>2v</sub>'dir. Au<sub>61</sub>'in referans 20 ve 35'de verilen simetrisi C<sub>3v</sub>'dir. Au<sub>63</sub>'ün simetrisi ise 35. referansla uyumlu 20. referansla uyumsuzdur.

Au<sub>64</sub>, Au<sub>65</sub>, Au<sub>67</sub> – Au<sub>70</sub> topaklarında ise ikosahedral karışımı bir yapıya rastlanmıştır. 20. ve 35. referansta Au<sub>64</sub>'ün simetrisi C<sub>2v</sub> olarak verilmiştir. Diğer topakların simetrisi 20. referansta C<sub>s</sub> olarak verilmiştir. 35. referansta verilen simetriler bulunanlardan farklıdır.

$Au_{71}$  topağının en düşük enerjili yapısı diğer topakların yapılarından oldukça farklıdır.  $Au_{71}$ 'in oldukça düz bir şekli vardır. Bu yapı fcc yapıya benzemektedir. Bu yapının simetrisi literatürde<sup>(35, 20)</sup> rapor edilen simetriyle ( $C_{2v}$ ) uyumludur.

$Au_{66}$ ,  $Au_{72}$  –  $Au_{75}$  topaklarında icosahedral ile decahedral karışımı bir yapı vardır.  $Au_{66}$ 'nın simetrisi 20 ve 35 numaralı referansta rapor edilen simetrimlerle uyumludur.  $Au_{72}$  ve  $Au_{73}$ 'ün simetrimleri 20 ve 35. referansta  $C_s$  olarak verilmiştir.  $Au_{74}$  topağı için bulunan simetri 35. referansta  $C_{5v}$  20. referansta  $C_s$  olarak verilmiştir.

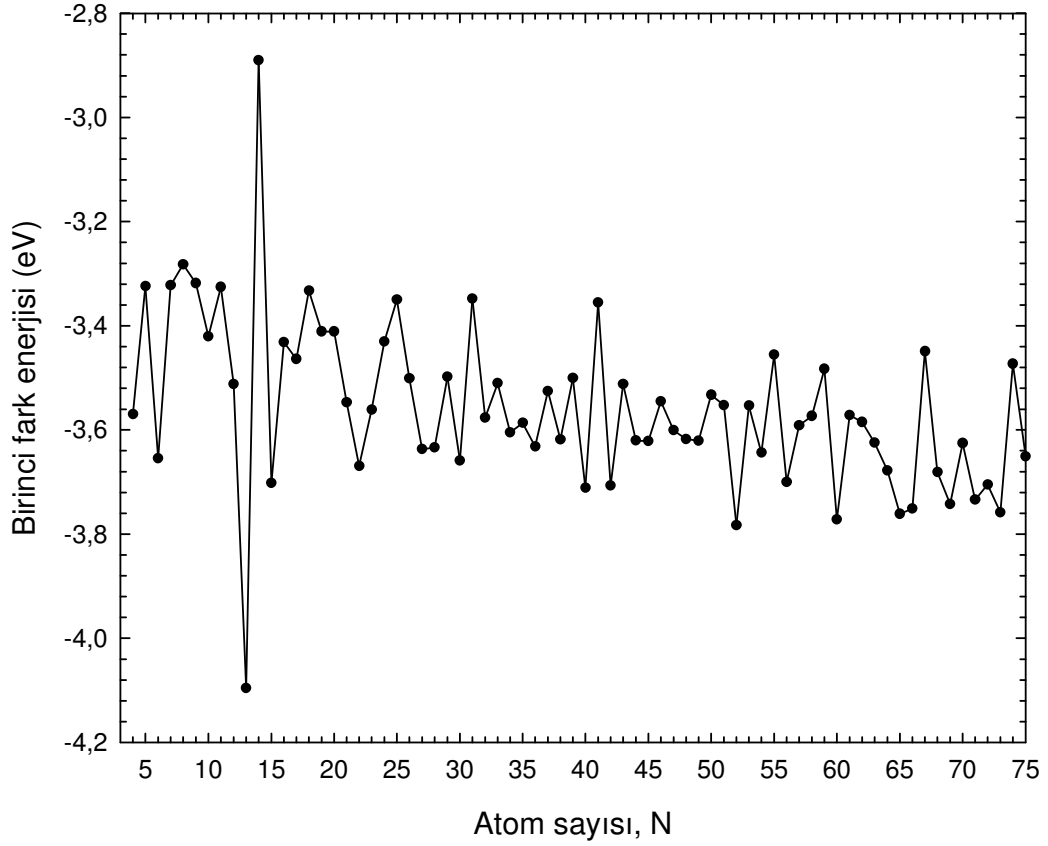
Bağlanma enerjisi farklı sayıda atoma sahip topakların kararlılıklarının karşılaştırılmasında kullanılır. Altın topaklarında bağlanma enerjisinin atom sayısına göre değişimine bakıldığı zaman, (şekil 3.6.) atom sayısı arttıkça bağlanma enerjisinin azaldığı görülmektedir. Bağlanma enerjisinin azalması kararlılığın arttığını gösterir. Grafik üzerinde oluşan aşağı yönlü pikler ise komşularından daha kararlı topakları göstermektedir. Şekil 3.6.'de oluşan ilk ve en büyük pik  $Au_{13}$ 'te ortaya çıkmıştır. Diğer pikler  $Au_{30}$ ,  $Au_{40}$ ,  $Au_{54}$ ,  $Au_{66}$  ve  $Au_{73}$  topaklarında daha küçük pikler halinde ortaya çıkmıştır.



**Şekil 3.6.**  $Au_N$  ( $3 \leq N \leq 75$ ) topaklarının bağlanma enerjilerinin (BE) atom sayısına (N) göre değişimi

Birinci fark enerjisi grafiğini incelediğimiz zaman (şekil 3.7.) aşağı yönlü piklerin kararlı atomlara denk geldiğini görürüz. Bu grafikte aşağı yönlü en büyük pik  $Au_{13}$ 'te görülmüştür. Diğer pikler ise  $Au_6$ ,  $Au_{15}$ ,  $Au_{22}$ ,  $Au_{30}$ ,  $Au_{40}$ ,  $Au_{42}$ ,  $Au_{52}$ ,  $Au_{60}$  ve  $Au_{73}$  topaklarında görülmüştür. 20. referansta rapor 13 ve 54 atomlu topaklarda büyük 15, 23, 30, 40, 73 ve 75 atomlu topaklarda küçük pik bulunduğu rapor edilmiştir. 35. referansta ise 38 ve 75 atomlu

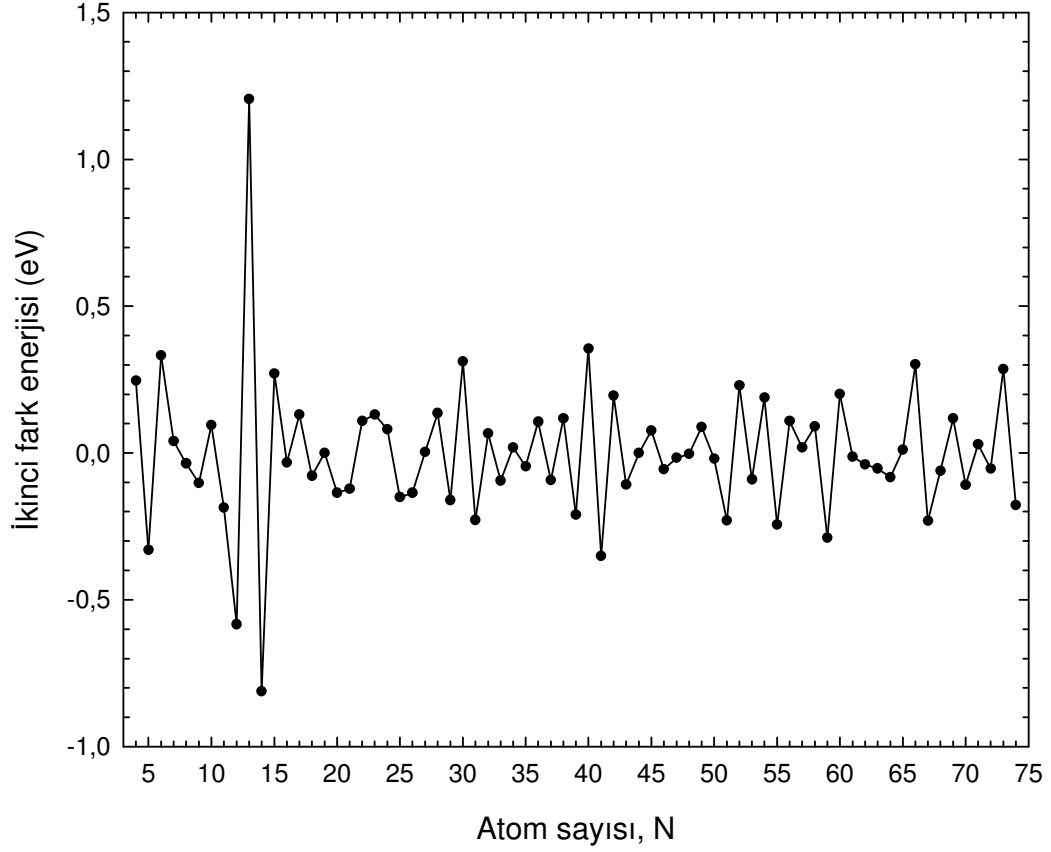
topaklarda büyük 6, 17, 24, 30, 34, 50, 64, 71 atomlu topaklarda küçük pikler rapor edilmiştir.



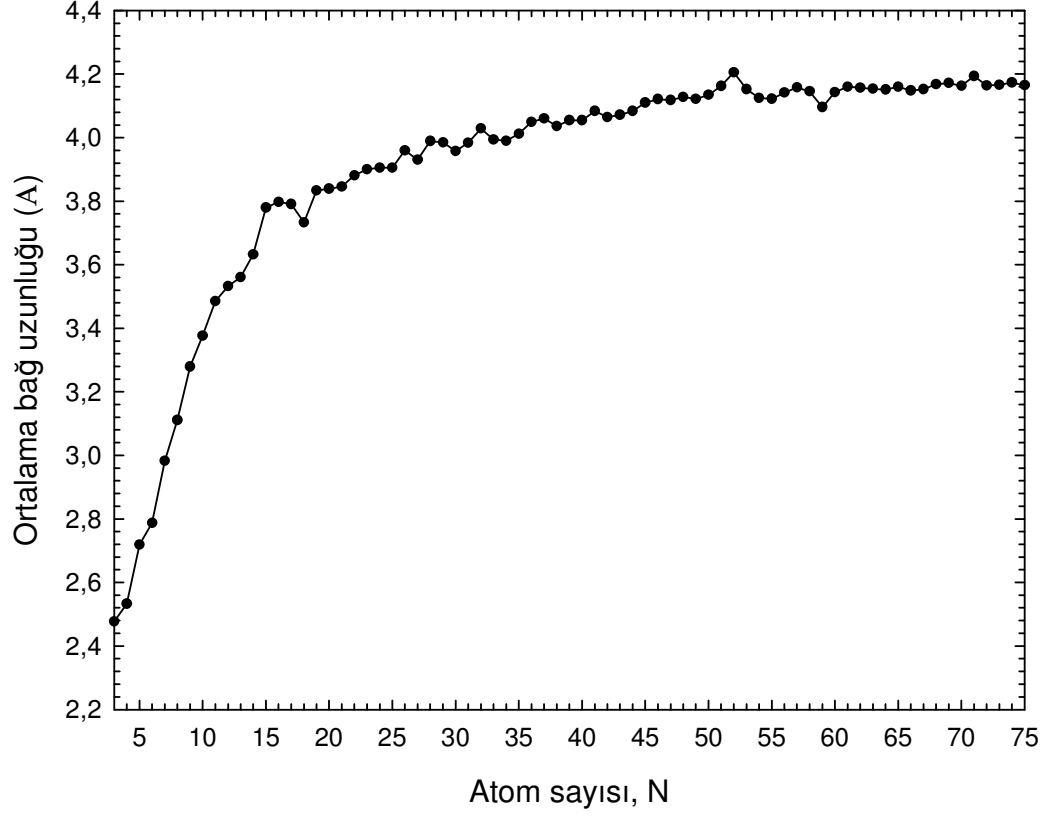
**Şekil 3.7.**  $Au_N$  ( $3 \leq N \leq 75$ ) topaklarının birinci fark enerjisinin ( $\Delta E^{(1)}$ ) atom sayısına (N) göre değişimi

Altının ikinci fark enerjisi grafiğinde (şekil 3.8) baskın pikler büyüklüklerine göre 13, 40, 30, 15, 6, 66, 73, 52, 60 atomlu topaklarda ortaya çıkmıştır. Bağlanma enerjisi ve birinci fark enerjisi pikleriyle karşılaştırdığımızda 13, 30, 40, 52, 60, 66 ve 73 göze çarpmaktadır. İkinci fark enerjisinin pikleri referans 35'de 24, 30, 38, 50, 61, 64, 71 ve 75 olarak verilmiş. Referans 25'te ise ikinci fark enerjisinin pikleri 13, 30, 40 ve 54

olarak verilmiştir. Referans 20'de ise ikinci fark enerjisinin pikleri 13, 30, 40, 54, 66 ve 73 olarak verilmiştir. Görüldüğü gibi bizim bulduğumuz pikler 20 ve 25 numaralı referansta rapor edilen piklere uymaktadır.

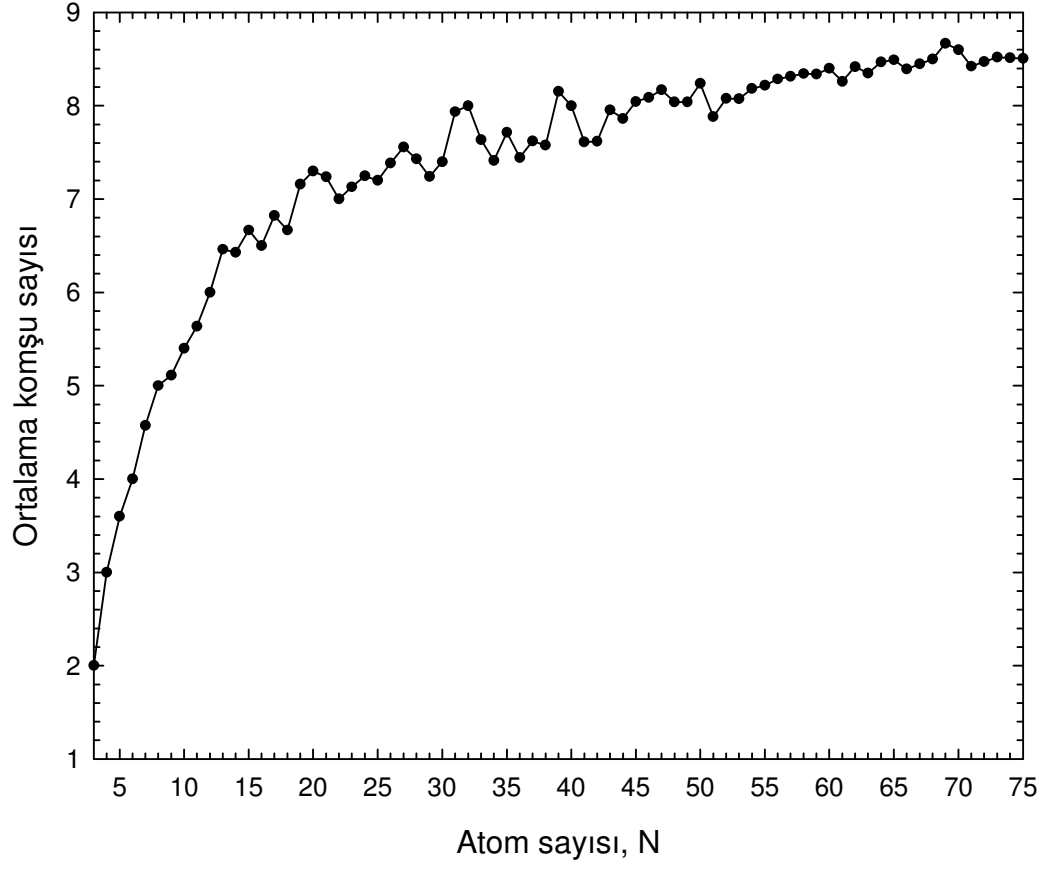


**Şekil 3.8.**  $Au_N$  ( $3 \leq N \leq 75$ ) topaklarının ikinci fark enerjisinin ( $\Delta E^{(2)}$ ) atom sayısına (N) göre değişimi



**Şekil 3.9.**  $Au_N$  ( $3 \leq N \leq 75$ ) topaklarındaki atomların ortalama bağ uzunluğunun atom sayısına (N) göre değişimi





**Şekil 3.10.**  $Au_N$  ( $3 \leq N \leq 75$ ) topaklarındaki atomların ortalama komşu sayısının atom sayısına (N) göre değişimi

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada  $Ni_N$  ( $N=3-70$ ) ve  $Au_N$  ( $N=3-75$ ) topaklarının en düşük enerjili yapılarının geometrileri ve enerjileri Voter ve Chen tarafından parametrize edilmiş, "Embedded Atom Model" (EAM) potansiyel enerji fonksiyonu kullanan Monte Carlo (MC) simülasyon tekniği yardımıyla incelendi.

Yapılan bu araştırma sonucunda nikel topaklarının en düşük enerjili yapılarının altın topaklarına göre daha düzenli olduğu görülmüştür. Ayrıca topakların geometrilerinin, büyüklüklerine bağlı olarak nasıl değiştiği incelenmiş ve sonra altın ve nikel topaklarının yapıları arasında karşılaştırma yapılmıştır.

Altın topaklarının  $Au_3$ 'ten  $Au_{14}$ 'e kadar olan yapıları aynı atom sayısını içeren nikel topaklarının geometrik yapılarına benzedikleri görülmüştür. Her iki metalde de atom sayısı 3 - 8 olan topakların geometrik yapısıyla ilgili bir genelleme yapılamamıştır. Daha büyük topaklarda ise büyüme beşgen ikiz piramit ( $Au_7$  ve  $Ni_7$ 'nin yapısı) üzerinden olmuştur. Atom sayısı 9 – 13 arası olan topaklarda beşgen ikiz piramide yeni atomlar eklenerek büyüme gerçekleşmiştir. Her iki metalde de 13 atom içeren topaklar icosahedral yapıdadır. Ayrıca bu topaklar kararlılığı yüksek topaklardır.  $Au_{14}$  ve  $Ni_{14}$  topaklarından itibaren büyüme her iki metal için de farklı gerçekleşmiştir.  $Ni_{14}$ – $Ni_{18}$  topaklarında icosahedral yapı korunarak kabuğa yeni atomlar eklenirken,  $Au_{14}$  -  $Au_{18}$  topaklarında icosahedral yapı korunmamış ve eklenen atomlar icosahedral yapıyı bozmuştur.

Topakların büyümesini genel itibariyle ele alacak olursak, nikel topaklarında ikosahedral yapıya yeni atomların eklenmesiyle büyüme olmuştur. Altın topaklarında ise, büyüme temel yapı ikosahedral üzerinden olmasına karşın nikel topakları kadar düzenli değildir.

19 atomlu  $Ni_{19}$  ve  $Au_{19}$  topaklarının her ikisinin yapıları da çift katlı ikosahedraldir.  $Ni_{19}$  kararlı yapılar arasındadır fakat  $Au_{19}$  kararlı yapılar arasında değildir. Birbiriyle aynı yapıdaki diğer altın ve nikel topağı ise  $Au_{38}$  ve  $Ni_{38}$ 'dir. Bu topaklardan her ikisi de fcc yapıya sahiptir.  $Ni_{20}$ - $Ni_{37}$  topaklarında çift katlı ikosahedral yapıya daha büyük halkaların eklendiği gözlenmiştir.  $Au_{20}$ - $Au_{37}$  topaklarında ise ikosahedral yapı bazı topaklarda korunmakla birlikte birçok yapı düzensiz durumdadır.

$Ni_{43}$ - $Ni_{55}$  topaklarında çift kabuklu ikosahedral yapının iyice ortaya çıkmaya başladığının görüyoruz. Bu ikosahedral yapının dış kabuğu eklenen atomlarla tamamlanmaktadır.  $Au_{43}$ - $Au_{55}$  topaklarında ise çift kabuklu ikosahedral yapı yine dikkatimizi çekmektedir. Fakat altının büyümesi nikel gibi düzenli olmadığı gibi tam bir çift kabuklu ikosahedral yapı elde edilememiştir.  $Au_{55}$  topağı için literatürde de ikosahedron olmadığı rapor edilmiştir.

$Ni_{56}$ - $Ni_{70}$  topaklarında yeni eklenen atomlar topağın boyuna büyümesini sağlamıştır. Bu büyüme  $Ni_{13}$ - $Ni_{19}$  arası topaklarda geçen büyümeye benzemektedir diğer bir deyişle ikosahedral yapıdan çift katlı ikosahedral yapıya dönüşümdeki büyümeye benzemektedir.  $Au_{56}$ - $Au_{70}$  topaklarında genel itibariyle deforme olmuş ikosahedral yapı görülmektedir.

Nikel topakları arasında  $Ni_{38}$ ,  $Ni_{66}$  ve  $Ni_{67}$ 'de fcc yapı ortaya çıkmıştır. Altın topaklarında ise fcc yapı  $Au_{38}$  ve  $Au_{71}$ 'de ortaya çıkmıştır. Ayrıca altın topaklarından,  $Au_{72}$ - $Au_{75}$  ve  $Au_{66}$  topaklarında icosahedral, decahedral karışımı bir yapı göze çarpmaktadır.

Altının amorf yapısından dolayı altın topaklarının simetrisi ( $C_s$ ) genelde düşük çıkmıştır. 20. referansta da aynı durum belirtilmiştir. Bazı altın topaklarında ise simetri bulunamamıştır.

Sekil 3.1 – 3.5'deki grafikleri değerlendirerek çıkartabileceğimiz sonuç; 13, 19, 23, 38 ve 46 atomlu nikel topakları diğer topaklardan daha kararlıdır. Altın topaklarında ise şekil 3.6 - 3.10'daki grafiklerden 13, 30, 40, 52, 54, 66, ve 73 atomlu topakların daha kararlı topaklar olduğu görülmüştür.

## KAYNAKLAR

1. P. Jena and S.N. Behera, Clusters and Nanostructured Materials, Nova Science Publisher, NewYork, 1996.
2. M. Atiş, Topakların yapı ve dinamiklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, Haziran 2005.
3. M. Karabacak, Pd<sub>n</sub> topalarının geometrik yapılarının ve erime dinamiğinin incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2001.
4. E.K. Yıldırım, M. Atiş, Z.B. Güvenç, Int. J. Of Mod. Phys. C, **16** 99-116 (2005)
5. H. Hakkinen, B. Yoon, U. Landman, X. Li, H. J. Zhai, L. S. Wang, J. Phys. Chem. A, **107**, 6168-6175 (2003).
6. J. Wang, G. Wang, J. Zhao, Phys. Rev. B, **66**, 035418 (2002)
7. T. X. Li, S. Y. Yin, Y. L. Ji, B. L. Wang, G. H. Wang, J. J. Zhao, Phys. Lett. A **267**, 403-407 (2000)
8. N. T. Wilson, R. L. Johnston, European Phys. J. D **12**, 161-169 (2000)
9. J. Stepanic, G. Bilalbegovic, Fizika A (Zagreb) **8** , 261-266 (1999)
10. C. Luo, New J. Of Phys. **4** 10.1-10.8 (2002)
11. B. Tansel, E. Kasap, Z. B. Güvenç, An Interdisciplinary J. Of Phys. And Eng. Sci. **51**, 15-19 (1998)
12. M. Büyükata, Molekül Kristal / Topak yüzeyi etkileşmeleri, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, Şubat 2000.
13. S. Özçelik, Z. B. Güvenç, Surf. Sci., **532-535**, 312-316 (2003).

14. M. Karabacak, S. Özçelik, Z.B. Güvenç, Surf. Sci., **532-535**, 306-311 (2003).
15. M. Karabacak, S. Özçelik, Z.B. Güvenç, Surf. Sci., **507-510**, 636-642 (2002).
16. L. D. Lloyd, R. L. Johnston, Chem. Phys. **236**, 107-121 (1998).
17. F. Baletto, A. Rapallo, G. Rossi, R. Ferrando, Phys. Rev. B, **69**, 235421 (2004).
18. B.X. Li, P.L. Cao, B. Song, Z.Z. Ye, Phys. Lett. A **307**, 318-325 (2003).
19. P. Weis, T. Bierweiler, S. Gilb, M.M. Kappes, Chem. Phys. Lett. **355**, 355-364 (2002).
20. A. Sebetci and Ziya B. Güvenç, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, **13**, 683-698 (2005).
21. Ş. Erkoç, T. Yılmaz, Physica E **5**, 1-6 (1999).
22. M.N. Huda, A.K. Ray, Phys. Rev. A, **67**, 13201 (2003).
23. G. M. Wang, E. Blaisten-Barojas, A. E. Roitberg, T. P. Martin, J. Of Chem. Phys. **115**, 3640 (2001)
24. Y. H. Luo, J. Zhao, S. Qiu, G. Wang, Phys. Rev. B, **59**, 14903 (1999)
25. V. G. Grigoryan, D. Alamanova, M. Springborg, Eur. Phys. J. D **34**, 187-190 (2005)
26. K. Michalen, N. Rendon, I. L. Garzon, Phys. Rev. B, **60**, 2000 (1999).
27. J. Garcia-Rodeja, C. Rey, L.J. Gallego and J. A. Alonso, Phys. Rev. B, **49**, 8495 (1994).
28. S. M. Foiles, M. I. Baskes and M. S. Daw, Phys. Rev. B., **33**, 7983 (1986).
29. A. Sebetci, and Z.B. Güvenç, Surf. Sci., **525**, 66-84 (2003).

30. E. Apra, F. Baletto, R. Ferrando and A. Fortunelli, Phys. Rev. Lett. **93**, 065502, (2004)
31. A. Sebetci, and Z. B. Güvenç, European Physical Journal D, **30**, 71-79 (2004).
32. M. S. Bailey, N. T. Wilson, C. Roberts, and R. L. Johnston, European Physical Journal D, **25**, 41-55 (2003).
33. S. Darby, T. V. Mortimer-Jones, R. L. Johnston, C. Roberts, J. Of Chem. Phys. **116**, 1536 (2002)
34. E. F. Rexer, J. Jellinek, E. B. Krissinel, E. K. Parks, and S. J. Riley, J. Of Chem. Phys. **117**, 82 (2002)
35. J.P.K. Doye, D. J. Wales, New J. Chem., **22**, 733-744 (1998).
36. F. Baletto, and R. Ferrando, Rev. Of Modern Phys., **77**, 371 (2005)
37. M. B. Cortie, Gold Bulletin, **37**, 12-19 (2004)
38. N.A. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth and A.H. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087-1092 (1953).
39. C. Pangali, M. Rao ve B.J. Berne, Chem. Phys. Lett. **55**, 413-417 (1978).
40. J.M. Haile, Molecular Dynamics Simulation Elementary Methods, John Wiley & Sons, New York, 1992.
41. Voter, A.F., Chen, S.P., Mater. Res. Soc. Symp., **82**, 175 (1987), Los Alamos Unclassified Technical Report & LA-UR 93-3901.
42. B.J. Alder, Wainwright, E.T., J. Chem. Phys., 27, 1208 (1957);, J. Chem. Phys., **127**, 359 (1962).
43. A. Rahman, Phys. Rev., **136A**, 405 (1964).
44. G.N. Vineyard, Gibson, J.B., Golland, A.N., Milgram, M., Phys. Rev., **120**, 1229 (1960).

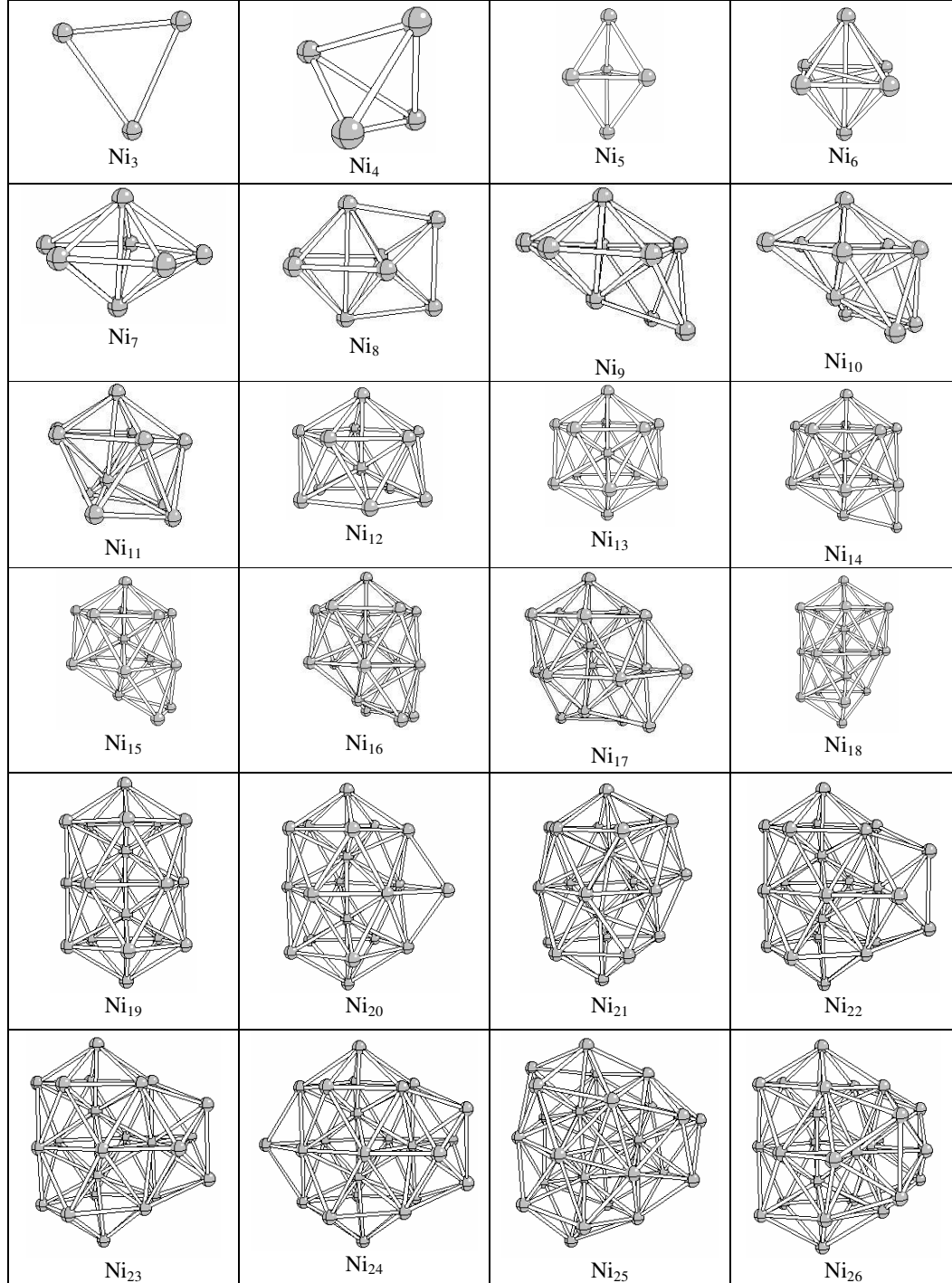
45. L. Verlet, Phys. Rev., **159**, 98 (1967).
46. A. Rahman, Stillinger, F.H., J. Chem. Phys., **55**, 3336 (1971).
47. A. Nordsieck, Math. Comput., **16**, 22 (1962).
48. G.W. Gear, Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations, Englewood Cliffs, NJ, 1971.
49. I. Rechenberg, Cybernetic Solution Path of an Experimental Problem, Ministry of Aviation, Royal Aircraft Establishment, U.K., 1965.
50. J.H. Holland, Adaptation in Natural and Artificial Systems, University of Michigan Press, 1975.
51. D. C. Liu and J. Nocedal, Math. Programming **45**, pp. 503--528 (1989).
52. J. Nocedal, Math. Comp. **24**, 773—782 (1980).
53. R. P. Gupta, Phys. Rev. B **23**, 6265 (1981)
54. G. W. Gear, Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971.
55. D. Beeman, J. Comp. Phys., **20**, 130 (1976).
56. S.M. Foiles, Phys. Rev. B **32**, 7685 (1985).
57. J.H. Rose, J.R. Smith, F. Guinea, J. Ferrande, Phys. Rev B **29**, 2963 (1984).
58. M. I. Baskes, Phys. Rev. B., **46**, 2727(1992).
59. M. I. Baskes, Mat. Chem. Phys., **50**, 152 (1997).
60. D. Chen, M. Yan, Y. F. Liu, Scripta Materialia, **40**, 913 (1999).
61. D.W. Heerman, Computer Simulation Methods in Theoretical Physics, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
62. J. N. Murrell, R. E. Mottram, Mol. Phys. **69**, 571 (1990).
63. J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. A **106**, 441 (1924)

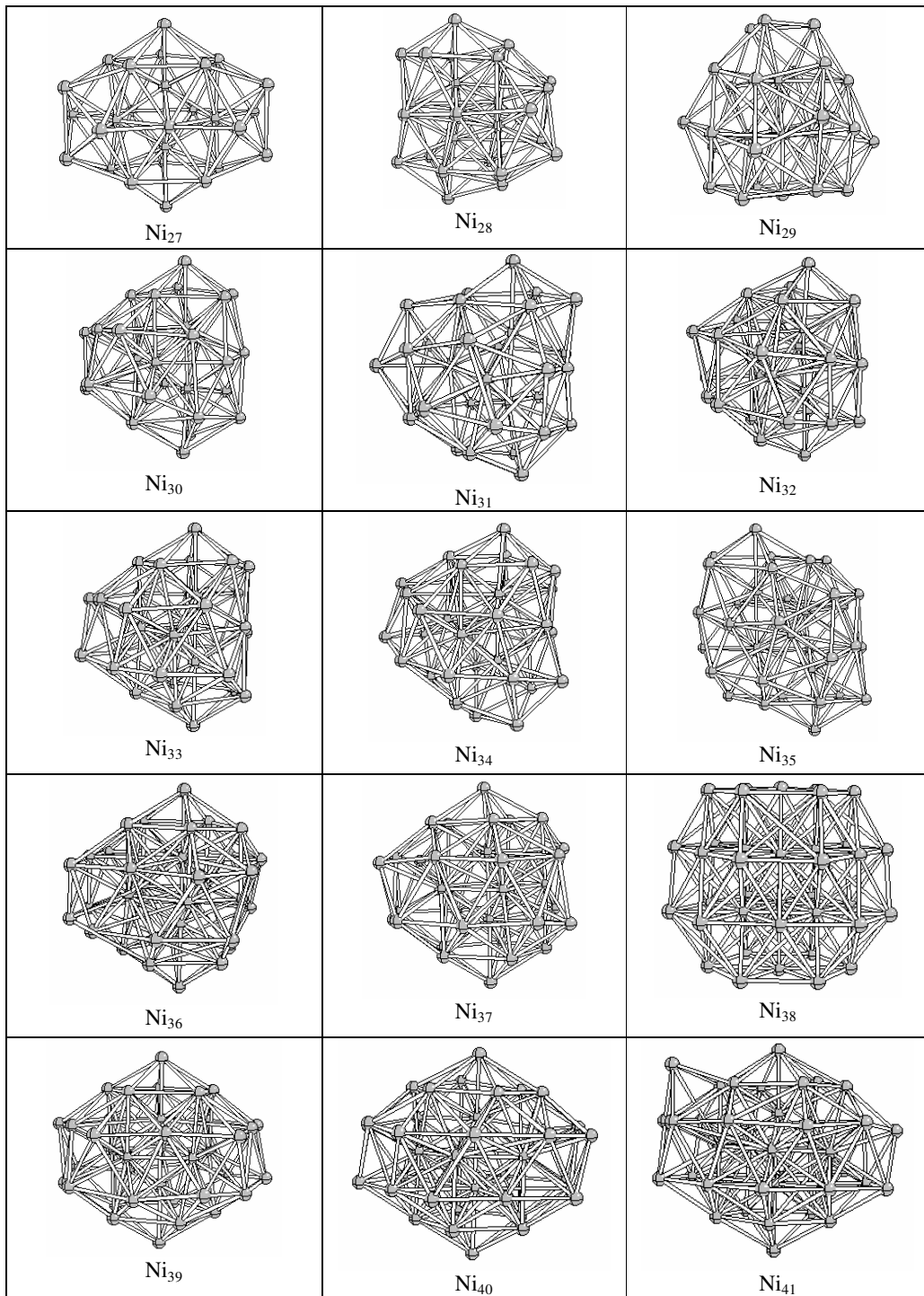


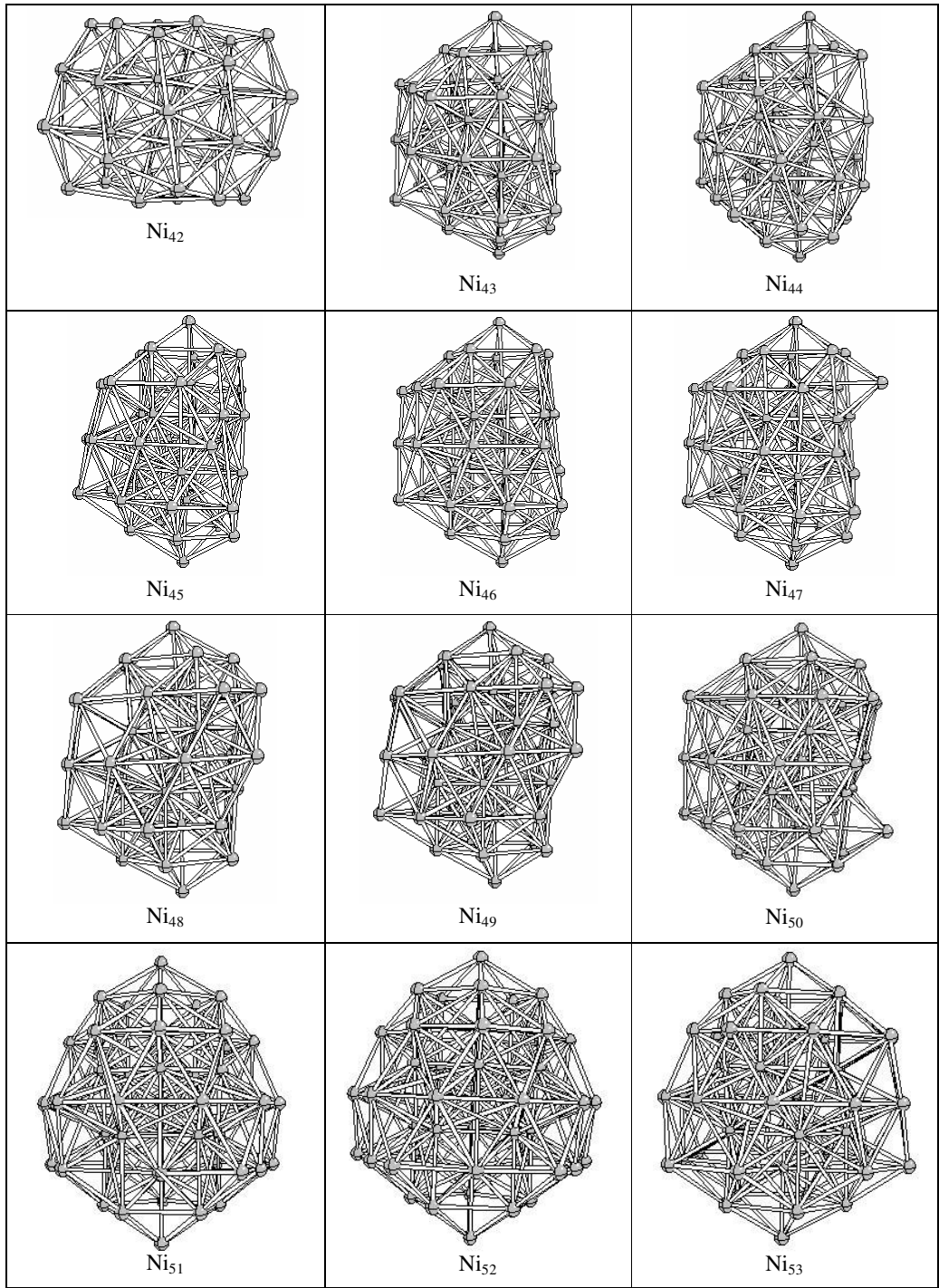
64. I. L. Garzon, A. Posada-Amarillas, Phys. Rev. B **54**, 11796 (1996)
65. I. L. Garzon, K. Michaelian, M. R. Beltran, A. Posada-Amarillas, P. Ordejon, E. Artacho, D. Sanchez-Portal, J. M. Soler, Phys. Rev. Lett. **81**, 1600 (1998)
66. Y. J. Lee, J. Y. Maeng, E. K. Lee, B. Kim, S. Kim, K. K. Han, J. Of Computational Chem. **21**, 380-387 (2000)

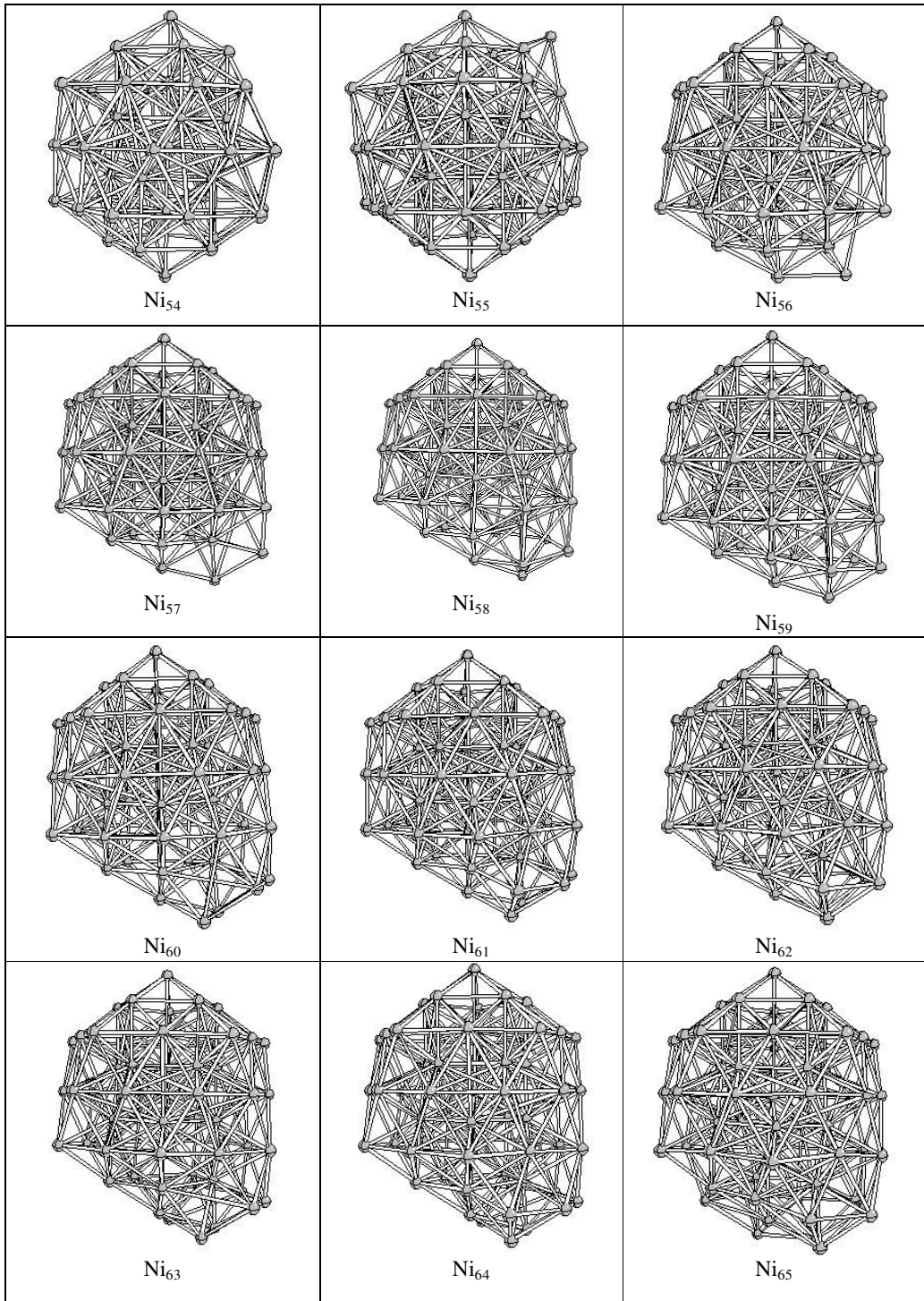
## EKLER

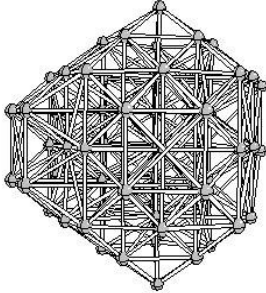
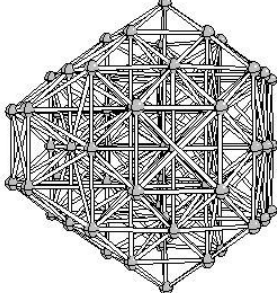
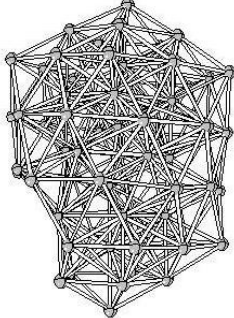
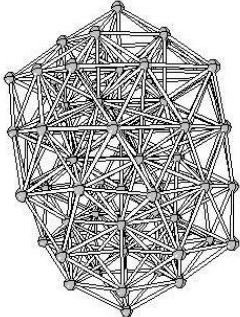
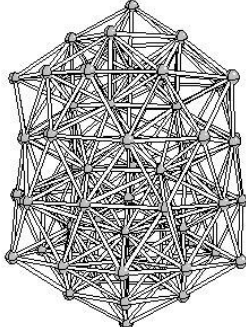
**Ek A:**  $Ni_N$  ( $3 \leq N \leq 70$ ) topaklarının en düşük enerjili yapıları









 <p>Ni<sub>66</sub></p>	 <p>Ni<sub>67</sub></p>	 <p>Ni<sub>68</sub></p>
 <p>Ni<sub>69</sub></p>	 <p>Ni<sub>70</sub></p>	

**Ek B:  $Au_N$  ( $3 \leq N \leq 75$ ) topaklarının en düşük enerjili yapıları**

