

**Cu_n (n=30-71) ATOM TOPAKLARININ GEOMETRİK YAPILARININ VE
ERİME DİNAMİĞİNİN İNCELENMESİ**

133 367

Saime Şebnem ÇETİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
(FİZİK)**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

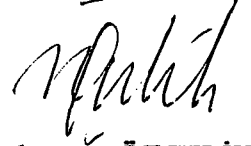
**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

133367

AĞUSTOS 2003

ANKARA

Saime Şebnem ÇETİN tarafından hazırlanan Cu_n ($n=30-71$) ATOM TOPAKLARININ GEOMETRİK YAPILARININ VE ERİME DİNAMİĞİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Prof.Dr. Süleyman ÖZÇELİK

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof.Dr. Ziya B. GÜVENÇ

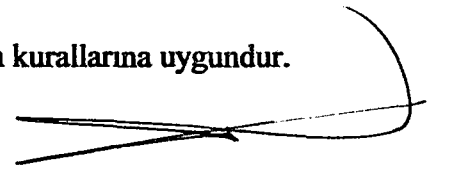
Üye : Prof.Dr. Süleyman ÖZÇELİK

Üye : Doç.Dr. Mehmet ÇİVİ

Üye : _____

Üye : _____

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	v
1. GİRİŞ.....	1
2. ATOM TOPAKLARI, MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON VE POTANSİYEL ENERJİ FONKSİYONU.....	4
2.1. Giriş.....	4
2.2. Atom Topakları (Kümeler).....	4
2.3. Simülasyon.....	7
2.3.1. Deneysel fizikle karşılaştırma.....	8
2.3.2. Teorik fizikle karşılaştırma.....	9
2.4. Simülasyon Modelleri.....	9
2.5. Moleküler Dinamik Simülasyon Modeli.....	13
2.5.1. Mikrokanonik topluluk (sabit-NVE).....	16
2.5.2. Kanonik topluluk (sabit-NVT).....	17
2.5.3. İzotermal-İzobarik topluluk (sabit-HPN).....	18
2.6. Potansiyel Enerji Fonksiyonu.....	18
2.6.1. Embedded atom modeli (EAM).....	20
3. HESAPLAMA YÖNTEMİ.....	24
3.1. Hareket Denklemleri.....	24
3.2. Hareket Denklemlerinin Nümerik İntegrasyonu.....	25

3.4. Algoritmalar	27
3.4.1. Tahmin et-Düzeltil (Predictor-Corrector) algoritması	28
4. BAKIR TOPAKLARININ GEOMETRİK YAPILARI	33
4.1. Cu ₃₀ -Cu ₇₁ Topaklarının Minimum Enerji Geometrileri	33
4.2. Cu Topaklarının Atom Başına Düşen Enerjileri, Birinci Ve İkinci Fark Enerjileri Ve Enerji Spektrum Aralığı	40
5. Cu _n (n= 38, 40, 43, 45, 51, 54, 55, 56, 57,59) TOPAKLARININ ERİME DİNAMİĞİ	44
5.1. Cu ₃₈ Topağının Erime Dinamiği	45
5.1.1. Cu ₃₈ Topağının birinci izomerinin erime dinamiği	45
5.1.2. Cu ₃₈ Topağının ikinci izomerinin erime dinamiği	48
5.2. Cu ₄₀ Topağının Erime Dinamiği	52
5.3. Cu ₄₃ Topağının Erime Dinamiği	55
5.4. Cu ₄₅ Topağının Erime Dinamiği	59
5.5. Cu ₅₁ Topağının Erime Dinamiği	62
5.6. Cu ₅₄ Topağının Erime Dinamiği	66
5.6.1. Cu ₅₄ Topağının birinci izomerinin erime dinamiği	66
5.6.2. Cu ₅₄ Topağının ikinci izomerinin erime dinamiği	69
5.7. Cu ₅₅ Topağının Erime Dinamiği	73
5.8. Cu ₅₆ Topağının Erime Dinamiği	77
5.9. Cu ₅₇ Topağının Erime Dinamiği	81
5.10. Cu ₅₉ Topağının Erime Dinamiği	84
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	89
KAYNAKLAR	91
ÖZGEÇMİŞ	95

**Cu_n (n=30-71) ATOM TOPAKLARININ GEOMETRİK YAPILARININ VE
ERİME DİNAMİĞİNİN İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Saime Şebnem ÇETİN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ağustos 2003

ÖZET

Cu_n (n=30-71) topaklarının en kararlı geometrilerinin yapısı ve enerjileri Moleküler Dinamik Simülasyon ve termal soğutma tekniği kullanılarak elde edildi. Topak atomları arasındaki etkileşmeler Voter ve Chen tarafından parametrize edilmiş Embedded Atom Model potansiyel enerji fonksiyonu ile tanımlandı. Cu_n (n=38, 40, 43, 45, 51, 54, 55, 56, 57, 59) topaklarının en kararlı izomerlerinin erime davranışları, kare ortalama karekök (rms) dalgalanmaları hesaplanarak çalışıldı. Erime sıcaklığı, katı-sıvı faz geçişleri ve izomerler arası geçişler, kısa-zaman ortalama kinetik enerjileri kullanarak incelendi.

Bilim Kodu : 404.03.01
**Anahtar Kelimeler : Bakır, Atom topağı, Embedded Atom Modeli,
Faz Geçiş, Moleküler Dinamik Simülasyon.**
Sayfa Adedi : 95
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK

**INVESTIGATION OF GEOMETRIC STRUCTURES AND MELTING
DYNAMICS OF Cu_n (n=30-71) ATOMIC CLUSTERS
(M.Sc. Thesis)**

Saime Şebnem ÇETİN

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

August 2003

ABSTRACT

The most stable geometrical structures and their energies of Cu_n (n=30-71) clusters are identified using Molecular Dynamics Simulation (MDS) and thermal quenching techniques. The interaction between the cluster atoms is modeled by a many-body potential energy surface so-called embedded-atom by the Voter and Chen parameterised version. Melting behavior of Cu_n (n=38, 40, 43, 45, 51, 54, 55, 56, 57, 59) clusters of the most stable are investigated by calculating root-mean-square (RMS) fluctuations. Melting temperatures, the transition from solid-to liquid-like phases is investigated by using short-time averaged kinetic energies of the clusters.

Science Code : 404.03.01
Key Words : Copper, Atomic Clusters, Embedded Atom Model, Phase changes, Molecular Dynamic Simulation.
Page number : 95
Adviser : Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince değerli yardımlarını eksik etmeyerek, çalışmamın her aşamasında benimle bilgisini paylaşan, engin tecrübesi ve önerileri ile bana yol gösteren ve yönlendiren, her konuda ilgi ve desteğini eksik etmeyen çok değerli tez hocam Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK' e en içten duygularımla teşekkür ederim. Yine çalışmalarım boyunca yorumları ve önerileri ile bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım her konuda ilgi ve desteğini eksik etmeyen sayın hocam Prof. Dr. Ziya B. GÜVENÇ' e teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca manevi desteği ile bana destek olan aileme ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Cu_n ($30 \leq n \leq 71$) topaklarının atom başına düşen enerjileri (bağlanma enerjileri), bu değerlerin literatür değerleri	39
Çizelge 4.2. Cu_n ($30 \leq n \leq 71$) topaklarının atom başına düşen enerjileri (bağlanma enerjileri), birinci ve ikinci fark enerjileri	42



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Moleküler dinamik benzetim şeması.....	11
Şekil 2.2. İki cisim potansiyeli ve kuvvetin karakteristik eğrileri.....	19
Şekil 4.1. Cu ₃₀ -Cu ₃₇ topaklarının minimum enerji geometrileri	34
Şekil 4.2. Cu ₃₈ topağının geometrik yapıları	35
Şekil 4.3. Cu ₃₉ -Cu ₄₉ topaklarının minimum enerji geometrileri	35
Şekil 4.4. Cu ₅₀ -Cu ₅₃ topaklarının minimum enerji geometrileri	36
Şekil 4.5. Cu ₅₄ topağının birinci ve ikinci izomerinin enerji geometrileri	36
Şekil 4.6. Cu ₁₃ ve Cu ₅₅ topaklarının geometrik yapıları.....	37
Şekil 4.7. Cu ₅₆ -Cu ₆₃ topaklarının minimum enerji geometrileri	37
Şekil 4.8. Cu ₆₄ -Cu ₇₁ topaklarının minimum enerji geometrileri	38
Şekil 4.9. Cu ₃₀ -Cu ₇₁ topaklarının atom başına düşen enerjilerinin Atom sayısına göre değişimi	40
Şekil 4.10. (a) Cu _n (2≤n≤56) topaklarının atom başına düşen enerjilerinin (E _a) atom sayısına (n) göre değişimi (b) Cu _n (3≤n≤56) topaklarının birinci enerji farkının (ΔE ⁽¹⁾) atom sayısına (n) göre değişimi (c) Cu _n (3≤n≤55) topaklarının ikinci enerji farkının (ΔE ⁽²⁾) atom sayısına (n) göre değişimi	43
Şekil 5.1. Cu ₃₈ topağının birinci izomerinin bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa T(K) ve (b) toplam enerjiye (E _{tot}) göre değişimi.....	46
Şekil 5.2. Cu ₃₈ topağının birinci izomerinin ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E _{tot}) göre değişimi	46
Şekil 5.3. Cu ₃₈ topağının birinci izomerinin (a) toplam enerjisinin (E _{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C _v) göre değişimi	47
Şekil 5.4. Cu ₃₈ topağının birinci izomerinin farklı sıcaklıklarda (264, 687 ve	

984K) kısa-zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi topağının birinci izomerinin özısıya (C_v) göre değişimi	48
Şekil 5.5. Cu_{38} topağının ikinci izomerinin bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa $T(K)$ ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi.....	49
Şekil 5.6. Cu_{38} topağının ikinci izomerinin ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi	49
Şekil 5.7. Cu_{38} topağının ikinci izomerinin (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi	50
Şekil 5.8. Cu_{38} topağının ikinci izomerinin farklı sıcaklıklarda (133, 327, 441 ve 855) kısa-zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi	51
Şekil 5.9. Cu_{40} topağının bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa $T(K)$ ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi.....	52
Şekil 5.10. Cu_{40} topağının ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi	53
Şekil 5.11. Cu_{40} topağının (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi	53
Şekil 5.12. Cu_{40} topağının farklı sıcaklıklarda (250, 487, 718 ve 1920K) kısa- zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi	54
Şekil 5.13. Cu_{43} topağının bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa $T(K)$ ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi.....	55
Şekil 5.14. Cu_{43} topağının ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi	56
Şekil 5.15. Cu_{43} topağının (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi	57
Şekil 5.16. Cu_{43} topağının farklı sıcaklıklarda (116, 437, 568 ve 1350K) kısa-zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi	58
Şekil 5.17. Cu_{45} topağının bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa $T(K)$ ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi.....	59

Şekil 5.18. Cu ₄₅ topağının ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi	60
Şekil 5.19. Cu ₄₅ topağının (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi	60
Şekil 5.20. Cu ₄₅ topağının farklı sıcaklıklarda (225, 482, 891 ve 1420K) kısa-zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi	61
Şekil 5.21. Cu ₅₁ topağının bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa $T(K)$ ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi.....	63
Şekil 5.22. Cu ₅₁ topağının ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi	63
Şekil 5.23. Cu ₅₁ topağının (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi	64
Şekil 5.24. Cu ₅₁ topağının farklı sıcaklıklarda (196, 410, 910 ve 1703K) kısa-zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi	65
Şekil 5.25. Cu ₅₄ topağının birinci izomerinin bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa $T(K)$ ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi	66
Şekil 5.26. Cu ₅₄ topağının birinci izomerinin ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi	67
Şekil 5.27. Cu ₅₄ topağının birinci izomerinin (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi	68
Şekil 5.28. Cu ₅₄ topağının birinci izomerinin farklı sıcaklıklarda (233, 800 ve 960K) kısa-zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi	69
Şekil 5.29. Cu ₅₄ topağının ikinci izomerinin bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa $T(K)$ ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi.....	70
Şekil 5.30. Cu ₅₄ topağının ikinci izomerinin ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi	70
Şekil 5.31. Cu ₅₄ topağının ikinci izomerinin (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi	71

Şekil 5.32. Cu ₅₄ topağının ikinci izomerinin farklı sıcaklıklarda (366, 756, 877 ve 1414K) kısa-zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi	72
Şekil 5.33. Cu ₅₅ topağının bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa T(K) ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi.....	73
Şekil 5.34. Cu ₅₅ topağının ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi	74
Şekil 5.35. Cu ₅₅ topağının (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi	75
Şekil 5.36. Cu ₅₅ topağının farklı sıcaklıklarda (526, 787, 819 ve 1095K) kısa-zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi	76
Şekil 5.37. Cu ₅₆ topağının bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa T(K) ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi.....	77
Şekil 5.38. Cu ₅₆ topağının ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi	78
Şekil 5.39. Cu ₅₆ topağının (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi	79
Şekil 5.40. Cu ₅₆ topağının farklı sıcaklıklarda (349, 832, 947 ve 1430K) kısa-zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi	80
Şekil 5.41. Cu ₅₇ topağının bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa T(K) ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi.....	81
Şekil 5.42. Cu ₅₇ topağının ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi	82
Şekil 5.43. Cu ₅₇ topağının (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi	82
Şekil 5.44. Cu ₅₇ topağının farklı sıcaklıklarda (544, 835, 1330 ve 2060K) kısa-zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi	83
Şekil 5.45. Cu ₅₉ topağının bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa T(K) ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi.....	85

Şekil 5.46. Cu_{59} topağının ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi	85
Şekil 5.47. Cu_{59} topağının (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi	86
Şekil 5.48. Cu_{59} topağının farklı sıcaklıklarda (213, 603, 951 ve 1890K) kısa-zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi	87



1.GİRİŞ

Atom ve Molekül topaklarının yapısal, dinamik ve kimyasal özellikleri topakların büyüklüğüne bağlı olarak değişkenlik gösterdiklerinden topaklar, son yıllarda teorik ve deneysel çalışmaların odağı haline gelmiştir. Deneysel çalışmalarda, atom topağının değişken yapısal özelliklerini araştırmak için kimyasal reaksiyonlarda atom topakları kullanılmakta, teorik çalışmalarda ise atom topağının yapısı kadar faz geçişleri, izomer geçişleri ve kimyasal reaktivlik araştırmacıların ilgi noktası olmuştur (1-7). Teknolojideki hızlı gelişme ile birlikte, teorik ve deneysel çalışmaların yanında bilgisayar simülasyonunun kullanılmaya başlaması, bilime yeni boyutlar kazandırmıştır. Son zamanlarda simulasyon teknikleri kullanılarak mikroyapıdaki olayların ve özelliklerin incelenmesi önemli adım olmuştur. Ayrıca, deney ve teorinin yeterli olmadığı durumlarda bilgisayar benzetiminden faydalanmak kaçınılmaz hale gelmiştir.

Mikro dünyanın bilgisayar ortamında incelenmesi, teorik modellerin sayısal çözümleme haline getirilmesi ya da gerçek olayların sanal olaylar halinde düşünülmesi temeline dayanmaktadır. Simülasyon yöntemi, serbestlik derecesi büyük olan karmaşık sistemlerin, laboratuvar ortamında incelenmesi hem teknik açıdan (teknik eleman, araç ve gereç) çok zor hem de ekonomik açıdan pahalı ve çok zaman alması sebebiyle deneysel çalışmaların bugünkü şartlarda bilgisayar ortamında yapılabilmesini mümkün kılmaktadır.

Bugüne kadar atom ve moleküller üzerine yapılan çalışmalarda Moleküler dinamik (MD) ve Monte Carlo (MC) gibi bir çok yöntem geliştirilmiştir (7-9). Moleküler Dinamik Simülasyon, çok parçacıklı sistemlerin özelliklerinin araştırıldığı bir bilgisayar benzetimi modelidir. Literatürde bilgisayar deneyi olarak bilinen bu modelle, deneyin getirdiği basınç, sıcaklık ve yüksek hızlı parçacıkların kontrol zorluğu gibi problemler ortadan kalkmaktadır. Teknolojinin gelişmesine paralel olarak bir çok sistemin araştırılmasında MD simülasyon önemli bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle katı ve sıvıların moleküler yapıları, enerjileri ve hareketleri ile bulk özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde ayrıştırılmasını imkan

sağlamıştır.

MD simülasyon tekniği ile, atom topaklarının kararlı izomerleri, izomerler arası geçişler, topakların erime ve parçalanma dinamiği, elastik ve termodinamik özelliklerin hesaplanması, yapısal kusurlar, atomik yayılım ve süperiyonik iletkenler vb. olayları incelemek mümkündür. Bir sistemin dinamik özelliği olan dinamik yapı faktörü, nötron saçılma deneyleri ile gözlemlenebildiği gibi, MD yöntemle de incelenebilmektedir. Moleküler dinamik yaklaşım, sisteminin hareket denklemlerinin çözülmesiyle oluşan reaksiyon sürecinde; topağın minimum enerjisini ve geometrisini, diğer kararlı ve kararsız izomerlerin enerjisini ve geometrisini, topağın erimesini ve parçalanmasını, izomerler arası geçişleri ve faz geçişlerini incelemede başarılı sonuçlar vermektedir.

Topaklar, aynı ya da farklı cins atomların veya moleküllerin farklı şartlarda bir araya gelerek oluşturduğu atomlar topluluğudur. Atom topaklarının minimum enerji geometrileri ve izomerlerinin yapıları, erime ve parçalanma dinamiği uzun süredir çalışılmaktadır. Literatürde Pd (10-12), Cu (11-14), Ni (11,12,15-19), Be (20), Ag (11-12,21,22) ve Au (11-12,21-24) gibi çeşitli atom topaklarına ait çalışmalara sıkça rastlanmaktadır. Bu çalışmalarda topakların minimum enerjileri ve geometrik yapıları, bağlanma enerjileri, erime dinamiği ve erime sıcaklıkları farklı potansiyeller kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışmalar da farklı enerji ve geometri de izomerlere rastlanmakta ve bu da kullanılan potansiyel enerji fonksiyonundan veya simülasyon tekniğinden kaynaklanmaktadır. Atom topakları ile ilgili araştırmalar bazı teknolojik uygulamalara ışık tutmuştur. Bunların bir kısmı, fotoğrafçılık, küçük parçacıkların vakumda kısmen eritilerek yapıştırılması, metal topakların süper iletkenlik ve manyetik özelliklerinden yararlanılması, yeni malzeme üretimi şeklinde sıralanabilir. Ayrıca tabiat olaylarının değişimi, kozmik tozların özelliklerin belirlenmesi de topak biliminin araştırma alanları içerisinde.

Bu çalışmada, Cu_n ($n=30-71$) topaklarının minimum enerjili izomerlerin geometrileri, diğer kararlı ve kararsız izomerlerin enerjileri ve geometrileri, katı-sıvı faz geçişleri, izomerler arası geçişler ve topakların erime sıcaklıkları Moleküler

Dinamik simülasyon metodu kullanılarak incelendi. Topak atomları arasındaki etkileşimler Voter ve Chen tarafından parametrize edilmiş “Embedded Atom Model” (EAM) potansiyel enerji fonksiyonu ile tanımlandı (25,26). Sayısal hesaplamalarda tahmin et-düzeltil (Predictor-Corrector) algoritması kullanıldı. Isısal soğutma (Thermal quenching) tekniğiyle minimum enerji geometrileri bulundu. Atom başına düşen enerji, birinci ve ikinci fark enerji grafiklerinin sonucunda sihirli (=kararlı) (magic) yapıya sahip atom topakları tespit edildi. 0-2000K sıcaklığı arasında bağ uzunluğundaki dalgalanmaların ve enerjinin sıcaklığa göre değişimi incelendi. Ayrıca toplam enerjinin ve ortalama kinetik enerjinin özısıya göre değişiminden de yararlanarak erime bölgesi aralığı ve bazı topaklarda gözlenen ön erime (premelting) olayı tespit edildi.

İkinci Bölümde, MD metod, kullanılan etkileşme potansiyeli ve atom topakları hakkında genel bilgi verildi. Hareket denklemlerinin nümerik çözümleri için kullanılan metodlar (Algoritmalar) üçüncü bölümde sunuldu. Dördüncü Bölümde ise, hesaplamalar sonucunda elde edilen verilerden kararlı izomerlerden elde edilen grafiklerin yorumlarından topakların bağıl kararlılığı verildi. Cu_n ($n= 38, 40, 43, 45, 51, 54, 55, 56, 57, 59$) topakların erime dinamiği ve izomer geçişleri ise beşinci bölümde incelendi. Son bölümde de yapılan bu çalışma ile varılan sonuçlar değerlendirildi.

2. ATOM TOPAKLARI, MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON VE POTANSİYEL ENERJİ FONKSİYONU

2.1. Giriş

Bu bölümde, atom topakları, hesaplamalarda kullanılan Moleküler Dinamik (MD) simülasyon metodu ve potansiyel enerji fonksiyonu hakkında bilgi verilecektir. Gelişen teknolojiye bilgisayarın kazandığı önemle birlikte MD simülasyon yöntemi de çok önem kazanmıştır. Bu yöntem, çok parçacıklı sistemlerin hareket denklemlerini sayısal olarak çözümleyen bir bilgisayar benzetimidir. Bilgisayar simülasyonu, istatistik mekaniğinde kontrol edilmesi oldukça zor olan veya yaklaşım metotları ile çözülebilen problemler için tam sonuç sağlamasında önemli bir rol oynar. Simülasyon çalışmaları teori ve deneysel çalışmaların her ikisini de destekleyici olmasından dolayı model ile teori ve model ile deney arasında önemli bir köprü oluşturmaktadır. Ayrıca simülasyonun yapıldığı bilgisayarın konfigürasyonuna bağlı olarak, bilgisayar benzetiminin tamamlanma süresi, gerçek deneylerin yapılabilme süresinden çok daha kısadır.

Fiziksel olayların incelenmesinde modelin kurulması, model gelişiminin sağlanması, sonuçların elde edilmesi ve bu sonuçların değerlendirilmesi teorik çalışmaların alt yapısını oluşturur. Teorik model sisteme uygulanır ve sistemin fiziksel özellikleri hesaplanır. Karmaşık sistemlerin gelişmiş bilgisayarlarla incelendiği simülasyon modellerinden en çok kullanılanları Moleküler Dinamik (MD) ve Monte Carlo (MC) benzetim yöntemleridir (7-9). Bu tez çalışmasında Cu topaklarının izomerlerinin geometrileri, enerjileri ve erime dinamikleri MD simülasyon ve ısısal soğutma (Thermal quenching) metodu kullanıp incelendi. Topak atomları arasındaki etkileşimler ise “Embedded Atom” potansiyel enerji ile tanımlandı (25,26).

2.2. Atom Topakları (Kümeler)

Atom teorisi, her bir atomun ve molekülün özellikleri üzerine yapılan çalışmalar ve çok fazla atom ya da molekülün bir arada bulunması durumundaki özelliklerine

yoğunlaşan çalışmalar olmak üzere iki gruba ayrılmıştır. İlk gruptaki çalışmalar 1930'larda nükleer fiziğe ve devamında da tanecik fiziğine ışık tutmuştur. Diğer çalışmalar ise, çok fazla atom (atom topağı) veya molekülün birlikte bulunması durumundaki özelliklerin geliştirilmesi üzerinedir. Atom topakları üzerine yoğun çalışmalar 1970'lerin sonlarında başlamış ve son yıllarda, topaklar, yapısal ve dinamik özelliklerinden dolayı bir çok araştırmacının ilgi odağı haline gelmiştir (3,4,10-17). Günümüzde bu konular “Mikro Bilim” (None Science) olarak anılan bir bilim dalını ortaya çıkarmıştır.

Atom topakları, aynı yada farklı cins atomların veya moleküllerin farklı şartlarda bir araya gelerek oluşturdukları topluluklarıdır. Parçacıkların bir arada bulunduğu sistemin, topak olarak değerlendirilmesinde parçacık sayısı önemli bir rol oynar. Mikrotopaklar birkaç parçacıktan oluşurken, küçük topaklar ise birkaç yüz parçacıktan oluşabileceği gibi bin parçacığa kadar da çıkabilir. Büyük topaklar ise binlerce parçacığın bir arada bulunmasından meydana gelir. Büyük topaklar çapları 1-50 nm. arasında değişen küreler şeklinde ya da bu mertebede bir mikrokristal şeklindedir (5).

Atom topakları, maddenin mikroskobik yapıdan makroskobik yapıya geçişini anlamada önemli bir rol oynar. Çok küçük topaklarda yapılar moleküle benzer, büyük topaklarda ise “Bulk”’a benzer. Atom topakları bu sınırlar arasında, değişen özellik ve yapılarda ara bir bölgede yer alır.

Topaklar (kümeler) genel olarak, büyüklüklerine göre şu şekilde sınıflandırılabilir (27).

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

Topağın özellikleri, parçacık sayısının fonksiyonu ile düzenli bir şekilde değişiyorsa bunlara orta boy ya da büyük topaklar denir (5). Mikrotopaklarda topağı oluşturan atomların tamamı yüzeydedir. Küçük topaklarda, topağı oluşturan atomların büyük bir kısmı yüzeydedir. Orta boy kümeler de ise yüzeyde bulunan atom sayısının içeride bulunan atom sayısına oranı 1'dir, yani atomların yarısı yüzeyde yarısı içeridedir (28).

Topaklar arasındaki bir fark ta bant yapıları ile ilgilidir. Bulk maddelerde birbirine yakın enerji bantları ihmal edilebilirken, kümeler de bu seviyeler ihmal edilemez. Çünkü enerji seviyeleri arasındaki boşluklar topağın büyüklüğüne bağlıdır. Küçük topakların enerji seviyeleri arasındaki boşluklar, büyük ve orta boy topaklarınkinden daha fazladır (5). Mikrotopaklar, kristal yapılarda görülmeyen ilginç kristalografik özellikler gösterirler. Topaklardaki bir atomun en yakın komşu sayısı, kristaldeki en yakın komşu sayısından farklı olabilir. Başka bir deyişle mikrotopaklardaki atomlar, kristalde oldukları yerden farklı bir çerçeveye sahiptirler. Bu topaklar, iyonlaşma ve elektronik uyarılma gibi özellikleri bakımından da bulk değerlerinden farklılık gösterirler. Makroskopik sistemlerin tanımında kullanılan sıcaklık, yüzey gerilmesi, yüzey alanı, hacim vb. gibi bazı özellikler kümenin boyutları küçüldükçe tanımlanamaz olur. Bu durumda küçük topakların bazı özelliklerini, termodinamik kurallardan hesaplamak mümkün olmayabilir (5).

Ayrıca topaklar modellerine göre homonükleer ve heteronükleer olmak üzere ikiye ayrılırlar. Homonükleer topaklar tek cins atomlardan oluşurken, heteronükleer topaklar ise farklı cins atomların bir araya gelmesinden oluşmaktadır. Örneğin, yalnız Bakır atomlarından oluşmuş ise homonükleerdir (5). Eğer bir topak, Bakır atomlarının etrafında bir benzen molekülünden oluşmuş ise heteronükleerdir. Bir heterojen küme üç sodyum ve iki potasyum atomundan oluştuğu gibi, üç sodyum ve üç potasyum atomundan da oluşabilir. Topaklar çevrelerine göre de izole destekli ve hapsolünmüş olarak da sınıflandırılır. Ayrıca topaklar elektronik yapılarına göre yüklü ve yüksüz kümeler olarak da ikiye ayrılırlar.

Topaklar ile moleküller arasında da farklılıklar vardır. Moleküllerin pek çok

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

Yeni tür maddelerin yapılmasında, kimyasal reaksiyonların geliştirilmesinde topaklar tercih konusu olmaktadır. Topaklar büyüdüğünde özellikleri de değişim göstermektedir. Buradan yola çıkarak bulk maddelerin özellikleri bulunur. Topaklar sıcaklık, basınç ve hacim gibi şartlar altında değişik yapılar gösterirler. Katı, sıvı, denge ve iki faz arasındaki geçişlerde karakteristik özellikler sergilerler. Uygun şartlarda topaklar, yumuşak, katı veya yarı erimiş gibi davranabilirler. Topakların bu özelliklerinden faydalanılarak teknolojik alanda gelişmeler sağlanmaktadır (5).

2.3. Simülasyon

İstatistik mekanikte bazı problemlerin tam çözümü yapılamazken, yaklaşımlarla yapılacak analizler sonucunda çözüm bulmak mümkündür. Bu tip çözümlerin doğruluğunu kanıtlamak, çalışmaların doğruluğunu desteklemek açısından simülasyon önemlidir. Bu durumda, bilgisayar simülasyonu ile teorileri test etmek de mümkün olur. Simülasyon sonuçları, teorik sonuçların yanı sıra gerçek deney sonuçları ile de test edilir. Yani bilgisayar simülasyonu, teori ve deney arasında köprü vazifesi görmektedir. DeneySEL ve teorik çalışmaların bazı zorlukları vardır. Bu noktada bilgisayar simülasyonları bize avantaj sağlar. Bilgisayar simülasyonlarının sağladığı avantajlar deneySEL ve teorik fizikle karşılaştırılarak tartışılacaktır (29).

2.3.1. Deneysel fizikle karşılaştırma

Deneysel fiziğin kapsamı aşağıdaki maddeler ile karakterize edilmiştir:

- a) Deneysel olarak elde edilemeyen bazı materyaller ve durumlar vardır.
- b) Deneysel olarak gözlenemeyen bazı fiziksel özellikler vardır.
- c) Deneysel ortamları kuran bütün faktörlerin belirtilmesi oldukça zordur.
- d) Deneysel malzemelerin durumuyla gerçekleştirilemeyen birkaç deneysel şart daha vardır.

Diğer taraftan, bilgisayar simülasyon teknikleri bu birbirini takip eden durumlardaki noktaların tamamını açıklar ve temel fiziğin açıklamalarındaki bir çok geniş alanın tanımlanmasını sağlar.

- 1) Elde yapılamayan ve gerçekte de olmayan model sistemlerinin çeşitli türleri bilgisayarda yapılır. Örneğin, etkileşen parçacıkların durgun halinin temel durumlarını çıkartmak hayali potansiyel yazmak yoluyla mümkündür. Diğer bir örnek, uzayda varolduğu düşünülen durumların simülasyonlarıdır.
- 2) Fiziksel özelliklerin kapsamlı çeşitleri en son teknolojinin ulaşabileceğinin ötesinde laboratuarda gözleyebileceğimiz sınırlarda ölçülebilir. Örneğin, simülasyon sistemindeki tüm parçacıkların konumları ve hızları hakkında tüm bilgi otomatik hız değişim fonksiyonları ve yer değiştirmenin ortalama kare fonksiyonları olarak çıkarılan herhangi bir mikroskopik fiziksel nicelikten elde edilir. Bu nicelikler asla deneyden doğrudan ölçülemez.
- 3) Giriş şartları ihmal edilen şeyler dışında kontrol edilebileceği için, giriş parametreleri ve çıkış verileri arasındaki neden-sonuç ilişkisi herhangi bir belirsizlik olmaksızın incelenebilir.
- 4) Laboratuarda ulaşılamayan bazı sınır şartları gerçekleştirilebilir. Çok yüksek basınç, çok düşük sıcaklıklar, çok hızlı soğutma oranları bunlardan bazılarıdır (29).

2.3.2. Teorik fizikle karşılaştırma

Teorik fiziğin kapsamı aşağıdaki maddeler ile karakterize edilmiştir :

- a) Bazı basitleştirilmiş (genellikle çok basitleştirilmiş) modeller dikkatlice çözülmüş olmasına rağmen, çözümlerin fiziksel anlamı daima çok açık değildir.
- b) Komplike(karışık) modeller için problemler bazı yaklaşımlar kullanılarak çözülmelidir. Ancak yaklaşımların doğruluğu fiziksel bakış açısından muhakkak doğrudur denilemez.

Bilgisayar simülasyonları yoluyla elde edilen yaklaşımlar aşağıdaki açıklamalar için teorik fiziğin bu limitlerinden bağımsızdır:

- 1) Bilgisayar simülasyonları için model sistemler, aşırı derecede bir basitleştirmeye sahip değildir. Çünkü, belirli derecede karmaşıklık burada ciddi problemler ortaya koymaz. Sonuç olarak, analitik teori ile uyumlu modellerden ziyade gerçek materyallere daha yakın modelleri çalışmak mümkün olur. Gerçekte bilgisayar fiziği, deneysel ve teorik fizik arasındaki boşluğu doldurur.
- 2) Bilgisayar simülasyonları yaklaşımların yardımına başvurulmaksızın doğru çözüme ulaşır. Bundan dolayı, teorik yaklaşımlarda ortaya çıkan yanlışlıklardan kaçınılır. Sonuç olarak, bilgisayar simülasyonundan elde edilen sonuçlar cevapları apaçık vermekle kalmaz, yaklaşık teorilerden ortaya çıkan sonuçlarla karşılaştırmak ve tahmin etmekte de kullanılır (29).

2.4. Simülasyon Modelleri

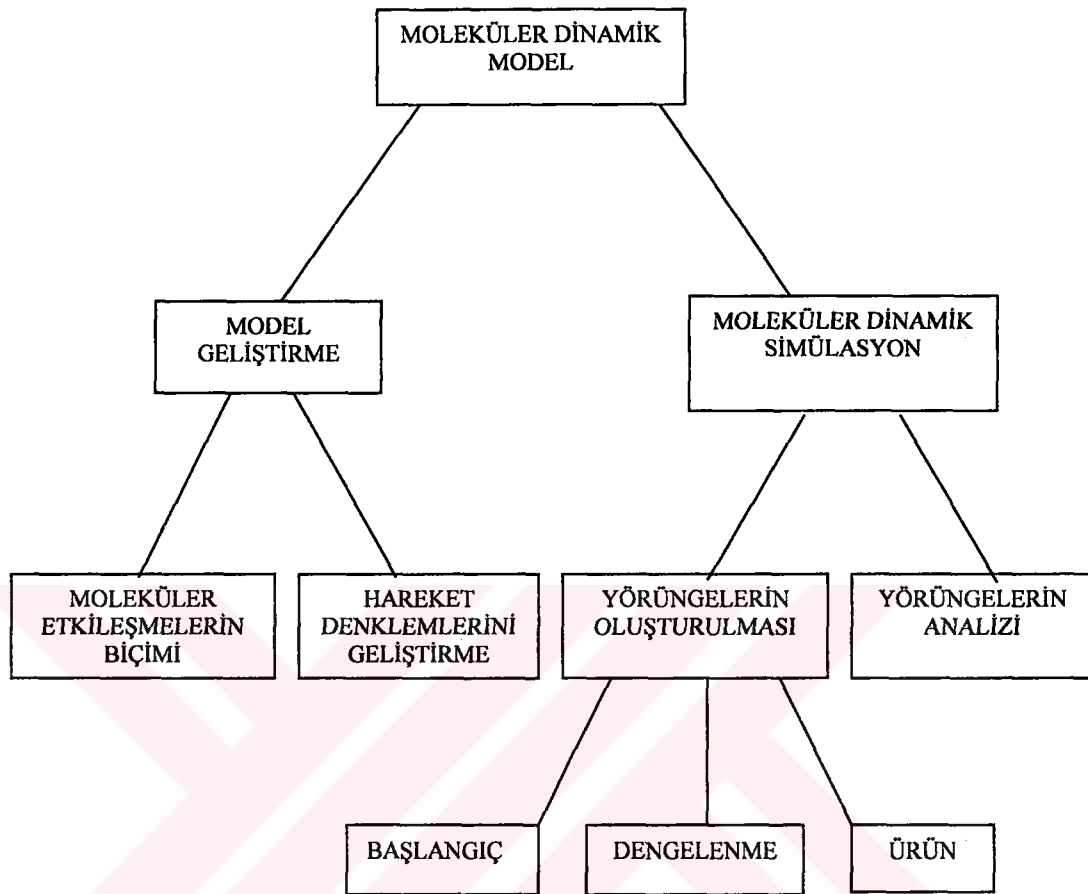
Bilgisayar simülasyonu, sistemin mikroskobik detaylarından (atomların kütleleri, atomlar arası etkileşim, moleküler geometri vs.), deneyin makroskobik verilerine (durum denklemi, yapısal düzen parametresi vs.) doğru bir geçiş sağlar. Ayrıca gerçek deneyin getirdiği basınç, sıcaklık ve yüksek hızlı parçacıkların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

- 1) Monte Carlo
- 2) Moleküler Dinamik
- 3) Moleküler İstatistik

İstatistik sistemlerin sayısal simülasyonu, faz geçişi ve kritik olay çalışmalarında en çok ihtiyaç duyulan durumlardan biridir. Monte Carlo (30-31) ve moleküler dinamik (7-9,29) hesaplamalar böyle simülasyonlar için iki tamamlayıcı yöntemi oluşturmaktadır. Monte Carlo metodunda sistemi tanımlayan konfigürasyonlar rasgele sayı üretici kullanılarak üretilmektedir. Hesaplamaların sonuçları, büyük ölçüde kullanılan rasgele sayı üreticinin kalitesine bağlıdır. Algoritma Boltzman dağılımına uygun olacak şekilde ayarlanmaktadır. Sıcaklık programda bir giriş parametresi olarak kullanılmakta ve bilgisayar belirli bir sıcaklıktaki ısı deposu gibi davranmaktadır. Moleküler dinamik metot da ise hesaplamalarda rasgele sayı üretici kullanılmamaktadır. Sistemin deterministik gelişimi, uygun bir hamiltonyen yardımı ile gerçekleştirilmektedir ve sistemin istatistik yapısı büyük bir faz uzayından meydana gelmektedir. Bu tür algoritmalarda sıcaklık bir giriş parametresi olarak kullanılmamakta ve sıcaklık değeri farklı serbestlik dereceleri arasında enerjinin eş bölüşümü kullanılarak hesaplanmaktadır. Monte Carlo ve Moleküler Dinamik metotları arasında yer alan deterministik bir algoritma 1986 yılında Creutz tarafından oluşturulmuştur (32).

Moleküler dinamik ve benzeri metotlarda simülasyonun yapıldığı bilgisayarın konfigürasyonu önemlidir, deneylerin tamamlanma süresi buna bağlıdır. Bir sistemin Bilgisayar Benzetimi üç aşamada olur (Bkz. Şekil 2.1). Bunlar,

1. Başlangıç
2. Denge
3. Üretim



Şekil 2.1. Moleküler dinamik benzetim şeması

1. **Başlangıç:** İlk olarak benzetim süresince kullanılan birim sistem tanımlanır. Başlangıçta atomik konumlar ve hızlara göre belirlenen toplam enerji, potansiyel ve kinetik enerjinin toplamıdır. Daha sonra hareket denklemlerini çözmek için algoritma seçilir. Belirlenmiş topluluk için yazılmış algoritmaya bağlı olarak simülasyonun birinci bölümünde başlangıç koşulu belirlenir. Algoritmada, biri sıfır diğeri ise bir önceki zamana karşılık gelen iki koordinat setine ihtiyaç vardır. Yani, algoritmayı başlatmak için parçacıkların konum $[r_i(0)]$ ve hızlarının $[P_i(0)$ momentumun] bilinmesi şarttır. $r_i(0)$ ve $P_i(0)$ başlangıç değerleri örgü yapısından veya bir önceki benzetim sonuçlarından elde edilir. Hızların Boltzman dağılımına uygun olarak tanımlanması gerekir. Başlangıç şartlarının bilinmesi karşımıza çıkan önemli bir problemdir. Konumların seçimi rasgele yapılmamalıdır (33). Seçilen başlangıç durumunun uygun olmaması simülasyon için çok zaman kaybına sebep olur.

2. Denge: Başlangıç şartları belirlendikten sonra hesaplama kendiliğinden başlar. Birkaç yüz adımda sistem dengeye ulaşır. Bunu sistemin başlangıç şartlarından gevşeyerek ayrılması olarak da ifade ederiz. Bu faz gevşemesine dengeleme denir. Bu adımdaki amaç benzetimin başlangıç şartlarından bağımsız, denge özelliklerini belirleyen değerlerin elde edilmesidir. Yukarıda belirtilen durumlar dahilinde kurulmuş olmasına rağmen, sistem istenen enerjiye sahip değilse, sistem denge durumuna ulaşamaz. Sistemi dengeye getirmek için dengeleme fazı uygulanır. Bu fazda, enerji istenen değere ulaşmaya kadar işlem devam eder. Sistemin potansiyel ve kinetik enerjisinde bir durulma veya seçilen topluluk için toplam enerji korunur halde ise dengeleme işlemi bitirilir (7). En az iki problemi ilk iki adımda belirlemek mümkündür. Birincisi durulma zamanı ile ilgili olup, temel geçiş zaman basamağı ile simülasyon gerçek zamanı bulunabilir. Durulma zamanı çok uzun olan sistemlerde dengeleme adımı çok uzun olur. Bu uzun adımlar bilgisayarın mevcut hızı için geniş olabilir. Ancak bazı durumlarda değişkenlerin uygun seçilmesi ile bu zorluğu ortadan kaldırmak mümkün olabilir. İkincisi potansiyel problemi olarak tarif edilir ve sistemin faz uzayının gereksiz yerinde kurulma ihtimali ile ilgilidir. Bu problem, farklı başlangıç şartları ile iterasyon yapmakla giderilir.

Yalıtılmış bir sistemin dengelenmesi için gerekli şartları şöyle sıralayabiliriz;

- a) Kinetik ve potansiyel enerjideki dalgalanmalar eşit büyüklükte fakat birbirini dengeleyici olmalı yani N , toplam parçacık sayısı ve E , toplam enerji zamandan bağımsız ve sabit olmalıdır.
- b) Hızların her bir kartezyen koordinatının zaman ortalaması Maxwell dağılımı ile tanımlanmalıdır.
- c) Termodinamik büyüklükler (sıcaklık, basınç ve iç enerji) kararlı ortalama değerler etrafında dalgalanmalıdır. Bu ortalamalar denge durumunda değişkenlerden bağımsız olmalıdır.
- d) Ortalama değerler, küçük pertürbasyonlar için kararlı olmalıdır. Örneğin, sisteme anlık olarak az miktarda ısı verilmesi ve daha sonra bu ısının geri alınmasıyla sistemin termodinamik özellikleri tekrar dengedeki değerine dönmelidir.
- e) Sistem makroskobik bölümlere ayrılıyorsa, her bölümdeki ilgili niceliklerin zaman

ortalamaları aynı olmalıdır. Örnek olarak, sistem hayali bir şekilde iki eşit parçaya bölünüp, sonlu süre üzerinden ortalamlar alındığında, parçacık sayısı(N), Sıcaklık (T), Toplam Enerji (E) ve Basınç (P) her iki durumda da aynı olmalıdır (33).

3. Üretim: Niceliklerin gerçek hesabı, simülasyonun üçüncü bölümünde yapılır. Dengeleme süreci tamamlandıktan sonra, üretim adı verilen bu üçüncü adımda, üretim fazına geçiş olur. Sistem serbest bırakılıp niceliklerin faz uzayındaki yollar boyunca toplamı hesaplanır. Ürünün elde edildiği süre içinde çeşitli niceliklerin dalgalanmaları, zaman korelasyon fonksiyonları elde edilir ve istatistik belirsizlikler hesaplanabilir. Üretim çalışmasının süresinin ne kadar olacağı önemlidir. İstatistiksel belirsizlikleri azaltmak için çalışmanın süresi iyi belirlenmelidir (33).

Bu çalışmada simülasyon tekniği olarak moleküler dinamik simülasyon metodu kullanıldığından, bununla ilgili bazı temel kavramlar ve topluluklar (kümeler-ensebles) detaylı olarak verilecektir.

2.5. Moleküler Dinamik Simülasyon Modeli

Moleküler Dinamik Simülasyon (MDS) (7-9,29), çok parçacıklı sistemlerin dinamik özelliklerini incelemeye kullanılır. MDS, sistemi oluşturan parçacıkların sabit toplam enerjide klasik hareket denklemlerini nümerik olarak çözmekten ibarettir. Zamana bağlı olarak atom veya moleküllerin konum, hız veya yönelimlerinin nasıl değiştiğini tanımlamaktadır. İlk simülasyon teknikleri, tanımlanan bir sistem içinde hareket boyunca enerjinin sabit kalması düşünülerek ortaya çıkmıştır. Buna göre, mikrokronik toplulukta parçacık sayısı (N), hacmi (V) ve enerjisi (E) sabit olarak alınır. (Bununla birlikte bir çok durumda sistemin sıcaklığını (T) sabit alarak da sistem simüle edilebilmektedir; bu durum içinde uygun kanonik topluluk tanımlanmaktadır). Etkileşme potansiyellerinin bilinmesi ile parçacıklar üzerine etkiyen kuvvetler hesaplanır. Sonra topluluk için bir Δt zaman adımında Newton hareket denklemleri çözülerek simülasyon gerçekleştirilir. Çok sınırlı bu kısa zaman (Molekül ve atom simülasyonlarında genellikle 10^{-16} - 10^{-14} s mertebesinde) adımı

öncesinde ve sonrasında i . parçacığın x_i koordinatları ve v_i hızları bulunabilir. Şöyle ki;

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + v_i(t)\Delta t \quad [2.1]$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{f_i(t)}{m_i} \Delta t \quad [2.2]$$

Moleküler Dinamik klasik mekanikte N-cisim probleminin sayısal olarak çözülmesinde büyük önem taşır. Bu tür problemlerin çözümünde, Newton, Lagrange ve Hamilton hareket denklemleri doğrudan kullanılmaktadır (34). MD çalışmalarda doğru sonuç alabilmek için, incelenen sisteme uygun hareket denkleminin seçimi önemlidir (8). İç serbestlik derecesi olan moleküllerde yapısal zorlanmalar olduğundan, dinamik eşitliklerde geometrik özellikleri göz önünde bulunduran Lagrange yöntemi kullanılmaktadır. Yapısal olmayan parçacıklarda Newton hareket denklemi, katı moleküllerde ise (mikrokanonik toplulukların uygulandığı sistemlerde) Hamilton denklemi uygulanmalıdır.

Moleküler Dinamik model iki kısımda incelenir. Bunlar model geliştirme ve bu modeli benzetimde kullanmaktır (Bkz. Şekil 2.1). Model geliştirme, moleküller arası etkileşimler ve hareket denklemlerini geliştirmeye yöneliktir. İkincisi; modeli benzetim ise, yörüngelerin oluşturulması aşamasında başlangıç, dengelenme ve üretim kısmından meydana gelmektedir.

İlk Moleküler Dinamik simülasyon Alder ve Wainwright'ın (35,36) aynı hızda fakat farklı yönelimli 100 hard spheres (bilye)'in hareketine, iki ve üç boyutta çözümler getirmeleri ile momentum dağılımının dengeye doğru çok çabuk yakınsadığının görmeleridir. Vineyard (37) kristalde radyasyon hasarı çalışması ile malzeme biliminde ilk simülasyon çalışmasını yapmıştır. Sıvıların özelliklerine yönelik çalışma ise Rahman'ın (38) Lennard-Jones sıvı çalışmasıdır. Moleküler Dinamik simülasyonda kullanılan Verlet algoritması ile yeni bir sayısal integrasyon metodunu ortaya koyan Verlet (39) Lennard-Jones sisteminin faz diyagramlarını tayin etmiştir.

Sonraki yıllarda Rahman ve Stillinger (40) su simülasyonu ile ilgili çalışmalarıyla hedefleri basit modellerden daha gerçekçi modellere yönlendirmişler. Çalışmalarında kullandıkları integrasyon yöntemi ise tahmin-et düzelt (predictor-corrector) algoritmasıdır (41,42). 1980'den sonra MD yöntem yeni bir döneme girmiştir ve bu yöntem için pek çok yeni algoritmalar üretilmeye başlanmıştır. Genel olarak bu algoritmalar üç grupta toplanabilir:

- i) Sistemin sabit sıcaklık veya basınçta, sabit toplam enerji ve hacimde tutulduğu “mikrokanonik toplulukların benzetimi”
- ii) Dengede olmayan MD yöntemi
- iii) Car-Parinello yöntemleri olarak belirlenir.

Bu çalışmaların ortak özelliği Klasik mekanikteki hareket denklemlerini daha iyi çözeabilen metodlar geliştirmeye yönelik değişiklikler içermektedir ki bu da bilgisayar simülasyonlarını farklı durumlara adapte etmeye imkan sağlamıştır. Mikrokanonik topluluk şeklinde tanımlanan sistemlerde, potansiyel ve kinetik enerjiler ayrı ayrı düşünüldüğünde korunmaz fakat toplam enerji korunur. Yani potansiyel ve kinetik enerji, toplam enerjiyi koruyacak şekilde değişir. Diğer bir deyişle potansiyel ve kinetik enerji kanonik durumdadır. Öyle bir moleküler dinamik hücre tanımlanmalı ki, bu hücre içinde parçacık sayısı ve hücrenin hacmi korunuyor olsun. Böyle bir sistem için toplam kinetik enerji parçacıklar üzerinden,

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} \quad [2.3]$$

ve sistemin potansiyel enerjisi

$$U(r) = \sum_{i < j} U(r_{ij}) \quad [2.4]$$

dir. Burada r_{ij} ; i . ve j . parçacıklar arasındaki mesafeyi göstermektedir. Böyle bir sistemin Hamiltoniyeni,

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \frac{P_i^2}{m_i} + \sum_{i < j} U(r_{ij}) \quad [2.5]$$

olur. Sistemin hareket denklemleri ise;

$$m \frac{dr_i}{dt} = p_i \quad [2.6]$$

$$\frac{dp_i}{dt} = \sum_{i < j} F(r_{ij}) \quad [2.7]$$

dir.

Moleküler dinamik simülasyon da temelde üç topluluk ele alınır. Bunlar mikro kanonik topluluk (sabit-NVE), kanonik topluluk (sabit-NVT) ve izotermal-izobarik topluluk (sabit NPH-topluluk) tur. Burada E (enerji), H (entalpi), N (parçacık), P (basınç), T (sıcaklık) ve V (hacmi) temsil etmektedir. Her topluluk için termodinamik değişkenler sabittir. Diğer termodinamik nicelikler topluluk ortalamaları ile belirlenmektedir. Sabit olmayan termodinamik niceliklerin anlık değerleri bu ortalama değer etrafında dalgalanacaktır.

2.5.1. Mikrokanonik topluluk (sabit-NVE)

V hacminde N parçacıktan oluşan bir sistemin toplam enerjisi E, yolak boyunca korunuyor olsun. Yolak üzerindeki herhangi bir niceliğin ortalamasından elde edilen değer, NVE' nin korunan değerinde bu niceliğin sonuç değeridir. Yani NVE' nin bu belirlenen değerinde hesap yapılır.

Bu tür ortalamalar, tanımlanan enerjiye sahip faz uzayının bütün parçaları arasında bir yoldan geçiyorsa, mikrokanonik topluluk üzerinden bir ortalamaya eşittir. Sabit-NVE topluluğuna ait hamiltonyen, N parçacıklı sistemi tanımlayan, Eş.2.5'te verilen forma sahiptir. Burada zaman açık olarak denkleme girmez. Klasik mekanikte,

hamiltonyen hareket denklemleri çeşitli şekillerde yazılabilir. Zaman katkısı, işlemde Newton hareket denklemi dikkate alarak dahil edilebilir. Newton hareket denklemi

$$\frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = \frac{1}{m} \sum_{i < j} F_i(r_{ij}) \quad [2.8]$$

şeklindedir. Analitik olarak bu ikinci dereceden diferansiyel denklemin 0'dan t'ye kadar iki defa integrali alınırsa, önce sistemin v_i hızını sonrada r_i konumunu elde ederiz. Konumlar potansiyel enerji katkısını, hızlar ise kinetik enerji katkısını tanımlar. Başlangıç koşullarının belirlenmesi ile, sistem faz uzayında sabit toplam enerjiyi koruyacak şekilde hareket eder.

2.5.2. Kanonik topluluk (sabit-NVT)

Sabit toplam Enerji (E) dışında sistemin izoterm durumu göz önüne alınarak sistem araştırılma yoluna gidilir. Yani sistemi sabit sıcaklıkta muhafaza etmek için bu kez enerji dalgalanmalarına bakılır. Parçacık sayısı (N), hacmi (V) ve sıcaklığı (T) sabit olan bu tür topluluklara kanonik topluluk adı verilir. Toplam enerji, sabit sıcaklıkta korunmayan bir nicelik olduğundan akış, toplam enerji (E) içindeki dalgalanmaları içerecek şekilde kurulmalıdır. Kinetik enerjinin bu toplulukta korunuyor olması önemli bir unsurdur.

$$\langle E_k \rangle = 3N \left(\frac{1}{2} k_B T \right) \quad [2.9]$$

Bir yolak boyunca ortalama özelliklerin, topluluk ortalamasına eşit olması gerekir. Buraya kadar olan özellikler için kinetik enerjinin sabit olması şartı kullanılmıştır. Artık istenen sıcaklıkta sistem yapılandıktan sonra serbest bırakılır. Böyle bir topluluğun algoritması şu şekilde olmalıdır:

Zaman adım döngüsü

1. Kuvvetlerin hesabı

2. $v^{n+1}g_1(r^n, v^n, F^n)$ hız hesabı
3. $v^{n+1}g_2(r^n, v^n, F^n)$ hız hesabı
4. Kinetik enerji hesabı
5. Hızların ayarlanması

Burada g_1 ve g_2 fonksiyonları tekrarlama ilişkisini, v hızı r konumu ve F de kuvveti göstermektedir. İstenen sıcaklık değeri elde edilinceye kadar hızlar kontrol edilir. Denge haline ulaşıldıktan sonra istenilen nicelikler hesaplanır.

2.5.3. İzotermal-İzobarik topluluk (sabit-HPN)

İzotermal ve İzobarik toplulukta, N parçacıklı sabit basınç (P) durumu için enerji (E) ve hacim (V) bağımsız değişkenlerdir. Başka bir deyişle, sabit basınç altında bu kez hacimdeki dalgalanmalara bakılacaktır. Bu tip sistemler, dış ortamla adiyabatiktir. Sistem tam olarak izole edilemez. Böylece sistemin iç enerjisi korunmaz. Korunan nicelik entalpi H' dir (43). Entalpi $H=E+P_DV$ formundadır. Burada P_D , uygulanan basınçtır. Mekanik dengede iç ve dış basınç birbirine eşittir. Sabit basınç (P) simülasyonu incelenirken hareket denklemlerini değiştirmek durumundayız. Herhangi bir özelliğin hesabı bu toplulukta oluşan yolak boyunca alınan değerlerin ortalaması izobarik-izoentalpik (eşbasıncılı-eşentalpili) topluluk için tanımlanmalıdır.

2.6. Potansiyel Enerji Fonksiyonu

Atom ve molekül topluluklarında etkileşme potansiyeli, sistemi tam olarak tanımlamak açısından büyük önem taşımaktadır. Metal topakların çalışılmasında en büyük problem bu sistemler için doğru ve kesin olarak etkileşme potansiyel enerji fonksiyonlarının belirlenmesidir. MD simülasyon çalışmalarında, incelenen sisteme uygun bir model potansiyelin seçimi oldukça önemlidir. Literatürde bu amaçla kullanılan Buchingam, Gupta, Stillinger-Veber, Tersoff, Lennard-Jones, Mie, Axillord-Teller, Morse ve EAM v.b. gibi pek çok potansiyel enerji fonksiyonlarına rastlamak mümkündür (25,26,44,45). Biz çalışmalarımızda Embedded Atom

modelini kullandık. EAM içinde kullanılan ikili etkileşim potansiyeli ise Morse potansiyelidir ve şu şekilde ifade edilir (10,15);

$$U(r) = D_e [e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}] \quad [2.10]$$

ya da

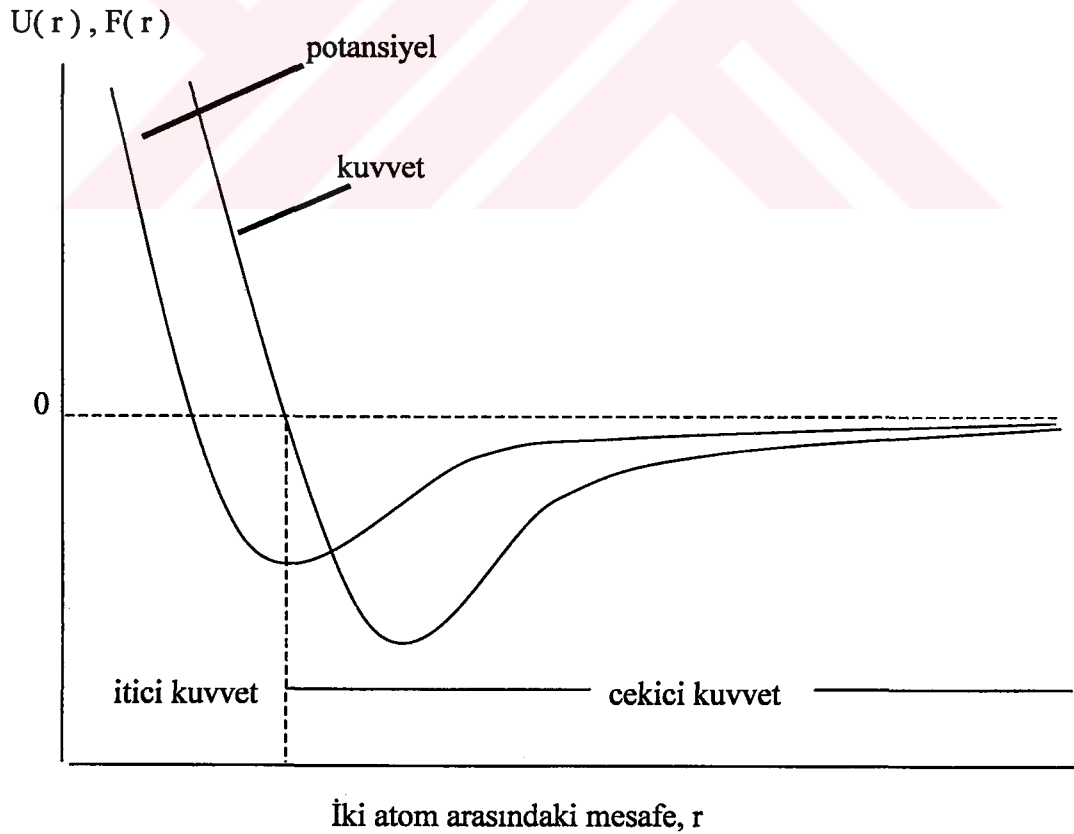
$$U(r) = D_e \{1 - \exp[-\alpha(r - r_0)]\}^2 - D_e \quad [2.11]$$

α : pozitif bir parametre,

D_e : enerjinin minimum derinliği,

r : atomların merkezleri arasındaki uzaklık,

r_0 : minimum enerjiye karşılık gelen r değeridir.



Şekil 2.2. İki cisim potansiyeli ve kuvvetin karakteristik eğrileri

Bir problem atomik ölçekte incelenirse, atomlar arasındaki kuvvetlerin bilinmesi gerekmektedir. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak ortaya konulan potansiyel enerji, moleküler yapının tanımlanması açısından son derece önemlidir. Potansiyel Enerji Fonksiyonunun (PEF) uzaklığa göre ikinci türevi kuvvet sabitini tanımlar. Potansiyel Enerji Fonksiyonu kullanılarak Hamiltonyen denklemlerinin çözümü ile atom veya moleküler sistemlerin fiziksel özellikleri bulunabilir. Sistemi tarif eden potansiyel enerji fonksiyonu

- 1- $r=\infty$ ise $U(r)=0$
- 2- $r=0$ ise $U(r)=\infty$
- 3- $r=r_0$ ise $U(r)=\min$

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

2.6.1. Embedded atom modeli (EAM)

Metalik sistemlerin çözümü için ikili etkileşim potansiyelleri veya yalancı potansiyeller olmak üzere genelde iki çeşit potansiyel kullanılarak oluşturulan yaklaşımlardan faydalanılmıştır. Sistemin hacmine bağlı olan enerji terimi ilave edilerek, basit potansiyelin yetersizliği giderilirken, eklenen enerji teriminin fiziksel temeli geri planda kalan elektron gazı ile etkileşen metal iyonlarıdır. Yaklaşım, kısmi hacim için potansiyel çiftini ifade eden terimin ortaya çıkmasıyla tamamlanır. Böylece benzetimler, sadece sistemin kısmi yoğunluğu için geçerli olur. Bu yoğunluktan sapmalar ise, farklı bir potansiyel çiftini gerektirir.

Daw ve Baskes (25), ikili etkileşim potansiyel enerjisine, civarındaki atomların etkileşmelerini ifade eden ve lokal elektron yoğunluğunun fonksiyonu olan ilave bir terimi ekleyerek yeni bir potansiyel tanımı oluşturdular. Bu potansiyeli kullanarak yapılan benzetim çalışmaları ikili etkileşimleri gösteren potansiyellere göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Gerçekte, embedding enerji her bir atom için lokal hacim terimi sağlar, böylelikle lokal atom yoğunluğundaki değişimler doğru olarak ifade edilebilir.

Daw ve Baskes (25), metalik sistemlerin yapı ve enerjileri ile ilgili hesaplamalarda Schrödinger denkleminin, elektrostatik etkileşme potansiyeli ve elektron yoğunluk fonksiyonu yardımıyla çözümünü yapmışlar ve deneysel sonuçlara yaklaşmışlardır. “Embedded Atom Metodu” olarak adlandırılan bu yöntem metallere ve alaşımlara uygulanabilmektedir.

Bu yöntemin fiziksel esası, atomların oluşturduğu kalabalık sisteme bir atom ilave edilmesi ile oluşan yeni sistemin, enerjisinin sadece yeni atomun pozisyon ve tipi ile, atom ilave edilmeden önceki elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olmasına dayanır. Bu fiziksel esastan yola çıkarak çeşitli varsayımlar oluşmuştur. Bu fonksiyon ile homojen elektron gazı içine yerleştirilen atomun, enerji ile tamamen ilişkili olması gerekmektedir. Başka bir yaklaşıma göre; sistemin elektron yoğunluğu, her bir atomun donmuş, spinsiz, küresel yoğunluk dağılımlarından gelen katkıların toplamı olarak kabul edilir. Böylece sistemin elektron yoğunluğu için kendi tarzına uyan hesaplamaların çözümü ortadan kalkmıştır. Son yaklaşım, n -atomlu embedding enerjisinin toplamı şeklinde ifade edilir. Buradan her bir atom için geride kalan $(n-1)$ tane atom ayrı bir topluluk olarak kabul edilir ve yarı deneysel görüntü için, t zamanındaki bir atom ile oluşturulan sistem ile elde edilen enerji, $n!$ tane yolla oluşturulacak sisteme göre değişmez olmalıdır. Bu durumu sağlamak oldukça zordur. Fakat sistemin esas yoğunluğunun fonksiyonu bu şartı sağlamalıdır. Bu yaklaşım yöntemi ile metalik sistemlerde toplam enerjinin elde edilmesi, embedding atom için bölgesel elektron yoğunluğunun elde edilmesi yoluyla, sistemdeki atomların durgun oldukları düşünülerek toplam enerjinin hesaplanması ilkesine dayanır. Elektrostatik etkileşimlerde ilave edilerek metalik sistemlerinin

toplam enerjisi için;

$$E_{tot} = \sum_i^n F_i(\bar{\rho}_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)}^n \phi_{ij}(r_{ij}) \quad [2.12]$$

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

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

$$\bar{\rho}_{h,i} = \sum_{j \neq i} \rho_j^a(r_{ij}) \quad [2.13]$$

verilir. Burada ρ_j^a j. atomun yoğunluğu

$$\rho_j^a(r_{ij}) = r_{ij}^6 \left[e^{-\beta r_{ij}} + 512 e^{-2\beta r_{ij}} \right] \quad [2.14]$$

dur. Mikro topakların enerji ve yapısal değerlerinin incelenmesinde EAM' nin kullanılması literatürler ile karşılaştırıldığında iyi sonuçlar vermiştir. Bu yüzden çalışmamızda, etkileşme potansiyeli olarak çok cisim etkileşmesinin ve elektronik etkilerin hesaba katıldığı EAM' den faydalanılmıştır. Cu topakları için EAM' de ikili etkileşim potansiyeli olarak Morse potansiyeli,

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = D_e \left\{ 1 - \exp \left[-\alpha(r_{ij} - r_e) \right] \right\}^2 - D_e \quad [2.15]$$

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

$$\rho(r) = r^6 \left[e^{-\beta r} + 512 e^{-2\beta r} \right] \quad [2.16]$$

kullanıldı (Burada Bakır için $\beta=4,0430 \text{ \AA}^{-1}$). Bu çalışmada Cu atomları arasındaki etkileşmeler için kullandığımız EA fonksiyonu için Voter ve Chen tarafından elde edilen parametreler kullanıldı (25,26).



3. HESAPLAMA YÖNTEMİ

3.1. Hareket Denklemleri

MD metot, nümerik analizde başlangıç-değer problemlerine benzemektedir. U etkileşme potansiyeli altında, N parçacıktan oluşan bir sistemin klasik hareket denklemlerini inceleyelim (34). Lagrange denklemlerinin en temel formu;

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}\right) - \left(\frac{\partial L}{\partial q_k}\right) = 0 \quad [3.1]$$

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

$$L = K - U \quad [3.2]$$

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

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

$$H = K + U \quad [3.3]$$

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_{i < j} U(r_{ij}) \quad [3.4]$$

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

$$\frac{m dr_i}{dt} = p_i, \quad \frac{dp_i}{dt} = \sum_{i < j} F(r_{ij}) \quad [3.5]$$

formunda olur.

3.2. Hareket Denklemlerinin Nümerik İntegrasyonu

Moleküler dinamik simülasyon başlıca iki temel prensibe sahip olmalıdır. Birincisi, hareket denklemlerinin tam çözümü için gerekli zamanın, ilgilenilen korelasyon zamanı ile karşılaştırılabilir olmasıdır. İkincisi ise mikrokronik çoğunluklardan, örneklenen durumları çoğaltma metodunun kullanmasıdır. Burada en önemli olay enerji korunumunun büyük bir kesinlikle sağlanmasıdır. Momentumun korunumu da önemlidir, ama kolay bir şekilde düzenlenebilmektedir. Zaman adımı artıkça, enerji korunumu azalacaktır ve tüm benzetimler başa dönecektir. İyi bir algoritma, kabul edilebilir bir enerji korunumu sağlarken büyük zaman adımlarının kullanılmasına izin verir. Enerji korunum özelliklerini dikte eden diğer faktörler tipik parçacık hızları ve potansiyel enerji eğrisinin şeklidir. Böylece çabuk değişen potansiyeller ve hafif moleküller için yüksek sıcaklıklarda zaman adımları kullanılabilir.

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

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

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

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

$$\delta(rms) = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j} \frac{[\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2]^{1/2}}{\langle r_{ij} \rangle} \quad [3.6]$$

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

•Yer değiştirmenin kare ortalaması,

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N_n} \sum_{j=1}^{n_j} \sum_{i=1}^N [r_i(t_{oj} + t) - r_i(t_{oj})]^2 \quad [3.7]$$

şeklinde ifade edilir. Katı faz için $\langle r^2(t) \rangle$ hemen hemen sabit kalırken sıvı faz için zamanla doğrusal artmaktadır.

•Sıcaklık, Sistemin sıcaklığı ise şöyle bulunur;

$$T = \frac{2\langle E_k \rangle}{3Nk} \quad [3.8]$$

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

$$T(K) = \frac{2\langle E_{kin} \rangle}{(3N - 6)k} \quad [3.9]$$

• ÖZİSİ

$$\frac{C_v}{N} = \frac{k_B}{N} \left\{ 1 - \left[1 - \frac{2}{(3N - 6)} \right] \langle E_{kin} \rangle \langle E_{kin}^{-1} \rangle \right\}^{-1} \quad [3.10]$$

bağıntısından hesaplanır. İlgilenilen sistemin makroskobik özelliklerinin belirlenmesi için gerekli yukarıda ifade edilen nicelikler, Cu atom topakları için elde edilerek detaylı bir şekilde Bölüm 5' de tartışıldı.

3.4. Algoritmalar

Bu çalışmamızda Hamilton denklemlerini nümerik olarak çözmeye çalışacağız. Bu hareket denklemlerini bilgisayar yolu ile çözmek için yüksek dereceden diferansiyel denklemlerin sonlu farklı şemalarını kurmak durumundayız. Oluşacak farklı diferansiyel denklemlerden, konumların ve hızların tekrarlama bağıntılarını türetebiliriz. Burada adım adım bir yol izlenmektedir. Her bir adımda konumlar ve hızlar için bir yaklaşık değer bulunur. İlk ölçüm t_1 zamanında alınmışsa bir sonraki ölçüm $t_2 > t_1$ olmak durumundadır. Böylece integrasyon işlemi zaman yönünde olur. Tekrarlama ilişkisi, zaman gelişimine izin vermelidir. Diferansiyel denklem gibi çözülen bu denklemlerde, genel amaç herhangi bir t anında konumlar, hızlar ve diğer dinamik bilgilerin belirlenmesidir. Bu belirleme işlemi $t + \Delta t$ 'de bir daha yapılır. Bu işlem tam olarak hız ve diğer dinamik bilgileri verdiğinde tamamlanır. Temelde adım adım yukarıdaki denklemler çözülür. $t + \Delta t$ 'de, konum, hız gibi dinamik büyüklükler, Taylor zaman serilerinin çözümlerinden elde edilir.

İyi işleyen bir simülasyon algoritmasında olması gereken özellikleri şöyle sıralayabiliriz;

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

Hareket denklemlerinin çözümü için kullanımı kolay nümerik çözüm metotlarına ihtiyaç duyulur. Moleküler dinamik benzetim çalışmalarında, hareket denklemlerini çözmek için yaygın olarak Verlet (39) ve Predictor-Corrector (Tahmin et-Düzeltil) algoritmaları kullanılmaktadır. Bu çalışmada kullandığımız Predictor-Corrector (Tahmin et-Düzeltil) algoritmasını tanıyalım.

3.4.1. Tahmin et-Düzeltil (Predictor-Corrector) algoritması

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

Bizim çalışmamızda hareket denklemleri Hamilton formunda olup genel olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\dot{X}_i(t) = f_i[X_i(t)] \quad i=1,2 \quad [3.11]$$

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

Moleküler dinamik hesaplamasına başlatmak için $t=0$ anında koordinat ve momentumların başlangıç değerlerinin $X_i(t)$ 'nin bilinmesi gerekir. Nümerik integrasyonda genel olarak uygulanan yöntemleri, bir adımlı (Runge-Kutta vb.) ve

çok adımlı (Adams-Moulton vb.) yöntemler diye sınıflandırmak mümkündür. Bir adımlı yöntemlerde $t = t_0 + \Delta t$ anında $X_i(t)$ 'yi hesaplayabilmek için sadece $t = t_0$ anındaki X_i değeri gereklidir. Çok adımlı yöntemlerde ise $t = t_0 + \Delta t$ anında X_i değerlerinin hesaplanabilmesi için $t = t_0$ anında X_i değerlerinden başka geriye doğru (genellikle üç) birkaç t değeri içinde X_i 'nin hesaplanması gerekir. Bu yöntemler (tahmin et-düzeltilen) çok adımlı yöntemleri olarak bilinirler.

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

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

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

Moleküler dinamik ile Predictor-Corrector algoritmasını ilk önce Rahman (40) kullanmıştır. Gear tarafından metotların toparlanması ile geliştirilen Predictor-Corrector algoritması birçok moleküler dinamik hesaplamada kullanılabilir. Moleküler konum, $t + \Delta t$ zamanında 4. mertebeden Taylor serisi kullanılarak tahmin edilmiş, onların t anındaki türevleri alınmıştır. Böylece her bir adımda $r_i, \dot{r}_i, \ddot{r}_i, \ddot{\ddot{r}}_i$ ve $r_i^{(iv)}$ türevleri gerekmektedir. Bunlara t anındaki Taylor açılımını uygulayarak, $t + \Delta t$ arasındakileri tahmin eder.

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \dot{r}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\ddot{r}_i(t)(\Delta t)^2 + \frac{1}{3!}\ddot{\ddot{r}}_i(t)(\Delta t)^3 + \frac{1}{4!}r_i^{(iv)}(t)(\Delta t)^4 \quad [3.12]$$

$$v_i(t + \Delta t) = \dot{r}_i(t + \Delta t) = \dot{r}_i(t) + \ddot{r}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\ddot{\ddot{r}}_i(t)(\Delta t)^2 + \frac{1}{3!}r_i^{(iv)}(t)(\Delta t)^3 \quad [3.13]$$

$$a_i(t + \Delta t) = \ddot{r}_i(t + \Delta t) = \ddot{r}_i(t) + \ddot{\ddot{r}}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2!}r_i^{(iv)}(t)(\Delta t)^2 \quad [3.14]$$

$$\ddot{\ddot{r}}_i(t + \Delta t) = \ddot{\ddot{r}}_i(t) + r_i^{(iv)}(t)\Delta t \quad [3.15]$$

$$r_i^{(iv)}(t + \Delta t) = r_i^{(iv)}(t) \quad [3.16]$$

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

$$F = -\sum \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \hat{r}_{ij} \quad [3.17]$$

şeklinde r_{ij} birim vektörü yönünde olur. Bu toplam sistemdeki her bir molekül için uygulanır. Bu da zaman kaybına neden olur. Ancak Newton'un 3. Kanunu

uygulanarak (hesaplamalar arasındaki 2 faktörünü azaltmak için) zaman kazanılabilir.

$$F(r_{ij}) = -F(r_{ji}) \quad [3.18]$$

Algoritma konumları ve türevleri, hesaplanan kuvvet ile tahmin edilen kuvvet arasındaki farklılıklar kullanarak tahmin eder. İvmeyi hesaplamak için Eş. 3.12-3.16'dan elde edilen $t + \Delta t$ zamandaki kuvvet ile Newton'un 2. Kanunu ($F_i = m\ddot{r}_i$) kullanılır. Hesaplanan ve tahmin edilen ivme arasındaki fark oluşturulur.

$$\Delta\ddot{r}_i = [\ddot{r}_i(t + \Delta t) - \ddot{r}_i^p(t + \Delta t)] \quad [3.19]$$

olarak tanımlanır. II. Derece diferansiyel denklemler için Gear algoritmasında bu farklı terim, bütün tahmin edilen konumlar ve onların türevlerini düzeltmede kullanılır. Böylece;

$$r_i = r_i^p + \alpha_0 \Delta R_2 \quad [3.20]$$

$$\dot{r}_i \Delta t = \dot{r}_i^p \Delta t + \alpha_1 \Delta R_2 \quad [3.21]$$

$$\frac{\ddot{r}_i(\Delta t)^2}{2!} = \frac{\ddot{r}_i^p(\Delta t)^2}{2!} + \alpha_2 \Delta R_2 \quad [3.22]$$

$$\frac{\ddot{\ddot{r}}_i(\Delta t)^3}{3!} = \frac{\ddot{\ddot{r}}_i^p(\Delta t)^3}{3!} + \alpha_3 \Delta R_2 \quad [3.23]$$

ve

$$\Delta R_2 = \frac{\Delta\ddot{r}_i(\Delta t)^2}{2!} \quad [3.24]$$

yazılabilir. α_i , parametresi algoritmanın sayısal kararlılığını artırır. Çözülen diferansiyel denklemin derecesi Taylor serisindeki dereceye bağlıdır. Gear, bunların değerlerini her bir algoritmayı lineer diferansiyel denklemlere uygulayarak hesaplar ve elde edilen düzgün matrisleri inceler. Hareket denklemlerinin hesaplanması sırasında, sistemin başlangıç enerji ve momentumunun ne kadar korunacağı ve ne kadar bilgisayar zamanının harcanacağı integrasyon için zaman adımının Δt genişliğine bağlıdır. Bu çalışmada $\Delta t = 1.10^{-15}$ s seçilmiştir. Hareket denklemlerinin çözümü ile belli bir enerjiye karşılık gelen yörünge üzerinde istenilen sayıda değişik noktalarda konum ve momentum değerleri elde edilir. Bu değerler ile istenilen dinamik istatistik özellikler incelenir.

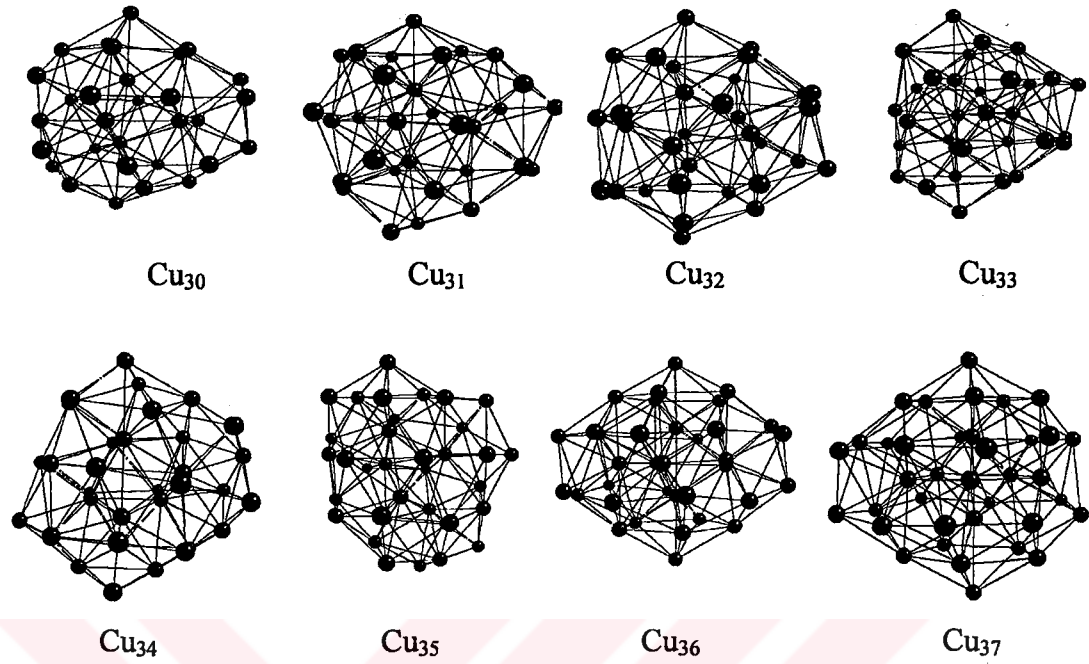
4. BAKIR TOPAKLARININ GEOMETRİK YAPILARI

Bakır, Cu_n ($n=30-71$), topaklarının kararlı yapıları ve diğer enerji geometrileri (kararlı ve kararsız izomerler) bilgisayar ortamında termal soğutma tekniği ve moleküler dinamik yöntem kullanılarak elde edildi. Topak atomları arasındaki etkileşimler Voter ve Chen tarafından parametrize edilmiş embedded-atom model (EAM) potansiyel (25,26) kullanıldı.

Sistemdeki bütün atomların zamana bağımlı durumları verilen potansiyele bağlı olarak klasik Hamilton hareket denklemlerinin sayısal çözümü ile türetilirdi. Dördüncü mertebeden tahmin et-düzeltil (predictor-corrector) algoritması kullanıldı. Birim zaman adım genişliği $\Delta t=1 \times 10^{-15}$ s alındı. Cu_{30} 'dan sonraki topakların hesaplamalarda çok fazla zaman alacağından dolayı bu topakların başlangıç konfigürasyonu olarak 500 adet set alınıp bunların içinden minimum enerji geometrisi tayin edildi. Birbirinden bağımsız başlangıç konfigürasyonları, termal soğutma tekniğine tabi tutularak (sistemin her 50 adımda bir kinetik enerjisi sıfırlandı), topakların iç kinetik enerjilerinin tamamen yok edilmesine kadar soğutma işlemine devam edildi. Sonuçta topaklar potansiyel enerji çukurlarının minimum noktalarına oturtuldular. Böylece bütün topakların minimum enerji geometrileri ve diğer farklı izomerleri (farklı potansiyel çukurlarına düşen topaklar) tespit edilmiş oldu.

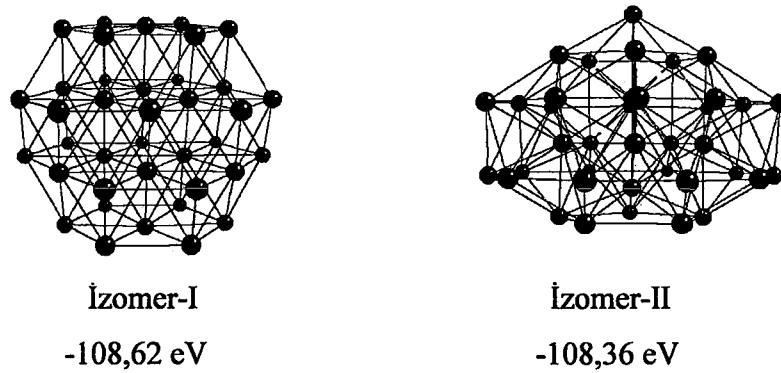
4.1. Cu_{30} - Cu_{71} Topaklarının Minimum Enerji Geometrileri

Atomların hemen hemen serbest hareket edebileceği kadar yüksek enerjiye sahip topak setlerinin, termal soğutma metodu kullanarak potansiyel enerji çukurlarına indirilmesi sonucunda kararlı ve kararsız izomerler bulundu. Bu işlemler sonucunda başlangıç konfigürasyonu olarak alınan 500 adet set içinde Cu_{30} 'un 433, Cu_{31} 'in 434, Cu_{32} 'nin 444, Cu_{33} 'ün 471, Cu_{34} 'ün 472, Cu_{35} 'in 476, Cu_{36} 'nın 473, Cu_{37} 'nin 485 adet izomerine rastlandı. Cu_{30} - Cu_{37} topaklarının en kararlı yapılarının geometrik yapıları Şekil 4.1'de gösterilen topakların minimum enerjileri ve atom başına düşen enerji değerleri Çizelge .1' de verildi.



Şekil 4.1. Cu_{30} - Cu_{37} topaklarının minimum enerji geometrileri

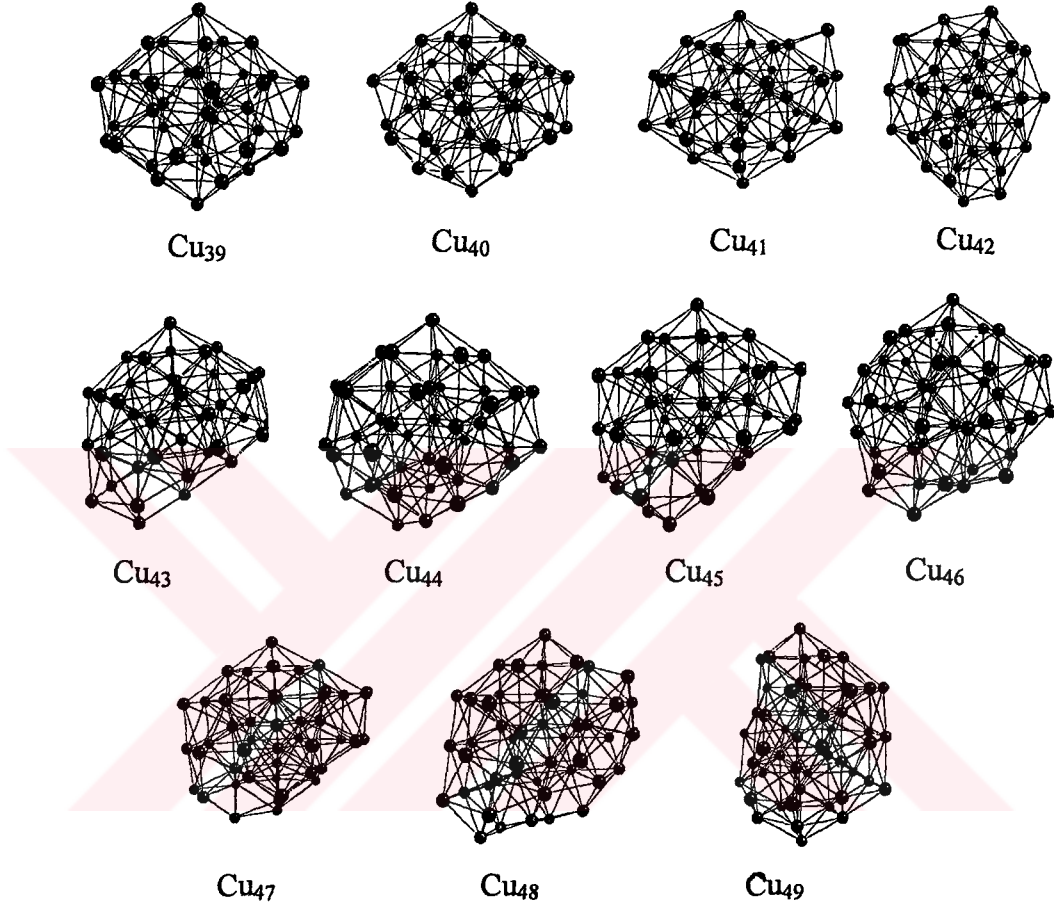
Cu_{30} topağından Cu_{37} topağına kadar, Cu_{29} topağına herhangi bir yüzeyine sırasıyla birer atom eklenmesiyle oluşur.



Şekil 4.2. Cu_{38} topağının geometrik yapıları

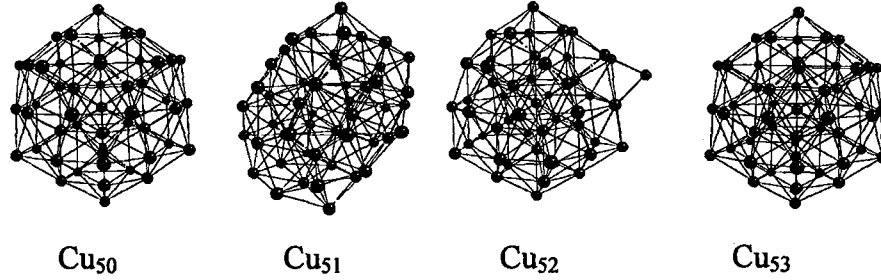
Cu_{38} için 500 adet başlangıç konfigürasyonu kullanılarak izomerleri bulundu. Cu_{38} için iki kararlı izomer tespit edildi (Şekil 4.2). Bunların enerjileri sırasıyla -108,62 eV ve -108,36 eV' dir. Bunlardan en kararlı olan birinci izomer yüzey merkezli kübik (fcc-like truncated octahedron) yapıdadır. İkinci izomer ise kesik 5-katlı

simetriye (truncated icosahedral) sahiptir. Cu_{38} topağın birinci ve ikinci izomerinin atom başına düşen enerjileri sırasıyla $-2,858 \text{ eV}$ ve $-2,851 \text{ eV}$ ' dir.



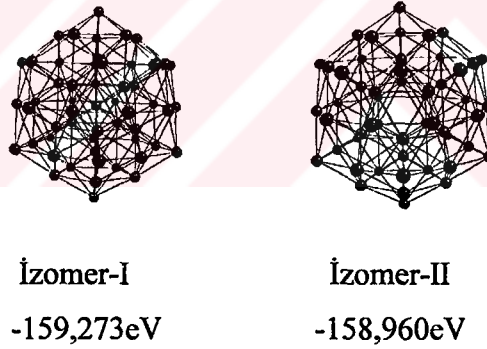
Şekil.4.3. Cu_{39} - Cu_{49} topaklarının minimum enerji geometrileri

Cu_{39} ile Cu_{49} arasındaki topaklar için 500 adet başlangıç konfigürasyonu kullanılarak ısısal soğutma (thermal quenching) metoduyla kararlı ve kararsız izomerler bulundu. Bu işlemler sonucunda başlangıç konfigürasyonu olarak alınan 500 adet set içinde Cu_{39} 'ün 488, Cu_{40} 'ün 493, Cu_{41} 'in 495, Cu_{42} 'nin 495, Cu_{43} 'ün 299, Cu_{44} 'ün 500, Cu_{45} 'in 497, Cu_{46} 'nın 499, Cu_{47} 'nin 498, Cu_{48} 'in ve Cu_{49} 'ün 500 adet izomerine rastlandı. Bu topakların en kararlı izomerlerinin geometrik şekli Şekil 4.3'de gösterilen topakların minimum enerjileri ve atom başına düşen enerji değerleri Çizelge 4.1' de verildi. Cu_{39} ve Cu_{40} topakları Cu_{38} 'in ikinci izomerine sırasıyla bir ve iki atom eklenmesiyle oluştuğu görülür. Daha sonrakilerde atomlar eklenmeye devam eder.



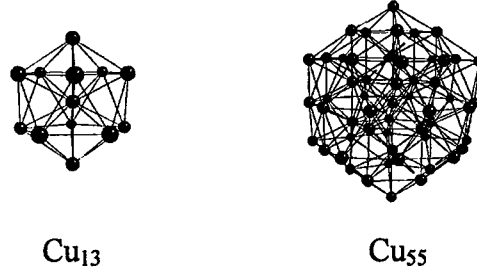
Şekil 4.4. Cu_{50} - Cu_{53} topaklarının minimum enerji geometrileri

Cu_{50} ile Cu_{53} arasındaki topaklar için 500 adet başlangıç konfigürasyonu kullanılarak ısısal soğutma (thermal quenching) metoduyla kararlı ve kararsız izomerler bulundu. Bu işlemler sonucunda Cu_{50} 'nin 500, Cu_{51} 'in 498, Cu_{52} 'nin 500, Cu_{53} 'ün 500 adet izomerine rastlandı. Bu topakların en kararlı izomerlerinin geometrik şekli Şekil 4.4'de gösterilen topakların minimum enerjileri ve atom başına düşen enerji değerleri Çizelge 4.1' de verildi.



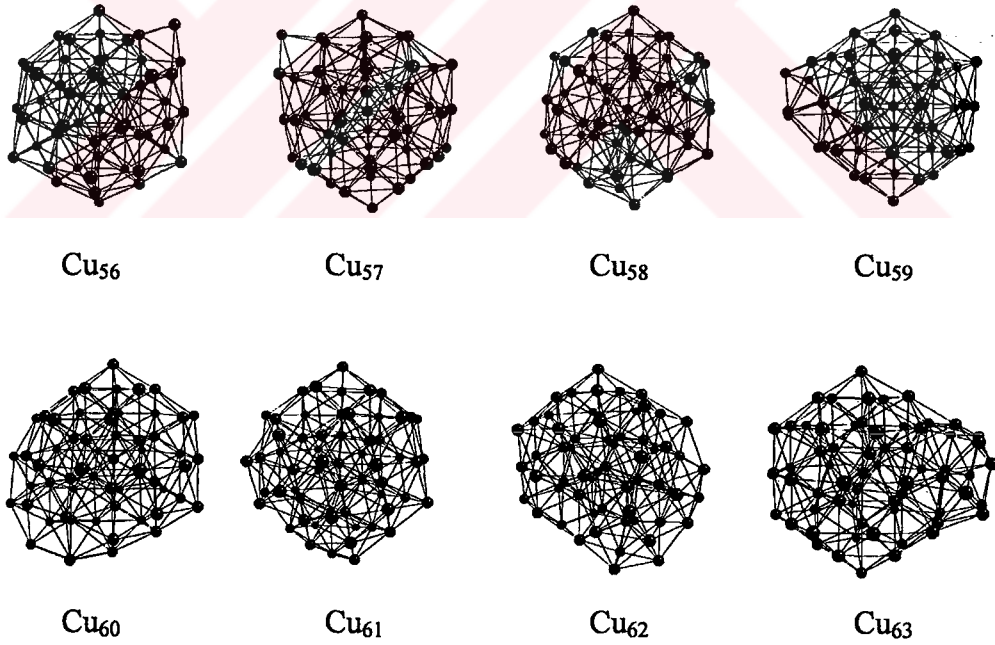
Şekil 4.5. Cu_{54} topağının birinci ve ikinci izomerinin enerji geometrileri

Cu_{54} topağının birinci izomeri Cu_{55} topağının herhangi bir yüzeyinden bir atom sökülmesi ile oluşur. İkinci izomer ise Cu_{55} topağının merkez atomu yok iken oluşmuş halidir. Bu topağın birinci ve ikinci izomerlerinin geometrik şekli Şekil 4.5'de gösterilen topakların minimum enerjileri ve atom başına düşen enerji değerleri Çizelge 4.1' de verildi.



Şekil 4.6. Cu_{13} ve Cu_{55} topaklarının geometrik yapıları

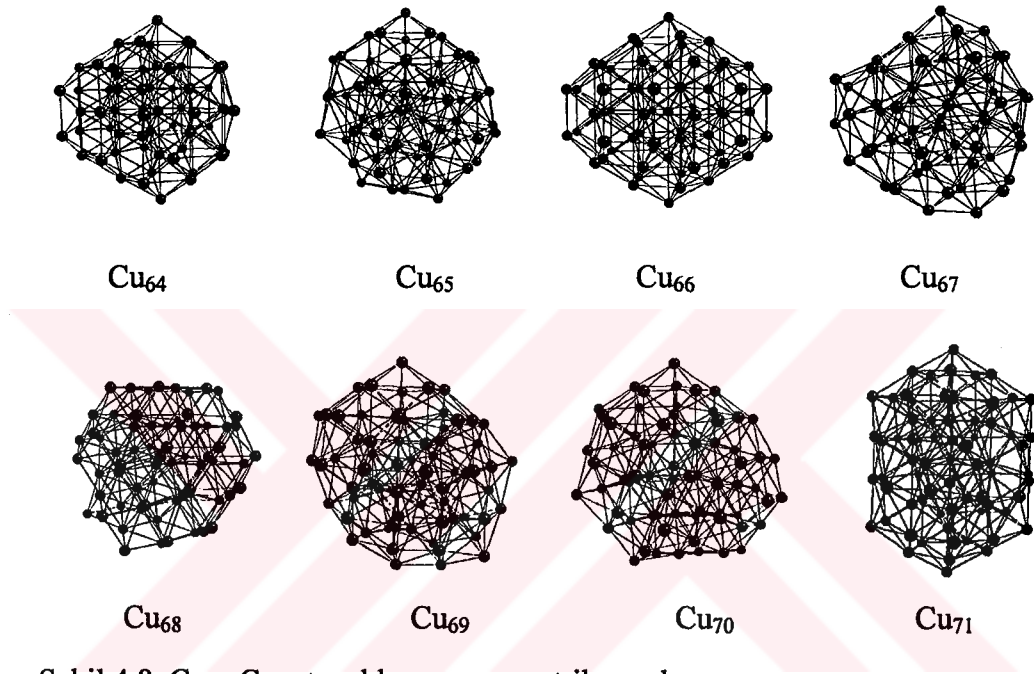
Cu_{55} topağının en kararlı izomeri kendine has özel bir kabuk yapıya sahiptir (Cu_{13} ve Cu_{19} gibi). Bu yapı, Cu_{13} topağının icosahedral yapısının etrafını diğer atomların sarmasıyla oluşan bir kabuk yapıdır. Bu yapının enerjisi -162,63 eV, atom başına düşen enerjisi ise -2,956 eV' dir. Şekil 4.6'da Cu_{55} topağının içindeki Cu_{13} topağının şekli ve Cu_{55} topağının birinci izomerinin geometrik yapıları verilmiştir.



Şekil 4.7. Cu_{56} - Cu_{63} topaklarının geometrik yapıları

Cu_{56} ile Cu_{71} arasındaki topaklar için 500 adet başlangıç konfigürasyonu kullanılarak ısısal soğutma (thermal quenching) metoduyla kararlı ve kararsız izomerler bulundu. Bu işlemler sonucunda Cu_{56} 'dan Cu_{71} 'e kadar olan bütün topaklar için alınan 500 adet başlangıç seti içinde 500 adet izomerlerine rastlandı. Bu topakların en kararlı

izomerlerinin geometrik şekli Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de verilen topakların minimum enerjileri ve atom başına düşen enerji değerleri Çizelge 4.1’ in 2. ve 3. sütununda verildi. Çizelgeden de görüldüğü gibi atom sayısı arttıkça, topakların minimum enerjileri de artmaktadır. Bu ise topak sayısı yeterince arttırıldığında, minimum enerjinin kohesif enerjiye ulaşabileceğini ifade eder.



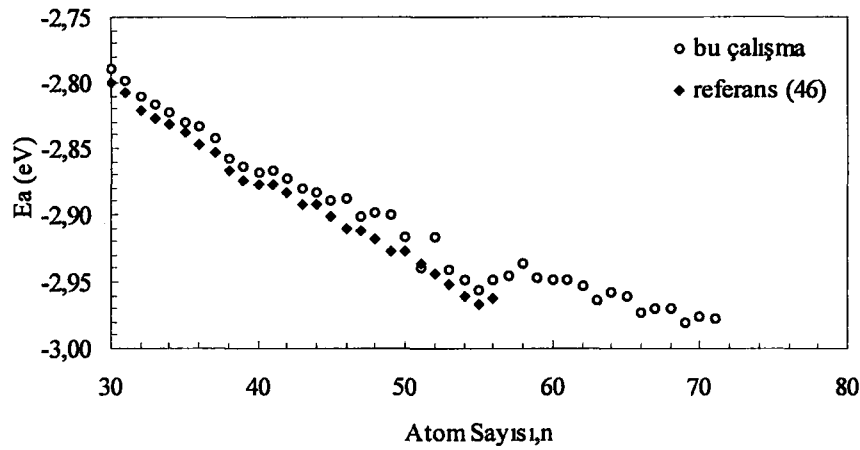
Şekil 4.8. Cu₆₄-Cu₇₁ topaklarının geometrik yapıları

Cu₅₆ topağı, kendine has özel bir kabuk yapıya sahip olan (icosahedral yapı) Cu₅₅ topağının bir yüzeyine bir atom eklenmesi ile oluşur. Bu yapının enerjisi -165,19 eV, atom başına düşen enerjisi ise -2,94 eV’ dir.

Yapılan bu çalışmada elde edilen Cu_n (30≤n≤71) topaklarının kararlı yapılarının geometrik şekilleri literatürde (46) farklı potansiyel (Gupta potansiyeli), kullanılarak yapılan çalışmalarla benzerlik göstermektedir. n=10-56 bakır topakları için MD metoduyla Çizelge 4.1’in 4. ve 5. sütununda verilen sonuçları elde etmişlerdir. Bu sütunlarda verilen değerler ile, bu çalışmada elde ettiğimiz sonuçlar karşılaştırıldığında ; sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bunu Şekil.4.9’ dan daha net görebiliriz.

Çizelge 4.1. Cu_n ($30 \leq n \leq 71$) topaklarının minimum enerjileri ve atom başına düşen enerjileri (bağlanma enerjileri), ve bu değerlerin literatür değerleri

Topak Büyüküğü	Minimum Enerji (eV)	$E_a = E_n/n$ (eV)	Minimum Enerji (eV)*	$E_a = E_n/n$ (eV)*
Cu_{30}	-83,705	-2,790	-84,012	-2,800
Cu_{31}	-86,767	-2,798	-87,041	-2,807
Cu_{32}	-89,942	-2,810	-90,273	-2,821
Cu_{33}	-92,964	-2,817	-93,297	-2,827
Cu_{34}	-95,962	-2,822	-96,291	-2,832
Cu_{35}	-99,054	-2,830	-99,336	-2,838
Cu_{36}	-102,021	-2,833	-102,501	-2,847
Cu_{37}	-105,208	-2,843	-105,597	-2,853
Cu_{38}	-108,629	-2,858	-108,967	-2,867
Cu_{39}	-111,682	-2,863	-112,088	-2,874
Cu_{40}	-114,729	-2,868	-115,095	-2,877
Cu_{41}	-117,550	-2,867	-118,006	-2,878
Cu_{42}	-120,629	-2,872	-121,127	-2,883
Cu_{43}	-123,895	-2,881	-124,378	-2,892
Cu_{44}	-126,879	-2,883	-127,334	-2,893
Cu_{45}	-130,058	-2,890	-130,570	-2,901
Cu_{46}	-132,869	-2,888	-133,943	-2,911
Cu_{47}	-136,349	-2,901	-136,894	-2,912
Cu_{48}	-139,153	-2,899	-140,110	-2,918
Cu_{49}	-142,137	-2,900	-143,483	-2,928
Cu_{50}	-145,841	-2,916	-146,438	-2,928
Cu_{51}	-149,961	-2,940	-149,750	-2,936
Cu_{52}	-151,693	-2,917	-153,124	-2,944
Cu_{53}	-155,911	-2,941	-156,488	-2,952
Cu_{54}	-159,273	-2,949	-159,851	-2,960
Cu_{55}	-162,632	-2,956	-163,213	-2,967
Cu_{56}	-165,194	-2,949	-163,882	-2,962
Cu_{57}	-167,898	-2,945	-	-
Cu_{58}	-170,326	-2,936	-	-
Cu_{59}	-173,902	-2,947	-	-
Cu_{60}	-176,997	-2,949	-	-
Cu_{61}	-179,901	-2,949	-	-
Cu_{62}	-183,135	-2,953	-	-
Cu_{63}	-186,784	-2,964	-	-
Cu_{64}	-189,298	-2,957	-	-
Cu_{65}	-192,437	-2,960	-	-
Cu_{66}	-196,236	-2,973	-	-
Cu_{67}	-198,961	-2,969	-	-
Cu_{68}	-201,947	-2,969	-	-
Cu_{69}	-205,711	-2,981	-	-
Cu_{70}	-208,250	-2,975	-	-
Cu_{71}	-211,426	-2,977	-	-



Şekil 4.9. Cu₃₀-Cu₇₁ topaklarının atom başına düşen enerjilerinin atom sayısına göre değişimi

4.2. Cu Topaklarının Atom Başına Düşen Enerjileri, Birinci ve İkinci Fark Enerjileri

Atom topaklarının bağıl kararlılığı atom başına düşen enerji ve fark enerjilerinin analiz edilmesi ile belirlenebilir. Cu_n (30 ≤ n ≤ 71) topaklarının MDS ve termal soğutma tekniğiyle elde edilen en kararlı izomerleri ile diğer izomerlerinin enerjilerinden yararlanarak atom başına düşen enerjileri (Bağlanma Enerjileri, E_a), birinci (ΔE⁽¹⁾) ve ikinci fark enerjileri (ΔE⁽²⁾)

$$E_a = E_n / n \quad (\text{eV}) \quad [4.2]$$

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

$$\Delta E^{(2)} = E_{n+1} - 2E_n + E_{n-1} \quad (\text{eV}) \quad [4.4]$$

ifadelerinden bulunur. Burada E_n; n. Topağın minimum enerjisidir. Çizelge 4.2’de Cu_n (30 ≤ n ≤ 71) topaklarının atom başına düşen enerjileri (Bağlanma Enerjileri), birinci ve ikinci fark enerjileri verilmiştir.

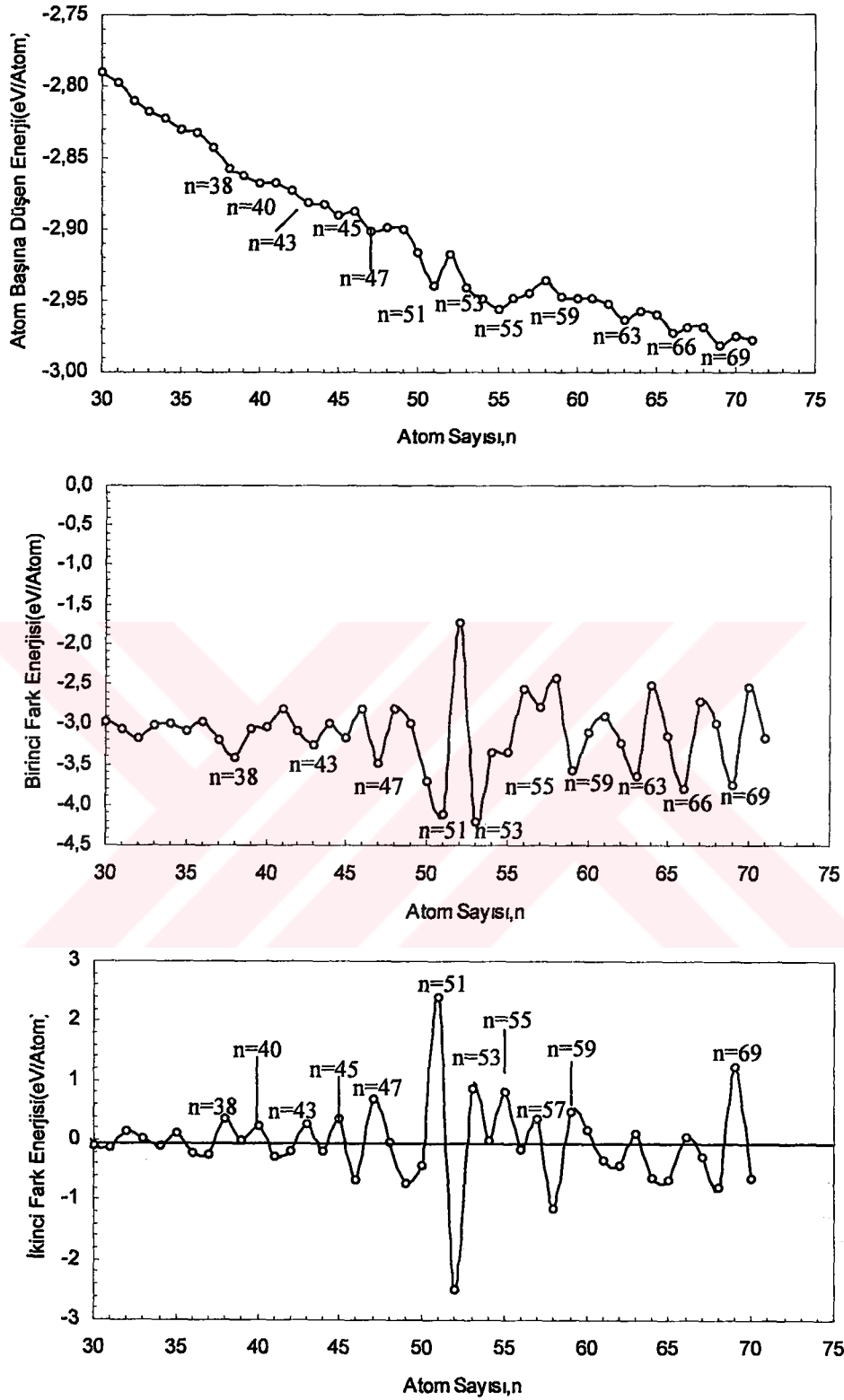
Atom başına düşen etkileşme enerjisinin (E_a) topak büyüklüğüne (topaktaki atom sayısına, n) göre değişim grafiği kararlı yapılar için Şekil 4.10 (a)'da çizilmiştir. Topağın atom başına düşen bağlanma enerjisi atom sayısı arttıkça azalır. Bu azalmanın 30-71 arasındaki topaklarda topak büyüklüğünün ortalama etkileşme enerjisine göre değişimi yavaştır.

Topakların bağıl kararlılığı atom başına düşen enerjileri, birinci ve ikinci fark enerjileri göz önüne alınarak analiz edilebilir. Birinci enerji farkı $\Delta E^{(1)}$, topağa bir atom eklendiğinde ortaya çıkan enerji farkıdır. İkinci enerji farkı $\Delta E^{(2)}$ ise topağa bir atom eklendiğinde ve bir atom alındığında ortaya çıkan enerji farkıdır. Birinci enerji farkının ($\Delta E^{(1)}$), atom sayısına (n) göre değişim grafiği kararlı yapılar için Şekil 4.10 (b)'de çizilmiştir.

Şekil 4.10 (a)'dan $n = 38, 40, 43, 45, 47, 51, 53, 55, 59, 63, 66$ ve 69 atomlu topakların bağıl olarak daha kararlı olduğu görülür. Çok büyük topaklarda $\Delta E^{(1)}$ kohesif enerjiye (Cu için $-3,49$ eV/atom) (47) yaklaşır. $\Delta E^{(1)}$, topağın kararlılık bakımından “bulk”tan farkının bir ölçüsüdür. Şekil 4.10 (b)'den $n = 38, 43, 47, 51, 53, 55, 59, 63, 66$ ve 69 atomlu topakların bağıl olarak daha kararlı olduğu görülür. İkinci enerji farkı $\Delta E^{(2)}$, iki parçalanma yolunun, $X_{n+1} \rightarrow X_n + X$ ve $X_n \rightarrow X_{n-1} + X$, enerji farkıdır. Eğer $\Delta E^{(2)}$ pozitif ise X_{n+1} 'den X_n 'e bir atom serbest kalarak ayrışması, X_n 'den X_{n+1} 'e ayrışmasından daha tercih edilen bir durumdur. $\Delta E^{(2)}$ 'deki pozitif bir pik n atomlu topağın komşu topaklardan daha kararlı olduğunun göstergesidir. Bu yüzden $\Delta E^{(2)}$, topağın kararlılığının bir ölçüsüdür. Şekil 4.10 (c)'de İkinci enerji farkının ($\Delta E^{(2)}$), atom sayısına (n) göre değişim grafiği kararlı yapılar için çizilmiştir. Buradan da $n = 38, 40, 43, 45, 47, 51, 53, 55, 57, 59$ ve 69 atomlu topakların bağıl olarak daha kararlı olduğu görülür. Bu üç grup sayı ($\Delta E^{(1)}$ ve $\Delta E^{(2)}$ için elde edilen grafik yorumlarından çıkan sayılar) arasında ortak davranış gösteren topaklar, $30 \leq n \leq 71$ aralığında Cu topakları için sihirli sayılardır. Bu ortak sayılar $n = 38, 43, 47, 53, 55, 59$ ve 69 'dur.

Çizelge 4.2. Cu_n ($30 \leq n \leq 71$) topaklarının atom başına düşen enerjileri (bağlanma enerjileri), birinci ve ikinci fark enerjileri

Topak Büyüklüğü	Minimum Enerji (eV)	$E_a = E_n/n$ (eV)	$\Delta E^{(1)}$ (eV)	$\Delta E^{(2)}$ (eV)
Cu_{30}	-83,705	-2,790	-2,975	-0,087
Cu_{31}	-86,767	-2,798	-3,062	-0,113
Cu_{32}	-89,942	-2,810	-3,175	0,153
Cu_{33}	-92,964	-2,817	-3,022	0,024
Cu_{34}	-95,962	-2,822	-2,998	-0,094
Cu_{35}	-99,054	-2,830	-3,092	0,125
Cu_{36}	-102,021	-2,833	-2,967	-0,220
Cu_{37}	-105,208	-2,843	-3,187	-0,234
Cu_{38}	-108,629	-2,858	-3,421	0,368
Cu_{39}	-111,682	-2,863	-3,053	0,006
Cu_{40}	-114,729	-2,868	-3,047	0,226
Cu_{41}	-117,550	-2,867	-2,821	-0,258
Cu_{42}	-120,629	-2,872	-3,079	-0,187
Cu_{43}	-123,895	-2,881	-3,266	0,282
Cu_{44}	-126,879	-2,883	-2,984	-0,195
Cu_{45}	-130,058	-2,890	-3,179	0,368
Cu_{46}	-132,869	-2,888	-2,811	-0,669
Cu_{47}	-136,349	-2,901	-3,480	0,676
Cu_{48}	-139,153	-2,899	-2,804	-0,016
Cu_{49}	-142,137	-2,900	-2,984	-0,72
Cu_{50}	-145,841	-2,916	-3,704	-0,416
Cu_{51}	-149,961	-2,940	-4,120	2,388
Cu_{52}	-151,693	-2,917	-1,732	-2,486
Cu_{53}	-155,911	-2,941	-4,218	0,856
Cu_{54}	-159,273	-2,949	-3,362	-0,003
Cu_{55}	-162,632	-2,956	-3,359	0,797
Cu_{56}	-165,194	-2,949	-2,562	-0,142
Cu_{57}	-167,898	-2,945	-2,796	0,368
Cu_{58}	-170,326	-2,936	-2,428	-1,148
Cu_{59}	-173,902	-2,947	-3,576	0,481
Cu_{60}	-176,997	-2,949	-3,095	0,191
Cu_{61}	-179,901	-2,949	-2,904	-0,330
Cu_{62}	-183,135	-2,953	-3,234	-0,415
Cu_{63}	-186,784	-2,964	-3,649	0,135
Cu_{64}	-189,298	-2,957	-2,514	-0,625
Cu_{65}	-192,437	-2,960	-3,139	-0,66
Cu_{66}	-196,236	-2,973	-3,799	0,074
Cu_{67}	-198,961	-2,969	-2,725	-0,261
Cu_{68}	-201,947	-2,969	-2,986	-0,778
Cu_{69}	-205,711	-2,981	-3,764	1,225
Cu_{70}	-208,250	-2,975	-2,539	-0,637
Cu_{71}	-211,426	-2,977	-3,176	-0,087



Şekil 4.10. (a) Cu_n ($30 \leq n \leq 71$) topaklarının atom başına düşen enerjileri (bağlanma enerjilerinin atom sayısına (n) göre değişimi
 (b) Cu_n ($30 \leq n \leq 71$) topaklarının birinci fark enerjilerinin atom sayısına (n) göre değişimi
 (c) Cu_n ($30 \leq n \leq 71$) topaklarının ikinci fark enerjilerinin atom sayısına (n) göre değişimi

5. Cu_n (n=38, 40, 43, 45, 51, 54, 55, 56, 57, 59) TOPAKLARININ ERİME DİNAMİĞİ

Bilgisayar ortamında termal soğutma tekniği ve moleküler dinamik yöntem kullanılarak elde edilen Bakır, Cu_n (n=38, 40, 43, 45, 51, 54, 55, 56, 57, 59) topaklarının en kararlı yapılarının erime dinamiklerini incelendi. Topağın erime davranışı, bağ uzunluğundaki dalgalanmanın ortalama karekökü, δ ,

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j} \frac{[\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2]^{1/2}}{\langle r_{ij} \rangle} \quad [5.1]$$

ve sıcaklık, T(K),

$$T(K) = \frac{2\langle E_{kin} \rangle}{(3N-6)k} \quad [5.2]$$

ile incelenmektedir. Elde edilen sonuçlar kullanılarak Cu_n topaklarının erime sıcaklığı bulundu ve ayrıca katı-sıvı faz geçişlerini karakterize eden grafikler yorumlandı. Bu grafiklerden δ (rms-Bond Length Fluctuations, bağ uzunluğundaki dalgalanmalar)'nın sıcaklığa (ya da toplam enerjiye) karşı çizilen grafiği; katı-sıvı faz ayrımını gösteren en önemli kriterlerdendir. Katı fazda bir sistemin sıcaklığı artırıldığında, δ 'nın sıcaklığa (ya da toplam enerjiye) karşı değişimini gösteren eğri, belli bir sıcaklıktan sonra hızlı artarken yüksek sıcaklık değerlerinde bu artıştaki yavaşlamanın, sıvı davranışı yaptığı Lindemann tarafından belirlenmiştir (48). Lindemann kriterine göre bağ uzunluğundaki dalgalanmalar katı yapıya göre %10'u aştığında faz geçişi ile ilgili yapısal değişiklikler başlamaktadır. Katı-sıvı faz geçişi için bağ uzunluğundaki dalgalanmalar, ilgilenilen materyale ve topağı oluşturan atom sayısına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir.

Mikrokanonik MD simülasyonlarında toplam enerji sabit olduğundan simülasyon

süresince toplam enerji, kinetik enerji ile potansiyel enerji arasında paylaşılmaktadır. Topakta meydana gelen her yapısal değişiklik potansiyel enerjide bir değişikliğe neden olmaktadır. Dolayısıyla toplam enerji sabit olduğundan potansiyel enerjideki değişiklik kinetik enerjide de bir değişikliğe sebep olmaktadır.

Katı-sıvı faz geçişinin olduğu sıcaklık aralığını özısının toplam enerjiye ve ortalama kinetik enerjiye bağlı grafiğinden de tespit edebilmekteyiz. Topakların katı-sıvı faz geçişleri ve izomerler arasındaki geçişler hakkında yorum yapabileceğimiz diğer bir grafik ise $\langle T(K) \rangle$ 'nın zamanla değişim grafiğidir. Bu eğrilere bakıldığında, toplam enerji arttığında $\langle T(K) \rangle$ 'daki, dalgalanmaların genliği de artmaktadır. Kinetik enerjideki bu dalgalanmalar topak yapısının gevşemesini ve böylece katı fazdan sıvı faza doğru bir geçişin olduğunu gösterir. Katı yapının karakteristik özelliği; parçacıkların birbirine sıkıca bağlı olması nedeniyle parçacık hareketlerinin sınırlı olmasıdır. Dolayısıyla $\langle T(K) \rangle$ 'daki dalgalanmalar küçük genlikte oluşur. Sıvı yapının karakteristik özelliği ise parçacıkların birbirinden bağımsız büyük genlikli titreşim oluşturmasıdır.

5.1. Cu_{38} Topağının Erime Dinamiği

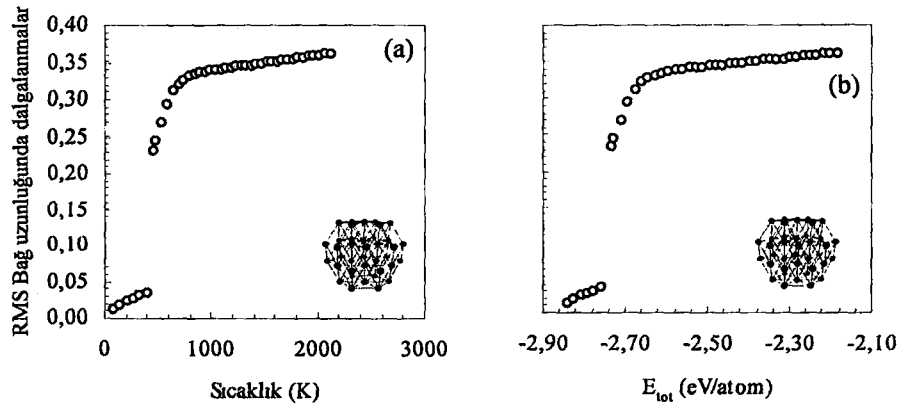
Termal soğutma tekniği ve moleküler dinamik yöntem kullanılarak elde edilen Cu_{38} topağının kararlı yapıları ve diğer kararlı izomerinin erime dinamiği, katı-sıvı faz geçişleri ve izomerler arası geçişler her bir izomer için ayrı ayrı incelendi.

5.1.1. Cu_{38} topağının birinci izomerinin erime dinamiği

Cu_{38} Topağının birinci izomerinin rms bağ uzunluğundaki dalgalanmaların sıcaklığa ve toplam enerjiye göre değişimi Şekil 5.1'de verildi.

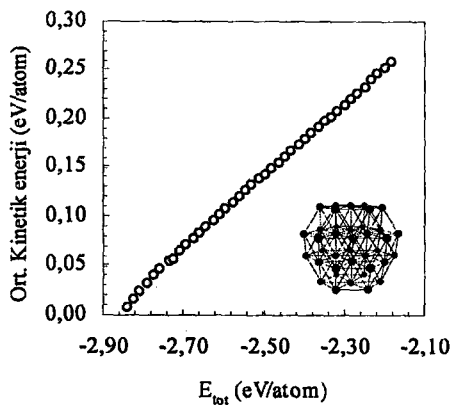
Bu grafiklerden anlaşılacağı gibi Cu_{38} topağının birinci izomerinin rms değerleri faz geçişi olan bölgeye kadar (yaklaşık 389K) düzenli bir artış gösterirken faz geçiş bölgesinde (yaklaşık 389K ile 788K arasında) hızla eğim artmakta ve daha sonra bu

eğim azalarak devam etmektedir. Katı fazdan sıvı faza geçiş bölgesi yaklaşık 389K'da başlamaktadır. Erime sıcaklığı da yaklaşık 421K (bu bölgenin orta noktası alınarak) civarında tahmin edilmektedir.

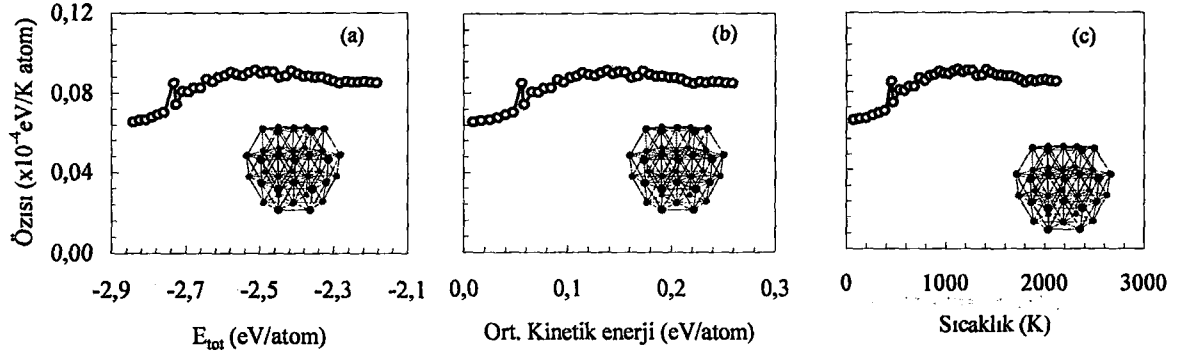


Şekil 5.1. Cu_{38} topağının birinci izomerinin bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa $T(K)$ ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi

Şekil 5.1 (b)'den de Cu_{38} topağının birinci izomerinin toplam enerjisinin $-2,73$ eV/Atom olduğu noktanın erime sıcaklığının olduğu 421K'ne karşılık geldiği görülmektedir. Şekil 5.2'den erime bölgesinin ve erime sıcaklığının (421K) olduğu bölgenin toplam enerjisinin yaklaşık $-2,74$ eV/Atom olduğu yerde ortalama kinetik enerji $0,0516$ eV/Atom tahmin edilmektedir.



Şekil 5.2. Cu_{38} topağının birinci izomerinin ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi



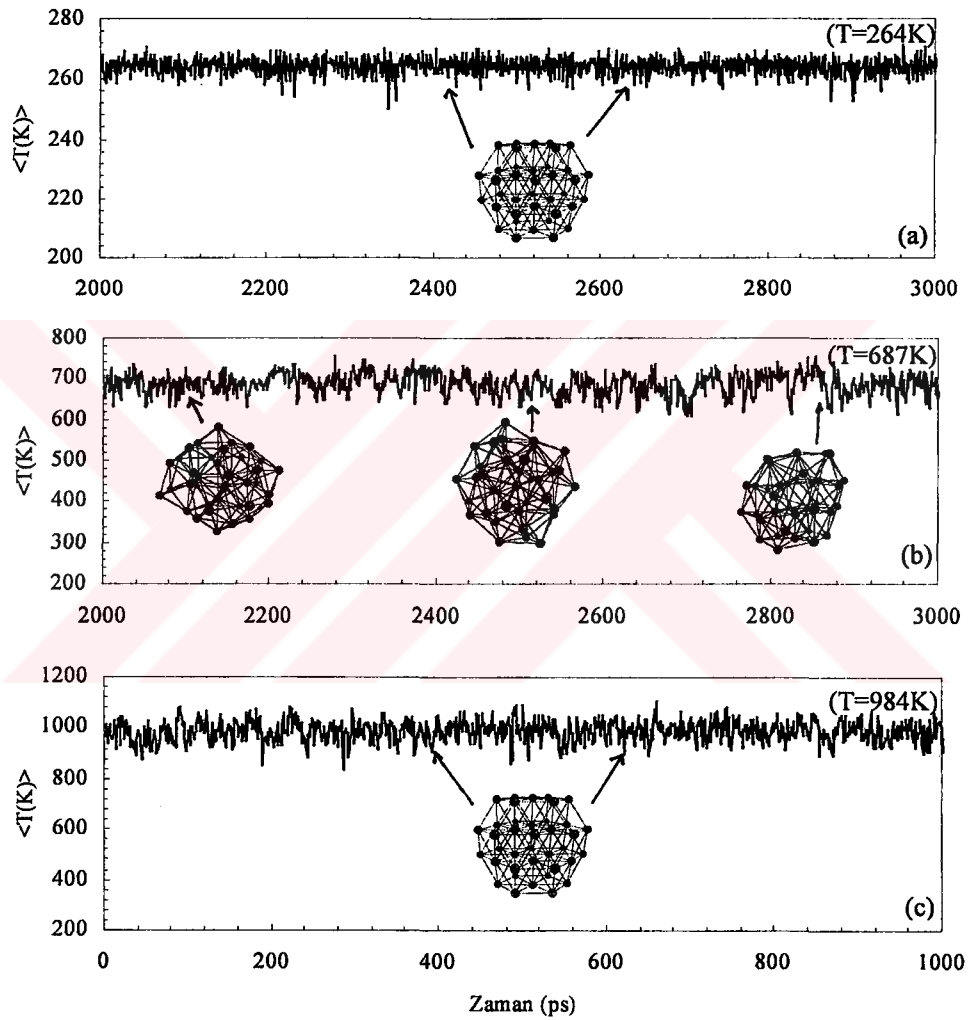
Şekil 5.3. Cu_{38} topağının birinci izomerinin (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi

Ayrıca Şekil 5.3 (a) ve Şekil 5.3 (b)'deki toplam enerjinin ve ortalama kinetik enerjinin özısıya göre değişimini gösteren grafiklerden de erime bölgesinin toplam enerji olarak yaklaşık $-2,76$ ile $-2,63$ eV/Atom aralığında (ortalama kinetik enerji olarak da $0,0477$ ile $0,0965$ eV/Atom) olduğu özısının bu aralıktaki artışından da görülmür.

Bu aralıkta sıcaklık olarak yaklaşık $389K$ ile $788K$ arasına karşılık gelmektedir. Geçiş bölgesinin bu sıcaklık aralığına (enerji aralığına) düştüğünü toplam enerjinin ve ortalama kinetik enerjinin özısıya göre değişimini gösteren grafiklerden daha net olarak görebilmekteyiz. Geçiş bölgesinde özısı enerjiye göre artmakta ve geçiş bölgesinin sonunda tekrar azalmaktadır. Geçiş bölgesinin bu sıcaklık aralığına düştüğünü Şekil 5.3 (c)'den daha net görebiliriz.

Cu_{38} topağının birinci izomerinin katı-sıvı faz geçişi hakkında yorum yapabileceğimiz diğer bir grafik ise $\langle T(K) \rangle$ 'nın zamanla değişim grafiğidir. Bu grafiklerdeki eğrilere bakıldığında, toplam enerji arttığında $\langle T(K) \rangle$ 'daki, dalgalanmaların genliği de artmaktadır. Kinetik enerjideki bu dalgalanmalar topak yapısının gevşemesini ve böylece katı fazdan sıvı faza doğru bir geçişin olduğunu gösterir. Şekil 5.4 (a)'da $264K$ 'de henüz katı fazda olan topağın enerjisi arttıkça yaklaşık olarak $389K$ 'den başlayıp tahmin edilen erime sıcaklığına ($421K$) yakın bir

sıcaklıkta (687K) sıvı faza doğru geçişin olduğu Şekil 5.4 (b)'deki titreşimlerin genliğinin artışından anlaşılmaktadır. Burada izomerler arası geçişler görülmektedir. Şekil 5.4 (c)'de (984K) ise titreşimler daha büyük genliğe sahip olmaktadır. Yaklaşık 780K'den itibaren artık topağın sıvı fazda olduğu Şekil 5.4 (c)'den görülmektedir.

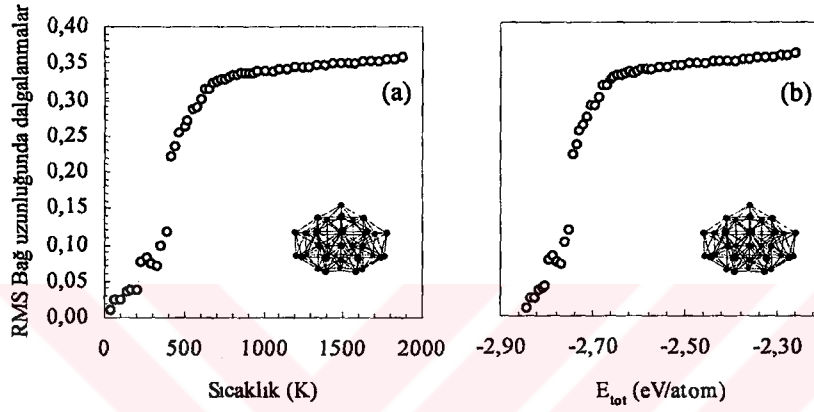


Şekil 5.4. Cu_{38} topağının birinci izomerinin farklı sıcaklıklarda (264, 687 ve 984K) kısa- zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi

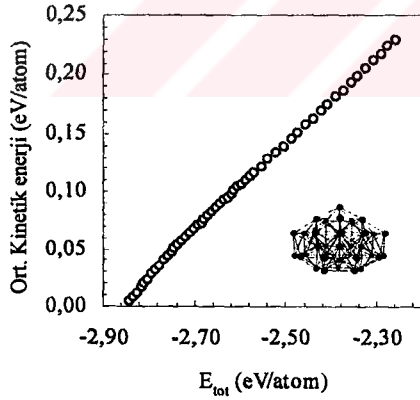
5.1.2. Cu_{38} topağının ikinci izomerinin erime dinamiği

Cu_{38} Topağının ikinci izomerinin rms bağ uzunluğundaki dalgalanmaların sıcaklığa ve toplam enerjiye göre değişimi Şekil 5.5'de verildi. Bu grafiklerden anlaşılabacağı gibi Cu_{38} topağının ikinci izomerinin rms değerleri faz geçişi olan bölgeye kadar

(yaklaşık 198K) düzenli bir artış gösterirken faz geçiş bölgesinde (yaklaşık 198K ile 732K arasında) hızla eğim artmakta ve daha sonra bu eğim azalarak devam etmektedir. Katı fazdan sıvı faza geçiş bölgesi yaklaşık 198K'da başlamaktadır. Erime sıcaklığı da yaklaşık 400K (bu bölgenin orta noktası alınarak) civarında tahmin edilmektedir.



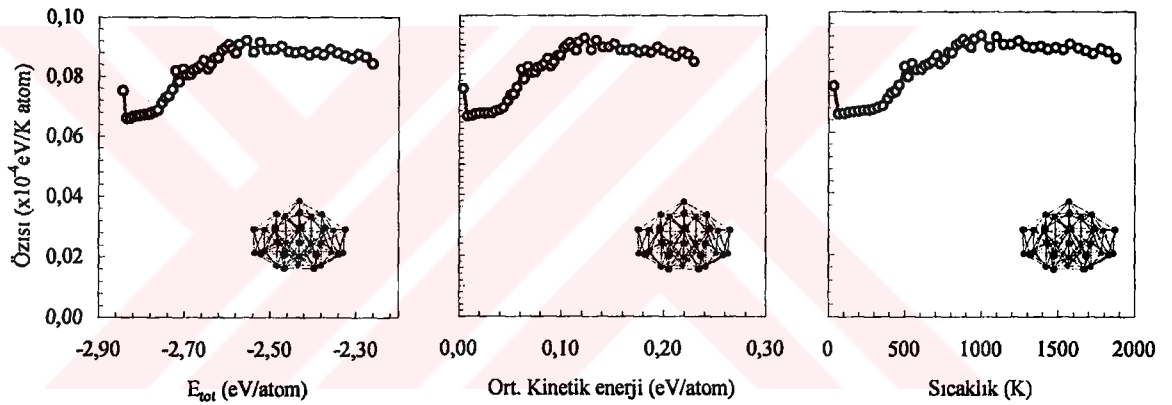
Şekil 5.5. Cu_{38} topağının ikinci izomerinin bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa $T(K)$ ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi



Şekil 5.6. Cu_{38} topağının ikinci izomerinin ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi

Şekil 5.4 (b)'den de Cu_{38} topağının ikinci izomerinin toplam enerjisinin $-2,75$ eV/Atom olduğu noktanın erime sıcaklığının olduğu 400K'ne karşılık geldiği görülmektedir. Şekil 5.6'dan erime bölgesinin ve erime sıcaklığının (400K) olduğu bölgenin toplam enerjisinin yaklaşık $-2,75$ eV/Atom olduğu yerde ortalama kinetik enerji $0,0490$ eV/Atom tahmin edilmektedir.

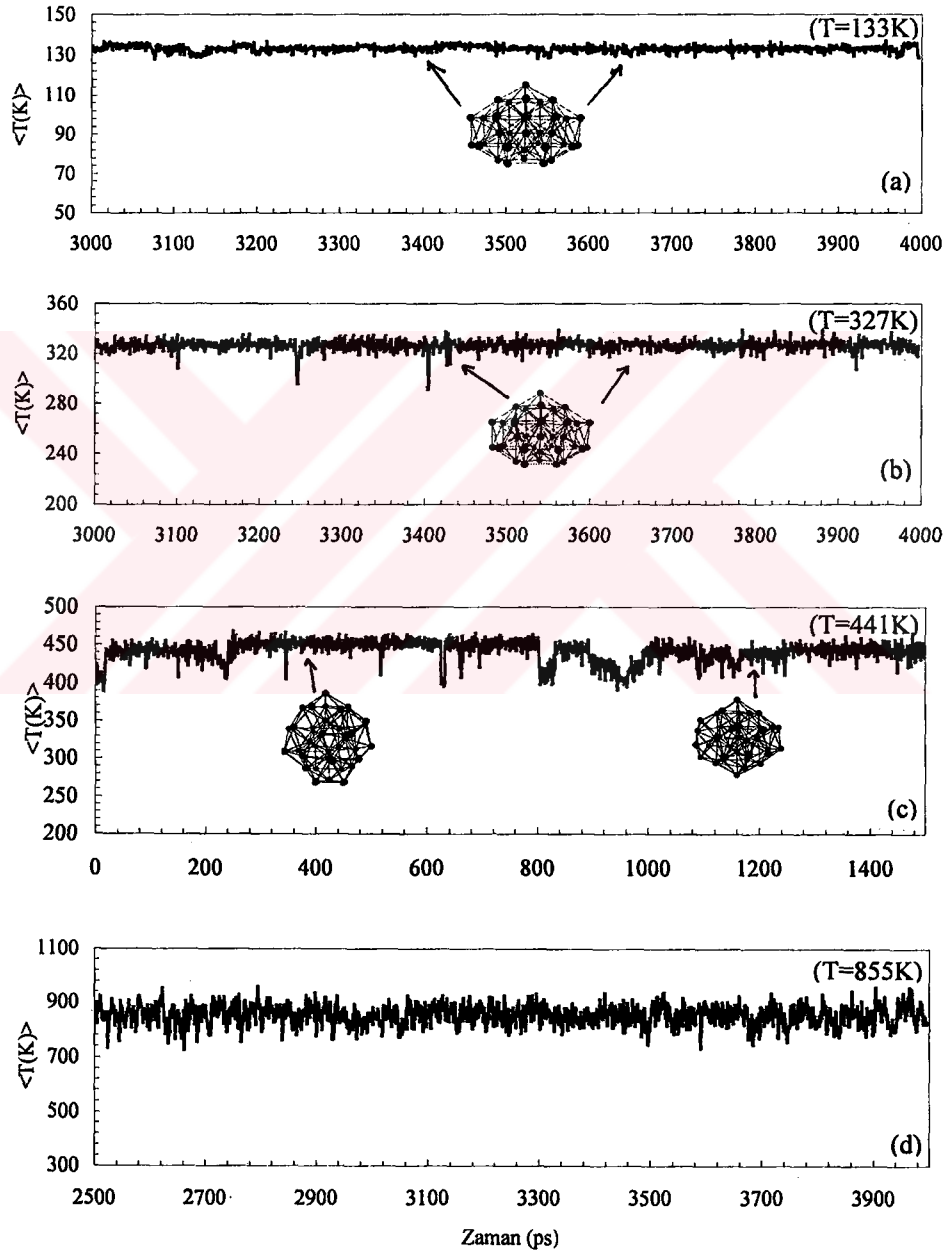
Ayrıca Şekil 5.7 (a) ve Şekil 5.7 (b)'deki toplam enerjinin ve ortalama kinetik enerjinin özısıya göre değişimini gösteren grafiklerden de erime bölgesinin toplam enerji olarak yaklaşık $-2,80$ ile $-2,65$ eV/Atom aralığında (ortalama kinetik enerji olarak da $0,0243$ ile $0,0896$ eV/Atom) olduğu özısının bu aralıktaki artışından da görebilmekteyiz. Bu aralıkta sıcaklık olarak yaklaşık 198K ile 732K arasına karşılık gelmektedir. Geçiş bölgesinin bu sıcaklık aralığına (enerji aralığına) düştüğünü toplam enerjinin ve ortalama kinetik enerjinin özısıya göre değişimini gösteren grafiklerden daha net olarak görebilmekteyiz. Geçiş bölgesinde özısı enerjiye göre artmakta ve geçiş bölgesinin sonunda tekrar azalmaktadır. Geçiş bölgesinin bu sıcaklık aralığına düştüğünü Şekil 5.7 (c)'den daha net görebiliriz.



Şekil 5.7. Cu_{38} topağının ikinci izomerinin (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi

Cu_{38} topağının birinci izomerinin katı-sıvı faz geçişi hakkında yorum yapabileceğimiz diğer bir grafik ise $\langle T(K) \rangle$ 'nin zamanla değişim grafiğidir. Bu grafiklerdeki eğrilere bakıldığında, toplam enerji arttığında $\langle T(K) \rangle$ 'daki, dalgalanmaların genliği de artmaktadır. Kinetik enerjideki bu dalgalanmalar topak yapısının gevşemesini ve böylece katı fazdan sıvı faza doğru bir geçişin olduğunu gösterir. Şekil 5.8 (a)'da 133K 'de henüz katı fazda olan topağın enerjisi arttıkça yaklaşık olarak 189K 'den başlayıp tahmin edilen erime sıcaklığına (400K) yakın bir sıcaklıkta (327K) sıvı faza doğru geçişin olduğu Şekil 5.8 (b)'deki titreşimlerin genliğinin artışından anlaşılmaktadır. Şekil 5.8 (c) (441K)'de ise titreşimler daha büyük genliğe sahip olmaktadır. Ayrıca Şekil 5.8 (c)'den Cu_{38} topağının ikinci

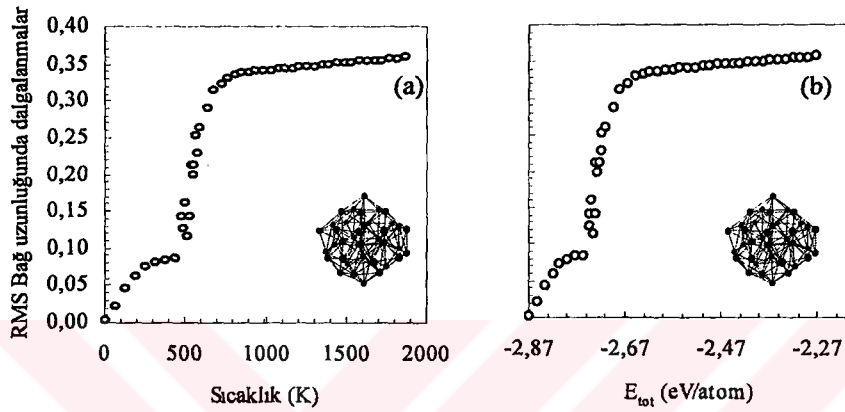
izomerinin izomer geçişi yaptığı görülmüştür. Buradaki izomer geçişi belli zaman aralıklarında daha alt seviyelerde (yani farklı potansiyel çukurunda titreşim) titreşim olmasıdır. Yaklaşık 735K'den itibaren artık topağın sıvı fazda olduğu şekil 5.8 (d)'den görülmektedir.



şekil 5.8. Cu_{38} topağının ikinci izomerinin farklı sıcaklıklarda (133, 327, 441 ve 855K) kısa- zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi

5.2. Cu₄₀ Topağının Erime Dinamiği

Cu₄₀ topağının minimum enerjili geometriye sahip olan izomerinin rms bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının sıcaklığa ve toplam enerjiye göre değişimi Şekil 5.9' da verildi.



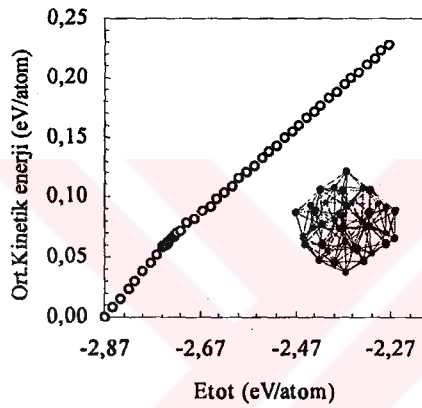
Şekil 5.9. Cu₄₀ topağının bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa T(K) ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi

Bu grafiklerden anlaşılacağı gibi Cu₄₀ topağının rms değerleri faz geçişi olan bölgeye kadar (yaklaşık 430K) düzenli bir artış gösterirken faz geçiş bölgesinde (yaklaşık 430K ile 756 arasında) hızla eğim artmakta ve daha sonra bu eğim azalarak devam etmektedir. Katı fazdan sıvı faza geçiş bölgesi yaklaşık 430K'da başlamaktadır. Erime sıcaklığı da yaklaşık 520K (bu bölgenin orta noktası alınarak) civarında tahmin edilmektedir.

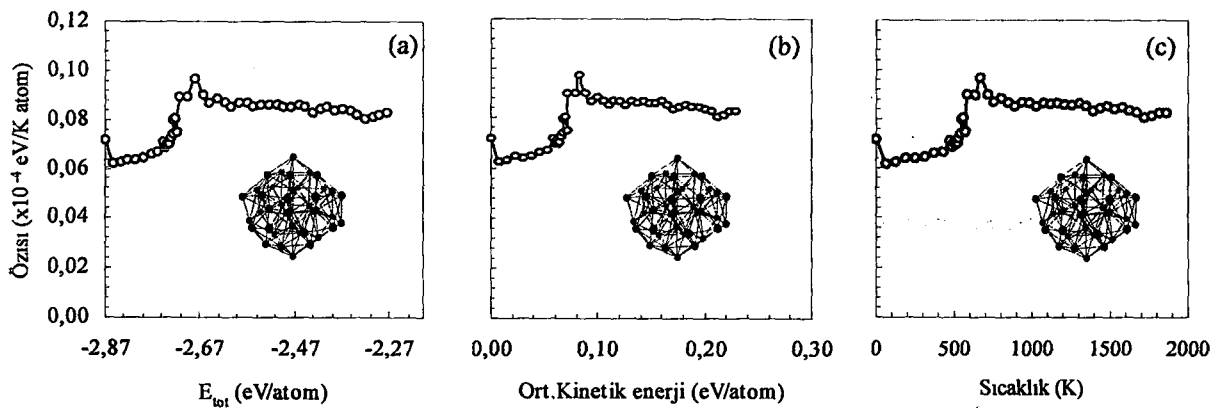
Şekil 5.9 (b)'den de Cu₄₀ topağının toplam enerjisinin -2,735 eV/Atom olduğu noktanın erime sıcaklığının olduğu 520K'ne karşılık geldiği görülmektedir. Şekil 5.10'dan erime bölgesinin ve erime sıcaklığının (520K) olduğu bölgenin toplam enerjisinin yaklaşık -2,735 eV/Atom olduğu yerde ortalama kinetik enerji 0,0639 eV/Atom tahmin edilmektedir.

Ayrıca Şekil 5.11 (a) ve Şekil 5.11 (b)'deki toplam enerjinin ve ortalama kinetik enerjinin özısıya göre değişimini gösteren grafiklerden de erime bölgesinin toplam

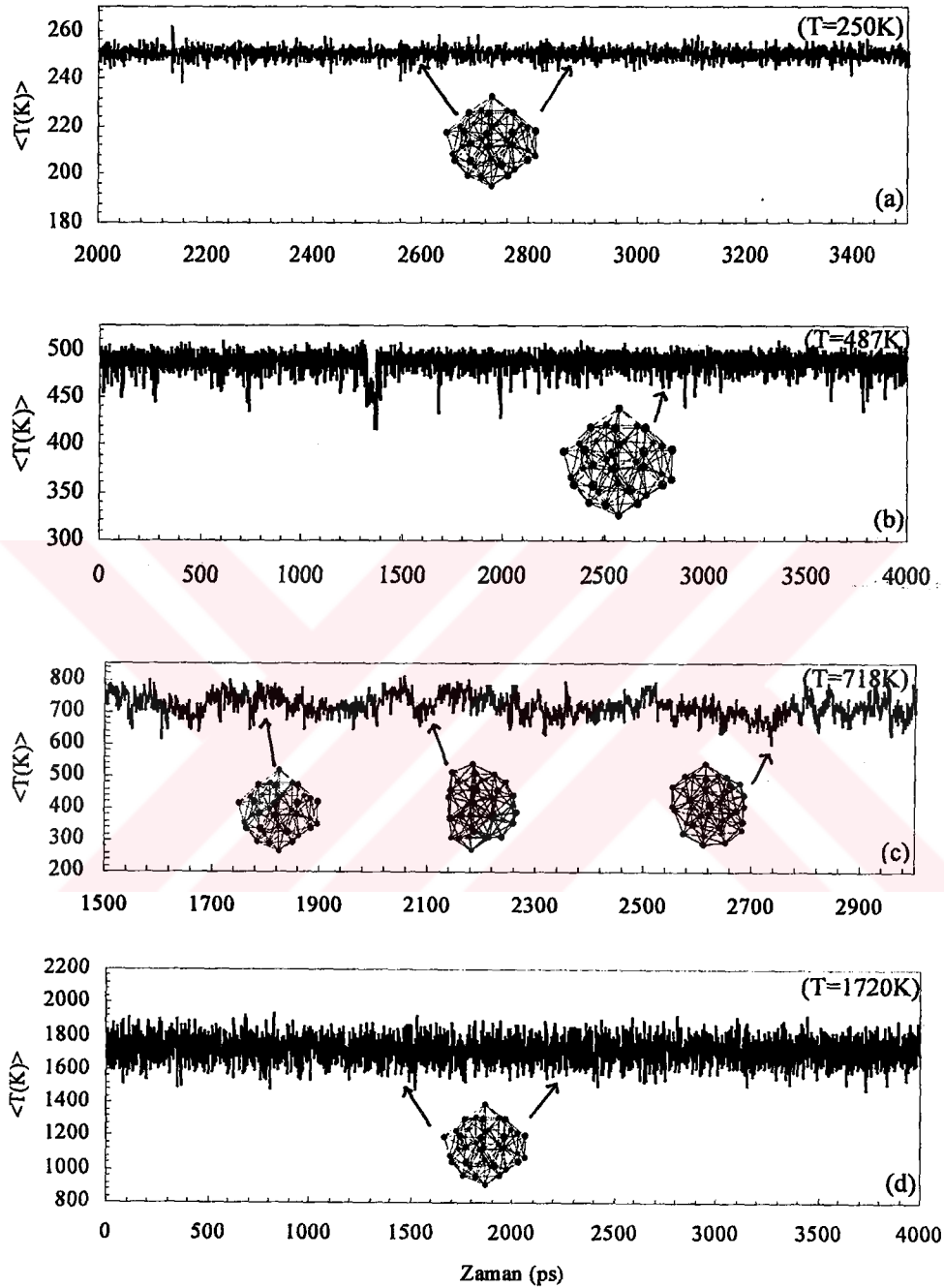
enerji olarak yaklaşık $-2,76$ ile $-2,65$ eV/Atom aralığında (ortalama kinetik enerji olarak da $0,0528$ ile $0,0929$ eV/Atom) olduğu özısının bu aralıktaki artışından da görebilmekteyiz. Bu aralıkta sıcaklık olarak yaklaşık 430K ile 756K arasına karşılık gelmektedir. Geçiş bölgesinin bu sıcaklık aralığına (enerji aralığına) düştüğünü toplam enerjinin ve ortalama kinetik enerjinin özısıya göre değişimini gösteren grafiklerden daha net olarak görebilmekteyiz. Geçiş bölgesinde özısı enerjiye göre artmakta ve geçiş bölgesinin sonunda tekrar azalmaktadır. Geçiş bölgesinin bu sıcaklık aralığına düştüğünü Şekil 5.11 (c)'den daha net görebiliriz.



Şekil 5.10. Cu_{40} topağının ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi



Şekil 5.11. Cu_{40} topağının (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi



Şekil 5.12. Cu_{40} topağının farklı sıcaklıklarda (250, 487, 718 ve 1720K) kısa-zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi

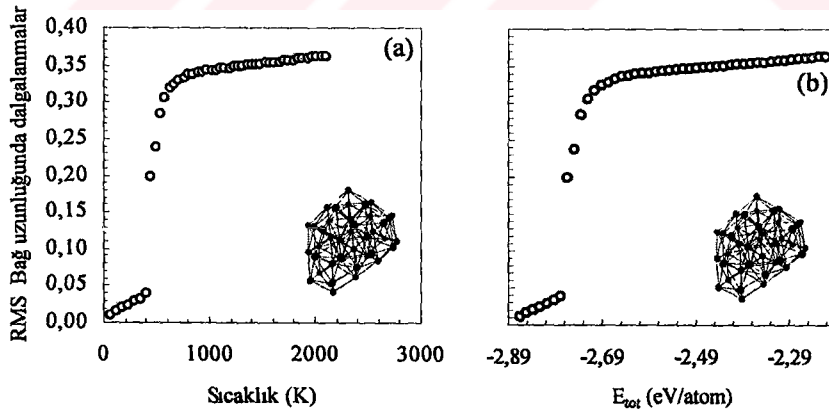
Cu_{40} topağının katı-sıvı faz geçişi hakkında yorum yapabileceğimiz diğer bir grafik ise $\langle T(K) \rangle$ 'nın zamanla değişim grafiğidir. Şekil 5.12 (a)'da 250K'de henüz katı fazda olan topağın enerjisi arttıkça yaklaşık olarak 900K'den başlayıp tahmin edilen erime sıcaklığına (1150K) yakın bir sıcaklıkta (1165K) sıvı faza doğru geçişin

olduğu Şekil 5. 12 (b)'deki titreşimlerin genliğinin artışından anlaşılmaktadır. Şekil 5.22 (c) (1507K)'de ise titreşimler daha büyük genliğe sahip olmaktadır. Yaklaşık 1500K'den itibaren artık topağın sıvı fazda olduğu Şekil 5.12 (c)'den görülmektedir.

Ayrıca 5.12 (d)'den de 1720K'de topağın sıvı fazda olduğu görülmektedir. Cu_{40} topağının Şekil 5.12 (b) ve Şekil 5.12 (c)'de izomer geçişleri yaptığı görülmüştür. Bu geçişler belli zaman aralıklarında daha alt seviyelerde (yani farklı potansiyel çukurunda titreşim) titreşimin olduğu anlamına gelir. Ayrıca bu bölgede dalgalanmaların biçimi de değişmektedir. Kinetik enerjideki dalgalanmalar katı fazda küçük genlikte oluşurken sıvı yapının karakteristik özelliği ise parçacıkların birbirinden bağımsız büyük genlikli titreşim oluşturmalarıdır.

5.3. Cu_{43} Topağının Erime Dinamiği

Cu_{43} topağının minimum enerjili geometriye sahip olan izomerinin rms bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının sıcaklığa ve toplam enerjiye göre değişimi Şekil 5.13'de verildi.

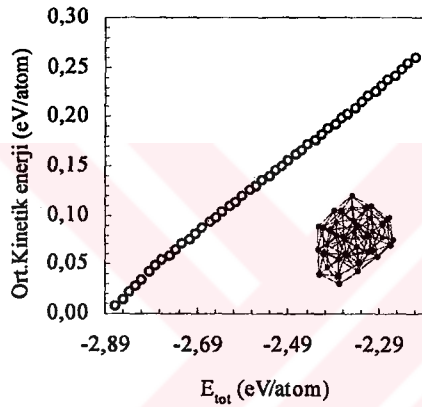


Şekil 5.13. Cu_{43} topağının bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa $T(K)$ ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi

Bu grafiklerden anlaşılabacağı gibi Cu_{43} topağının minimum enerjili geometriye sahip olan izomerinin rms değerleri faz geçişi olan bölgeye kadar (yaklaşık 394K) düzenli bir artış gösterirken faz geçiş bölgesinde (yaklaşık 394K ile 616K arasında) hızla

eğim artmakta ve daha sonra bu eğim azalarak artış devam etmektedir. Katı fazdan sıvı faza geçiş bölgesi yaklaşık 394K'de başlamaktadır. Erime sıcaklığı da yaklaşık 410K (bu bölgenin orta noktası alınarak) civarında tahmin edilmektedir.

Şekil 5.13 (b)'den de Cu_{43} topağının toplam enerjisinin yaklaşık $-2,77$ eV/Atom olduğu noktanın erime sıcaklığının olduğu 410K'ne karşılık geldiği görülmektedir. Ayrıca Şekil 5.14'den erime bölgesinin ve erime sıcaklığının olduğu bölgenin toplam enerjisinin yaklaşık $-2,77$ eV/Atom olduğu yerde ortalama kinetik enerji 0,0540 eV/Atom değerine karşılık gelmektedir.

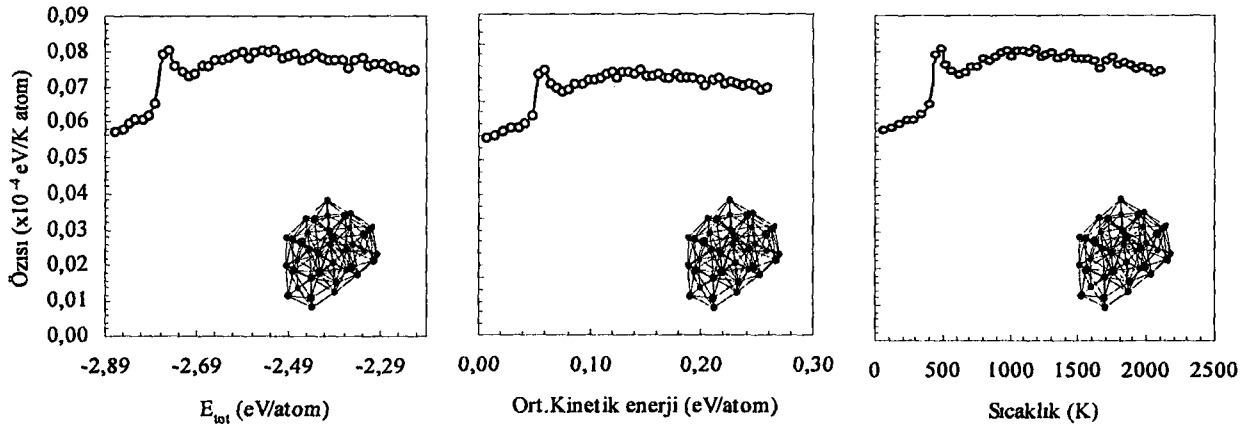


Şekil 5.14. Cu_{43} topağının ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi

Şekil 5.15 (a) ve Şekil 5.15 (b)'deki toplam enerjinin ve ortalama kinetik enerjinin özısıya göre değişimini gösteren grafiklerdir. Bu grafiklerden de erime bölgesinin toplam enerji olarak yaklaşık $-2,78$ ile $-2,71$ eV/Atom (ortalama kinetik enerji olarak 0,0486 ile 0,07590 eV/Atom) aralığında olduğu özısının bu aralıktaki artışından da görebilmekteyiz. Bu enerji aralığına düşen sıcaklık aralığı yaklaşık olarak 394K ile 616K arasına tekabül etmektedir. Geçiş bölgesinde özısı enerjiye (ortalama kinetik enerjiye ve toplam enerjiye) göre artmakta ve geçiş bölgesinin sonunda tekrar azalmaktadır.

Geçiş bölgesinin bu sıcaklık aralığına düştüğünü Şekil 5.15 (c)'den daha net görebiliriz. Bu grafikten geçiş bölgesine karşılık gelen pikin gösterdiği maksimum değer erime sıcaklığına karşılık gelir. Bu değer daha önce de tespit ettiğimiz 410K

olduğu görülür.

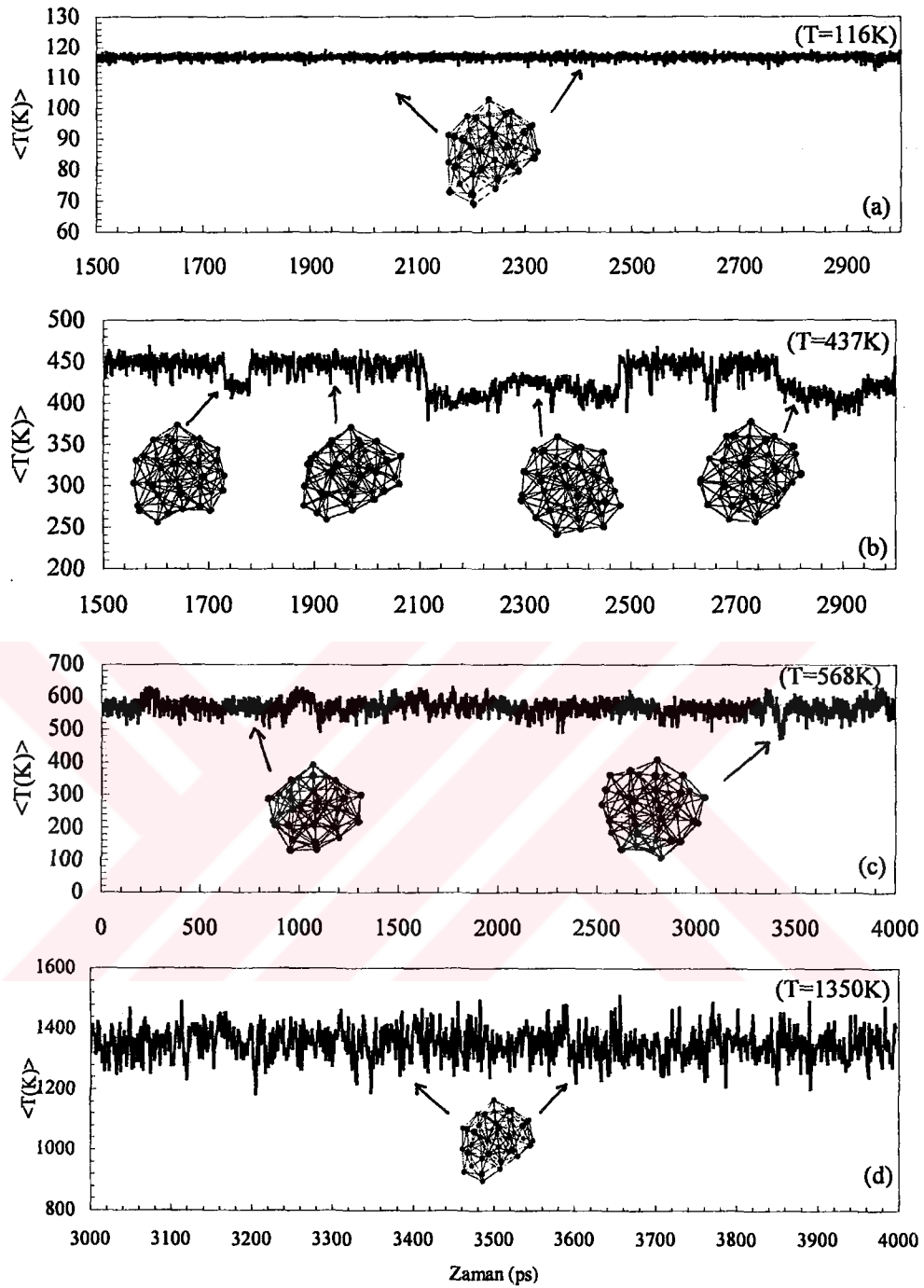


Şekil 5.15. Cu_{43} topağının (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi

Cu_{43} topağının birinci izomerinin katı-sıvı faz geçişleri ve izomerler arasındaki geçişler hakkında yorum yapabileceğimiz diğer bir grafik ise $\langle T(K) \rangle$ 'nin zamanla değişim grafiğidir. Cu_{43} topağının kısa zaman ortalamasının sıcaklık dağılımı grafiği Şekil 5.16' da verilmiştir.

Bu izomer yaklaşık 394K'nin altında Şekil 5.16 (a)' da dalgalanmalar küçük genlikte ve tek modda gözükmemektedir, dolayısıyla katı yapının karakteristik özelliğini göstermektedir. Toplam enerji arttığında $\langle T(K) \rangle$ 'daki, dalgalanmaların genliği de artmaktadır ve dalgalanmaların biçimi değişmektedir.

Geçiş bölgesindeki 394K ve 616K'de aralığında Şekil 5.16 (b) ve (c)'de izomer geçişleri çok sık görülmektedir. Ayrıca bu bölgede dalgalanmaların biçimi de değişmektedir. Kinetik enerjideki dalgalanmalar topak yapısının gevşemesini ve böylece katı fazdan sıvı faza doğru bir geçişin olduğunu gösterir. $\langle T(K) \rangle$ 'daki dalgalanmalar katı fazda küçük genlikte oluşurken sıvı yapının karakteristik özelliği ise parçacıkların birbirinden bağımsız büyük genlikli titreşim oluşturmalarıdır.



Şekil 5.16. Cu_{43} topağının farklı sıcaklıklarda (116, 437, 568 ve 1350K) kısa-zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi

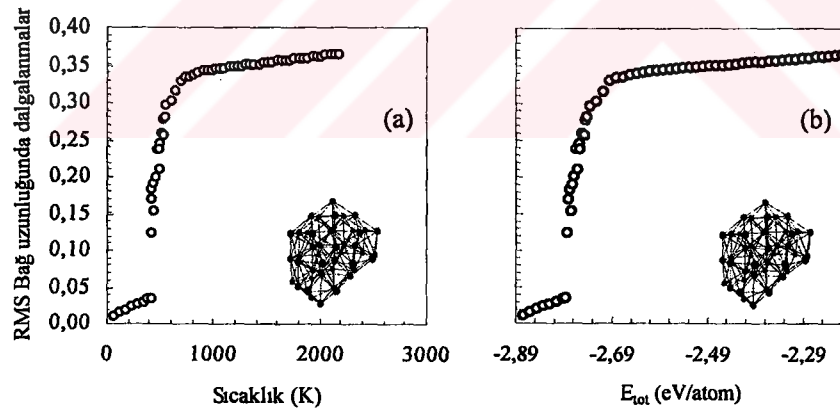
Şekil 5.16 (d)' de belirtilen sıcaklıkta (1350K) izomerler arasında sık sık geçişler gözlenmektedir. Topağın kinetik enerjisi arttıkça titreşimler tek moddan çoklu moda dönüşmektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi izomer yaklaşık 1350K sıcaklığı civarında artık sıvı haldedir. Şekil 5.16 (d)' de birbirinden ayırt edilemeyen çok

modlu titreşimlerinden de topağın sıvı fazda olduğu anlaşılmaktadır. İzomerler arasındaki bu sık geçişlerde sıvı halin bir göstergesidir.

5.4. Cu₄₅ Topağının Erime Dinamiği

Cu₄₅ topağının minimum enerjili geometriye sahip olan izomerinin rms bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının sıcaklığa ve toplam enerjiye göre değişimi Şekil 5.17’de verildi.

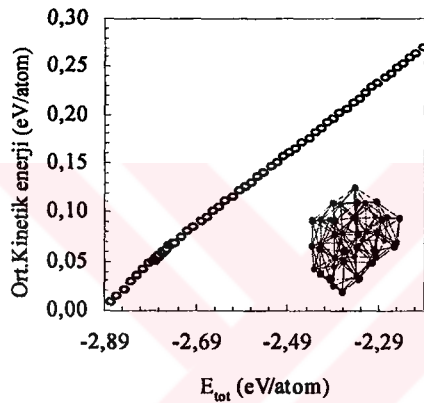
Bu grafiklerden anlaşılacağı gibi Cu₄₅ topağının minimum enerjili geometriye sahip olan izomerinin rms değerleri faz geçişi olan bölgeye kadar (yaklaşık 404K) düzenli bir artış gösterirken faz geçiş bölgesinde (yaklaşık 404K ile 552K arasında) hızla eğim artmakta ve daha sonra bu eğim azalarak artış devam etmektedir. Katı fazdan sıvı faza geçiş bölgesi yaklaşık 404K’de başlamaktadır. Erime sıcaklığı da yaklaşık 420K (bu bölgenin orta noktası alınarak) civarında tahmin edilmektedir.



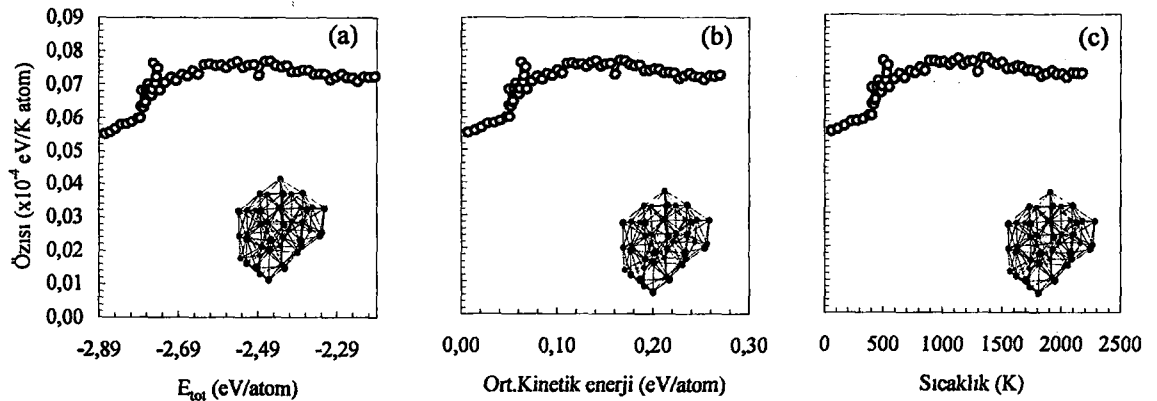
Şekil 5.17. Cu₄₅ topağının bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa T(K) ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi

Şekil 5.17 (b)’den de Cu₄₅ topağının toplam enerjisinin -2,78 eV/Atom olduğu noktanın erime sıcaklığının olduğu 420K’ne karşılık geldiği görülmektedir. Ayrıca Şekil 5.18’den erime bölgesinin ve erime sıcaklığının olduğu bölgenin toplam enerjisinin yaklaşık -2,78 eV/Atom olduğu yerde ortalama kinetik enerji 0,0503 eV/Atom değerine karşılık gelmektedir.

Şekil 5.19 (a) ve Şekil 5.19 (b)'deki toplam enerjinin ve ortalama kinetik enerjinin özısıya göre değişimini gösteren grafiklerdir. Bu grafiklerden de erime bölgesinin toplam enerji olarak yaklaşık $-2,79$ ile $-2,74$ eV/Atom (ortalama kinetik enerji olarak $0,0499$ ile $0,0682$ eV/Atom) aralığında olduğu özısının bu aralıktaki artışından da görebilmekteyiz. Bu enerji aralığına düşen sıcaklık aralığı yaklaşık olarak 404K ile 552K arasına tekabül etmektedir. Geçiş bölgesinde özısı enerjiye (ortalama kinetik enerjiye ve toplam enerjiye) göre artmakta ve geçiş bölgesinin sonunda tekrar azalmaktadır.



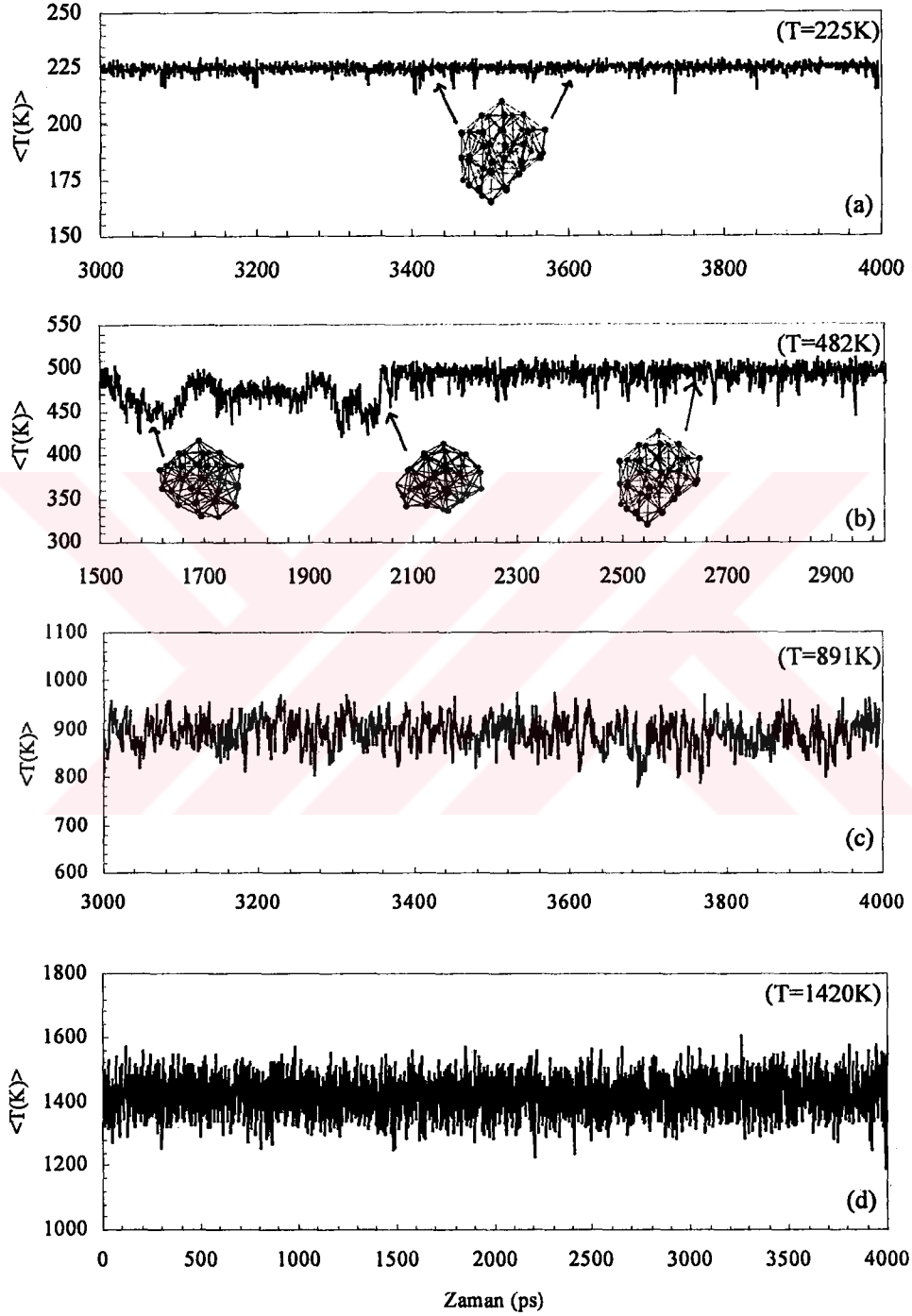
Şekil 5.18. Cu_{45} topağının ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi



Şekil 5.19. Cu_{45} topağının (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi

Geçiş bölgesinin bu sıcaklık aralığına düştüğünü Şekil 5.19 (c)'den daha net görebiliriz. Bu grafikten geçiş bölgesine karşılık gelen pikin gösterdiği maksimum değer erime sıcaklığına karşılık gelir. Bu değerin daha önce de tespit ettiğimiz 420K

olduğu görülür.



Şekil 5.20. Cu_{45} topağının farklı sıcaklıklarda (225, 482, 891 ve 1420K) kısa zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi

Cu_{45} topağının ikinci izomerinin katı-sıvı faz geçişleri ve izomerler arasındaki

geçişler hakkında yorum yapabileceğimiz diğer bir grafik ise $\langle T(K) \rangle$ 'nın zamanla değişim grafiğidir. Cu_{45} topağının kısa zaman ortalamasının sıcaklık dağılımı grafiği Şekil 5.20'de verilmiştir.

Bu izomer yaklaşık 404K'nin altında Şekil 5.20 (a)'da dalgalanmalar küçük genlikte ve tek modda gözükmemektedir, dolayısıyla katı yapının karakteristik özelliğini göstermektedir. Toplam enerji arttığında $\langle T(K) \rangle$ 'daki, dalgalanmaların genliği de artmaktadır ve dalgalanmaların biçimi değişmektedir.

Geçiş bölgesindeki 404K ve 552K'de aralığında Şekil 5.20 (b) ve (c)'de izomer geçişleri çok sık görülmektedir. Ayrıca bu bölgede dalgalanmaların biçimi de değişmektedir. Kinetik enerjideki dalgalanmalar topak yapısının gevşemesini ve böylece katı fazdan sıvı faza doğru bir geçişin olduğunu gösterir. $\langle T(K) \rangle$ 'daki dalgalanmalar katı fazda küçük genlikte oluşurken sıvı yapının karakteristik özelliği ise parçacıkların birbirinden bağımsız büyük genlikli titreşim oluşturmalarıdır.

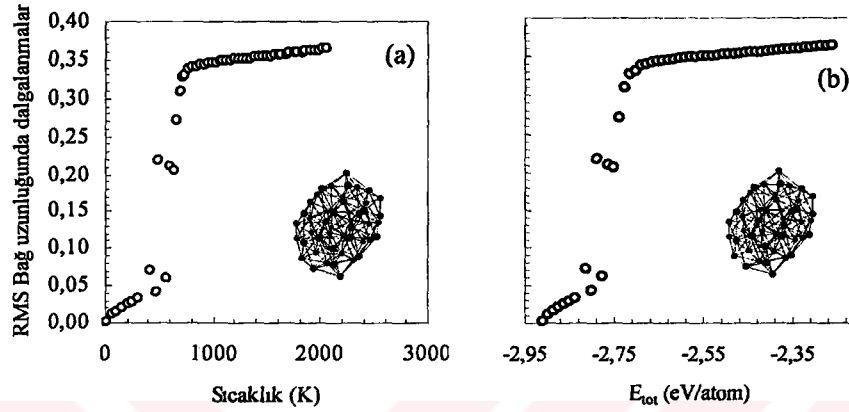
Şekil 5.20 (d)'de belirtilen sıcaklıkta (1420K) izomerler arasında sık sık geçişler gözlenmektedir. Topağın kinetik enerjisi arttıkça titreşimler tek moddan çoklu moda dönüşmektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi izomer yaklaşık 1420K sıcaklığı civarında artık sıvı haldedir. Şekil 5.20 (d)'de 1420K'de birbirinden ayırt edilemeyen çok modlu titreşimlerinden de topağın sıvı fazda olduğu anlaşılmaktadır. İzomerler arasındaki bu sık geçişlerde sıvı halin bir göstergesidir.

5.5. Cu_{51} Topağının Erime Dinamiği

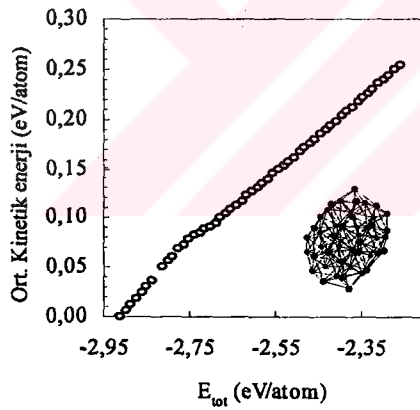
Cu_{51} topağının minimum enerjili geometriye sahip olan izomerinin rms bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının sıcaklığa ve toplam enerjiye göre değişimi Şekil 5.21'de verildi.

Bu grafiklerden anlaşılacağı gibi Cu_{51} topağının minimum enerjili geometriye sahip olan izomerinin rms değerleri faz geçişi olan bölgeye kadar (yaklaşık 209K) düzenli bir artış gösterirken faz geçiş bölgesinde (yaklaşık 209K ile 735K arasında) hızla

eğim artmakta ve daha sonra bu eğim azalarak artış devam etmektedir. Katı fazdan sıvı faza geçiş bölgesi yaklaşık 209K'de başlamaktadır. Erime sıcaklığı da yaklaşık 472K (bu bölgenin orta noktası alınarak) civarında tahmin edilmektedir.



Şekil 5.21. Cu_{51} topağının bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa $T(K)$ ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi

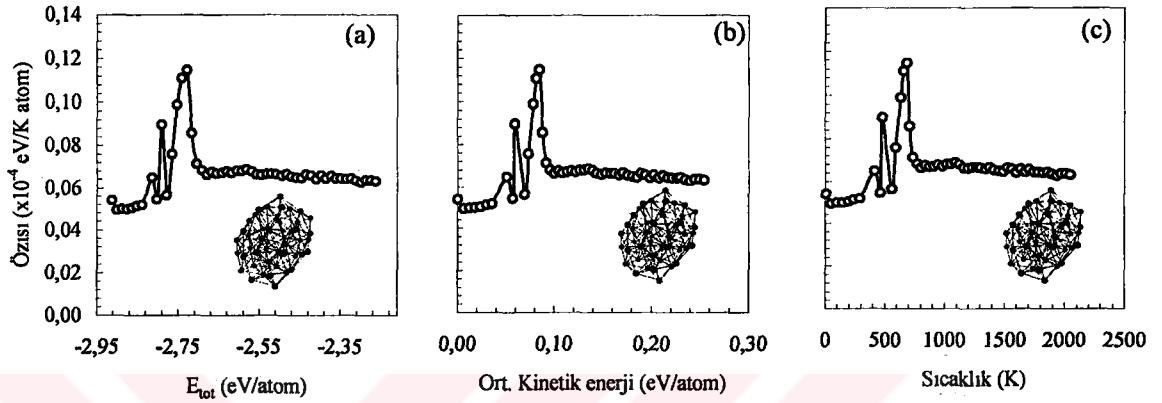


Şekil 5.22. Cu_{51} topağının ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi

Şekil 5.21 (a)'dan da Cu_{51} topağının toplam enerjisinin $-2,77$ eV/Atom olduğu noktanın erime sıcaklığının olduğu 472K'ne karşılık geldiği görülmektedir. Ayrıca Şekil 5.22'den erime bölgesinin ve erime sıcaklığının olduğu bölgenin toplam enerjisinin yaklaşık $-2,77$ eV/Atom olduğu yerde ortalama kinetik enerji 0,0742 eV/Atom değerine karşılık gelmektedir.

Şekil 5.23 (a) ve Şekil 5.23 (b)'deki toplam enerjinin ve ortalama kinetik enerjinin özısıya göre değişimini gösteren grafiklerdir. Bu grafiklerden de erime bölgesinin

toplam enerji olarak yaklaşık $-2,84$ ile $-2,70$ eV/Atom (ortalama kinetik enerji olarak $0,0360$ ile $0,0913$ eV/Atom) aralığında olduğu özısının bu aralıktaki artışından da görebilmekteyiz. Bu enerji aralığına düşen sıcaklık aralığı yaklaşık olarak 290K ile 735K arasına tekabül etmektedir.



Şekil 5.23. Cu_{51} topağının (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi

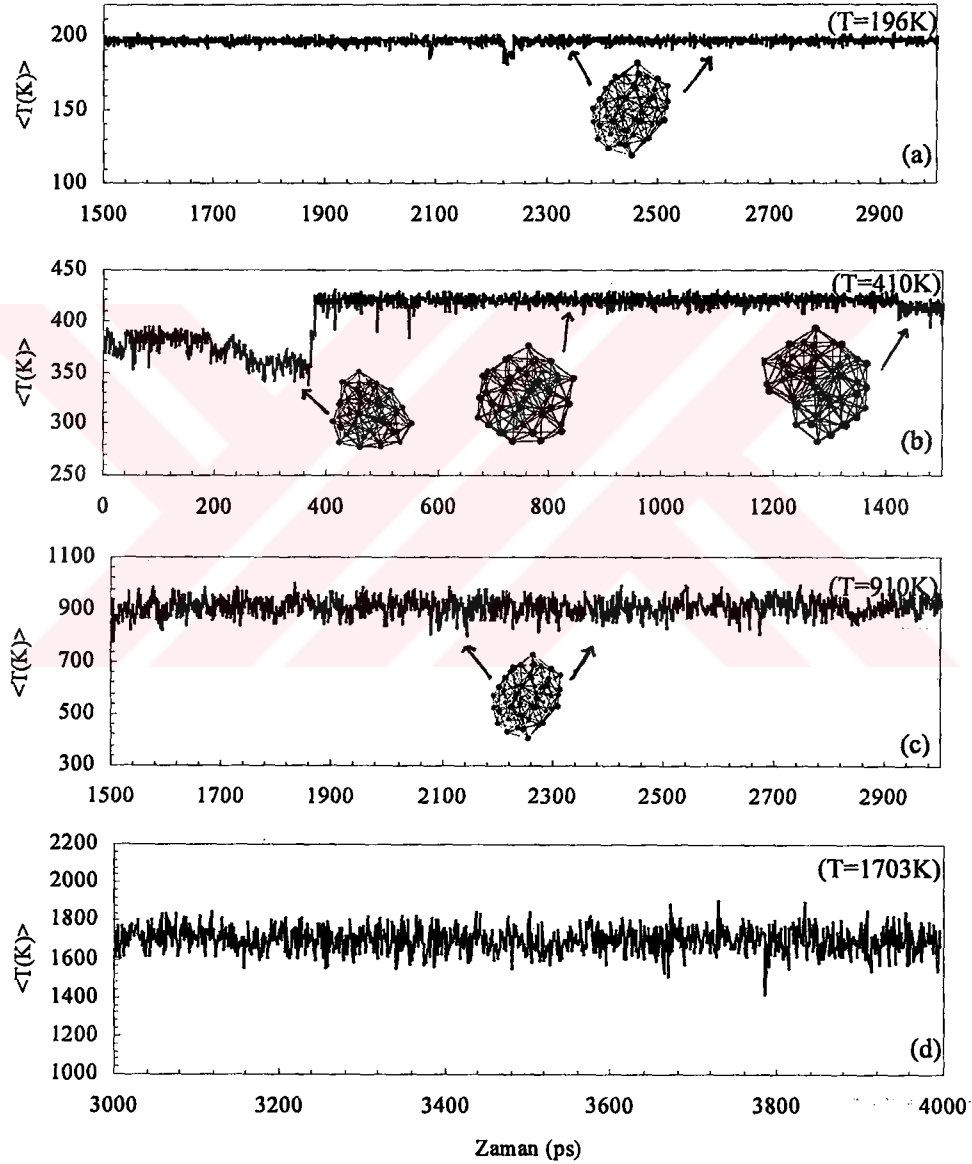
Geçiş bölgesinde özısı enerjiye (ortalama kinetik enerjiye ve toplam enerjiye) göre artmakta ve geçiş bölgesinin sonunda tekrar azalmaktadır. Geçiş bölgesinin bu sıcaklık aralığına düştüğünü Şekil 5.23 (c)'den daha net görebiliriz. Bu grafikten geçiş bölgesine karşılık gelen pikin gösterdiği maksimum değer erime sıcaklığına karşılık gelir. Bu değer 684K olduğu görülür.

Cu_{51} topağının en kararlı izomerinin katı-sıvı faz geçişleri ve izomerler arasındaki geçişler hakkında yorum yapabileceğimiz diğer bir grafik ise $\langle T(K) \rangle$ 'nın zamanla değişim grafiğidir. Cu_{51} topağının kısa zaman ortalamasının sıcaklık dağılımı grafiği Şekil 5.24'de verilmiştir.

Bu izomer yaklaşık 290K 'nin altında Şekil 5.24 (a)'da dalgalanmalar küçük genlikte ve tek modda gözükmemektedir, dolayısıyla katı yapının karakteristik özelliğini göstermektedir. Toplam enerji arttığında $\langle T(K) \rangle$ 'daki, dalgalanmaların genliği de artmaktadır ve dalgalanmaların biçimi değişmektedir.

Geçiş bölgesindeki 290K ve 735K 'de aralığında Şekil 5.24 (b)'de izomer geçişleri

çok sık görülmektedir. Ayrıca bu bölgede dalgalanmaların biçimi de değişmektedir. Kinetik enerjideki dalgalanmalar topak yapısının gevşemesini ve böylece katı fazdan sıvı faza doğru bir geçişin olduğunu gösterir. $\langle T(K) \rangle$ 'daki dalgalanmalar katı fazda küçük genlikte oluşurken sıvı yapının karakteristik özelliği ise parçacıkların birbirinden bağımsız büyük genlikli titreşim oluşturmalarıdır.



Şekil 5.24. Cu_{51} topağının farklı sıcaklıklarda (196, 410, 910 ve 1703K) kısa-zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi

Şekil 5.24 (c)' de belirtilen sıcaklıkta (910K) izomerler arasında sık sık geçişler gözlenmektedir. Topağın kinetik enerjisi arttıkça titreşimler tek moddan çoklu moda

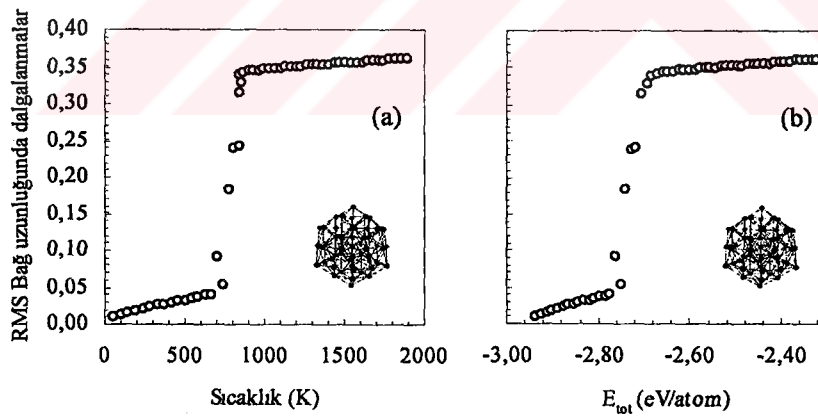
dönüşmektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi izomer yaklaşık 910K sıcaklığı civarında artık sıvı haldedir. Şekil 5.24 (d)' de 1703K'de birbirinden ayırt edilemeyen çok modlu titreşimlerinden de topağın sıvı fazda olduğu anlaşılmaktadır. İzomerler arasındaki bu sık geçişlerde sıvı halin bir göstergesidir.

5.6. Cu₅₄ Topağının Erime Dinamiği

Termal soğutma tekniği ve moleküler dinamik yöntem kullanılarak elde edilen Cu₅₄ topağının en kararlı yapısı ve diğer kararlı izomerinin erime dinamiği, katı-sıvı faz geçişleri ve izomerler arası geçişler her bir izomer için ayrı ayrı incelendi.

5.6.1. Cu₅₄ topağının birinci izomerinin erime dinamiği

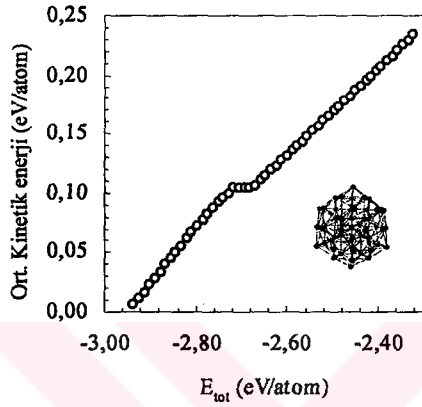
Cu₅₄ topağının minimum enerjili geometriye sahip olan birinci izomerinin izomerinin rms bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının sıcaklığa ve toplam enerjiye göre değişimi Şekil 5.25'de verildi.



Şekil 5.25. Cu₅₄ topağının birinci izomerinin bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa T(K) ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi

Bu grafiklerden anlaşılacağı gibi Cu₅₄ topağının minimum enerjili geometriye sahip olan izomerinin rms değerleri faz geçişi olan bölgeye kadar (yaklaşık 664K) düzenli bir artış gösterirken faz geçiş bölgesinde (yaklaşık 664K ile 861K arasında) hızla eğim artmakta ve daha sonra bu eğim azalarak artış devam etmektedir. Katı fazdan

sıvı faza geçiş bölgesi yaklaşık 664K’de başlamaktadır. Erime sıcaklığı da yaklaşık 773K (bu bölgenin orta noktası alınarak) civarında tahmin edilmektedir. Cu_{54} topağının erime sıcaklığının büyük olması bu topağın yüksek simetriye sahip ve kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir.



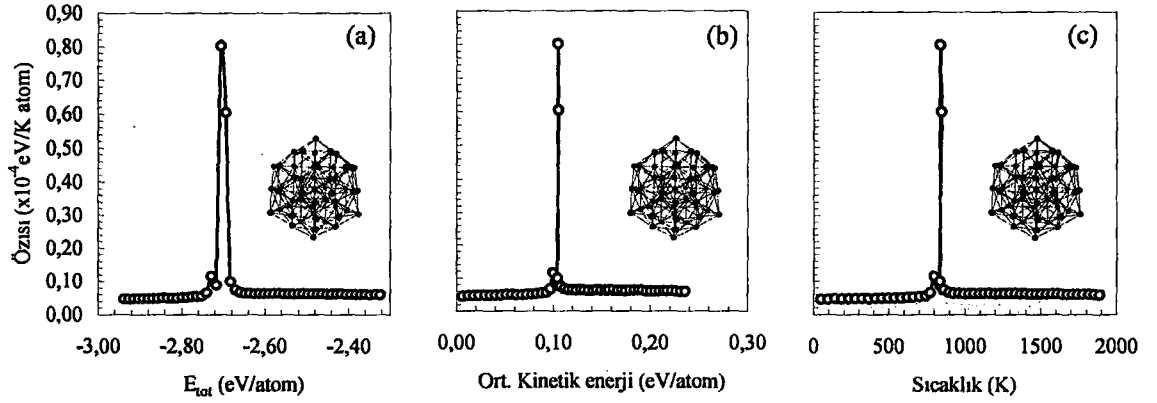
Şekil 5.26. Cu_{54} topağının birinci izomerinin ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi

Şekil 5.25 (b)’den de Cu_{54} topağının toplam enerjisinin $-2,74$ eV/Atom olduğu noktanın erime sıcaklığının olduğu 820K’ne karşılık geldiği görülmektedir. Ayrıca Şekil 5.26’dan erime bölgesinin ve erime sıcaklığının olduğu bölgenin toplam enerjisinin yaklaşık $-2,74$ eV/Atom olduğu yerde ortalama kinetik enerji 0,0963 eV/Atom değerine karşılık gelmektedir.

Şekil 5.27 (a) ve Şekil 5.27 (b)’deki toplam enerjinin ve ortalama kinetik enerjinin özısıya göre değişimini gösteren grafiklerdir. Bu grafiklerden de erime bölgesinin toplam enerji olarak yaklaşık $-2,78$ ile $-2,67$ eV/Atom (ortalama kinetik enerji olarak 0,0826 ile 0,107 eV/Atom) aralığında olduğu özısının bu aralıktaki artışından da görebilmekteyiz. Bu enerji aralığına düşen sıcaklık aralığı yaklaşık olarak 664K ile 861K arasına tekabül etmektedir. Geçiş bölgesinde özısı enerjiye (ortalama kinetik enerjiye ve toplam enerjiye) göre artmakta ve geçiş bölgesinin sonunda tekrar azalmaktadır.

Geçiş bölgesinin bu sıcaklık aralığına düştüğünü Şekil 5.27 (c)’den daha net

görebiliriz. Bu grafikten geçiş bölgesine karşılık gelen pikin gösterdiği maksimum değer erime sıcaklığına karşılık gelir. Bu değer 832K olduğu görülür.



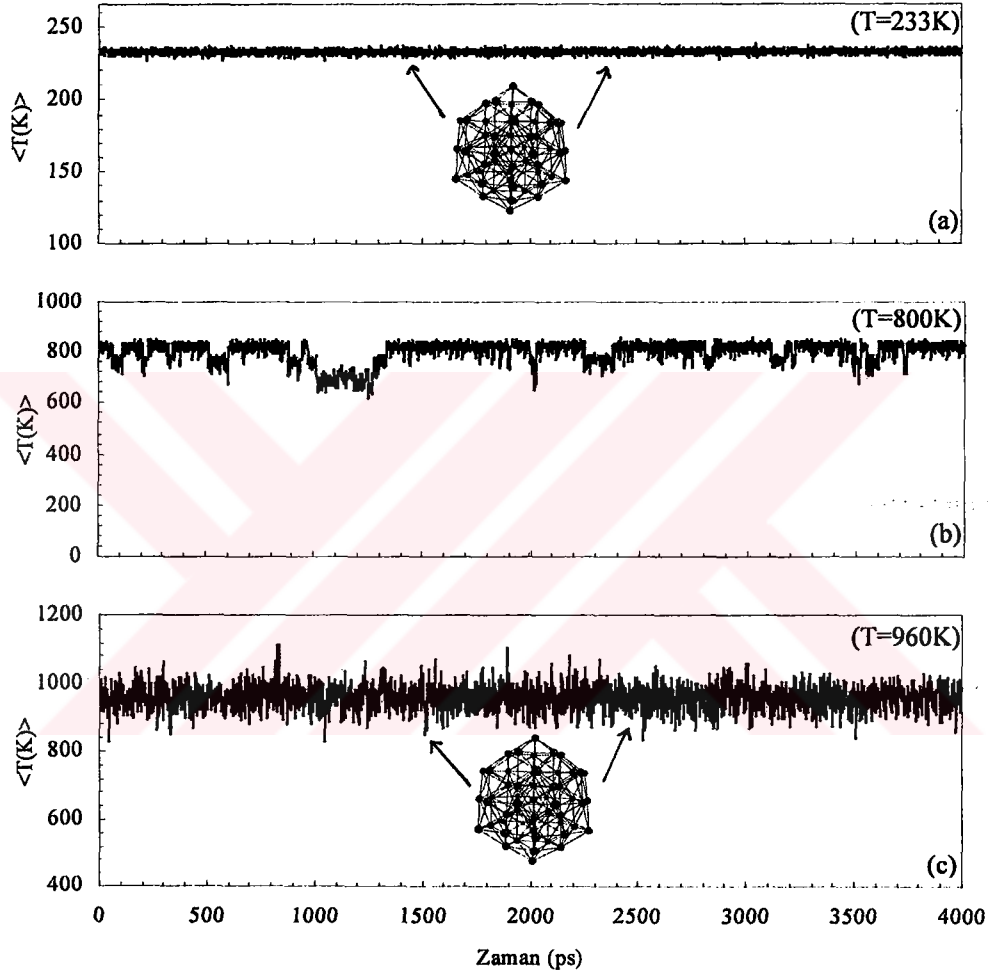
Şekil 5.27. Cu_{54} topağının birinci izomerinin (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi

Cu_{54} topağının birinci izomerinin katı-sıvı faz geçişleri ve izomerler arasındaki geçişler hakkında yorum yapabileceğimiz diğer bir grafik ise $\langle T(K) \rangle$ 'nin zamanla değişim grafiğidir. Cu_{54} topağının kısa zaman ortalamasının sıcaklık dağılımı grafiği Şekil 5.28' de verilmiştir.

Bu izomer yaklaşık 705K'nin altında Şekil 5.28 (a)'da dalgalanmalar küçük genlikte ve tek modda gözükmemektedir, dolayısıyla katı yapının karakteristik özelliğini göstermektedir. Toplam enerji arttığında $\langle T(K) \rangle$ 'daki, dalgalanmaların genliği de artmaktadır ve dalgalanmaların biçimi değişmektedir.

Geçiş bölgesindeki 644K ve 861K aralığında Şekil 5.28 (b)'de izomerler arasında geçişler görülmektedir. Ayrıca bu bölgede dalgalanmaların biçimi de değişmektedir. Kinetik enerjideki dalgalanmalar topak yapısının gevşemesini ve böylece katı fazdan sıvı faza doğru bir geçişin olduğunu gösterir. $\langle T(K) \rangle$ 'daki dalgalanmalar katı fazda küçük genlikte oluşurken sıvı yapının karakteristik özelliği ise parçacıkların birbirinden bağımsız büyük genlikli titreşim oluşturmalarıdır. Şekil 5.28 (b)'de belirtilen sıcaklıkta (800K) izomerler arasında sık sık geçişler gözlenmektedir. Topağın kinetik enerjisi arttıkça titreşimler tek moddan çoklu moda dönüşmektedir.

Buradan da anlaşılaçağı gibi izomer yaklaşık 861K sıcaklığı civarında artık sıvı haldedir. Şekil 5.28 (c)' de 960K'de birbirinden ayırt edilemeyen çok modlu titreşimlerinden de topağın sıvı fazda olduğı anlaşılmaktadır. İzomerler arasındaki bu sık geçişlerde sıvı halin bir göstergesidir.

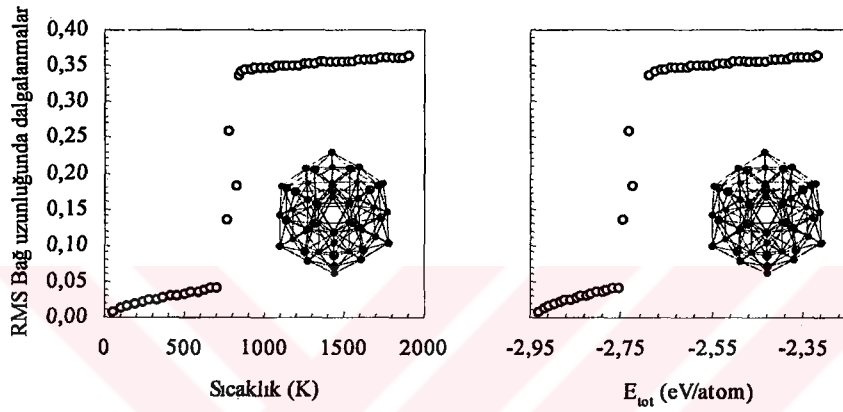


Şekil 5.28. Cu_{54} topağının birinci izomerinin farklı sıcaklıklarda (233, 800 ve 960K) kısa-zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi

5.6.2. Cu_{54} topağının ikinci izomerinin erime dinamiğı

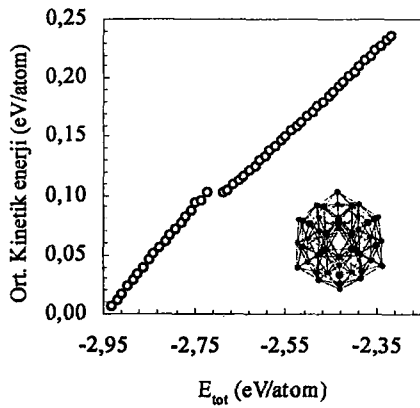
Cu_{54} topağının minimum enerjili geometriye sahip olan ikinci izomerinin rms bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının sıcaklığa ve toplam enerjiye göre değişimi Şekil 5.29 'da verildi. Bu grafiklerden anlaşılaçağı gibi Cu_{54} topağının minimum enerjili geometriye sahip olan ikinci izomerinin rms değerleri faz geçişi olan bölgeye kadar

(yaklaşık 705K) düzenli bir artış gösterirken faz geçiş bölgesinde (yaklaşık 705K ile 844K arasında) hızla eğim artmakta ve daha sonra bu eğim azalarak artış devam etmektedir. Katı fazdan sıvı faza geçiş bölgesi yaklaşık 705K'de başlamaktadır. Erime sıcaklığı da yaklaşık 829K (bu bölgenin orta noktası alınarak) civarında tahmin edilmektedir. Cu_{54} topağının erime sıcaklığının büyük olması bu topağın yüksek simetriye sahip ve kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir.



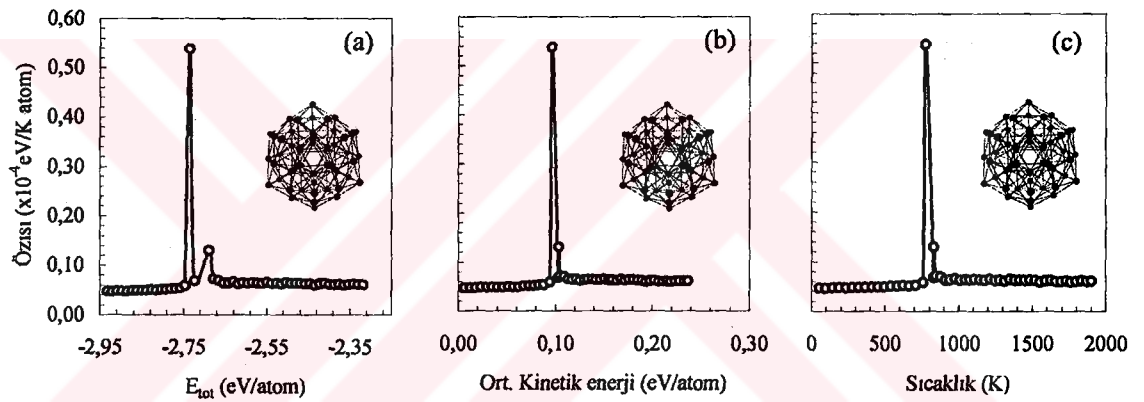
Şekil 5.29. Cu_{54} topağının ikinci izomerinin bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa $T(K)$ ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi

Şekil 5.29 (b)'den de Cu_{54} topağının toplam enerjisinin $-2,72$ eV/Atom olduğu noktanın erime sıcaklığının olduğu 820K'ne karşılık geldiği görülmektedir. Ayrıca Şekil 5.30'dan erime bölgesinin ve erime sıcaklığının olduğu bölgenin toplam enerjisinin yaklaşık $-2,72$ eV/Atom olduğu yerde ortalama kinetik enerji 0,103 eV/Atom değerine karşılık gelmektedir.



Şekil 5.30. Cu_{54} topağının ikinci izomerinin ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi

Şekil 5.31 (a) ve Şekil 5.31 (b)'deki toplam enerjinin ve ortalama kinetik enerjinin özısıya göre değişimini gösteren grafiklerdir. Bu grafiklerden de erime bölgesinin toplam enerji olarak yaklaşık $-2,76$ ile $-2,68$ eV/Atom (ortalama kinetik enerji olarak $0,0878$ ile $0,105$ eV/Atom) aralığında olduğu özısının bu aralıktaki artışından da görebilmekteyiz. Bu enerji aralığına düşen sıcaklık aralığı yaklaşık olarak 705K ile 844K arasına tekabül etmektedir. Geçiş bölgesinde özısı enerjiye (ortalama kinetik enerjiye ve toplam enerjiye) göre artmakta ve geçiş bölgesinin sonunda tekrar azalmaktadır.



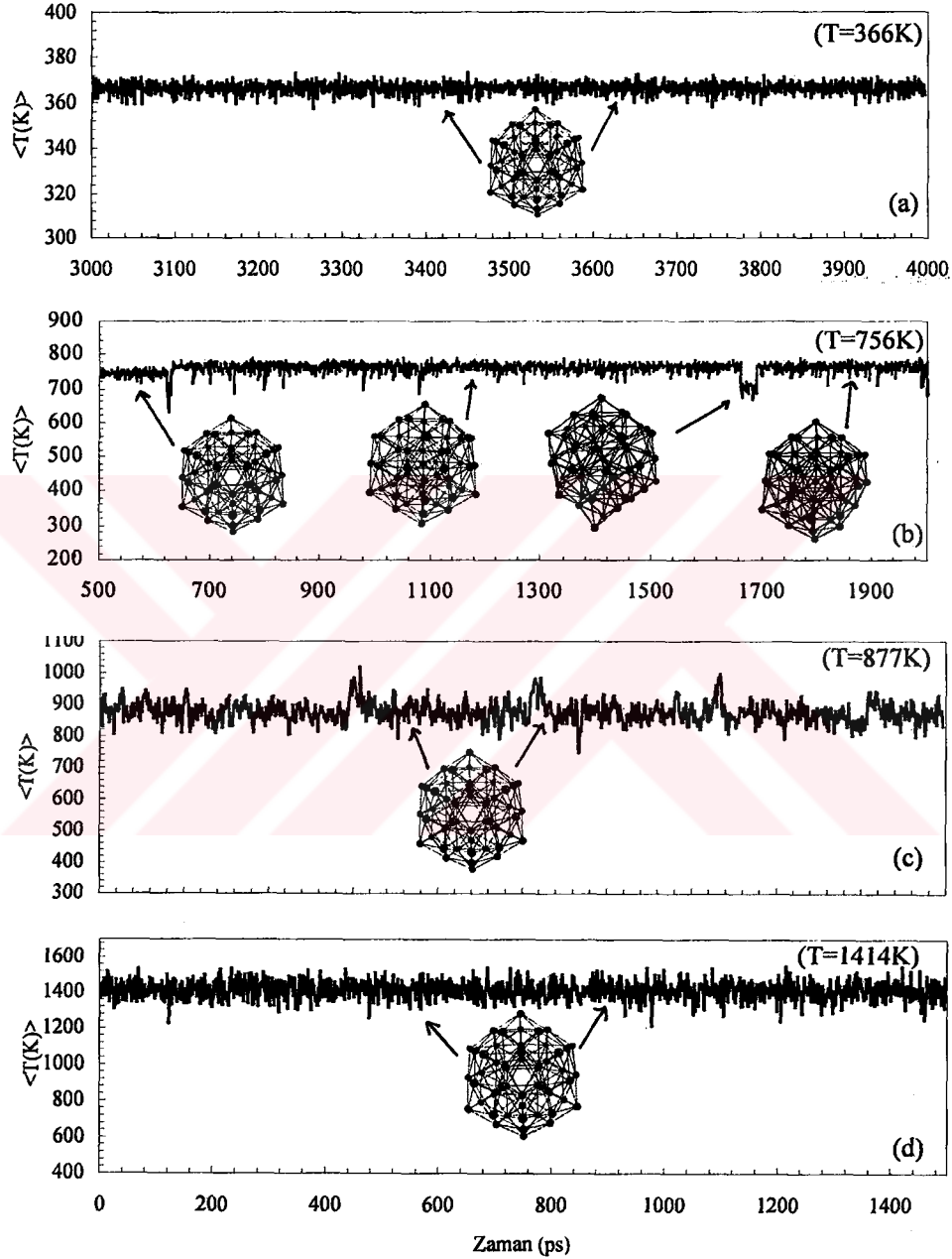
Şekil 5.31. Cu_{54} topağının ikinci izomerinin (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi

Geçiş bölgesinin bu sıcaklık aralığına düştüğünü Şekil 5.31 (c)'den daha net görebiliriz. Bu grafikten geçiş bölgesine karşılık gelen pikin gösterdiği maksimum değer erime sıcaklığına karşılık gelir. Bu değer 773K olduğu görülür.

Cu_{54} topağının ikinci izomerinin katı-sıvı faz geçişleri ve izomerler arasındaki geçişler hakkında yorum yapabileceğimiz diğer bir grafik ise $\langle T(K) \rangle$ 'nin zamanla değişim grafiğidir. Cu_{54} topağının kısa zaman ortalamasının sıcaklık dağılımı grafiği Şekil 5.32' de verilmiştir.

Bu izomer yaklaşık 705K 'nin altında Şekil 5.32 (a)'da dalgalanmalar küçük genlikte ve tek modda gözükmemektedir, dolayısıyla katı yapının karakteristik özelliğini

göstermektedir. Toplam enerji arttığında $\langle T(K) \rangle$ 'daki, dalgalanmaların genliği de artmaktadır ve dalgalanmaların biçimi değişmektedir.



Şekil 5.32. Cu_{54} topağının ikinci izomerinin farklı sıcaklıklarda (366, 756, 877 ve 1414K) kısa-zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi

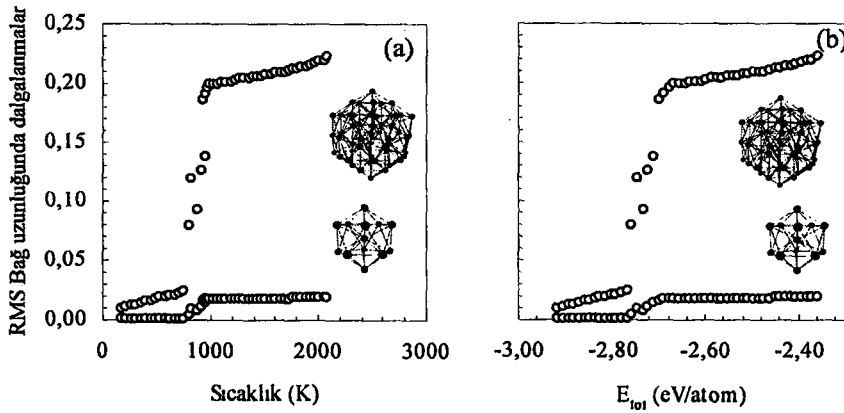
Geçiş bölgesindeki 705K ve 844K'de aralığında Şekil 5.32 (b)'de izomerler arasında geçişler görülmektedir. Ayrıca bu bölgede dalgalanmaların biçimi de değişmektedir. Kinetik enerjideki dalgalanmalar topak yapısının gevşemesini ve böylece katı fazdan

sıvı faza doğru bir geçişin olduğunu gösterir. $\langle T(K) \rangle$ 'daki dalgalanmalar katı fazda küçük genlikte oluşurken sıvı yapının karakteristik özelliği ise parçacıkların birbirinden bağımsız büyük genlikli titreşim oluşturmalarıdır.

Şekil 5.32 (c)'de belirtilen sıcaklıkta (877K) izomerler arasında sık sık geçişler gözlenmektedir. Topağın kinetik enerjisi arttıkça titreşimler tek moddan çoklu moda dönüşmektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi izomer yaklaşık 877K sıcaklığı civarında artık sıvı haldedir. Şekil 5.32 (d)' de 1414K'de birbirinden ayırt edilemeyen çok modlu titreşimlerinden de topağın sıvı fazda olduğu anlaşılmaktadır. İzomerler arasındaki bu sık geçişlerde sıvı halin bir göstergesidir.

5.7. Cu₅₅ Topağının Erime Dinamiği

Cu₅₅ topağının kendine has yapısı olan icosahedral yapılı minimum enerjili geometriye sahip olan izomerinin (-162,632 eV) erime dinamiğini incelendi. Cu₅₅ topağının icosahedral yapılı minimum enerjili geometriye sahip olan izomerinin rms bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının sıcaklığa ve toplam enerjiye göre değişimi Şekil 5.33'de verildi.

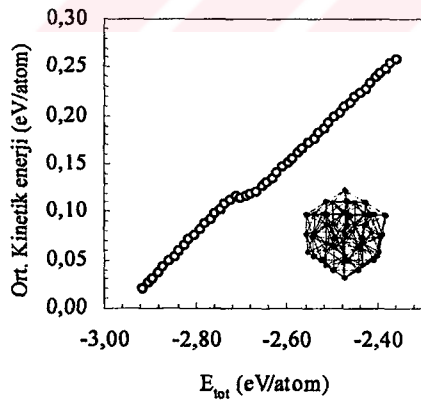


Şekil 5.33. Cu₅₅ topağının en kararlı izomerinin bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa T(K) ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi

Cu₅₅ topağının en kararlı izomeri kendine has özel bir kabuk yapıya sahiptir (Cu₁₃). Bu yapı, Cu₁₃ topağının icosahedral yapısının etrafını diğer atomların sarmasıyla

oluşan bir kabuk yapıdır. Cu_{55} topağının minimum enerjili geometriye sahip olan izomerinin Şekil 5.33 (a)'daki rms karşı sıcaklık grafiğinde topak iç ve dış kabuk ayrı düşünülerek eritilmiştir. Burada ön-erime (pre-melting) söz konusudur. Şekil 5.33 (a)'deki rms değerleri iç ve dış kabuk için yaklaşık 750K'e kadar düzgün olarak bir artış gösterirken ön erime yaklaşık 750K ile 1015K arasında hızla eğim artmakta ve daha sonra bu eğim azalarak devam etmektedir. Katı fazdan sıvı faza geçiş bölgesi yaklaşık 750K'de başlamaktadır. Erime sıcaklığı da yaklaşık 924K (bu bölgenin orta noktası alınarak) civarında tahmin edilmektedir. Cu_{55} topağının erime sıcaklığının büyük olması bu topağın yüksek simetriye sahip ve kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir.

Şekil 5.33 (b)'den de Cu_{55} topağının en kararlı izomerinin toplam enerjisinin -2,70 eV/Atom olduğu noktada erime olayının başladığı gözlenmektedir. Yaklaşık -2,70 eV/Atom değeri erime sıcaklığına (924K) karşılık gelmektedir. Ayrıca Şekil 5.34'den de erimenin yaklaşık -2,70 eV/Atom olduğu yerde ortalama kinetik enerji 0,115 eV/Atom olduğu görülmektedir. Yine bu grafikten geçiş bölgesinin sonuna

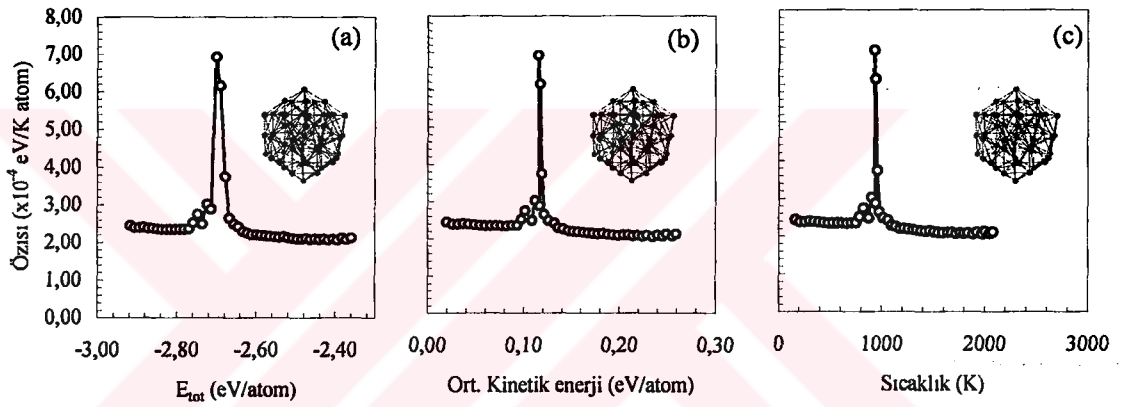


Şekil 5.34. Cu_{55} topağının en kararlı izomerinin ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi

kadar enerji düzgün olarak artmakta ve geçiş bölgesinden sonra ise eğim açısı değişip yine artışına devam etmektedir. Bu doğrunun lineer olması da bize topağın kararlı yapıda olduğunu göstermektedir.

Şekil 5.35 (a) ve Şekil 5.36 (b), toplam enerjinin ve ortalama kinetik enerjinin

özısıya göre değişimini gösteren grafiklerdir. Bu grafiklerden de erime bölgesinin toplam enerji olarak yaklaşık $-2,77$ ile $-2,66$ eV/Atom (ortalama kinetik enerji olarak $0,0934$ ile $0,126$ eV/Atom) aralığında olduğu özısının bu aralıktaki artışından da görebilmekteyiz. Bu enerji aralığına düşen sıcaklık aralığı yaklaşık olarak 750K ile 1015K arasına tekabül etmektedir. Bu grafiklerden erime bölgesinde özısının artışından katı-sıvı faz geçişini de görebilmekteyiz. Geçiş bölgesinde özısı enerjiye göre artmakta ve geçiş bölgesinin sonunda azalmaktadır. Bundan çıkarılan sonuç da artık Cu_{55} topağının bu izomerinin sıvı fazda olduğudur.



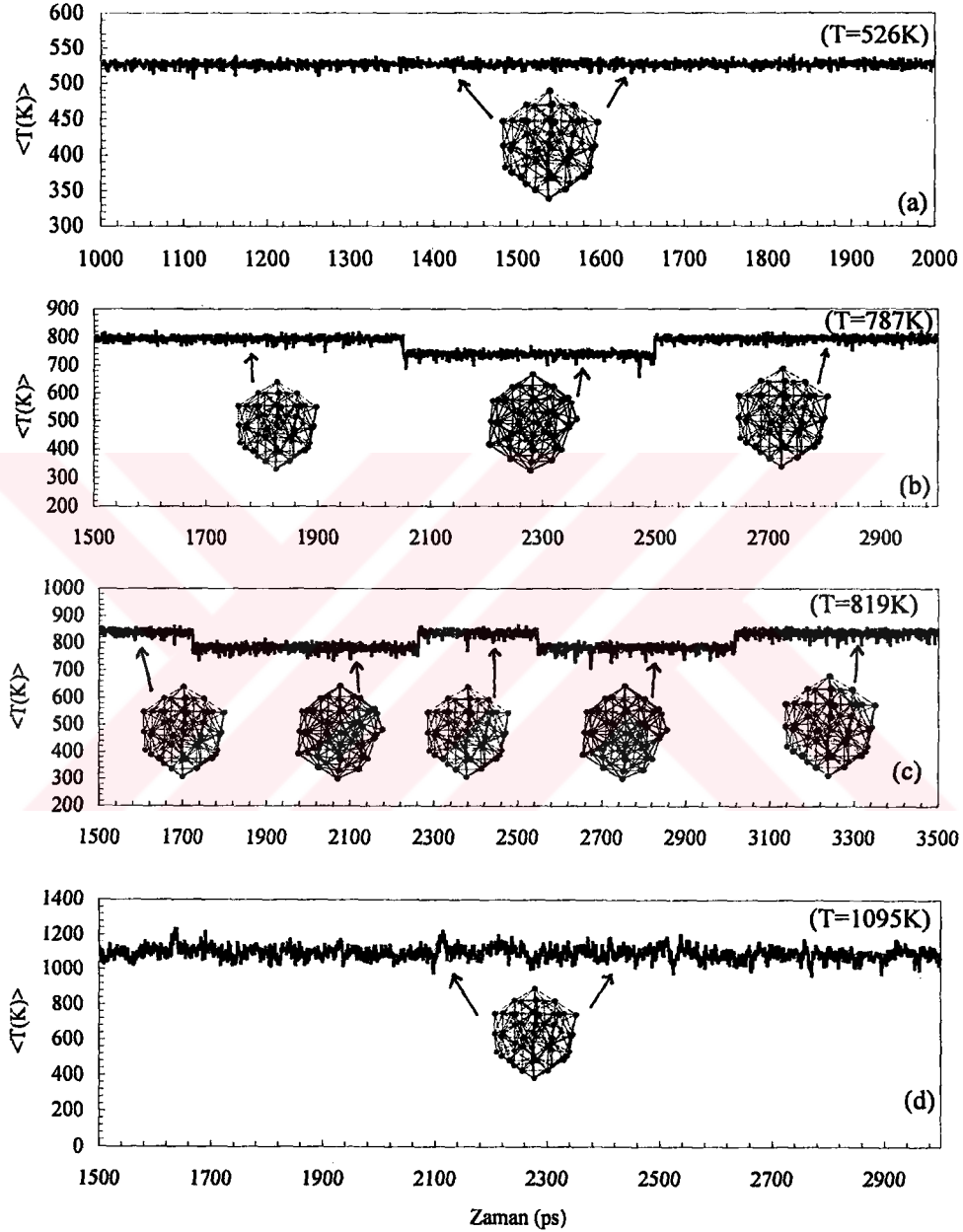
Şekil 5.35. Cu_{55} topağının en kararlı izomerinin (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi

Geçiş bölgesinin bu sıcaklık aralığına düştüğünü Şekil 5.35 (c)'den daha net görebiliriz. Bu grafikten geçiş bölgesine karşılık gelen pikin gösterdiği maksimum değer erime sıcaklığına karşılık gelir. Bu değer daha önce de tespit ettiğimiz 924K olduğu görülür.

Cu_{55} topağının en kararlı izomerinin katı-sıvı faz geçişleri ve izomerler arasındaki geçişler hakkında yorum yapabileceğimiz diğer bir grafik ise $\langle T(K) \rangle$ 'nın zamanla değişim grafiğidir. Cu_{55} topağının birinci izomerinin kısa-zaman ortalamasının sıcaklık dağılımı grafiği Şekil 5.36'da verilmiştir.

Bu izomer yaklaşık 404K 'nin altında Şekil 5.36 (a)'da dalgalanmalar küçük genlikte ve tek modda gözükmemektedir, dolayısıyla katı yapının karakteristik özelliğini

göstermektedir. Toplam enerji arttığında $\langle T(K) \rangle$ 'daki, dalgalanmaların genliği de artmaktadır ve dalgalanmaların biçimi değişmektedir.



Şekil 5.36. Cu_{55} topağının farklı sıcaklıklarda (526, 787, 819 ve 1095K) kısa-zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi

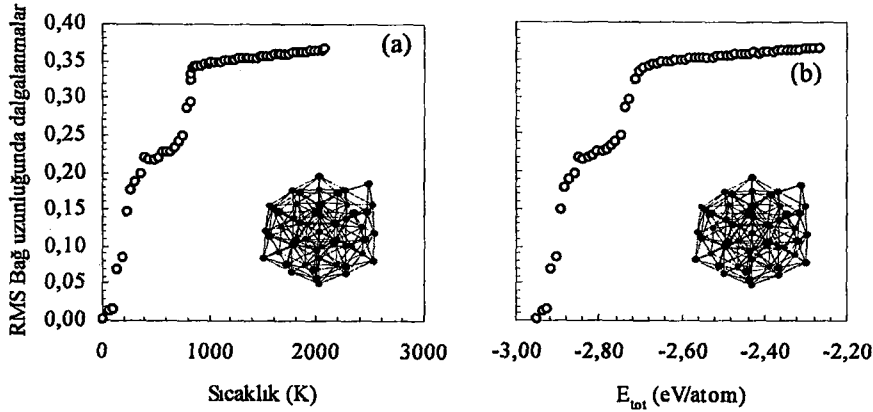
Geçiş bölgesindeki 750K ve 1015K'de aralığında Şekil 5.36 (b) ve (c)'de izomerler arasında geçişleri görülmektedir. Buradaki izomer geçişi belli zaman aralıklarında daha alt seviyelerde (yani farklı potansiyel çukurunda titreşim) titreşim olmasıdır. Ayrıca bu bölgede dalgalanmaların biçimi de değişmektedir. Kinetik enerjideki

dalgalanmalar topak yapısının gevşemesini ve böylece katı fazdan sıvı faza doğru bir geçişin olduğunu gösterir. $\langle T(K) \rangle$ 'daki dalgalanmalar katı fazda küçük genlikte oluşurken sıvı yapının karakteristik özelliği ise parçacıkların birbirinden bağımsız büyük genlikli titreşim oluşturmalarıdır.

Şekil 5.36 (d)' de belirtilen sıcaklıkta (1095K) izomerler arasında sık sık geçişler gözlenmektedir. Topağın kinetik enerjisi arttıkça titreşimler tek moddan çoklu moda dönüşmektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi izomer yaklaşık 1095K sıcaklığı civarında artık sıvı haldedir. Şekil 5.36 (d)' de birbirinden ayırt edilemeyen çok modlu titreşimlerinden de topağın sıvı fazda olduğu anlaşılmaktadır. İzomerler arasındaki bu sık geçişlerde sıvı halin bir göstergesidir.

5.8. Cu₅₆ Topağının Erime Dinamiği

Cu₅₆ topağının minimum enerjili geometriye sahip olan izomerinin rms bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının sıcaklığa ve toplam enerjiye göre değişimi Şekil 5.37'de verildi.

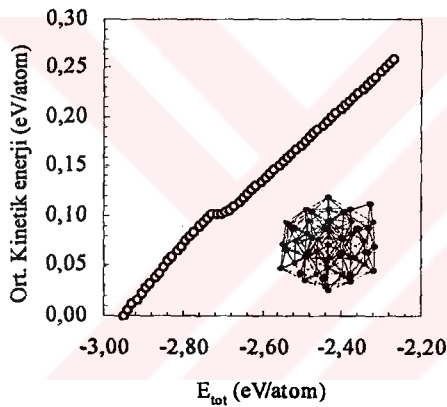


Şekil 5.37. Cu₅₆ topağının bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa $T(K)$ ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi

Bu grafiklerden anlaşılacağı gibi Cu₅₆ topağının minimum enerjili geometriye sahip olan izomerinin rms değerleri faz geçişi olan bölgeye kadar (yaklaşık 752K) düzenli bir artış gösterirken faz geçiş bölgesinde (yaklaşık 752K ile 916K arasında) hızla eğim artmakta ve daha sonra bu eğim azalarak artış devam etmektedir. Katı fazdan

sıvı faza geçiş bölgesi yaklaşık 752K’de başlamaktadır. Erime sıcaklığı da yaklaşık 818K (bu bölgenin orta noktası alınarak) civarında tahmin edilmektedir. Cu_{56} topağının erime sıcaklığının büyük olması bu topağın yüksek simetriye sahip ve kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir.

Şekil 5.37 (b)’den de Cu_{56} topağının toplam enerjisinin $-2,72$ eV/Atom olduğu noktanın erime sıcaklığının olduğu 818K’ne karşılık geldiği görülmektedir. Ayrıca Şekil 5.38’den erime bölgesinin ve erime sıcaklığının olduğu bölgenin toplam enerjisinin yaklaşık $-2,72$ eV/Atom olduğu yerde ortalama kinetik enerji 0,102 eV/Atom değerine karşılık gelmektedir.

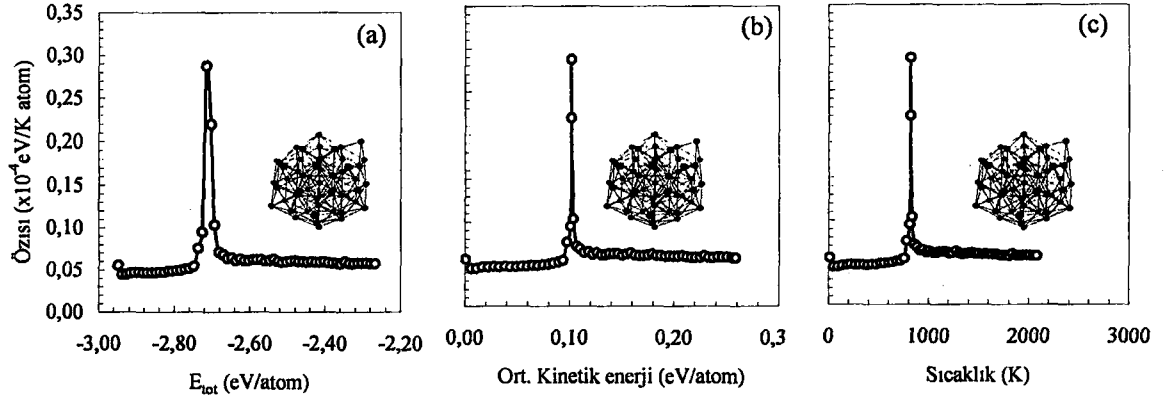


Şekil 5.38. Cu_{56} topağının ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi

Şekil 5.39 (a) ve Şekil 5.39 (b)’deki toplam enerjinin ve ortalama kinetik enerjinin özısıya göre değişimini gösteren grafiklerdir. Bu grafiklerden de erime bölgesinin toplam enerji olarak yaklaşık $-2,75$ ile $-2,66$ eV/Atom (ortalama kinetik enerji olarak 0,0937 ile 0,114 eV/Atom) aralığında olduğu özısının bu aralıktaki artışından da görebilmekteyiz. Bu enerji aralığına düşen sıcaklık aralığı yaklaşık olarak 752K ile 916K arasına tekabül etmektedir. Geçiş bölgesinde özısı enerjiye (ortalama kinetik enerjiye ve toplam enerjiye) göre artmakta ve geçiş bölgesinin sonunda tekrar azalmaktadır.

Geçiş bölgesinin bu sıcaklık aralığına düştüğünü Şekil 5.39 (c)’den daha net görebiliriz. Bu grafikten geçiş bölgesine karşılık gelen pikin gösterdiği maksimum

değer erime sıcaklığına karşılık gelir. Bu değer daha önce de tespit ettiğimiz 818K olduğu görülür.



Şekil 5.39. Cu_{56} topağının (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi

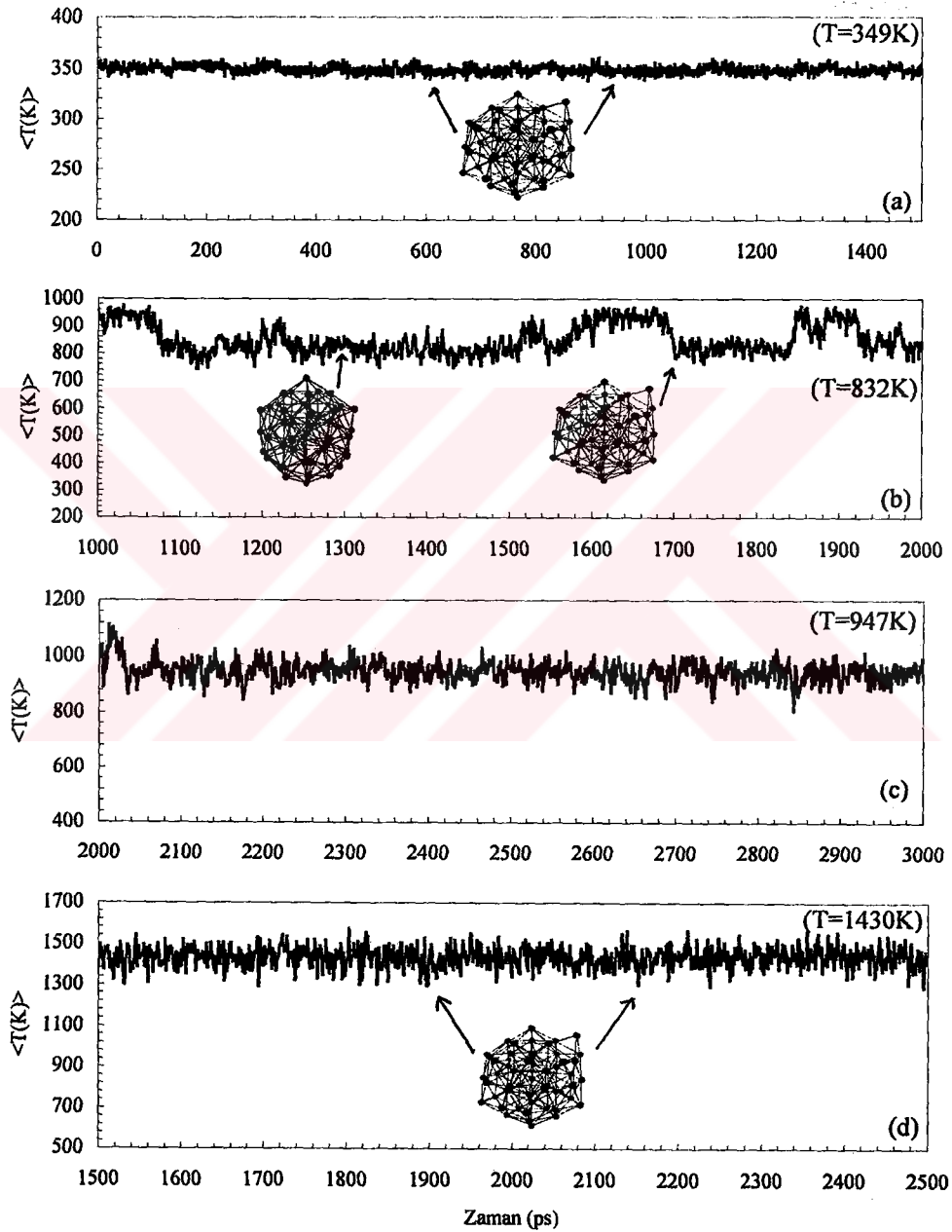
Cu_{56} topağının ikinci izomerinin katı-sıvı faz geçişleri ve izomerler arasındaki geçişler hakkında yorum yapabileceğimiz diğer bir grafik ise $\langle T(K) \rangle$ 'nin zamanla değişim grafiğidir. Cu_{56} topağının kısa zaman ortalamasının sıcaklık dağılımı grafiği Şekil 5.40'da verilmiştir.

Bu izomer yaklaşık 404K'nin altında Şekil 5.40 (a)'da dalgalanmalar küçük genlikte ve tek modda gözükmemektedir, dolayısıyla katı yapının karakteristik özelliğini göstermektedir. Toplam enerji arttığında $\langle T(K) \rangle$ 'daki, dalgalanmaların genliği de artmaktadır ve dalgalanmaların biçimi değişmektedir.

Geçiş bölgesindeki 752K ve 916K'de aralığında Şekil 5.40 (b)'de izomerler arasında geçişler görülmektedir. Ayrıca bu bölgede dalgalanmaların biçimi de değişmektedir. Kinetik enerjideki dalgalanmalar topak yapısının gevşemesini ve böylece katı fazdan sıvı faza doğru bir geçişin olduğunu gösterir. $\langle T(K) \rangle$ 'daki dalgalanmalar katı fazda küçük genlikte oluşurken sıvı yapının karakteristik özelliği ise parçacıkların birbirinden bağımsız büyük genlikli titreşim oluşturmalarıdır.

Şekil 5.40 (c)'de belirtilen sıcaklıkta (947K) izomerler arasında sık sık geçişler gözlenmektedir. Topağın kinetik enerjisi arttıkça titreşimler tek moddan çoklu moda

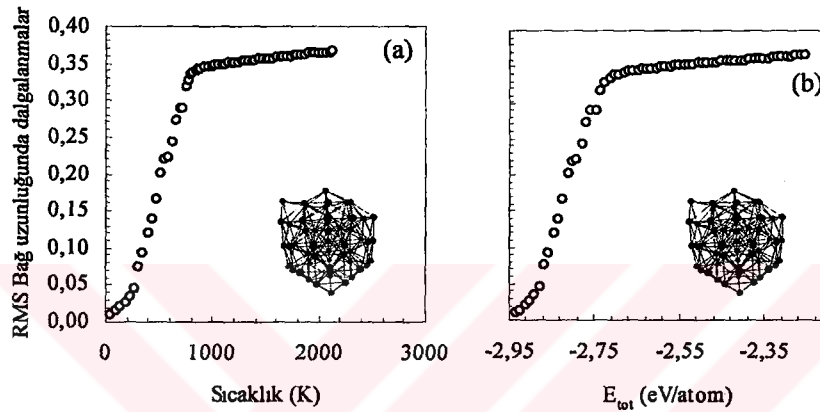
dönüşmektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi izomer yaklaşık 920K sıcaklığı civarında artık sıvı haldedir. Şekil 5.40 (d)' de 1430K'de birbirinden ayırt edilemeyen çok modlu titreşimlerinden de topağın sıvı fazda olduğu anlaşılmaktadır. İzomerler arasındaki bu sık geçişlerde sıvı halin bir göstergesidir.



Şekil 5.40. Cu_{56} topağının farklı sıcaklıklarda (349, 832, 947 ve 1430K) kısa-zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi

5.9. Cu₅₇ Topağının Erime Dinamiği

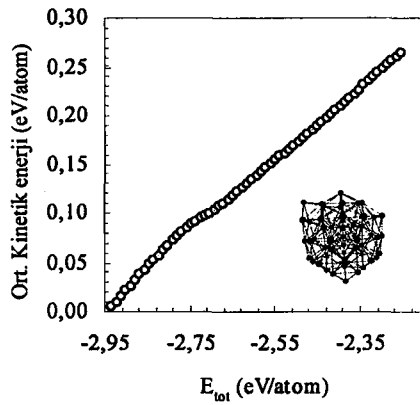
Cu₅₇ topağının kendine has yapısı olan icosahedral yapılı Cu₅₅ topağına iki atom eklenmesi ile oluşan en kararlı izomerinin erime dinamiğini incelendi. En kararlı izomerin rms bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının sıcaklığa ve toplam enerjiye göre değişimi Şekil 5.41’de verildi.



Şekil 5.41. Cu₅₇ topağının izomerinin bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa T(K) ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi

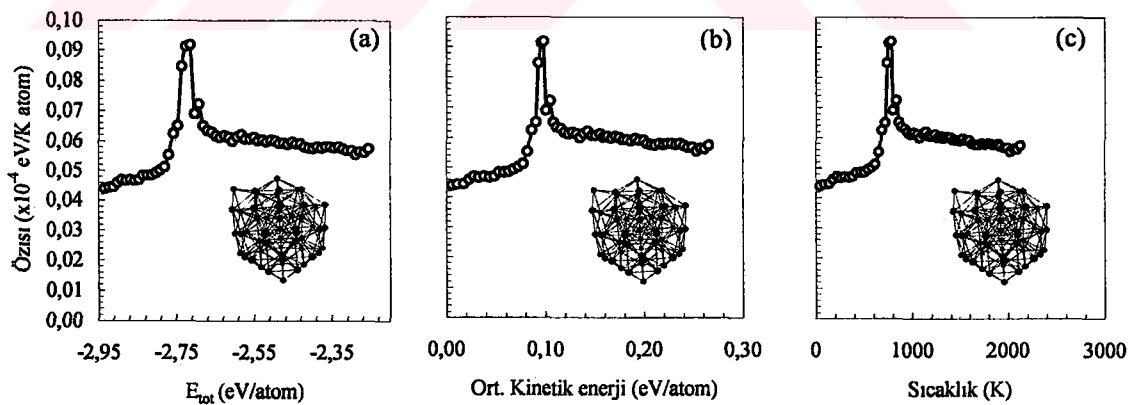
Bu grafiklerden anlaşılacağı gibi Cu₅₇ topağının minimum enerjili geometriye sahip olan izomerinin rms değerleri faz geçişi olan bölgeye kadar (yaklaşık 261K) düzenli bir artış gösterirken faz geçiş bölgesinde (yaklaşık 261K ile 984K arasında) hızla eğim artmakta ve daha sonra bu eğim azalarak artış devam etmektedir. Katı fazdan sıvı faza geçiş bölgesi yaklaşık 261K’de başlamaktadır. Erime sıcaklığı da yaklaşık 584K (bu bölgenin orta noktası alınarak) civarında tahmin edilmektedir.

Şekil 5.41 (b)’den de Cu₅₇ topağının toplam enerjisinin -2,82 eV/Atom olduğu noktanın erime sıcaklığının olduğu 584K’ne karşılık geldiği görülmektedir. Ayrıca Şekil 5.42’den erime bölgesinin ve erime sıcaklığının olduğu bölgenin toplam enerjisinin yaklaşık -2,82 eV/Atom olduğu yerde ortalama kinetik enerji 0,0580 eV/Atom değerine karşılık gelmektedir.



Şekil 5.42. Cu₅₇ topağının ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi

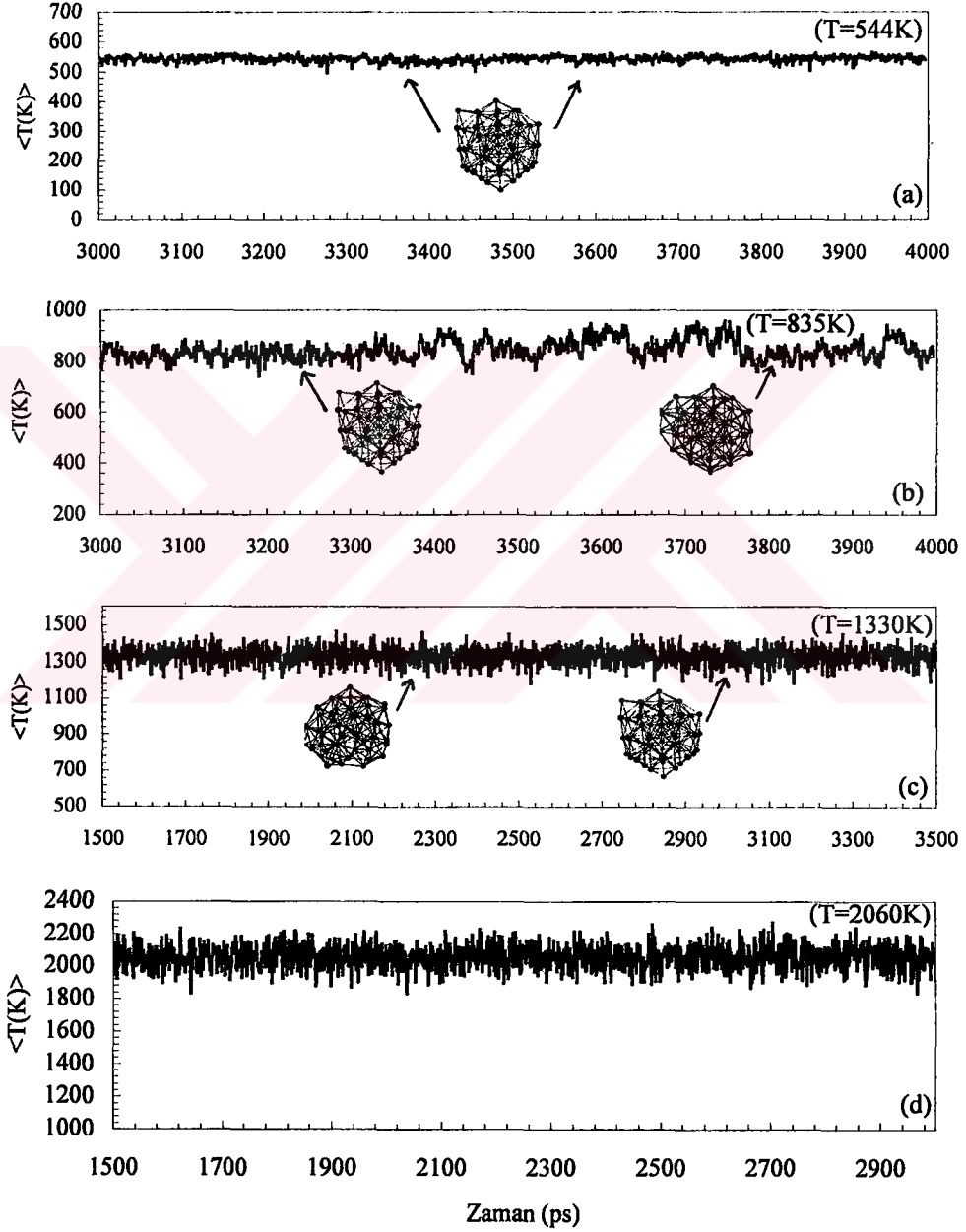
Şekil 5.43 (a) ve Şekil 5.43 (b)'daki toplam enerjinin ve ortalama kinetik enerjinin özısıya göre değişimini gösteren grafiklerdir. Bu grafiklerden de erime bölgesinin toplam enerji olarak yaklaşık $-2,88$ ile $-2,64$ eV/Atom (ortalama kinetik enerji olarak $0,0326$ ile $0,123$ eV/Atom) aralığında olduğu özısının bu aralıktaki artışından da görebilmekteyiz. Bu enerji aralığına düşen sıcaklık aralığı yaklaşık olarak 261 K ile 984 K arasına tekabül etmektedir.



Şekil 5.43. Cu₅₇ topağının (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi

Geçiş bölgesinde özısı enerjiye (ortalama kinetik enerjiye ve toplam enerjiye) göre artmakta ve geçiş bölgesinin sonunda tekrar azalmaktadır. Geçiş bölgesinin bu sıcaklık aralığına düştüğünü Şekil 5.43 (c)'den daha net görebiliriz. Bu grafikten geçiş bölgesine karşılık gelen pikin gösterdiği maksimum değer erime sıcaklığına karşılık gelir. Bu değer 783 K olduğu görülür.

Cu_{57} topağının en kararlı izomerinin katı-sıvı faz geçişleri ve izomerler arasındaki geçişler hakkında yorum yapabileceğimiz diğer bir grafik ise $\langle T(K) \rangle$ 'nın zamanla değişim grafiğidir. Cu_{57} topağının kısa zaman ortalamasının sıcaklık dağılımı grafiği Şekil 5.44'de verilmiştir.



Şekil 5.44. Cu_{57} topağının farklı sıcaklıklarda (544, 835, 1330 ve 2060K) kısa-zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi

Bu izomer yaklaşık 620K'nin altında Şekil 5.44 (a)'da dalgalanmalar küçük genlikte

ve tek modda gözükmetedir, dolayısıyla katı yapının karakteristik özelliğini göstermektedir. Toplam enerji arttığında $\langle T(K) \rangle$ 'daki, dalgalanmaların genliği de artmaktadır ve dalgalanmaların biçimi değişmektedir.

Geçiş bölgesindeki 620K ve 984K'de aralığında Şekil 5.44 (b)'de izomer geçişleri çok sık görülmektedir. Ayrıca bu bölgede dalgalanmaların biçimi de değişmektedir. Kinetik enerjideki dalgalanmalar topak yapısının gevşemesini ve böylece katı fazdan sıvı faza doğru bir geçişin olduğunu gösterir. $\langle T(K) \rangle$ 'daki dalgalanmalar katı fazda küçük genlikte oluşurken sıvı yapının karakteristik özelliği ise parçacıkların birbirinden bağımsız büyük genlikli titreşim oluşturmalarıdır.

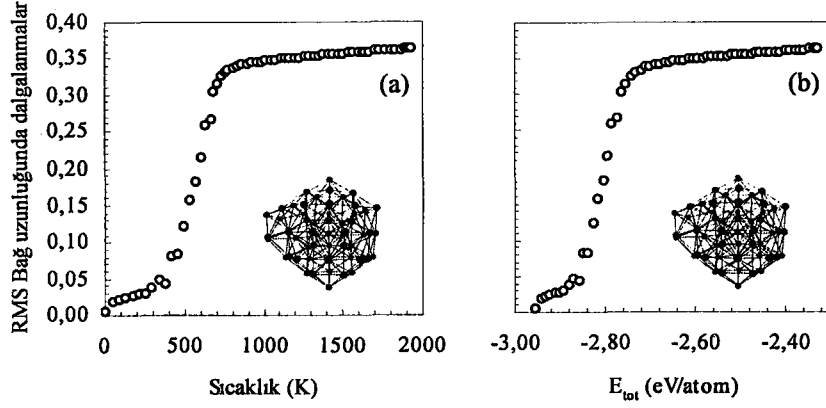
Şekil 5.44 (c)' de belirtilen sıcaklıkta (1330K) izomerler arasında sık sık geçişler gözlenmektedir. Topağın kinetik enerjisi arttıkça titreşimler tek moddan çoklu moda dönüşmektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi izomer yaklaşık 1000K sıcaklığı civarında artık sıvı haldedir. Şekil 5.44 (d)'de 2060K'de birbirinden ayırt edilemeyen çok modlu titreşimlerinden de topağın sıvı fazda olduğu anlaşılmaktadır. İzomerler arasındaki bu sık geçişlerde sıvı halin bir göstergesidir.

5.10. Cu₅₉ Topağının Erime Dinamiği

Cu₅₉ topağının kendine has yapısı olan icosahedral yapılu Cu₅₅ topağının herhangi bir yüzeyine dört atom eklenmesi oluşan en kararlı izomerinin erime dinamiğini incelendi. En kararlı izomerin rms bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının sıcaklığa ve toplam enerjiye göre değişimi Şekil 5.45'de verildi.

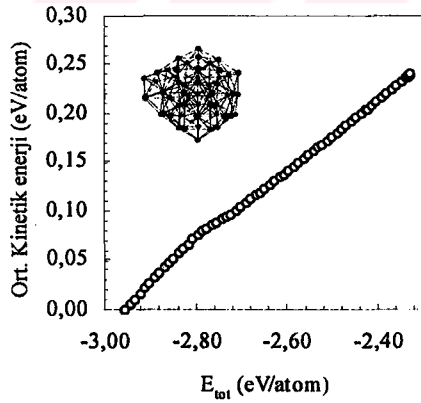
Bu grafiklerden anlaşılacağı gibi Cu₅₉ topağının minimum enerjili geometriye sahip olan izomerinin rms değerleri faz geçişi olan bölgeye kadar (yaklaşık 295K) düzenli bir artış gösterirken faz geçiş bölgesinde (yaklaşık 295K ile 923K arasında) hızla eğim artmakta ve daha sonra bu eğim azalarak artış devam etmektedir. Katı fazdan sıvı faza geçiş bölgesi yaklaşık 295K'de başlamaktadır. Erime sıcaklığı da yaklaşık 568K (bu bölgenin orta noktası alınarak) civarında tahmin edilmektedir. Cu₅₉ topağının erime sıcaklığının büyük olması bu topağın yüksek simetriye sahip ve

kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.45. Cu_{59} topağının izomerinin bağ uzunluğundaki dalgalanmalarının (RMS) (a) sıcaklığa $T(K)$ ve (b) toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi

Şekil 5.45 (b)'den de Cu_{59} topağının toplam enerjisinin $-2,81$ eV/Atom olduğu noktanın erime sıcaklığının olduğu $568K$ 'ne karşılık geldiği görülmektedir. Ayrıca Şekil 5.46'dan erime bölgesinin ve erime sıcaklığının olduğu bölgenin toplam enerjisinin yaklaşık $-2,81$ eV/Atom olduğu yerde ortalama kinetik enerji $0,0709$ eV/Atom değerine karşılık gelmektedir.

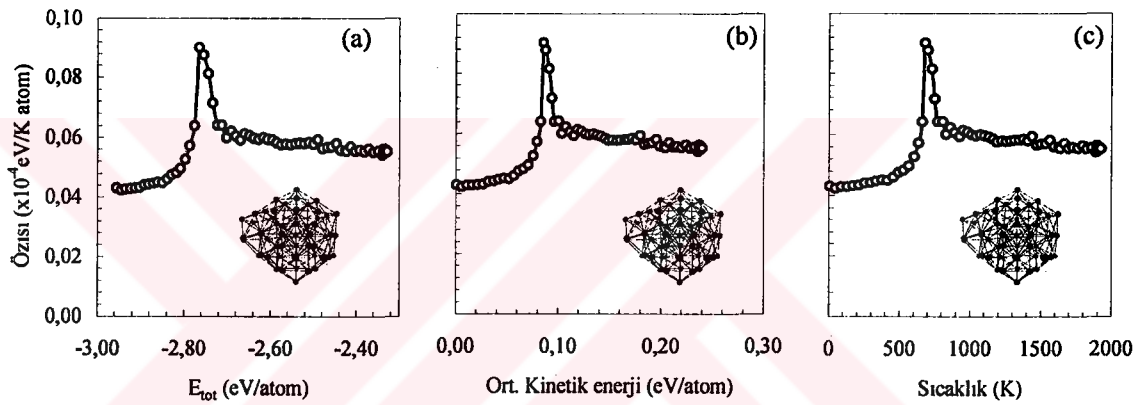


Şekil 5.46. Cu_{59} topağının ortalama kinetik enerjisinin toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişimi

Şekil 5.47 (a) ve Şekil 5.47 (b)'deki toplam enerjinin ve ortalama kinetik enerjinin özısıya göre değişimini gösteren grafiklerdir. Bu grafiklerden de erime bölgesinin toplam enerji olarak yaklaşık $-2,88$ ile $-2,67$ eV/Atom (ortalama kinetik enerji olarak $0,0368$ ile $0,115$ eV/Atom) aralığında olduğu özısının bu aralıktaki artışından da

görebilmekteyiz. Bu enerji aralığına düşen sıcaklık aralığı yaklaşık olarak 295K ile 923K arasına tekabül etmektedir.

Geçiş bölgesinde özısı enerjiye (ortalama kinetik enerjiye ve toplam enerjiye) göre artmakta ve geçiş bölgesinin sonunda tekrar azalmaktadır. Geçiş bölgesinin bu sıcaklık aralığına düştüğünü Şekil 5.47 (c)'den daha net görebiliriz. Bu grafikten geçiş bölgesine karşılık gelen pikin gösterdiği maksimum değer erime sıcaklığına karşılık gelir. Bu değerin 682K olduğu görülür.



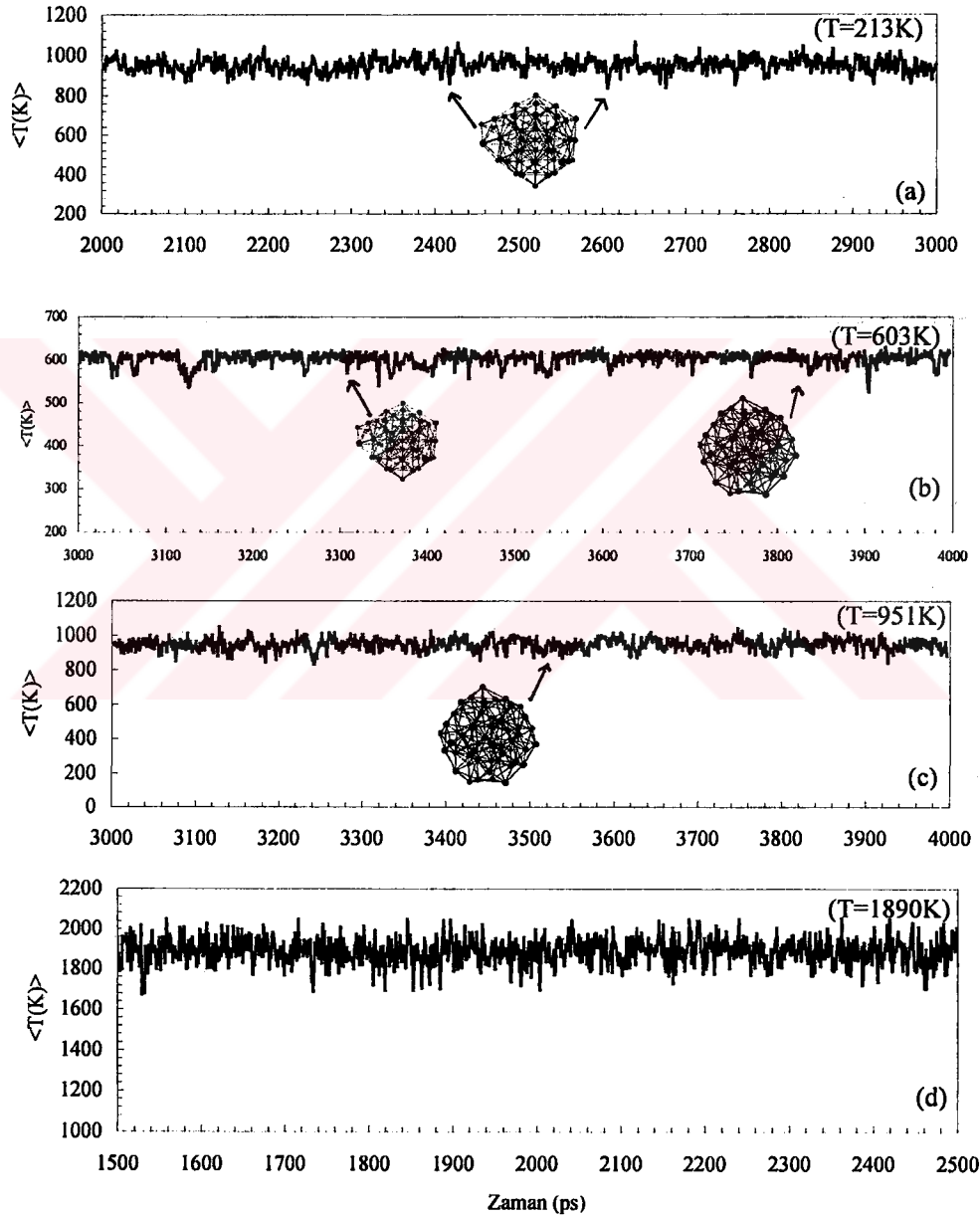
Şekil 5.47. Cu_{59} topağının (a) toplam enerjisinin (E_{tot}), (b) ortalama kinetik enerjisinin ve (c) sıcaklığının özısıya (C_v) göre değişimi

Cu_{59} topağının en kararlı izomerinin katı-sıvı faz geçişleri ve izomerler arasındaki geçişler hakkında yorum yapabileceğimiz diğer bir grafik ise $\langle T(K) \rangle$ 'nin zamanla değişim grafiğidir. Cu_{59} topağının kısa zaman ortalamasının sıcaklık dağılımı grafiği Şekil 5.48'de verilmiştir.

Bu izomer yaklaşık 295K'nin altında Şekil 5.48 (a)'da dalgalanmalar küçük genlikte ve tek modda gözükmemektedir, dolayısıyla katı yapının karakteristik özelliğini göstermektedir. Toplam enerji arttığında $\langle T(K) \rangle$ 'daki, dalgalanmaların genliği de artmaktadır ve dalgalanmaların biçimi değişmektedir.

Geçiş bölgesindeki 295K ve 923K'de aralığında Şekil 5.48 (b)'de izomer geçişleri çok sık görülmektedir. Ayrıca bu bölgede dalgalanmaların biçimi de değişmektedir.

Kinetik enerjideki dalgalanmalar topak yapısının gevşemesini ve böylece katı fazdan sıvı faza doğru bir geçişin olduğunu gösterir. $\langle T(K) \rangle$ 'daki dalgalanmalar katı fazda küçük genlikte oluşurken sıvı yapının karakteristik özelliği ise parçacıkların birbirinden bağımsız büyük genlikli titreşim oluşturmalarıdır.



Şekil 5.48. Cu_{59} topağının farklı sıcaklıklarda (213, 603, 951 ve 1890K) kısa-zaman ortalamasının sıcaklığa $\langle T(K) \rangle$ göre değişimi

Şekil 5.48 (c)' de belirtilen sıcaklıkta (951K) izomerler arasında sık sık geçişler gözlenmektedir. Topağın kinetik enerjisi arttıkça titreşimler tek moddan çoklu moda

dönüşmektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi izomer yaklaşık 950K sıcaklığı civarında artık sıvı haldedir. Şekil 5.48 (d)' de 1890K'de birbirinden ayırt edilemeyen çok modlu titreşimlerinden de topağın sıvı fazda olduğu anlaşılmaktadır. İzomerler arasındaki bu sık geçişlerde sıvı halin bir göstergesidir.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Cu_n ($n=30-71$) topaklarının minimum enerjili izomerlerin geometrileri, katı-sıvı faz geçişleri ve izomerler arası geçişler, Moleküler Dinamik simülasyon (MDS) metodu kullanılarak incelendi. 30'dan 71 atoma kadar birer atom ilave ederek Cu topaklarının yapıları bulundu. Topak atomları arasındaki etkileşimler Voter ve Chen tarafından parametrize edilmiş "Embedded Atom Model" (EAM) potansiyel enerji fonksiyonu ile tanımlandı (25,26). Sayısal hesaplamalarda dördüncü mertebeden tahmin et-düzeltil (Predictor corrector) algoritması kullanıldı. Isısal soğutma (Thermal quenching) tekniğiyle minimum enerji geometrileri ve izomerler bulundu. Atom başına düşen enerji (Bkz. Şekil 4.9(a)), birinci (Bkz. Şekil 4.9(b)) ve ikinci fark enerji (Bkz. Şekil 4.9(c)) grafiklerinin sonucunda sihirli (magic) yapıya sahip atom topakları tespit edildi. $\text{Cu}_{30}-\text{Cu}_{71}$ topaklarının minimum enerjileri, atom başına düşen enerji, birinci ve ikinci fark enerji Çizelge 4.2' de verildi. Ayrıca $n=38, 40, 43, 45, 51, 54, 55, 56, 57$ ve 59 topaklarının minimum enerjiye sahip izomerlerinin toplam enerjileri adım adım arttırılarak topakların erime sıcaklıkları yaklaşık olarak tespit edilip, erimeleri, anlık sıcaklık $\langle T(K) \rangle$ 'nin zamana göre değişim eğrilerinden; Cu_{38} topağının en düşük enerjili iki izomerinin ve Cu_n ($n=38, 40, 43, 45, 51, 54, 55, 56, 57$ ve 59) topaklarının en kararlı izomerlerinin katı-sıvı faz geçişleri, izomer geçişleri incelendi. 0-2000K sıcaklığı arasında bağ uzunluğundaki dalgalanmaların ve enerjinin sıcaklığa göre değişimi incelendi. Ayrıca toplam enerjinin ve ortalama kinetik enerjinin özısıya göre değişiminden de yararlanarak erime bölgesi aralığı tespit edildi.

Cu_n topaklarının minimum enerji geometrileri, enerjileri literatürde verilen değerlerle karşılaştırılarak bu geometrilerin ve enerjilerin literatürle uyumlu olduğu görüldü (46). Cu_n topaklarının erime sıcaklıkları n atom sayısı arttıkça Bulk'un erime sıcaklığına (1356K) yaklaştığı görülmektedir.

Benzetim süresi, topağı oluşturan parçacık sayısına dolayısıyla serbestlik derecesi sayısına bağlı olarak artmaktadır. Bu yüzden serbestlik derecesi fazla olan sistemlerin MD benzetimlerinde hızlı bilgisayarlardan yararlanılmalıdır. Bu

Çalışmada elde edilen Cu_n topaklarının minimum enerji geometrileri, enerjileri bundan sonraki bilgisayar simölasyon çalışmalarında faydalı olacağı düşünölmektedir.

Hızlı bilgisayarlarla daha büyük topakların enerji geometrileri, enerjileri ve erime dinamikleri incelenebilir. Ayrıca EAM potensiyel fonksiyonu ile farklı atom topaklarının da enerjileri ve erimleri incelenebilir.



KAYNAKLAR

1. Benedek, G. and Pacchioni M., "Elemental and Molecular Clusters", *Springer-Verlag*, Berlin, 20-32, (1998)
2. Bernstein, E.R., "Atomic and Molecular Clusters", *Springer-Amsterdam*, 43-51, (1990)
3. Güvenç, Z.B., Jellinek, J. and Voter, A.F., "Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals", vol.I, P.Jena, S.N. Khanna and B.K Rao, eds., *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, 411-418, (1992)
4. Jellinek, J. and Güvenç, Z.B., "Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals", vol.II, P. Jena, S.N. Khanna and B.K Rao, eds, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, 1047-1154, (1992)
5. Haberland, H., "Clusters of Atoms and Molecules", *Springer-Berlin*, 207-250, (1994)
6. Sugano, S., Nishina, N. and Ohnishi, S., "Microclusters", *Springer-Verlag*, Berlin, 98-105, (1987)
7. Heerman, D.W., "Computer Simulations Methods in Theoretical Physics", *Springer-Verlag*, Berlin, (1990)
8. Rapaport, D.C., "The Art of Molecular Dynamics Simulation", *Cambridge University Press*, Cambridge, 87-103, (1995)
9. Hoover, Wm.G., "Lecture Notes in Physics: Molecular Dynamics", *Springer-Verlag*, Berlin, 47-63, (1986)
10. Stave, M.S. and DePristo A.E., "The structure of Ni_N and Pd_N clusters: $4 \leq N \leq 23$ ", *J. Chem. Phys.*, 97(5): 3386-3399 (1992).
11. Rey, C., J. L., Gallego, L.J., Garcia-Rodeja, J., Alanso, J.A. and Iniguez, M.P., "Molecular-dynamics study of the binding energy and melting of transition metal clusters", *Phys. Rev.B*, 48: 8253-8262 (1993).
12. Garcia-Rodeja, J., Rey, C., J. L., Gallego, L.J. and Alanso, J.A, "Molecular-dynamics study of the structures, binding energies and melting of clusters of fcc transition and noble metals using the Voter and Chen version of the embedded-atom model", *Phys. Rev.B*, 49: 8495-8498 (1994).
13. Bauschlicher, C.W., "A theoretical study of CO/Cu(100)", *J. Chem. Phys.*, 101(4): 3250-3254 (1994).

14. Erkoç, Ş. and Shaltaf, R., "Monte Carlo computer simulation of copper clusters", *Phys. Rev. A*, 60: 3053-3057 (1999).
15. Raghavan, K., Stave, M.S and DePristo A.E., "Ni clusters: Structures and reactivity with D₂", *J. Chem. Phys.*, 91(3): 1904-1917 (1989).
16. Güvenç, Z.B., Güvenç, D., Jellinek, J., "Structure forms and energies of Ni_n n=12-14 clusters", *Math. Com. Appl.*, 4: 75-82 (1999).
17. Nayak, S.K, Reddy, B., Rao, B.K, Khanna, S.N., Jena, P., "Structure of properties of Ni₇ cluster isomers", *Chem. Phys. Let.*, 253: 390-396 (1996).
18. Nayak, S.K, Khanna, S.N., Rao, B.K, Jena, P., "Physics of Ni clusters I: energetics and equilibrium geometries", *J. Phys. Chem.*, 101: 1072-1080 (1997).
19. Wetzel, T.L. and DePristo A.E., "Structure and Energetics of Ni₂₄-Ni₅₅ Clusters", *J. Chem. Phys.*, 105(2): 572-581 (1996).
20. Cai, Z.X., Mahanti, S.D., Antonalli, A., Khanna, S.N., Jena, "Thermal stability and structural transition in Be microclusters", *Phys. Rev. B*, 46: 7841-7845 (1992).
21. Balasubramanian, K., Feng, P.Y., "Geometries and energy separations of Low-Lying electronic states of Ag₄ and Cu₄", *J. Phys. Chem.*, 94: 1536-1544 (1990).
22. Michalen, K., Rendon, N., Garzon, I.L., "Structure and energetics of Ni, Ag and Au nanoclusters", *Phys. Rev. B*, 60: 2000-2010 (1999).
23. Garzon, I.L., Michalen, K., Beltran, M.R., Posada-Amerillas, A., Ordejon, P., Artacho, E., Sanchez-Portal, D., Soler, J.M., "Lowest energy structures of Gold nanoclusters", *Phys. Rev. Let.*, 81: 1600-1603 (1998).
24. Garzon, I.L., Posada-Amerillas, A., "Structural and vibrational analysis of amorphous Au₅₅ clusters", *Phys. Rev. B*, 54: 11796-11802 (1996).
25. Foiles, M.S., Baskes, M.I. and Daw, M.S., "Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt and their alloys", *Phys. Rev. B*, 33: 7983-7991 (1986).
26. Voter, A.F., "Embedded Atom Method Potentials for Seven FCC metals: Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au and Al", *Los Alamos Unclassified Report LA-UR*, 93: 3901-3908 (1993).
27. Sugano, S., "Microclusters Physics", *Springer-Verlag*, Berlin, 1-30, (1991)

28. Foiles, M.S., Baskes, M.I., Daw, M.S., "The calculation of the equilibrium interface structure of alloys", *Mat. Sci. Forum*, 37: 223-330 (1989).
29. Yonezawa, F, "Molecular Dynamics Simulation", *Springer-Verlag*, Berlin, 3-11, (1990)
30. Creutz, M., "Microcanonical monte Carlo Simulation", *Phys. Rev. Let.*, 50: 1411-1414, (1943)
31. Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H., Teller, E., "Equations of state calculations by fast computing machines" , *J. Chem. Phys.*, 21: 1087-1091 (1953).
32. Creutz, M., "Deterministic Ising dynamics", *Ann. Phys*, 167: 62-72 (1986)
33. Haile, J.M., "Molecular Dynamics Simulation", *A Wiley-Int. Pub.*, NewYork, 40-53, (1992)
34. Goldstein, H., "Classical Mechanics", *Addision-Wesley Publishing Company*, Inc., 35-47, (1980)
35. Alder, B.J., Wainwright, E.T., "Phase transition for hard sphere system", *J. Chem. Phys.*, 27: 1208-1209 (1957).
36. Alder, B.J., Wainwright, E.T., "Phase transition in elastic disks", *J. Chem. Phys.*, 127: 359-361 (1962).
37. Gibson, J.B., Goland, A.N., Milgram, M., Vineyard, G.N. , "Dynamics of radiation damage", *Phys. Rev.*, 120: 1229-1253 (1960).
38. Rahman, A., "Corelations in the motion of atoms in liquid Argon", *Phys. Rev.*, 136: A405-A411 (1964).
39. Verlet, L., "Computer experiments on classical fluids I:Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules", *Phys. Rev.*, 159: 98-103 (1967).
40. Rahman, A., Stillinger, F.H., "Molecular dynamics study of liquid Water", *J. Chem. Phys.*, 55: 3336-3359 (1971).
41. Gear, G.W., "Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations", *Englewood Cliffs*, NJ, 91-95, (1971)
42. Nordsieck, A., "Mathematics of computation", *Math. Comput.*, 16: 22-49, (1962).
43. Ray, J.R. and Graben, H.W., "Fundemental treatment of the isoenthalpic-isobaric ensemble", *Phys. Rev. A.*, 34: 2517-2519 (1986).

44. Allen, M.P., Tildesley, D.J., "Computer Simulations of Liquids", *Oxford*, 83-94, (1990).
 45. Stone, A.J., "The Theory of Intermolecular Forces", *Clarendon Press*, Oxford, 25-48, (1996)
 46. Darby, S., Mortimer-Jones, T.V., Johnston R.L. and Roberts C., "Theoretical study of Cu-Au nanoalloy clusters using a genetic algorithm", *J. Chem. Phys.*, 116: 1536-1550 (2002).
 47. Kittel, C., "Introduction to Solid State Physics", *John Wiley and Sons*, USA., 96-97, (1986)
 48. Hultgren, R., Desai, P.D., Hawkins, D.T., Gleiser. M., Kelley, K.K. and Wagman, D.D, "Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, American Soceity for Metals", *Metals Park*, Ohia, 77-83, (1973).
- 

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Aydın Söke’de doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Aydın’da tamamladı. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünü 2000 yılında bitirdi. Aynı yıl Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans programına başladı. 2001 yılında Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

