

**LENNARD-JONES İKİLİ ATOM YIĞINLARININ YAPISAL VE
TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN MONTE CARLO METODUYLA
İNCELENMESİ**

Tuğba BİNGÖL

**Zonguldak Karaelmas Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

ZONGULDAK

Eylül 2008

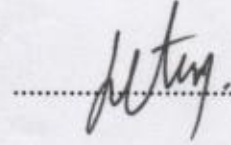
KABUL:

Tuğba BİNGÖL tarafından hazırlanan "LENNARD-JONES İKİLİ ATOM YİĞİNLARININ YAPISAL VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN MONTE CARLO METODUYLA İNCELENMESİ" başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 09/09/2008

Başkan: Prof. Dr. M. Haluk GÜVEN (ZKÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Haydar ARSLAN (ZKÜ)
(Tez Danışmanı)

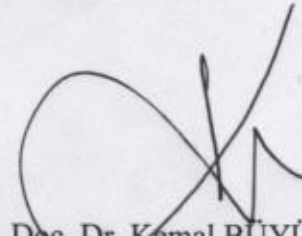


Üye : Yrd. Doç. Dr. Burak ÇOBAN (ZKÜ)



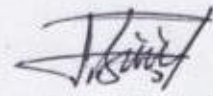
ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. / /2008



Doç. Dr. Kemal BÜYÜKGÜZEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

"Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim."



Tuğba BİNGÖL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

LENNARD-JONES İKİLİ ATOM YIĞINLARININ YAPISAL VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN MONTE CARLO METODUYLA İNCELENMESİ

Tuğba BİNGÖL

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Haydar ARSLAN

Ekim 2008, 77 sayfa

Bu çalışmada, Ar_nKr_m ($n+m=13, 19, 23, 26$) ikili atom yığınlarının yapısal ve termodinamik özellikleri incelenmiştir. Atom yığınları klasik ikili Lennard-Jones potansiyeli ile modellenmiştir. Ar-Kr Lennard-Jones yığını karışımlarının düşük enerjili yapıları, son zamanlarda geliştirilen parçacıklar veya yörüngeler arası değişim metodu ve paralel Monte Carlo minimizasyon algoritması kullanılarak incelenmiştir. $Ar_{13-n}Kr_n$, $Ar_{19-n}Kr_n$, $Ar_{23-n}Kr_n$ ve $Ar_{26-n}Kr_n$ yığınları için global minimum olarak kabul edilen bütün kompozisyonları incelenmiştir. Ar-Kr ikili atom yığınlarında 13-atom için ikosahedral, 19-atom için çift ikosahedral, 23-atom için üçlü ikosahedral ve 26-atom için çoklu ikosahedral yapı elde edilmiştir. Bütün ikili atom yığınları için, yığınların global minimum yapıları kompozisyona göre değişmemiştir. Atom yığınlarının yapısal kararlılıkları, ikinci enerji farkları ve fazlalık enerji analizleri ile elde edilmiştir. Atom yığınlarının merkezine daima Ar atomları yerleşmiştir ve genel olarak atomların ayrıştığı gözlenmiştir.

ÖZET (devam ediyor)

Ar_nKr_m ($n+m=13, 19, 23, 26$) ikili atom yığınlarının termodinamik özelliklerini incelemek üzere, sıcaklığın fonksiyonu olarak ısı kapasitesi eğrileri Monte Carlo metoduyla hesaplanmıştır. Erime sıcaklığının, yığındaki Ar sayısının artışı ile azaldığı gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: İkili Atom Yığınları, Paralel Tempering, Monte Carlo, Isı Kapasitesi.

Bilim Kodu: 404.03.01

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

THE INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND THERMODYNAMICAL PROPERTIES OF BINARY LENNARD-JONES CLUSTER WITH MONTE CARLO METHODS

Tuğba BİNGÖL

Zonguldak Karaelmas University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Thesis Advisor: Asst. Prof. Haydar ARSLAN

September 2008, 77 pages

In this study, the structural and thermodynamical properties of Ar_nKr_m ($n+m=13, 19, 23, 26$) binary clusters have been investigated. The clusters were modeled classically using pairwise additive Lennard-Jones potentials. Low energy structures of mixed Ar-Kr Lennard-Jones clusters were investigated using a newly developed parallel Monte Carlo minimization algorithm with specific exchange moves between particles or trajectories. Putative global minima for $\text{Ar}_{13-n}\text{Kr}_n$, $\text{Ar}_{19-n}\text{Kr}_n$, $\text{Ar}_{23-n}\text{Kr}_n$ and $\text{Ar}_{26-n}\text{Kr}_n$ clusters have been investigated for all compositions. We obtained icosahedra structure for 13-atom, double icosahedra for 19-atom, triple icosahedra for 23-atom and polyicosahedra for 26-atom Ar-Kr binary clusters. For all binary clusters, the global minimum structure of the clusters did not change with the compositions. The structural stability of binary cluster was obtained with the analysis of second difference in energy and excess energy calculations. The central site always occupied by an Ar atom and in general the segregation is observed.

ABSTRACT (continued)

In order to investigate the thermodynamical properties of Ar_nKr_m ($n+m=13, 19, 23, 26$) binary clusters, the heat capacity curves as a function of temperature were calculated using the Monte Carlo methods. It is obtained that, the melting temperature decrease with the increase of Ar content in the cluster.

Key Words: Binary clusters, Parallel Tempering, Monte Carlo, Heat Capacity.

Science Code: 404.03.01

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince yardımını esirgemeyen, bana her konuda destek olan değerli hocam, tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Haydar ARSLAN (ZKÜ)'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu güne kadar emeklerini inkar edemeyeceğim hocalarım Prof. Dr. M. Haluk GÜVEN (ZKÜ)'e, Prof. Dr. Dilek Dadaylı PAKTAŞ (ZKÜ)'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında ve tez aşamasında yanımda olan değerli arkadaşlarım Gülender GÖKTAŞ, Yasemin KÜÇÜK, Arş. Gör. Özlem ALTUNORDU (ZKÜ), Arş. Gör. Nurgül AKINCI (ZKÜ), Arş. Gör. Rıdvan BALDIK (ZKÜ), Arş. Gör. Ali Kemal GARİP (ZKÜ) ve Arş. Gör. Sertan KURNALI (ZKÜ)'a teşekkür ederim.

Her zaman, her koşulda, desteğini hiç esirgemeyen, tüm zorluklara rağmen bu günlere ulaşmam için ellerinden geleni en üst düzeyde yapan, değerlerini kelimelerle ifade edemeyeceğim sevgili babaanneme ve dedeme, ailem; annem, babam ve kardeşlerime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
 BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	 1
 BÖLÜM 2 POTANSİYEL ENERJİ FONKSİYONU.....	 5
2.1 GİRİŞ	5
2.2 LENNARD-JONES POTANSİYELİ	5
2.3 POTANSİYEL ENERJİ YÜZEYİ.....	8
 BÖLÜM 3 MİNİMİZASYON VE BENZETİM YÖNTEMLERİ.....	 11
3.1 GİRİŞ	11
3.1.1 Termal Minimizasyon (Simulated Annealing)	11
3.1.2 Ani Düşüş Yöntemi (Steepest Descent)	12
3.1.3 Havuz-Sıçrama (Basin Hopping) Optimizasyon Yöntemi	12
3.2 BENZETİM YÖNTEMLERİ	15
3.2.1 Moleküler Dinamik Benzetim Yöntemi	15
3.2.2 Monte Carlo Benzetim Yöntemi	16
3.2.3 Parallel Tempering Monte Carlo Benzetim Yöntemi.....	19

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	Sayfa
BÖLÜM 4 Ar-Kr İKİLİ ATOM YIĞINLARININ YAPISAL ÖZELLİKLERİ.....	23
4.1 GİRİŞ	23
4.2 Yapısal Özelliklerin Hesaplama Yöntemleri.....	24
4.2.1 Kimyasal Düzen Parametresi ve Ortalama En Yakın Komşu Uzaklık	24
4.2.2 Bağlanma Enerjisi	25
4.2.3 Fazlalık (Excess) Enerji.....	25
4.2.4 İkinci Enerji Farkı	26
4.3. Hesaplama Sonuçları.....	27
4.3.1 13-Atomlu Ar-Kr Atom Yığınlarının Global Minimum Geometrileri.....	27
4.3.2 19 Atomlu Ar-Kr Atom Yığınlarının Global Minimum Geometrileri.....	32
4.3.3 23 Atomlu Ar-Kr Atom Yığınlarının Global Minimum Geometrileri.....	37
4.3.4 26 Atomlu Ar-Kr Atom Yığınlarının Global Minimum Geometrileri.....	42
4.3.5 13, 19, 23 ve 26 Atomlu Ar-Kr Atom Yığınlarının En Yakın Komşu Uzaklıklarının Karşılaştırılması	48
BÖLÜM 5 Ar-Kr İKİLİ ATOM YIĞINLARININ TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ	49
5.1 GİRİŞ	49
5.2 Ar-Kr İKİLİ ATOM YIĞINLARININ ISI KAPASİTELERİ	49
5.3 13-Atomlu Ar-Kr İkili Atom Yığınlarının Isı Kapasiteleri	50
5.4 19-Atomlu Ar-Kr İkili Atom Yığınlarının Isı Kapasiteleri	53
5.5 23-Atomlu Ar-Kr İkili Atom Yığınlarının Isı Kapasiteleri	57
5.6 26-Atomlu Ar-Kr İkili Atom Yığınlarının Isı Kapasiteleri	57
BÖLÜM 6 SONUÇ VE ÖNERİLER	67
KAYNAKLAR	71
BİLİYOGRAFYA	75
ÖZGEÇMİŞ	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

No	Sayfa
2.1 12–6 LJ potansiyel enerji fonksiyonunun şematik gösterimi.....	7
2.2 Bir boyutta potansiyel enerji yüzeyinin şematik gösterimi.....	9
2.3 Üç boyutta potansiyel enerji yüzeyinin şematik gösterimi	9
3.1 Potansiyel Enerji Yüzeyinin bir boyutlu şematik gösterimi.	13
3.2 PES ve dönüşüm fonksiyonunun bir boyutlu şematik gösterimi.	14
3.3 BH algoritması ile dönüştürülmüş potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutlu şematik gösterimi	15
4.1 13, 19, 23 ve 26 atomlu Ar-Kr atom yığınlarının global minimum geometrileri.	24
4.2 Ar_nKr_m ($m+n=13$) Atom yığınlarının global minimum geometrileri.	29
4.3 Ar_nKr_m ($m+n=13$) atom yığınlarının Ar sayısına göre kimyasal düzen parametreleri.....	30
4.4 Ar_nKr_m ($m+n=13$) atom yığınlarının ortalama en yakın komşu uzaklığının (ANND) Ar atom sayısına göre değişimi.....	30
4.5 Ar_nKr_m ($m+n=13$) ikili atom yığınlarının Ar atom sayısına göre fazlalık enerji değişimi. 31	
4.6 Ar_nKr_m ($m+n=13$) atom yığınlarının ikinci enerji farkının ($\Delta_2 E$) Ar atom sayısına göre değişimi.....	31
4.7 Ar_nKr_m ($m+n=19$) Atom yığınlarının global minimum geometrileri.	34
4.8 Ar_nKr_m ($m+n=19$) atom yığınlarının Ar sayısına göre kimyasal düzen parametreleri	35
4.9 Ar_nKr_m ($m+n=19$) atom yığınlarının ortalama en yakın komşu uzaklığının (ANND) Ar atom sayısına göre değişimi.....	35
4.10 Ar_nKr_m ($m+n=19$) ikili atom yığınlarının Ar atom sayısına göre fazlalık enerji değişimi.....	36
4.11 Ar_nKr_m ($m+n=19$) atom yığınlarının ikinci enerji farkının ($\Delta_2 E$) Ar atom sayısına göre değişimi.....	36
4.12 Ar_nKr_m ($m+n=23$) Atom yığınlarının global minimum geometrileri.....	39
4.13 Ar_nKr_m ($m+n=23$) atom yığınlarının Ar sayısına göre kimyasal düzen parametreleri.	40
4.14 Ar_nKr_m ($m+n=23$) atom yığınlarının ortalama en yakın komşu uzaklığının (ANND) Ar atom sayısına göre değişimi.....	40
4.15 Ar_nKr_m ($m+n=23$) ikili atom yığınlarının Ar atom sayısına göre fazlalık enerji değişimi.....	41
4.16 Ar_nKr_m ($m+n=23$) atom yığınlarının ikinci enerji farkının ($\Delta_2 E$) Ar atom sayısına göre değişimi.....	41
4.17 Ar_nKr_m ($m+n=26$) Atom yığınlarının global minimum geometrileri.....	44

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
4.18 $Ar_n Kr_m$ ($m+n=26$) atom yığınlarının Ar sayısına göre kimyasal düzen parametreleri.	46
4.19 $Ar_n Kr_m$ ($m+n=26$) atom yığınlarının ortalama en yakın komşu uzaklığının (ANND) Ar atom sayısına göre değişimi.	46
4.20 $Ar_n Kr_m$ ($m+n=26$) ikili atom yığınlarının Ar atom sayısına göre fazlalık enerji değişimi	47
4.21 $Ar_n Kr_m$ ($m+n=26$) atom yığınlarının ikinci enerji farkının ($\Delta_2 E$) Ar atom sayısına göre değişimi.	47
4.22 13, 19, 23 ve 26 atomlu Ar-Kr yığınlarının ortalama en yakın komşu uzaklıklarının (ANND) Ar konsantrasyonuna göre değişimi.	48
5.1 $Ar_n Kr_m$ ($m+n=13$) atom yığınlarının ısı kapasiteleri ($\bullet-\bullet$) ve kalorik ($\blacksquare \blacksquare$) eğrileri.	51
5.2 $Ar_n Kr_m$ ($m+n=13$) atom yığınlarının Ar sayısına bağlı maksimum sıcaklık değerleri.	53
5.3 $Ar_n Kr_m$ ($m+n=19$) atom yığınlarının ısı kapasiteleri ($\bullet-\bullet$) ve kalorik ($\blacksquare \blacksquare$) eğrileri.	54
5.4 $Ar_n Kr_m$ ($m+n=19$) atom yığınlarının Ar sayısına bağlı maksimum sıcaklık değerleri.	56
5.5 $Ar_n Kr_m$ ($m+n=23$) atom yığınlarının ısı kapasiteleri ($\bullet-\bullet$) ve kalorik ($\blacksquare \blacksquare$) eğrileri.	58
5.6 $Ar_n Kr_m$ ($m+n=23$) atom yığınlarının Ar sayısına bağlı maksimum sıcaklık değerleri.	61
5.7 $Ar_n Kr_m$ ($m+n=26$) atom yığınlarının ısı kapasiteleri ($\bullet-\bullet$) ve kalorik ($\blacksquare \blacksquare$) eğrileri.	62
5.8 $Ar_n Kr_m$ ($m+n=26$) Atom yığınlarının Ar sayısına bağlı maksimum sıcaklık değerleri.	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 LJ potansiyeli için σ ve ε parametreleri.	7
4.1 Ar_nKr_m , ($m+n=13$) atom yığınlarının minimum enerjileri, fazlalık enerjileri, ANND ve bağ sayıları	28
4.2. Ar_nKr_m , ($m+n=19$) atom yığınlarının minimum enerjileri, fazlalık enerjileri, ANND ve bağ sayıları	33
4.3 Ar_nKr_m , ($m+n=23$) atom yığınlarının minimum enerjileri, fazlalık enerjileri, ANND ve bağ sayıları	38
4.4 Ar_nKr_m , ($m+n=26$) atom yığınlarının minimum enerjileri, fazlalık enerjileri, ANND ve bağ sayıları	43

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

N	: Atom sayısı
σ	: Kimyasal düzen parametresi
PEF	: Potansiyel enerji fonksiyonu
ANND	: Ortalama en yakın komşu uzaklık
Δ_N^{LJ}	: Fazlalık enerji
$\Delta_2 E$	: İkinci enerji farkı
LJ	: Lennard–Jones potansiyeli
MD	: Moleküler Dinamik
MC	: Monte Carlo
PTMC	: Parallel Tempering Monte Carlo
PES	: Potansiyel enerji yüzeyi
BH	: Basin Hopping
E_{top}	: Toplam enerji
NVT	: Parçacık sayısı, hacim, sıcaklık sabit
k_B	: Boltzmann sabiti
E_b	: Bağlanma enerjisi
C_v	: Isı kapasitesi

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Eğer fizik biliminin geçmişine bakılacak olursa ortak bir soru göze çarpar. Bu maddenin nasıl davrandığı sorusudur. Birçok bilim insanının uzun zamanını alan bu önemli soru XVIII. yüzyılın başlarında John Dalton tarafından ileri sürülmüştür. Son on yılda madde davranışı üzerindeki çalışmalar iki akım oluşturmuştur. Bunlardan biri atom veya moleküllerin özellikleri üzerinde yoğunlaşmıştır ki bu parçacık fiziği ve nükleer fiziğe öncülük etmiştir. Diğer akım ise birçok atom veya molekülün bir arada olduklarında sergiledikleri özellikler üzerine yoğunlaşmıştır. Son zamanlarda atom ve molekül yığınları alanındaki şaşırtıcı hızlardaki gelişmeler, doğal bilimin tarihindeki en ilginç gelişmeler arasındadır. Serbest yığınlar nano dünyanın temel bileşenleridir. Yığın bilimi deney, teori ve benzetim (simülasyon) arasında çok aktif olarak etkileşim içinde olan bir alandır. Aslında çoğu deneyin analizi benzetimlerle yapılır. Marks'ın sözleri ile küçük parçacıklı yapılar sadece deneysel verilerden anlaşılamayabilir. Aynı anda teorinin ve diğer modellemelerin kullanılması gerekir. Teorik çalışmalar ve benzetim sonuçları deneylere sürekli referans olacaktır.

Yığınlar, atom veya moleküllerin bir araya gelmiş kümeleşmiş halleridir. Kümeleşmiş atomların yeterince büyük olanlarına bulk madde denir. Yığınlar bulk maddelerle atomlar arasında bir büyüklüğe sahiptirler. Büyüklük olarak alt limitleri üç atomun birleşimi, üst limitleri ise bir mol (6×10^{23}) parçacıktır. Söz konusu küçük yığınlar (1–3 nm) olduğunda birkaç yüz atomdan veya maksimum 1000 atomdan fazlasını içermezler, büyük yığınlar (10 nm ve üzeri) ise binlerce parçacık içerir. Biz büyüklüklerine bağlı olarak hızlıca değişen özelliklere sahip küçük yığınlarla ilgileneceğiz. Küçük yığınlara karşın büyük yığınların özellikleri bulk maddelere yaklaşır ve büyüklüğün bir fonksiyonu olarak düzgün bir şekilde değişir. Küçük yığınlar bulk maddelerden oldukça farklıdır. Küçük yığınlarda hacim ve yüzeydeki atomlar arasındaki oran oldukça büyüktür. Yani yığını oluşturan atomların büyük bir kısmı yüzeydedir. Bu durumda yüzey enerjisi katkısı ihmal edilemez ve yığının yapısına, büyüklüğüne güçlü bir şekilde bağlıdır. Bulk maddelerin birbirine yakın enerji bantları ihmal edilebilirken, küçük yığınlarda enerji seviyeleri arasındaki boşluklar büyük olduğundan dolayı

ihmal edilemez. Genelde yığınlar moleküllerden de yapı ve bileşim olarak farklıdır. Moleküller önceden belirlenmiş kesin bir bileşim ve yapıya sahip olmalarıyla nitelendirilirler. Bunun yanında moleküldeki atomlar kimyasal bağlarla bir arada tutulurlar. Bunun aksine, yığınlar önceden belirlenmiş sabit bir büyüklüğe, yapı ve bileşime sahip değildir ve yığını oluşturan atomlar çeşitli etkileşimlerle bir arada tutulabilirler. Yığınlar homojen veya heterojen olabilirler. Yani tek cins atom veya molekülden oluşabildikleri gibi farklı cins atom veya moleküllerden de oluşabilirler. Yığınlar nötr ya da yüklü olabilirler. Bazı yığınlar zıt yüklü iyonların birbirini şiddetli kuvvetlerle çekmesi sonucu bir aradadır $(\text{NaCl})_n$. Bazıları kovalent bağlarla (Si), bazıları da Na ve Cu gibi metal bağlarla birbirine bağlıdır. Asal gaz yığınlarını oluşturan atomlar ise elektriksel etkileşimlerden meydana gelen zayıf kuvvetlerle birbirine bağlıdır.

İncelenen bir enerji noktasından en kararlı yığın yapısını bulmak için yığının potansiyel enerji yüzeyinde global minimumunu bulmaya ihtiyacımız vardır. Yığınların en kararlı (global minimum) yapıları çeşitli minimizasyon yöntemleri ile elde edilir. Ancak yığının kendisine has potansiyel enerji yüzeyinde global minimumdan farklı olarak birçok bölgesel kararlı minimumları (lokal minimum) vardır. Lokal minimumların sayısı, N atom sayısı olmak üzere $\exp(N)$ üstel olarak artar. Bundan dolayı potansiyel enerji yüzeyinde global minimumun bulunması oldukça zordur. İyi bir araştırma algoritması potansiyel enerji yüzeyinin özelliklerinden yararlanmalı ve en düşük minimuma en hızlı şekilde yakınsamalıdır. Global minimumun bulunması yığının kompozisyonuna, büyüklüğüne ve etkileşim potansiyeline bağlıdır. Global optimizasyon gerçekten global minimumu bulmayabilir. Bu bir olasılıktır ve yalnızca sonsuz zaman pratiği ile yapılabilir (Baletto and Ferrando 2005). Farklı cins atomlardan oluşmuş yığınlar aynı cins atomlardan oluşmuş yığınlardan daha zengin davranış gösterir. Daha önce deneysel yöntemler ve benzetim yöntemleri ile ikili asal gaz yığınları farklı açılardan, Vach (Vach 1999), Mehra (Mehra et al. 1999), Fanourgakis (Fanourgakis et al. 2003), Tchapyguine (Tchapyguine et al. 2004) ve Calvo (Calvo and Yurtsever 2004) gibi birçok bilimci tarafından incelenmiştir. Bu çalışmalarda yığını oluşturan atomların global minimum geometrilerindeki konumları ki buradan kimyasal düzen parametresi (σ), katı-sıvı faz geçişleri, termodinamik özellikleri ve atomların karışma oranı gibi özellikler çeşitli benzetim yöntemleri ile incelenmiştir. İkili yığınlarda yığını oluşturan atomların büyüklükleri arasındaki fark, yüzey enerjileri arasındaki fark, tüm yapının minimizasyonu ve farklı atomlar arasındaki etkileşim sayısı gibi faktörler global minimum geometrisinin şekillenmesinde

önemli yer tutar (Calvo and Yurtsever 2004). Atom yığınlarının katı-sıvı faz geçişlerinin teorik ve deneysel olarak günümüze kadar incelenmesi sonucunda bulk yapıların faz geçişine göre bazı noktalarda farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir. Bunlar atom yığınlarında erime sıcaklığının ve ısınma ısıısının genelde düşük olması, erime sıcaklığının tek bir sıcaklıkta değil sonlu bir sıcaklık dizisinde oluşması ve ısı kapasitesinin negatif bir değere de sahip olabileceği, zamanla katı-sıvı fazın dinamik olarak bir arada olabileceği, gibi sıralanabilir. Yığınlarda erime geçişi yığının yapısı ve kimyasal düzeni ile ilişkilidir (Chuang et al. 2005).

Bu çalışmada Ar-Kr ikili asal gaz yığınlarının global minimum geometrileri, fazlalık enerjileri (Δ_N^{LJ}), ikinci mertebeden minimum enerji farkları, ortalama en yakın komşu uzaklıkları (ANND), kimyasal düzen parametreleri (σ), atomlar arası bağ sayıları, ısı kapasiteleri ve kalorik eğrileri hesaplanarak, aralarındaki ilişki incelenmiştir. Minimizasyon yöntemi olarak Basin Hopping (BH) minimizasyon yöntemi kullanılmıştır. Yığınların erime dinamiğini incelemek için Parallel Tempering Monte Carlo (PTMC) benzetim yöntemi kullanılarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır. İncelenen asal gaz yığınları arasındaki etkileşimlerde Lennard Jones (LJ) potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır.

BÖLÜM 2

POTANSİYEL ENERJİ FONKSİYONU

2.1 GİRİŞ

Bugün birçok alanda, bilgisayar benzetimleri araştırma süreçlerinin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Bu benzetimler atomik seviyede değişik problemleri anlamamıza yardımcı olmaktadır. Bu bilgiler çoğu deneysel sonuçların yorumlanmasında kullanılabilmektedir. Atomik düzeyde simülasyon olarak adlandırılan bu benzetim tekniklerinin birçoğu, sistemde atomlar arası etkileşimleri tanımlayan deneysel potansiyel enerji fonksiyonları üzerine kurulmuştur. Atomik etkileşmelerin modellenmesinde çeşitli matematik fonksiyonlardan yararlanılır. Genel olarak potansiyel enerji fonksiyonu (PEF) adı verilen bu fonksiyonlar ve fonksiyon parametreleri, deneysel, yarı deneysel ve teorik olarak belirlenmekte olup, modellenecek sistemin özelliklerine göre çeşitlilik göstermektedir. Deneysel çok cisim potansiyel enerji fonksiyonları bilgisayar benzetimlerinde özellikle Moleküler Dinamik (MD) ve Monte Carlo (MC) metotlarında geniş yer tutar. Bu fonksiyonların çoğu hacim ve yüzey özellikleri için kararlıdır, birkaçı da yığın özellikleri için kararlıdır. Lennard–Jones potansiyel enerji fonksiyonu asal gaz yığınlarını oluşturan atomlar arasındaki etkileşmeleri tanımlamaya yeterlidir. Çünkü yığını oluşturan atomlar arasında metal atomları gibi çok cisim etkileşmeleri değil ikili etkileşimler söz konusudur. Lennard-Jones potansiyeli asal gazların yanı sıra apolar özellikteki azot molekülleri ve basit molekül türleri arasındaki etkileşmeleri göstermek için de tatmin edici sonuçlar veren bir eşitliktir (Tekin and Yurtsever 2001).

Bu çalışmada Ar_nKr_m ($m + n = 13, 19, 23, 26$) ikili atom yığınlarının yapısal ve termodinamik özelliklerini incelemek üzere atomlar arasındaki etkileşmeleri tanımlamak için Lennard-Jones potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır.

2.2 LENNARD-JONES POTANSİYELİ

Atomlar arasındaki ikili etkileşmeler için Lennard-Jones potansiyeli yaygın olarak kullanılmaktadır. İkili etkileşimlerin hesaplandığı potansiyellerde sadece atom çiftleri

arasındaki etkileşimler dikkate alınır. Bu tür bir etkileşme, N sayıda atomdan oluşan bir sistem için,

$$V = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N V_{ij}(r_{ij}) \quad (2.1)$$

şeklinde bir toplam olarak yazılabilir. Burada $V_{ij}(r_{ij})$, parçacıklar arasındaki r_{ij} mesafesine bağlı potansiyeli gösterir.

İkili etkileşimlerin hesaplandığı LJ potansiyeli,

$$V_{ij} = \frac{n}{n-m} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^m \right] \quad (2.2)$$

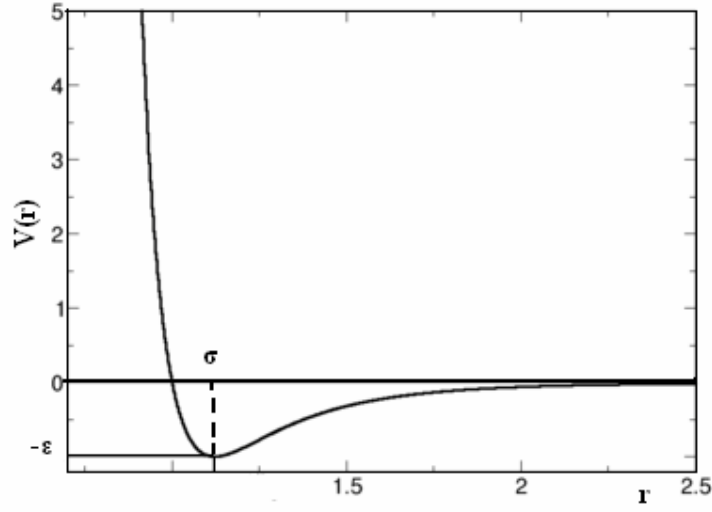
Şeklinde ifade edilmiştir. Bu eşitlikte n=6 ve m=12 alındığında, hesaplamalarda Ar ve Kr atomlarının oluşturduğu 13, 19 23 ve 26 atomlu ikili yığınlardaki atomlar arası etkileşme potansiyeli için kullandığımız Lennard-Jones potansiyeli aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$V_{ij}(r_{ij}) = -4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} \right] \quad (2.3)$$

Burada σ denge mesafesini, ϵ bu denge mesafesine karşılık gelen minimum enerjiyi, r_{ij} ise i. ve j. atomları arasındaki mesafeyi göstermektedir (Erkoç 1989, Wales and Doye 1997, Bembek and Rice 1999, Ghazali and Levy 2001, Munro et al. 2002). LJ potansiyelinde 12. kuvvete bağlı terim moleküller arasındaki r uzaklığının azalmasıyla potansiyel enerjideki artışı, 6. kuvvete bağlı negatif işaretli terim ise moleküller arasındaki değerin azalmasıyla potansiyel enerjideki azalmayı gösterir. Potansiyel enerji fonksiyonunun birinci türevinden elde edilen kuvvet, aşağıdaki gibidir.

$$F_{LJ}(r_{ij}) = \frac{24\epsilon}{r_{ij}^2} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - 2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} \right] r_{ij} \quad (2.4)$$

Bu çalışmada kullanılan LJ potansiyelinin Ar-Ar, Ar-Kr ve Kr-Kr etkileşimleri için ϵ ve σ parametreleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1 12-6 LJ potansiyel enerji fonksiyonunun şematik gösterimi.

Çizelge 2.1 LJ potansiyeli için σ ve ϵ parametreleri.

Atom çifti	$\sigma(\text{\AA})$	σ^*	$\epsilon(K)$	ϵ^*
Ar-Ar	3,400000	1,000000	120,000000	1,000000
Kr-Kr	3,821702	1,124030	164,824080	1,373534
Ar-Kr	3,610851	1,062015	140,637440	1,171979

σ^* , ϵ^* ; Ar atomuna göre indirgenmiş parametrelerdir. Bu çalışmada yığınlar için enerji değerleri ϵ , sıcaklıklar ϵ/k_B , uzunluklar ise σ cinsinde alınarak LJ biriminde verilmiştir. Burada k_B Boltzmann sabitidir.

İki farklı atomun etkileşim parametreleri, ϵ , σ , Lorentz-Berthelot birleştirme kuralından bulunmuştur (Calvo and Yurtsever 2004).

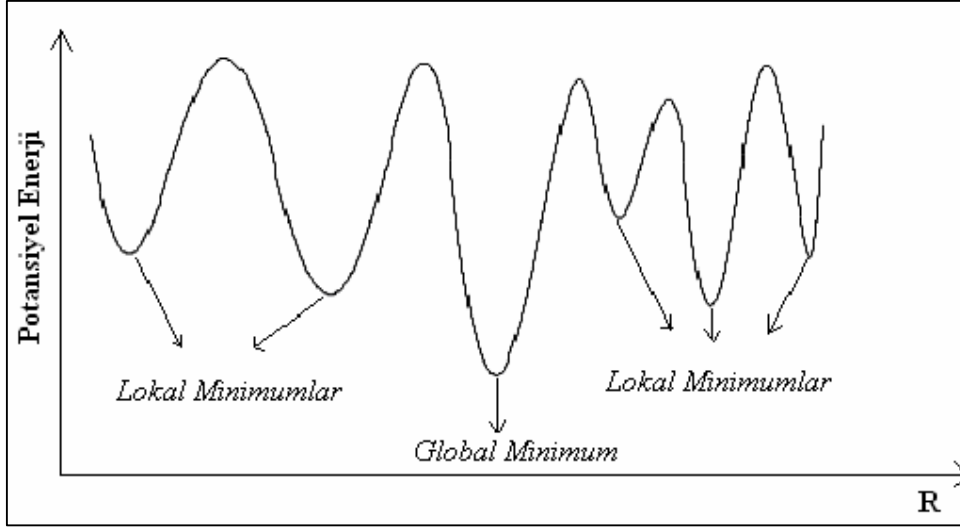
$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_{AA} + \sigma_{BB}) \quad (2.5)$$

$$\epsilon_{AB} = \left(\epsilon_{AA} \times \epsilon_{BB} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

Burada A Ar atomunu, B ise Kr atomunu temsil etmektedir. Aynı zamanda AA terimi Ar atomları, BB terimi Kr atomları, AB terimi ise Ar ve Kr atomları arasındaki etkileşimleri ifade eder.

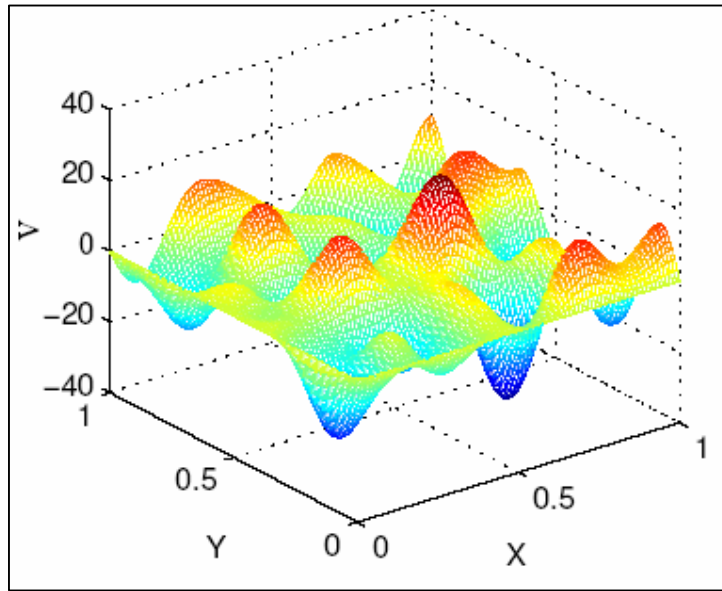
2.3 POTANSİYEL ENERJİ YÜZEYİ

Atom yığınları, kovalent, iyonik ve hidrojen bağı ya da van der Waals karakterindeki kuvvetlerle birbirine bağlanan sonlu sayıdaki atom veya molekül topluluklarıdır. İki farklı türden atomun veya atom gruplarının bir araya getirilmesi ile oluşan sistemler, ikili atom yığını olarak isimlendirilir. Yığınları oluşturan atomların büyük çoğunluğunun yüzeyde olması nedeniyle yığınların, kimyasal, fiziksel ve elektronik özellikleri genellikle yığınların büyüklüklerine, geometrik şekillerine yığını oluşturan atomların türüne ve bu atomların karışma oranına bağlıdır. Her yığının kendine has potansiyel enerji yüzeyi (PES) vardır. PES, yığın bileşenleri arasında temel etkileşimin bir sonucudur. İlgilenilen sistemin konfigürasyon uzayında topolojisini verir PES birçok bölgesel (lokal) minimumdan, bir tane global minimumdan ve enerji engellerinden oluşur. Global minimum en kararlı yapının minimum enerjisini, lokal minimumlar ise kararlı yapının izomerlerinin minimum enerjisini verir. Bir başka deyişle global minimum atom yığınlarının mutlak sıfır sıcaklığındaki yapılarıdır. Yığın yapısı içindeki lokal minimumların sayısı, yığını oluşturan atom sayısına göre kabaca üstel olarak artar (Stillinger and Weber 1983, Stillinger 1999, Arslan and Güven 2005). Optimizasyon yöntemi denilen yöntemlerle potansiyel enerji yüzeyindeki global minimum ve lokal minimumların enerjileri tespit edilir. Global minimumun bulunması bazen zorlaşabilir. Bu durum yığını oluşturan atom sayılarından başka faktörlerle ilgilidir. Örneğin 38 atomlu LJ yığınlarının dengeye ulaşmasının ve global minimumunun saptanmasının, daha büyük 55 atomlu LJ yığınlarının dengeye ulaşması ve global minimumunun bulunmasından çok daha uğraştırıcı olduğu görülmüştür. Bu davranış onlara özgü potansiyel enerji yüzeylerinin geometrik yapısındaki temel farklılıkların bir kanıtıdır. Potansiyel enerji yüzeyindeki global minimumun enerjisine çok yakın enerjili bir lokal minimumun varlığı söz konusudur. Minimum enerjiler birbirine çok yakındır ancak bir minimumdan diğerine geçmek için gereken enerji oldukça yüksektir. Bu tip potansiyel enerji yüzeyleri çift funnel derinliğine sahiptir. Örneğin Ar ve Xe'dan oluşan 13 ve 19 atomlu Xe_7Ar_6 ve Xe_5Ar_{14} yığınlarının PES daha da karmaşıktır. Çünkü global minimuma yakın enerjide birçok lokal minimuma sahiptir (Munro et al. 2002).



Şekil 2.2 Bir boyutta potansiyel enerji yüzeyinin şematik gösterimi.

Şekil 2.2 de PES'nin bir boyutta gösterimi verilmiştir. Aslında incelenen bir yığının PES farklı derinliklerde milyonlarca kuyulara sahip engebeli bir saha olarak düşünülebilir. Bizim amacımız bu yüzey üzerindeki bütün kuyuların derinliklerini ölçüp en derin olanını seçmektir. Bu işlemi pratik hale getirmek için çeşitli benzetim ve minimizasyon teknikleri geliştirilmiştir. Bu tekniklerin bazılarına üçüncü bölümde yer verilmiştir. PES'nin üç boyutlu hali Şekil 2.3 de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Üç boyutta potansiyel enerji yüzeyinin şematik gösterimi (Zhan 2005).

BÖLÜM 3

MINİMİZASYON VE BENZETİM YÖNTEMLERİ

3.1 GİRİŞ

Gerçek sistem fazla karmaşık olduğunda, onu taklit etmek için bazı teknikler kullanılır. Bu sürece simülasyon (benzetim) denir. Bilgisayar benzetimleri, atomların kütlesi, atomlar arası etkileşim, moleküler geometri gibi sistemin mikroskobik detaylarından, durum denklemi, yapısal düzen geometrisi gibi deneyin makroskobik verilerine doğru bir geçiş sağlar. Bunun yanında gerçek deneyin getirdiği basınç, sıcaklık ve yüksek hızlı parçacıkların kontrol zorluğu gibi zorlukları da ortadan kaldırır. Bu amaçla kullanılan birçok benzetim yöntemi vardır. Burada Moleküler Dinamik (MD), Monte Carlo (MC) ve çalışmalarımızda kullandığımız; Parallel Tempering Monte Carlo (PTMC) benzetim yöntemlerinden bahsedilmiştir. PTMC metodu kanonik topluluk için ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Yığınların katı-sıvı faz geçişlerini incelemek için ısı kapasitesi ve kalorik eğrileri elde edilmiştir.

MD, MC ve çalışmamızda kullandığımız PTMC gibi benzetim yöntemlerinde incelenen yığının başlangıç koordinatlarına ve bu koordinatlara karşılık gelen minimum enerjilerine gereksinim duyulur. Koordinatlar ve bu koordinatlara karşılık gelen enerjiler çeşitli minimizasyon teknikleri ile elde edilir. Bunlardan birkaç tanesi, termal minimizasyon (simulated annealing), ani düşüş (steepest descent) ve havuz-sıçrama (basin hopping) yöntemleridir. Bu çalışmada havuz-sıçrama (BH) minimizasyon yöntemi kullanılmıştır.

3.1.1 Termal Minimizasyon (Simulated Annealing)

Benzetilmiş tavlama algoritması, pek çok değişkene sahip fonksiyonların en büyük veya en küçük değerlerinin bulunması ve özellikle pek çok yerel en küçük değere sahip doğrusal olmayan fonksiyonların en küçük değerlerinin bulunması için tasarlanmıştır. Bu algoritma ve türevleri, katı cisimlerin soğurken mükemmel şekilde atomik dizilişlerini örnek aldığından ve

özellikle metallerin (örneğin: çelik) tavlama işlemini andırdığından bu ismi almıştır. Diğer olasılıksal yaklaşımlar gibi en iyi çözümün en kısa zamanda üretimini sağlar. Bu sebeple, özellikle matematiksel modellerle gösterilemeyen kombinasyonel problemlerin en iyileme uygulamalarında tercih edilir. Bu yöntem bölgesel en iyi çözümlere (lokal minimum) takılmamak için iyidir. Soğutma işlemi bu algoritmada daha iyi sonuçların bulunmasını sağlayacak yeni komşu çözümlerin üretilmesini sağlayan üstel (eksponansiyel) bir ifadedir. Eritilmiş bir sistemin katılaşana dek yavaş yavaş soğutulmasına dayanır. Şayet soğutma işlemi yeterince yavaşsa sistemin enerjisi minimuma ulaşır ve global minimum yapı elde edilmiş olur. Erimiş sistemin iç enerjisi genellikle sıcaklığın bir fonksiyonu olarak minimize edilir. Pratikte yavaş soğutma işlemi pek mümkün olmadığından her zaman global minimuma ulaşılmaz. Bu durumda minimizasyon son koordinattan yeniden başlatılır. Bu işleme global minimumu bulana dek devam edilir (Lloyd and Johnston 1998, Kirkpatrick et al. 1983).

3.1.2 Ani Düşüş Yöntemi (Steepest Descent)

Bu yöntem

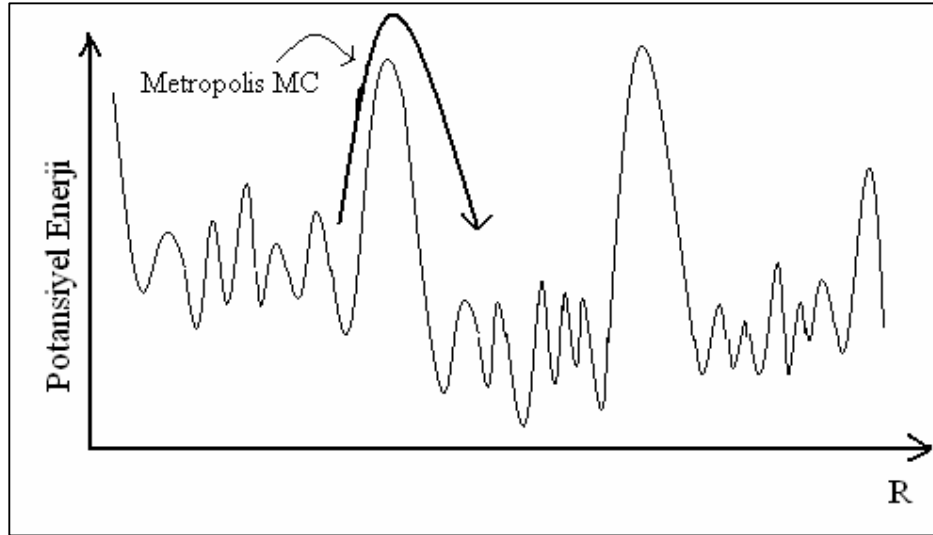
$$\frac{dr_i}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial r_i} \quad (3.1)$$

eşitliğinin sayısal çözümüne dayanan bir minimizasyon yöntemidir. Burada r_i , i. atomun koordinatını, U potansiyel enerjiyi, t de zamanı göstermektedir. Bu yöntemle hesaplama adımlarının sonuna da mutlaka minimuma ulaşılır. Yani oldukça karardır. Bunun yanı sıra kolayca uygulanabilir. Ancak yöntemin yavaş yakınsaması önemli bir sorundur. Global minimumun bulunması başlangıç koordinatlarına bağlıdır. Şayet başlangıç koordinatları doğru seçilmezse global minimumun yerine lokal minimumlar bulunur. Bu durumda minimum enerji geometrisi doğru olarak bulunamaz. Çoğunlukla başka bir minimizasyon yöntemi ile birlikte kullanılır (Curotto 2001).

3.1.3 Havuz-Sıçrama (Basin Hopping) Optimizasyon Yöntemi

Yığının PES üzerinde tüm global minimumun ve lokal minimumlarının elde edilmesi optimizasyon olarak adlandırılır. Basin hopping (BH) algoritması Wales ve Doye tarafından geliştirilmiştir (Wales and Doye 1997). BH algoritması, dönüşüm algoritması kullanılarak,

Monte Carlo hareketlerinde üretilmiş yapının, PES'i basamak fonksiyonu şeklinde tekrar tanımlar. Çoğu PES dönüşümlerinin aksine BH dönüşümü, tüm lokal minimumları ve global minimumu kapsayan, aynı zamanda minimumların benzerliklerini koruyan bir dönüşümdür. PES nin basamak fonksiyonu şekline gelmesi salınım hareketlerini ortadan kaldırdığı için sistem salınım hareketlerinde zaman harcamadan diğer bir minimuma geçer. Bu bir avantajdır. Bununla birlikte havuzdan havuza geçişler havuzun sınırları boyunca herhangi bir yerde oluşabilir (Doye, 2000). Şekil 3.1'de PES nin tek boyutlu temsili bir şekli yer almaktadır. Şekilde havuzdan havuza geçmek için gereken enerjinin kimi yerlerde çok küçük, kimi yerlerde de oldukça büyük olduğu görülmektedir. Bizimde çalışmamızda olduğu gibi BH algoritmasının tanımlanan enerji aralığı büyük enerji engellerini aşmak için yeterli değildir. Bu ayarlanabilir bir durum olmasına rağmen büyük enerji engellerini aşmak için standart Metropolis MC algoritması kullanılmaktadır. Ancak enerji engeli küçük olan bir havuzdan diğerine geçiş BH algoritması ile gerçekleşir. BH yöntemini daha detaylı açıklamak için Şekil 3.1 deki bir bölge büyütülerek Şekil 3.2 de tekrar çizilmiştir.

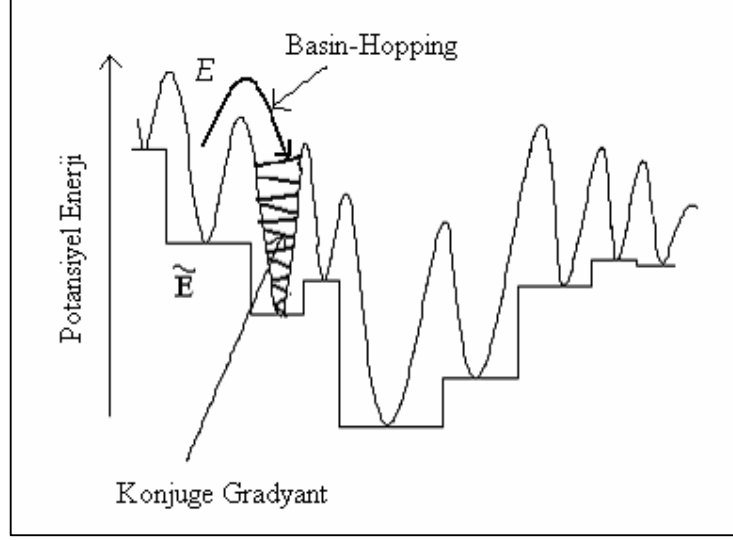


Şekil 3.1 Potansiyel Enerji Yüzeyinin bir boyutlu şematik gösterimi.

Dönüştürülmüş enerji;

$$\tilde{E}(X) = \min\{E(X)\} \quad (3.2)$$

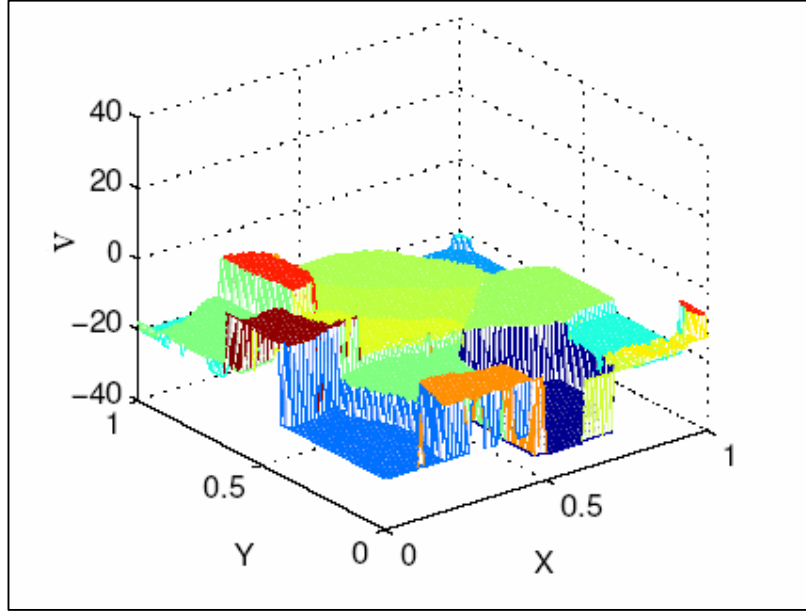
Burada X, konfigürasyon uzayındaki bir noktayı temsil eden vektörü, min, X den başlayarak



Şekil 3.2 PES ve dönüşüm fonksiyonunun bir boyutlu şematik gösterimi.

tamamlanmış enerji minimizasyonunu gösterir. $\tilde{E}(X)$ sistemi havuzdan havuza sıçrama yoluyla doğrudan geçişi sağlar. Değişimin adı da buradan gelmektedir. Minimizasyon, konjuge gradyant algoritması kullanılarak yapılmıştır. $\tilde{E}(X)$ sisteminde daha geniş MC adımları alınabilir. Orjinal PES de bu gibi adımlar hemen hemen her zaman reddedilmiştir. Çünkü atomlar çok yakındır ve çok yüksek derecede enerji açığa çıkmaktadır. BH minimizasyon metodunda standart Metropolis yöntemi kullanılır. Yani hareketler rastgele karışık koordinatlar tarafından üretilir. Belirli bir uzunluktaki BH adımlarının serisi karışık bir geometriden başlatılarak uygulanır. Eğer adımların çoğu aynı en düşük enerji yapısı ile sonuçlanırsa global minimum yapıya ulaşıldığı söylenilir. Hesaplama konjuge gradyant optimizasyonu süresince yığının buharlaşmasını önlemek için sistemin özelliğine bağlı bir küre seçilmiştir (Wales and Doye 1997). Sistem yeterli derecedeki bir sıcaklıkta sabit tutulur. Çünkü amaç sistemi global minimumda tutmak değil, sistemde kimi noktalarda dolaşmaktır. Bu metodun avantajlarından biri de onun basitliğidir. Çünkü ayarlanacak çok az parametre vardır. %50'lik kabul edilebilirlik oranı üretmek için, adım genişliğini dinamik olarak ayarlamak yeterlidir. Ayrıca uygun sıcaklık seçilmelidir. Şans eseri metodun etkili olarak kullanıldığı sıcaklık penceresi genellikle geniştir ve birkaç denemede kolayca bulunabilir. Bununla birlikte yaklaşımın arkasındaki fiziği daha kolay anlamada kullanılan metotla bağlantılı, iyi belirlenmiş bir termodinamiği vardır. Bu yöntem şu ana kadar LJ yığınlarına (Wales and Doye 1997), Morse yığınlarına (Doye and Wales 1997, Arslan 2007), su (Wales and Hodges 1998) ve metal yığınlarına (Doye and Wales 1998) başarı ile uygulanmıştır. BH

algoritması LJ yığınlarında 110 atoma kadar uygulanmıştır (Munro et al. 2002). BH algoritması ile dönüştürülmüş PES nin üç boyutlu gösterimi Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3 BH algoritması ile dönüştürülmüş potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutlu şematik gösterimi (Zhan 2005).

3.2 BENZETİM YÖNTEMLERİ

3.2.1 Moleküler Dinamik Benzetim Yöntemi

Moleküler Dinamik (MD) benzetim modeli, çok parçacıklı sistemlerin dinamik özelliklerini incelemede kullanılır. MD benzetimi, sistemi oluşturan parçacıkların sabit toplam enerjide klasik hareket denklemlerini nümerik olarak çözmekten ibarettir. Zamana bağlı olarak atom veya moleküllerin konum, hız veya yönelimlerinin nasıl olacağını tanımlamaktadır. İlk benzetim yöntemleri, tanımlanan bir sistem içinde hareket boyunca enerjinin sabit kalması düşünülerek ortaya çıkmıştır. Mikrokanonik toplulukta parçacık sayısı (N), hacim (V) ve enerji (E) sabit olarak alınır. Etkileşme potansiyellerinin belirlenmesi ile parçacıklar üzerine etkiyen kuvvetler hesaplanır. Sonra topluluk için bir Δt zaman adımında Newton hareket denklemleri çözülerek benzetim gerçekleştirilir. Çok sınırlı bu zaman adımı oldukça kısadır. Bundan dolayı molekül ve atom benzetimlerinde genellikle 10^{-16} ile 10^{-14} sn

mertebesindedir. Bu adım öncesinde ve sonrasında i parçacığın x_i koordinatları ve v_i hızları aşağıdaki denklemlerden bulunabilir.

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + v_i(t)\Delta t \quad (3.3)$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{f_i(t)}{m_i} \Delta t \quad (3.4)$$

MD klasik mekanikte N cisim probleminin sayısal olarak çözülmesinde büyük önem taşır. Bu tür problemlerin çözümünde Newton, Lagrange ve Hamilton hareket denklemleri doğrudan kullanılmaktadır (Goldstein 1980). Ancak MD çalışmalarının doğru sonuç vermesi için sisteme uygun olan hareket denkleminin seçilmesi gerekir (Rapaport 1995). İç serbestlik derecesi olan moleküllerde yapısal zorlanmalar olduğundan, dinamik eşitliklerde geometrik özellikleri göz önünde bulunduran Lagrange denklemi, yapısal olmayan parçacıklarda Newton hareket denklemi, katı moleküllerde ise Hamilton denklemi uygulanmalıdır.

MD model iki kısımda incelenir. Birincisi model geliştirme diğeri bu modeli benzetimde kullanmaktır. Model geliştirme, moleküller arasındaki etkileşmeler ve hareket denklemlerini geliştirmeye yöneliktir. Modeli benzetim ise, yörüngelerin oluşturulması aşamasında başlangıç, dengeleme ve üretim kısmından meydana gelmektedir. MD benzetiminde temelde üç topluluk ele alınır;

Mikrokanonik (NVE) topluluk, parçacık sayısı (N), hacim (V) ve enerjinin (E) sabit olduğu topluluk. Kanonik (NVT) topluluk, parçacık sayısı (N), hacim(V) ve sıcaklığın sabit olduğu topluluk. İzobarik (NPH) topluluk ise, parçacık sayısı (N), .basınç (P) ve entalpinin (H) sabit olduğu, hacim ve enerjinin bağımsız değişken olarak alındığı, eşbasıncılı topluluktur. Her topluluk için termodinamik değişkenler sabittir. Diğer termodinamik nicelikler topluluk ortalamaları ile belirlenmektedir. Sabit olmayan termodinamik niceliklerin anlık değerleri bu ortalama değer etrafında dalgalanacaktır.

3.2.2 Monte Carlo Benzetim Yöntemi

MC benzetiminde sistemi tanımlayacak koordinatlar rastgele sayı üretici kullanılarak oluşturulur ve sadece bir önceki koordinatlara bağlıdırlar. Bu yüzden hesaplamaların sonuçları

büyük ölçüde rastgele sayı üreticinin kalitesine bağlıdır. Fiziksel ve matematiksel bazı sistemlerin benzetiminde kullanılan MC benzetim yöntemi genellikle rassal değişkenler için rastgele sayı üreten bir algoritma ile çalışır. MC benzetimi yapılacak değişkenler belli bir istatistiksel dağılıma uyacak şekilde üretilebilir. Bunun için olasılık dağılım fonksiyonlarının tersi kullanılır. Bilgisayar tarafından belirli bir aralıkta (0–1) düzenli olarak üretilen rastgele sayılar, olasılık dağılım fonksiyonlarının tersi kullanılarak kolaylıkla herhangi bir dağılıma dönüştürülebilir. Algoritma Boltzmann dağılımına uygun olarak ayarlanmaktadır. MD benzetim yönteminin aksine MC benzetim yönteminde sıcaklık bir giriş parametresi olarak kullanılmaktadır. Bu metotta bilgisayar bir ısı deposu gibi davranır. MD hareket denklemlerinin hesaplanmasına dayanan deterministik bir yöntemken, MC istatistiksel bir yöntemdir. MC benzetim yönteminde rastgele koordinatlar oluşturulur ve sistemin özelliğine ait niceliklerin istatistik ortalamalarının hesaplanmasında kullanılır.

MC benzetim adımları aşağıdaki gibidir.

- Probleme ait önemli değişkenler belirlenip, bu değişkenlerin ihtimal dağılımları saptanır,
- Her bir değişken için kümülatif ihtimal dağılımı belirlenir,
- Her bir değişken için rastgele sayı aralıkları belirlenir,
- Rastgele sayılar seçilir (veya üretilir),
- Seçilen rastgele sayılar kullanılarak denemeler gerçekleştirilir.

MC benzetimi, araştırılan uzayı keşfetmek ve bu uzay hakkında bilgi edinmek için rastgele hareketler kullanan bir benzetim yöntemidir (Metropolis and Ulam 1949). MC da rastgele hareketlerin tümü her adımda örneklenmiş incelenen uzayın farklı bölgelerini tanır. 1953 yılında Nicholas Metropolis ve çalışma arkadaşları sistemin sıcaklığını içeren yeni bir örnekleme yöntemi önermişlerdir (Metropolis et al. 1953, Luke 1980'den). Bu öneri sistemin özelliklerinin Boltzmann ortalamasının kolayca hesaplanması içindir. Değiştirilen bu MC benzetimi Metropolis Monte Carlo benzetimi olarak bilinir.

Benzetimi anlamak için öncelikle bazı notasyonları tanımlamak gerekir. Verilen herhangi bir zamanda sistemin geçerli durumu, 0-durumunu gösterir. Sistemin durumundan kasıt, yığın sistemlerinde, konfigürasyon uzayında parçacıkların konumu ve yönelimleri yani sistemin koordinatlarıdır. 0-durumundaki enerji ε_0 ve özellik değeri A_0 dır. Daha sonraki rastgele hareket 1-durumunu verir. Bu durumda enerji ε_1 özellik değeri A_1 dir. MC benzetiminin

parametreleri sıfırdan başlar. MC denemelerinin sayısı M ve özellik değerlerinin toplamı A_{top} olmak üzere sistem bazı 0-durumlarında geçerlidir. Bu aşamadan sonra sistem 1- durumuna geçer ve hem 0-durumu hem de 1-durumdaki konfigürasyonlar kaydedilir. Bir sonraki aşamada rastgele adım sayısı (R) ve iki durumun enerjileri karşılaştırılır. R , 0 ve 1 arasında değerlere sahiptir. Bundan sonraki aşama aşağıdaki şartlara bağlıdır;

- I.** $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_0$; 1- durumunun enerjisi 0- durumunun enerjisinden daha küçük ya da ona eşit ise, 1-durumu kabul edilir durumdur ve artık yeni 0-durumdur. Yeni sistemin özelliği A_{top} ’ a eklenir ($A_{top}=A_{top}+A_1$).
- II.** $\varepsilon_1 > \varepsilon_0$; 1-durumunun enerjisi 0-durumu enerjisinden büyük ise;
 - a) İki durum arasındaki enerji farkı ($\Delta\varepsilon$) yeterince küçükse, Boltzmann sabiti, k_b olmak üzere, $\frac{1}{k_b T} = \beta$, $\exp(-\beta\Delta\varepsilon) > R$. 1-durumu kabul edilir ve yeni sistemin özelliği A_{top} ’ a eklenir.
 - b) İki durum arasındaki enerji farkı ($\Delta\varepsilon$) yeterince büyükse, $\exp(-\beta\Delta\varepsilon) < R$. 1-durumu kabul edilir durum değildir. Sistem 0-durumunda kalır ve eski sistemin özelliği toplama tekrar eklenir ($A_{top}=A_{top}+A_0$).

Benzetim yöntemi rastgele adımlardan yeni bir durum (1-durumu) elde edilerek verilen aşamalar aynen tekrarlanması ile bu şekilde devam eder.

Her MC denemesi A_{top} ’ a bir değer eklenmesi ile (adım kabul edilebilir ise A_1 , kabul edilemezse A_0) M değerini arttırır. Boltzmann dağılım kanunu şartı,

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i M_i}{M} = \frac{\sum_i A_i \exp(-\beta\varepsilon_i)}{\sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i)} \quad (3.5)$$

ortalama veya T sıcaklığındaki bir sistem için herhangi bir fiziksel özelliğin beklenen değerini verir. Basitçe bu olasılık, A_{top} ’ a eklenen değerlerin ortalamasıdır.

$$\langle A \rangle \approx \frac{A_{top}}{M} \quad (3.6)$$

Bu yaklaşımın kesinliği MC deneme sayılarının sonsuza gitmesi ile sağlanır.

MC adımlarının büyüklüğü ve adım denemelerinin sayısı benzetimin iyi olabilmesi için kontrol edilmesi gereken iki önemli faktördür. Eğer MC adım büyüklüğü çok büyük verilirse, 0-durumu ve 1-durumu arasındaki enerji değişimi çok büyük olabilir ve denemelerin tümü olasılıklı olarak reddedilir. Bu araştırılan uzayın belli bir noktasında takılıp kalmaya neden olur. Eğer MC adım büyüklüğü aşırı küçükse, bu defa araştırılan uzayın tümünün örneklenmesi için zaman aşımı problem olur. Her iki durumda da denemelerin toplam sayısı aşırı derecede fazladır. Önemli olan iyi bir ortalama adım büyüklüğü bulmaktır. Pratikte kabul edilebilir MC adım sayısı, farklı adımlar esnasında bir ya da daha çok parametrenin gözlemlenmesi veya modellenmesi ile sağlanabilir. Şayet araştırılan uzay bölgesi geçerli maksimum adım büyüklüğünden daha büyük engellerle ayrılmışsa, incelenen herhangi bir özelliğin Boltzmann ortalaması hatalı olur ve engelin bir tarafından diğer tarafına geçmek imkansızlaşır. Bir benzetim yönteminin araştırılan uzayda sonlu tüm bölgeleri örnekleyebilmesi ergodiklik olarak adlandırılır (Metropolis et al. 1953, Luke 1980'den).

Kanonik (sabit-NVT) MC yönteminde, hesaplamalara minimum enerji geometrisinden başlanır. İlk önce başlangıç koordinatları için potansiyel enerji hesaplanır (U). Bu başlangıç koordinatlarında (parçacıkların konumları ve doğrultularında) küçük değişiklikler yapılarak yeni koordinatlar elde edilir. Daha sonra bu koordinatlara karşılık gelen potansiyel enerji hesaplanır (U'). $U < U'$ ise yukarıda bahsettiğimiz gibi koordinatlar kabul edilir ve benzetim adımına devam edilir. Şayet $U > U'$ ise, $\exp(-\beta\Delta U)$ değeri ile orantılı olup olmadığına bakılır. Eğer orantılı değilse, bir önceki koordinat tekrar alınır ve bu şekilde devam edilir. Orantılı ise koordinatlar kabul edilir ve benzetime devam edilir. Bu yöntemle kabul edilebilir potansiyeller ve ortalamaları elde edilerek termodinamik nicelikler hesaplanır. Aynı zamanda buharlaşmayı önlemek için sistem bir küre tarafından sınırlandırılmıştır (Binder and Hermann 1997).

3.2.3 Parallel Tempering Monte Carlo Benzetim Yöntemi

Atom yığınlarının termodinamik özelliklerini incelemek için çeşitli benzetim yöntemleri kullanılır. Ancak MD ve MC benzetim yöntemleri kullanılırken potansiyel enerji yüzeyinin ergodik olarak örneklenmesi gerekir. Daha öncede vurguladığımız gibi global minimum, lokal minimum ve enerji engellerinden oluşan potansiyel enerji yüzeyi atom veya molekül

topluluğu olan bir yığın sisteminin konfigürasyon uzayındaki topolojisini verir. Bazı atom yığınlarında potansiyel enerji yüzeyindeki minimumların enerjileri arasındaki fark çok küçük, ancak bir minimumdan diğer minimuma geçmek için aşılması gereken enerji engeli oldukça büyüktür. Bu tür karmaşık enerji yüzeyine sahip atom yığınlarında ergodiklik problemi ortaya çıkar. Bu durumda sistem potansiyel enerji yüzeyinin bir bölgesinde (global veya lokal minimum) kalır ve ergodiklik sağlanamaz. Paralel tempering Monte Carlo ve J-walking metotları, atom yığınlarının bazı özelliklerinin incelenmesinde MC yöntemi kullanılırken ergodikliğin sağlanması için kullanılan metotlardır. Paralel tempering Monte Carlo (PTMC) , sistemin $\{T_1, T_2, T_3, \dots, T_M\}$ sıcaklıklarında, birbiriyle etkileşmeyen M tane kopyasının eşzamanlı olarak benzetiminin yapılmasına yönelik bir metottur. Temelde MC adımlarını içerir. $T_1 < T_2 \dots < T_M$ olmak üzere $\{T_i, i = 1, 2, \dots, M\}$ sıcaklık setidir. Bu sıcaklıklarda elde edilen konfigürasyonlar arasında etkileşimin olmaması, Metropolis adım aralıklarının yeterince geniş alınması ile sağlanır. Daha sonra adım sayısı belirlenmiş MC adımları ile iki komşu sıcaklık $(T_i, T_{i\pm 1})$ arasında koordinat değiş tokuşu gerçekleştirilir (Earlab et al. 2005, Katzgraber et al. 2006, Neirotti et al. 2000, Calvo et al. 2000).

PTMC yönteminde komşu sıcaklıkların kullanılması kilit noktadır (Chuang et al. 2005). Düşük ve yüksek sıcaklıklarda rastgele elde edilen koordinatlar birlikte ele alınır. Bunun için yüksek sıcaklıklarda elde edilen koordinatlar bir dosyada toplanır, düşük sıcaklıklarda koordinatlar oluşturulurken gereken durumda yüksek sıcaklıktaki koordinatlar kullanılır, ya da düşük ve yüksek sıcaklıktaki koordinatlar birlikte ele alınır. Bu durum benzetimin ergodikliğini sağlar.

Metropolis Monte Carlo metodunda, r_0 ve r_n sistemin iki ayrı konfigürasyonu olmak üzere, r_0 konfigürasyonlarından r_n konfigürasyonlarına deneme hareketi;

$$acc(r_0 \rightarrow r_n) = \min \left[1, \frac{\rho(r_n) T(r_n \rightarrow r_0)}{\rho(r_0) T(r_0 \rightarrow r_n)} \right] \quad (3.7)$$

olasılığı ile kabul edilir. Burada $\rho(r)$ kanonik yoğunluk, r_0 etrafında Δ genişliğindeki bir alandaki noktaların düzgün dağılımı veren $T(r_0 \rightarrow r_n)$, r_0 dan r_n ' ye olan deneme olasılığıdır. Pratikte konfigürasyon uzayının yüksek enerji engelleri ile ayrılan bölgelerinde, düşük

sıcaklık sonlu Metropolis adımları çok uzun denge zamanına sahiptir. Bu ergodikliği engelleyen bir sorundur. (3.7) eşitliğinde verilen kabul olasılığında

$$T(r_0 \rightarrow r_n) = Z^{-1} \exp[-\beta_j U_{(r_n)}] \quad (3.8)$$

yüksek sıcaklık Boltzmann dağılımı ile değişiklik yapılarak, PTMC yöntemi için kabul olasılığı elde edilir.

$$acc(r_0 \rightarrow r_n) = \min \left\{ 1, \exp \left[-(\beta - \beta_j) (U_{r_n} - U_{r_0}) \right] \right\} \quad (3.9)$$

Verilen ifadelerde Z konfigürasyonel integral, T sıcaklık, k_B Boltzmann sabiti olmak üzere

$\beta = \frac{1}{k_B T}$, $U_{(r_n)}$ ise potansiyel enerjidir. (3.9) ifadesi ile verilen kabul olasılığı denge şartını

sağlayarak ergodiklik sorununu ortadan kaldırır (Neirotti 2000). PTMC benzetiminin iyi bir sonuç verebilmesi için,

- I. Yüksek sıcaklık değeri T_M , potansiyel enerji yüzeyindeki engelleri aşabilecek kadar büyük olmalı,
- II. T_i ve T_{i+1} arasındaki sıcaklık farkı, her bir sıcaklık için elde edilen potansiyel enerji dağılımlarının üst üste binmesini %20 – %40 oranında sağlayacak büyüklükte olmalı,
- III. MC adım sayısı denge şartlarını sağlayacak kadar uzun olmalı,
- IV. Buharlaşma etkilerini önlemek için, sistemi sınırlayan bir küre seçilmelidir.

Bu şartlar birçok deneme benzetimi gerçekleştirilip ilgili parametreleri ayarlayarak sağlanabilir. Bu çalışmada PTMC benzetim yöntemi, Ar-Kr ikili atom yığınları için (N=13, 19, 23, 26) kanonik termodinamik nicelikleri elde etmek için kullanılmıştır.

BÖLÜM 4

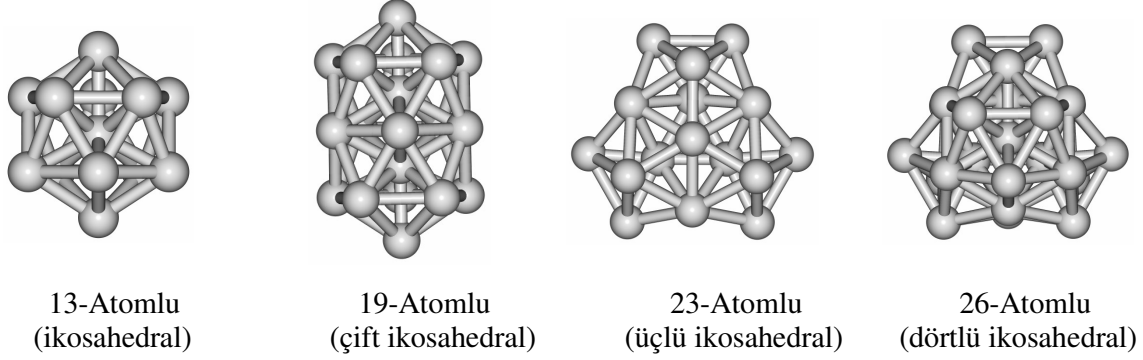
Ar-Kr İKİLİ ATOM YIĞINLARININ YAPISAL ÖZELLİKLERİ

4.1 GİRİŞ

Atom yığınlarının global minimum geometrileri fiziksel ve kimyasal özelliklerinin anlaşılması açısından son derece önemlidir. Yığını oluşturan atomların yığın içindeki yerleşimleri, bu atomların büyüklükleri, kendilerine has kimyasal ve fiziksel özellikleri, yığının kaç tane atomdan oluştuğu, ikili yığınlar için yığında hangi atomdan kaç tane bulunduğu ve bu atomlar arasındaki etkileşmeler kararlı yapının oluşumunu etkilemektedir. Örneğin kararlı yapıdaki atomların yerleşimi ile bölgesel kararlı yapıdaki atomların yerleşimi incelendiğinde atomların farklı yerlere yerleştikleri gözlenmektedir. Yığın yapısı aynı, yığını oluşturan atomların yerleşimleri farklıdır. Bu yapılar birbirinin homotopu olarak adlandırılır (Jellinek and Krissinel 1999). En kararlı geometrinin belirlenmesinde en önemli faktörlerden biri yığın yapısının potansiyel enerji yüzeyidir. Yığının bölgesel kararlı yapılarının çokluğu ve bu yapıların en kararlı yapının minimum değerine yakın enerji değerlerine sahip oluşu, kararlı yapıdan ziyade bölgesel kararlı yapıların yakalanma olasılığını arttırır. Bundan dolayı da deneysel olarak elde edilen kararlı yapıların bazıları, incelenen atom yığınının en kararlı yapısını vermeyebilir. Teorik olarak elde edilen yapılarla deneysel olarak elde edilen yapılar karşılaştırılırken bu durum göz önünde bulundurulmalıdır. Atom yığınlarının global minimum yapıları teorik olarak mutlak sıfır sıcaklığında elde edildiğinden dolayı bazı durumlarda deneysel çalışmalara ışık tutmaktadır (Doye and Wales 1998).

Atom yığınlarının yapılarını teorik olarak belirlemek için çeşitli MD (Rahman 1964) ve MC (Binder and Heermann 1997) teknikleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada atom yığınlarının minimum enerjileri ve bu enerjilere karşılık gelen en kararlı yapıları, yığını oluşturan atomların karışma oranı ve ısı kapasiteleri ile minimum enerji geometrileri arasındaki ilişkiyi incelemek için BH minimizasyon yöntemi ve PTMC benzetim yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Bunun için LJ potansiyeli (2.3) ve Çizelge 2.1 de verilen potansiyel enerji fonksiyonu parametreleri (σ , ε) kullanılmıştır.

Bu çalışmada Ar_nKr_m ($n+m=13, 19, 23, 26$) ikili atom yığınlarını seçilmesinin nedeni, bu yığınların minimum enerji geometrilerinin ikosahedral bazlı oluşudur. 13 atomlu Ar-Kr atom yığınlarında ikosahedral yapı hâkimken 19'lu Ar-Kr atom yığınlarında çift ikosahedral yapının hâkim olduğu görülmektedir. 23 ve 26'lı Ar-Kr atom yığınlarında ise üçlü ve dörtlü ikosahedral yapı hâkimdir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi ikosahedral yapı iki tane beşken çift piramidin birleşmesi ile oluşmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre bu yapıların nokta grubu C_s dir.



Şekil 4.1 13, 19, 23 ve 26 atomlu Ar-Kr atom yığınlarının global minimum geometrileri.

$N=13, 19, 23$ ve 26 atomlu ikili Ar-Kr yığınlarının yapısal özelliklerini incelemek amacı ile tüm yapıların, kimyasal düzen parametreleri (σ), ortalama en yakın komşu uzaklıkları (ANND), atomlar arasındaki bağ sayıları, bağlanma enerjileri (E_b), fazlalık (excess) enerji değerleri (Δ_N^{LJ}), ikinci enerji farkları ($\Delta_2 E$) hesaplanıp değerlendirilmiştir. Hesaplama yöntemlerinden aşağıda kısaca bahsedilmiştir.

4.2 YAPISAL ÖZELLİKLERİN HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

4.2.1 Kimyasal Düzen Parametresi ve Ortalama En Yakın Komşu Uzaklık

Yığınların kimyasal düzen parametreleri (σ),

$$\sigma = \frac{N_{Ar-Ar} + N_{Kr-Kr} - N_{Ar-Kr}}{N_{Ar-Ar} + N_{Kr-Kr} + N_{Ar-Kr}} \quad (4.1)$$

ifadesinden elde edilip, yığındaki Ar atomu sayısına bağlı olarak minimum enerji geometrileri ile karşılaştırılmak üzere tablolanmıştır. Bu ifadede N_{Ar-Ar} Ar-Ar atomları arasındaki bağ sayısını ifade eder. Kimyasal düzen parametresinin pozitif olması ikili yığınların global

minimum geometrisinde yığını oluşturan atomların aynı cins olanlarının gruplaşması yani farklı atomlarla karışmadan geometriyi oluşturmaları (segregation) anlamına gelir. Yığını oluşturan atomlar global minimum geometrisinde karışık ve bir düzlem oluşturacak şekilde yerleşmişlerse (layerlike) kimyasal düzen parametresi negatif olma eğilimindeyken, atomlar karışık ve düzensiz yerleştiklerinde ise parametrenin sıfıra yaklaşma eğiliminde olması beklenir (Aguilera et al. 2006). İkili sistemlerde karışma ve gruplaşmanın, atomik büyüklükteki fark, yüzey enerjilerindeki fark, farklı atomlar arasındaki etkileşim sayısı gibi nedenleri vardır. Bu faktörlerin hepside oldukça etkilidir (Calvo and Yurtsever). Yine Ar–Kr atom yığınlarının ortalama en yakın komşu uzaklıkları (ANND), aynı cins ve farklı cins atomlar arasındaki bağ sayıları, yığın içindeki Ar ve Kr atomlarının sayılarına göre incelenmek üzere tablo haline getirilmiştir. ANND değeri atom yığınının hacmine bağlı olduğu kadar yığın içinde yığını oluşturan atomların yerleşimlerine de bağlı bir değerdir.

4.2.2 Bağlanma Enerjisi

Saf yığınlar için bağlanma enerjisi (E_b), saf yığının toplam enerjisi $E_{top}(A_N)$ ile yığındaki tek bir atomun enerjisinin $E_{atom}(A)$ N katı arasındaki fark bulunarak hesap edilebilir. Burada N yığını oluşturan atom sayısıdır.

$$E_b = \frac{1}{N} [E_{top}(A_N) - N \cdot E_{atom}(A)] \quad (4.2)$$

Benzer bir yolla ikili yığın sistemleri için E_b , aşağıda verilen bağıntı ile hesaplanır.

$$E_b = -\frac{1}{N} [E_{top}(A_m B_n) - m \cdot E_{atom}(A) - n \cdot E_{atom}(B)] \quad (4.3)$$

Burada m ve n atom sayılarını, $E_{top}(A_m B_n)$ $A_m B_n$ yığınının toplam enerjisini, $E_{atom}(A)$ ve $E_{atom}(B)$ yığını oluşturan A ve B atomlarının tek başına enerjilerini, $N = m + n$ ise yığını oluşturan toplam atom sayısını vermektedir.

4.2.3 Fazlalık (Excess) Enerji

Fazlalık enerjinin küçük değerleri, kompozisyonun bir fonksiyonu olarak en kararlı yapı hakkında bir bilgi verebilir. Fazlalık enerji bulk yapılar için eşitlik 4.4 de verilmiştir.

$$E_{exc}(A_m B_n) = E(A_m B_n) - m\epsilon_A^{coh} - n\epsilon_B^{coh} \quad (4.4)$$

$E_{exc}(A_m B_n)$ bir yığının bağlanma enerjisine, (m, ϵ_A^{coh}) ve (n, ϵ_B^{coh}) nicelikleri her elementin atom sayısına ve bağıl bulk enerjilerine karşılık gelir (Ferrando et al. 2005, Rapallo et al. 2005) LJ potansiyeli kullanılarak küçük yığınlarla çalışıldığında ise fazlalık enerji aşağıdaki ifade ile hesaplanır.

$$\Delta_N^{LJ} = E(A_m B_n) - \frac{mE(A_m)}{N} - \frac{nE(B_n)}{N} \quad (4.5)$$

Bu yöntem yığının toplam enerjisi $E(A_m B_n)$ ile, aynı cins atomlardan oluşan saf yığınların atom başına bağlanma enerjileri arasındaki farkı bulmaya dayanmaktadır. İkili yığınlar için geçerli olan bu ifade tek cins atomdan oluşan saf yığın yapıları için sıfır değerini verecektir. İkili yığın yapıları için fazlalık enerjinin negatif değerler alması avantajlıdır. Eşitlik 4.5 kullanılarak incelenen tüm yığın yapıları için fazlalık enerji değerleri hesaplanmıştır.

4.2.4 İkinci Enerji Farkı

Yığın yapılarının bağıl kararlılıklarını belirlemek için diğer bir kriterde ikinci enerji farklarıdır ($\Delta_2 E$). $\Delta_2 E$ niceliği N atomlu saf yığının ilgili komşu yığınla kararlılık durumlarını karşılaştırmak için kullanılır.

$$\Delta_2 E(N) = 2E_b(N) - E_b(N-1) - E_b(N+1) \quad (4.6)$$

Burada $E_b(N)$, N atomlu yığının bağlanma enerjisine, $E_b(N-1)$ ve $E_b(N+1)$ komşu yığınların bağlanma enerjilerine karşılık gelmektedir. Toplam atom sayısı sabit ancak yığını oluşturan atom konsantrasyonu değişen ikili atom yığınlarında ise ikinci enerji farkı aşağıdaki gibidir.

$$\Delta_2 E(A_m B_n) = 2E(A_m B_n) - E(A_{m+1} B_{n-1}) - E(A_{m-1} B_{n+1}) \quad (4.7)$$

$N=13, 19, 23, 26$ atomlu Ar-Kr atom yığınlarının global minimum enerjilerinden elde edilen ikili atom yığınının toplam atom sayısı sabit kalmak üzere, yığını oluşturan Ar ve Kr sayılarının değişiminin kararlılığı etkisi eşitlik 4.7 ile incelenmiştir.

4.3 HESAPLAMA SONUÇLARI

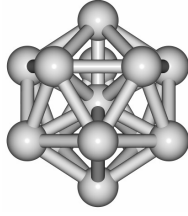
4.3.1 13-Atomlu Ar-Kr Atom Yığınlarının Global Minimum Geometrileri

13 atomlu Ar-Kr atom yığınlarının yapısal özelliklerini incelemek üzere, global minimum enerjileri, fazlalık enerjileri, ortalama en yakın komşu uzaklıkları ve atomlar arasındaki (Ar-Ar, Kr-Kr, Ar-Kr) bağ sayıları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.2 incelendiğinde 13 atomlu Ar-Kr atomlarının global minimum geometrilere görülmektedir. 13 atomlu ikili Ar-Kr yığınlarının tamamında ikosahedral yapı hâkimdir. Değişen atom konsantrasyonu ile 13 atomlu ikili yığın yapılarının global minimum geometrisi değişmemektedir. Bir tane merkez atomu ve yüzeye dağılan 12 atom beşken çift pramit oluşturacak şekilde yerleşmiştir. Ar_1Kr_{12} ve Ar_7Kr_6 atom yığınlarının global minimum geometrilere incelendiğinde, Ar_1Kr_{12} atom yığınınındaki bir tane Ar atomu merkezde geriye kalan 12 tane Kr atomunun yüzeyde olması, Ar-Kr ve Kr-Kr atomları arasında sabit bir bağ uzunluğuna neden olmuştur. Ar_7Kr_6 atom yığınınında da merkeze yerleşen Ar atomu yığın yapısını tam olarak ikiye ayırmaktadır. Dolayısıyla atomlar arasındaki bağ uzunluklarında yine bir düzen vardır. İkosahedral yapının hâkim olduğu bu yığın yapısında göze çarpan bir başka durum ise Ar_3Kr_{10} , Ar_4Kr_9 , Ar_5Kr_8 , Ar_6Kr_7 yığınlarında bir tane Ar atomu merkeze diğer Ar atomları yüzeye dağılan Kr atomlarının oluşturdukları katmana yerleşmişlerdir. Bu nedenle sıfıra en yakın kimyasal düzen parametresi bu atomlara aittir. Ar_7Kr_6 atom yığınınında atomların yığın yapısını tam olarak ikiye ayırmasına karşılık kimyasal düzen parametresinin sıfırdan uzaklaşıp pozitif değere kaydığı dikkat çekmektedir. Global minimum geometrisinde aynı cins atomların bir arada gruplaştıkları bu nedenle de kimyasal düzen parametrelerinin pozitif değerler aldığı ve Ar atomlarının merkeze, Kr atomlarının ise yüzeye yerleşme eğiliminde oldukları gözlenmektedir. Şekil 4.4 incelendiğinde ortalama en yakın komşu uzaklığın yığındaki Ar konsantrasyonunun artışı ile lineer olarak azaldığı görülür. Bu grafik bize atomlar arası en fazla uzaklığın en büyük yığınlarda olduğunu söyler. Gerçekte Kr un atom yarıçapı Ar un atom yarıçapından daha büyüktür. Ancak ikili yığınlarda yığın geometrisine dahil olan farklı atomun nereye yerleştiği de yığın hacmi için oldukça önemlidir. Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi 13 atomlu ikili Ar-Kr yığınlarındaki atomlar arasında 42 tane bağ vardır. 13 atomlu ikili Ar-Kr yığın yapısındaki atom konsantrasyonları değişse de yapıdaki toplam bağ sayısı değişmemektedir. İkosahedral yapıda merkeze yerleşen atom daha fazla sayıda bağa sahip olacağı için Ar atomlarının bağ sayıları daha fazladır. Ar-Kr atomları arasındaki bağ sayıları 13 atomlu farklı Ar-Kr yığınlarının bazılarında aynı sayıdadır. Bu yığınların kimyasal düzen

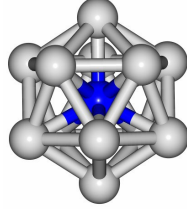
Çizelge 4.1 Ar_nKr_m , ($m+n=13$) atom yığınlarının minimum enerjileri, fazlalık enerjileri, ANND ve bağ sayıları (Enerji birimleri atom başına Ar atomu için LJ birimi ile verilmiştir).

Atom Yığını	Enerji	Fazlalık Enerji	ANND (Å)	Bağ Sayısı		
				Ar-Ar	Kr-Kr	Ar-Kr
Kr ₁₃	-4.683	0,000	3.782	0	42	0
Ar ₁ Kr ₁₂	-4.631	-0.598	3.700	0	30	12
Ar ₂ Kr ₁₁	-4.528	-0.523	3.671	1	25	16
Ar ₃ Kr ₁₀	-4.427	-0.489	3.641	3	21	18
Ar ₄ Kr ₉	-4.328	-0.480	3.612	6	18	18
Ar ₅ Kr ₈	-4.229	-0.456	3.582	9	15	18
Ar ₆ Kr ₇	-4.128	-0.417	3.555	12	12	18
Ar ₇ Kr ₆	-4.029	-0.405	3.523	16	10	16
Ar ₈ Kr ₅	-3.924	-0.389	3.498	19	7	16
Ar ₉ Kr ₄	-3.822	-0.261	3.471	23	5	14
Ar ₁₀ Kr ₃	-3.718	-0.188	3.444	27	3	12
Ar ₁₁ Kr ₂	-3.613	-0.097	3.418	31	1	10
Ar ₁₂ Kr ₁	-3.511	-0.038	3.391	36	0	6
Ar ₁₃	-3.410	-0.000	3.365	42	0	0

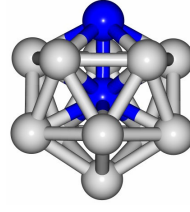
parametresinde de bir sabitlik söz konusudur. 4.5 ifadesinden elde edilen fazlalık enerji değerlerinin yığındaki Ar atom sayısı ile değişimini veren (4.5) grafik incelendiğinde, Ar₁Kr₁₂ yığın yapısına karşılık gelen değerin negatif yönde en büyük değer olduğu ve Ar₇Kr₆ yığın yapısına karşılık gelen değerde de fazlalık enerji değişiminin farklılaştığı görülmektedir. 4.7 ifadesinden elde edilen 13 atomlu Ar-Kr yığınlarının ikinci enerji farkları (Δ_2E) Şekil 4.6'da sunulmuştur. Şekil 4.6'daki grafik incelendiğinde 13 atomlu Ar-Kr atom yığınları içinde en kararlı yapının Ar₁Kr₁₂ atom yığının olduğu net bir şekilde gözlenirken, Ar₇Kr₆ atom yığınının da diğer yığınlara oranla daha kararlı olduğu sonucuna varılmaktadır. Δ_2E ile elde edilen kararlı yapılar fazlalık enerjiden elde edilen yapılarla aynıdır. Yalnız burada Kr₁₃ ve Ar₁₃ atom yığınları hesaba katılmamıştır.



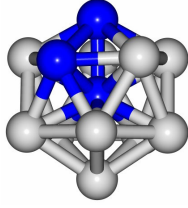
Kr_{13}



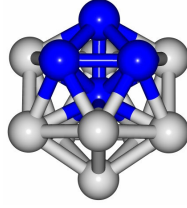
$\text{Ar}_{01}\text{Kr}_{12}$



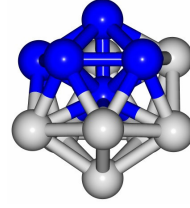
$\text{Ar}_{02}\text{Kr}_{11}$



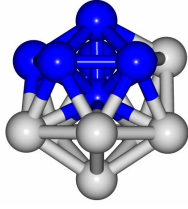
$\text{Ar}_{03}\text{Kr}_{10}$



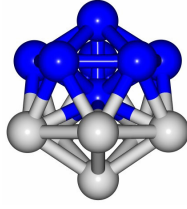
$\text{Ar}_{04}\text{Kr}_{09}$



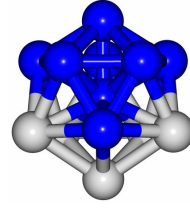
$\text{Ar}_{05}\text{Kr}_{08}$



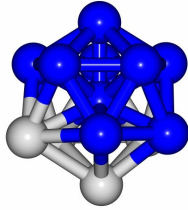
$\text{Ar}_{06}\text{Kr}_{07}$



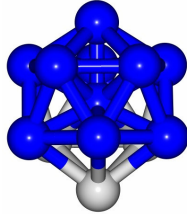
$\text{Ar}_{07}\text{Kr}_{06}$



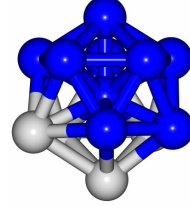
$\text{Ar}_{08}\text{Kr}_{05}$



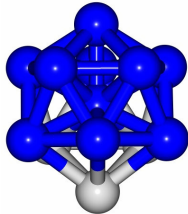
$\text{Ar}_{09}\text{Kr}_{04}$



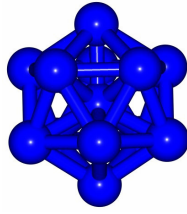
$\text{Ar}_{10}\text{Kr}_{03}$



$\text{Ar}_{11}\text{Kr}_{02}$

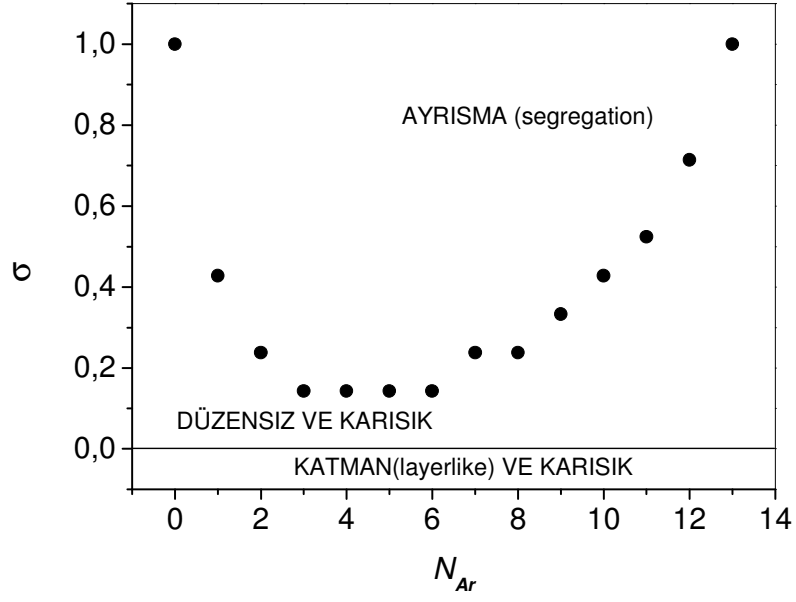


$\text{Ar}_{12}\text{Kr}_{01}$

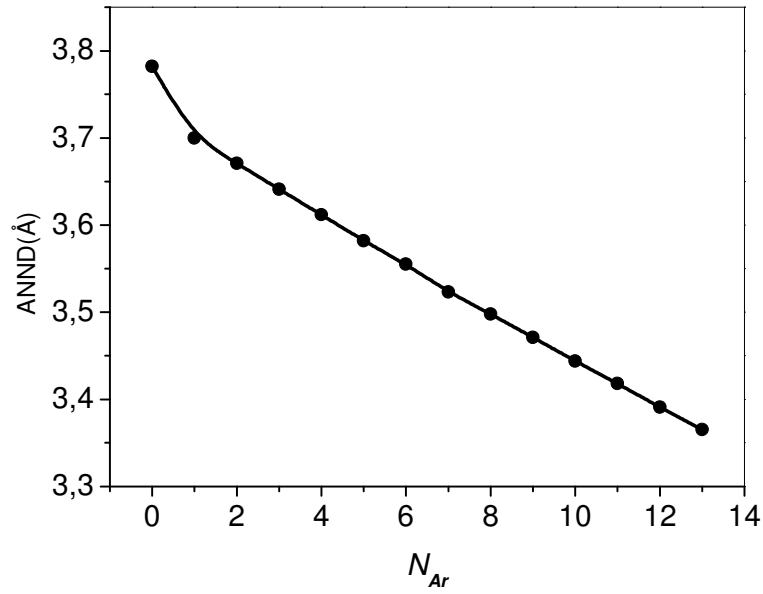


Ar_{13}

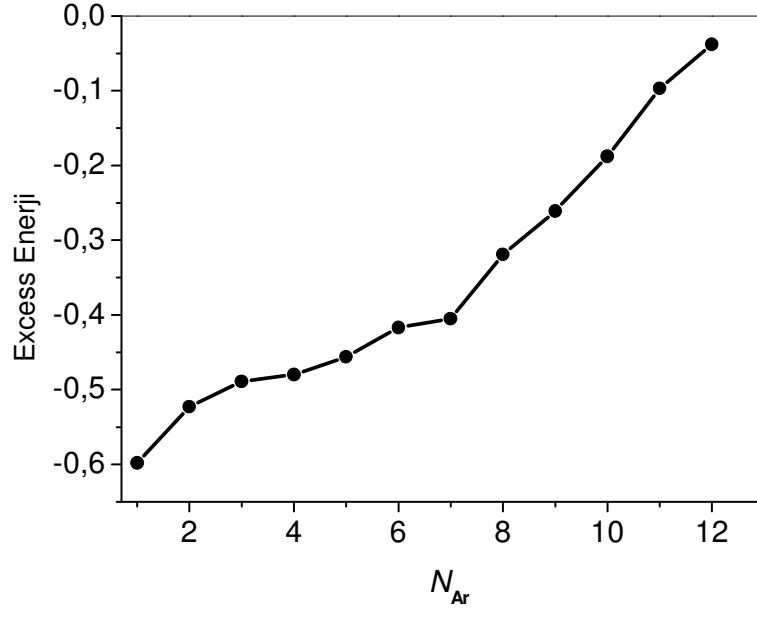
Şekil 4.2 Ar_nKr_m ($m+n=13$) Atom yığınlarının global minimum geometrileri.



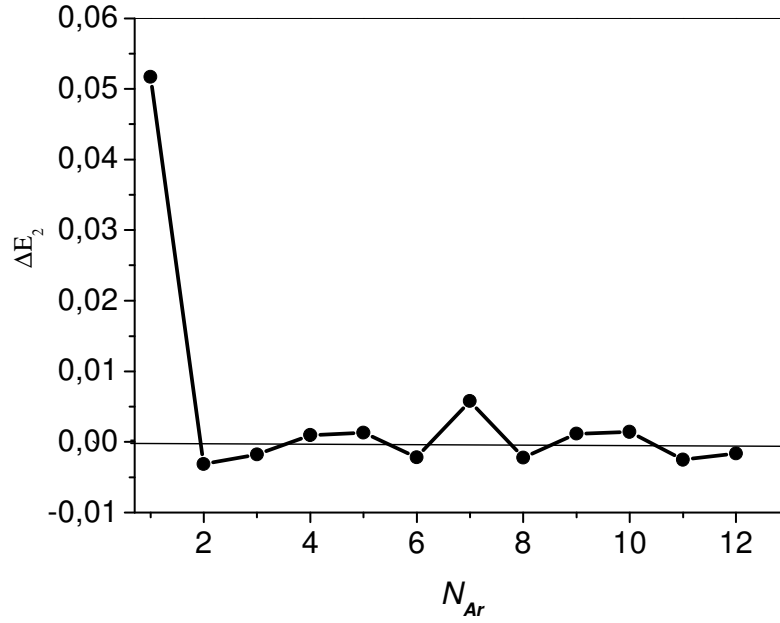
Şekil 4.3 Ar_nKr_m ($m+n=13$) atom yığınlarının Ar sayısına göre kimyasal düzen parametreleri.



Şekil 4.4 Ar_nKr_m ($m+n=13$) atom yığınlarının ortalama en yakın komşu uzaklığının (ANND) Ar atom sayısına göre değişimi.



Şekil 4.5 Ar_nKr_m ($m+n=13$) ikili atom yığınlarının Ar atom sayısına göre fazlalık enerji değişimi.



Şekil 4.6 Ar_nKr_m ($m+n=13$) atom yığınlarının ikinci enerji farkının ($\Delta_2 E$) Ar atom sayısına göre değişimi.

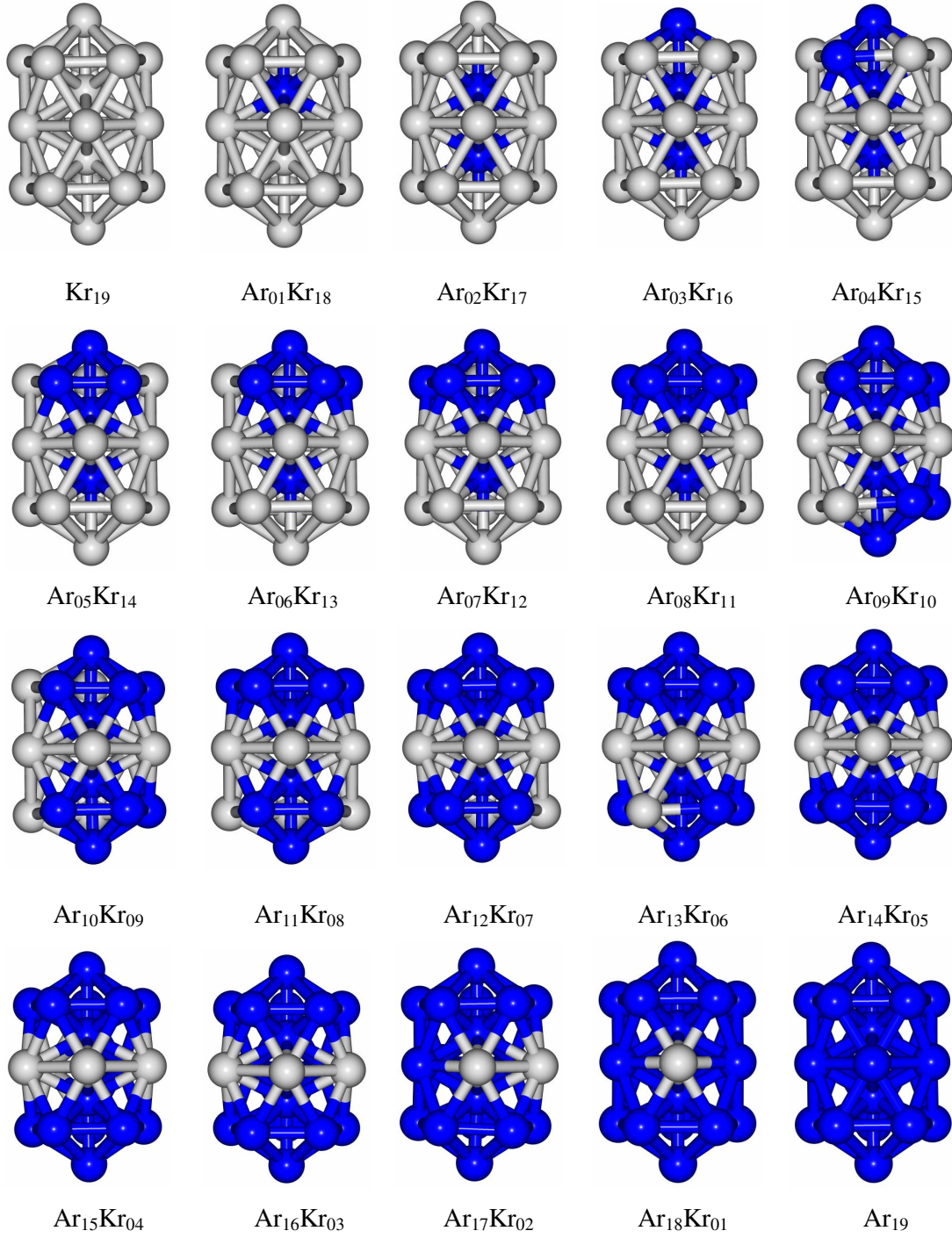
4.3.2 19 Atomlu Ar-Kr Atom Yığınlarının Global Minimum Geometrileri

19 atomlu Ar-Kr atom yığınlarının yapısal özelliklerini incelemek üzere, global minimum enerjileri, fazlalık enerjileri, ANND değerleri ve atomlar arasındaki bağ sayıları Çizelge 4.2’ de verilmiştir. 19 atomlu Ar-Kr yığınlarının tamamı ikili ikosahedral yapıya sahiptir. İkili ikosahedral yapı, 2 tane merkez, 17 tane yüzey atomunun üst üste iki tane beşken çift piramit oluşturacak şekilde yerleşmesinden meydana gelir. Ar atomları merkeze, Kr atomları ise yüzeye yerleşme eğilimindedirler. $\text{Ar}_2\text{Kr}_{17}$ yığın yapısının global minimum geometrisinde bu durum açıkça görülmektedir. Merkezdeki tüm atomlar Ar atomları, yüzeydeki atomların tümünde Kr atomlarıdır. $\text{Ar}_{14}\text{Kr}_5$ yığın yapısında ise 5 tane Kr atomu beşken bir düzlem oluşturacak şekilde geometriyi tam ortadan ikiye ayırmıştır. Yığınların global minimum geometrileri ile birlikte kimyasal düzen parametresi incelendiğinde yine bütün yığınlarda aynı cins atomların gruplaşmış halleri ile kimyasal düzen parametresinin negatif değer almaması beklenen sonucu doğrulamaktadır. Yığın yapılarının global minimum geometrileri incelendiğinde, yığındaki atomların katman oluşturdıkları görülmektedir. Ancak kimyasal düzen parametresinin negatif değer alması için aynı zamanda ikili yığın yapısındaki atomlar arasında ayrışmanın olmaması gerekmektedir. $\text{Ar}_9\text{Kr}_{10}$ ve $\text{Ar}_{10}\text{Kr}_9$ un kimyasal düzen parametreleri sıfırdır ve incelenen yığınlar arasında en karışık yerleşime sahip geometri yapısına sahiplerdir. Şekil 4.9 incelendiğinde ortalama en yakın komşu uzaklığın yığındaki Ar konsantrasyonunun artışı ile lineer olarak azaldığı görülür. Şekil 4.4 ile Şekil 4.9 (13 ve 19 atomlu Ar-Kr yığınlarının ANND değerleri) karşılaştırıldığında ilk iki ve ilk üç değerden sonra grafiğin eğimi azalmıştır. Her iki yığnında global minimum geometrilerini incelediğimizde eğimin değiştiği noktanın merkez atomların Ar atomları olduğu yığınlara karşılık geldiğini görürüz. 19 atomlu ikili Ar-Kr yığın yapılarının tümünde bağ sayısı toplam 68 dir. Ar-Kr atomları arasındaki bağ sayıları 19 atomlu farklı Ar-Kr yığınlarının bazılarında aynı sayıdadır. Bu yığınların kimyasal düzen parametresinde de bir sabitlik söz konusudur. Değişen atom konsantrasyonu ile toplam bağ sayısında bir değişme gözlenmemektedir. Çünkü 19 atomlu Ar-Kr yığınlarında, değişen kompozisyonla ikili ikosahedral yapı değişmektedir. 4.5 ifadesinden elde edilen fazlalık enerji değerlerinin yığındaki Ar atom sayısı ile değişimini veren (4.10) grafik incelendiğinde, $\text{Ar}_2\text{Kr}_{17}$ yığın yapısına karşılık gelen değer ile $\text{Ar}_{14}\text{Kr}_5$ yığın yapısına karşılık gelen değerde de fazlalık enerjideki keskin değişim göze çarpmaktadır. 4.7 ifadesinden elde edilen 19 atomlu Ar-Kr yığınlarının ikinci enerji farkları (Δ_2E) Şekil 4.11’de sunulmuştur. Şekil 4.11’deki grafik incelendiğinde 19 atomlu

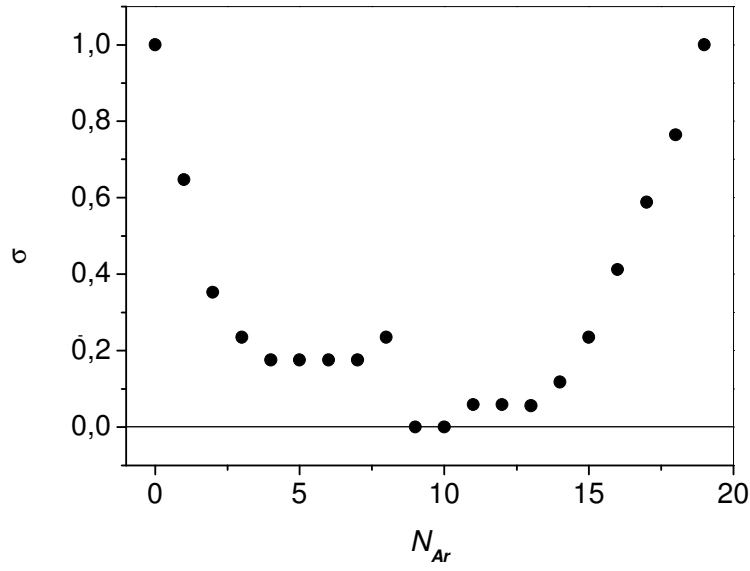
Çizelge 4.2 Ar_nKr_m , ($m+n=19$) atom yığınlarının minimum enerjileri, fazlalık enerjileri, ANND ve bağ sayıları (Enerji birimleri atom başına Ar atomu için LJ birimi ile verilmiştir.)

Atom Yığını	Enerji	Fazlalık Enerji	ANND (Å)	Bağ Sayısı		
				Ar-Ar	Kr-Kr	Ar-Kr
Kr ₁₉	-5.253	0.000	3.786	0	68	0
Ar ₁ Kr ₁₈	-5.229	-0.978	3.732	0	56	12
Ar ₂ Kr ₁₇	-5.200	-1.863	3.679	1	45	22
Ar ₃ Kr ₁₆	-5.126	-1.882	3.662	2	40	26
Ar ₄ Kr ₁₅	-5.053	-1.916	3.644	4	36	28
Ar ₅ Kr ₁₄	-4.980	-1.971	3.626	7	33	28
Ar ₆ Kr ₁₃	-4.908	-2.012	3.609	10	30	28
Ar ₇ Kr ₁₂	-4.834	-2.037	3.591	13	27	28
Ar ₈ Kr ₁₁	-4.761	-2.084	3.574	17	25	26
Ar ₉ Kr ₁₀	-4.686	-2.082	3.556	16	18	34
Ar ₁₀ Kr ₉	-4.612	-2.116	3.539	19	15	34
Ar ₁₁ Kr ₈	-4.537	-2.115	3.523	23	13	32
Ar ₁₂ Kr ₇	-4.463	-2.136	3.505	26	10	32
Ar ₁₃ Kr ₆	-4.388	-2.137	3.489	29	7	32
Ar ₁₄ Kr ₅	-4.314	-2.162	3.472	33	5	30
Ar ₁₅ Kr ₄	-4.213	-1.679	3.452	39	3	26
Ar ₁₆ Kr ₃	-4.119	-1.310	3.430	46	2	20
Ar ₁₇ Kr ₂	-4.021	-0.884	3.409	53	1	14
Ar ₁₈ Kr ₁	-3.920	-0.401	3.389	60	0	8
Ar ₁₉	-3.824	-0.000	3.368	68	0	0

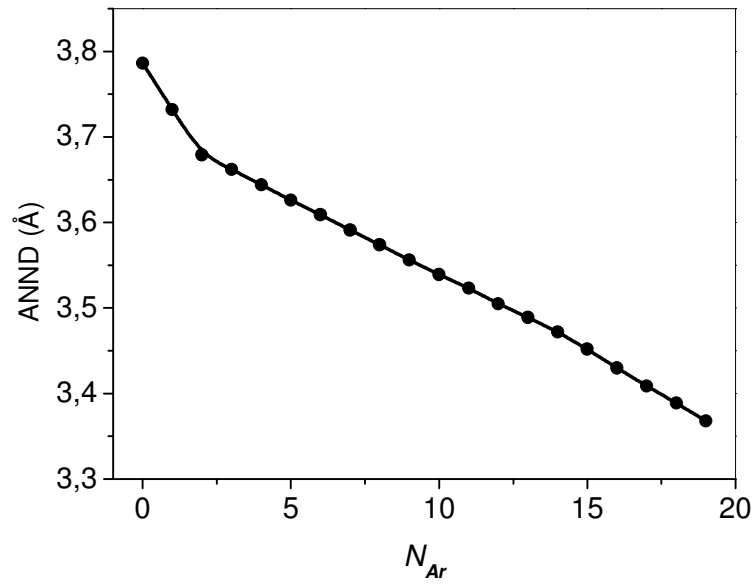
Ar-Kr atom yığınları içinde en kararlı yapının Ar₂Kr₁₇ daha sonra Ar₁₄Kr₅ atom yığının olduğu net bir şekilde gözlenirken, Ar₁Kr₁₈ atom yığınının da diğer yığılara oranla daha kararlı olduğu sonucuna varılmaktadır. Yine en kararlı ilk iki değer fazlalık enerji grafiğinden elde edilen değerlerle çakışmaktadır. Burada Kr₁₉ ve Ar₁₉ atom yığınları hesaba katılmamıştır. Yapı olarak en kararsız yığın ise Ar₁₃Kr₆, daha sonra Ar₁₅Kr₄ ve Ar₁₈Kr₁ atom yığınlarıdır. Şekil 4.7’de sunulan yığınların global minimum geometrilerine bakıldığında Ar atomlarının yığın içinde



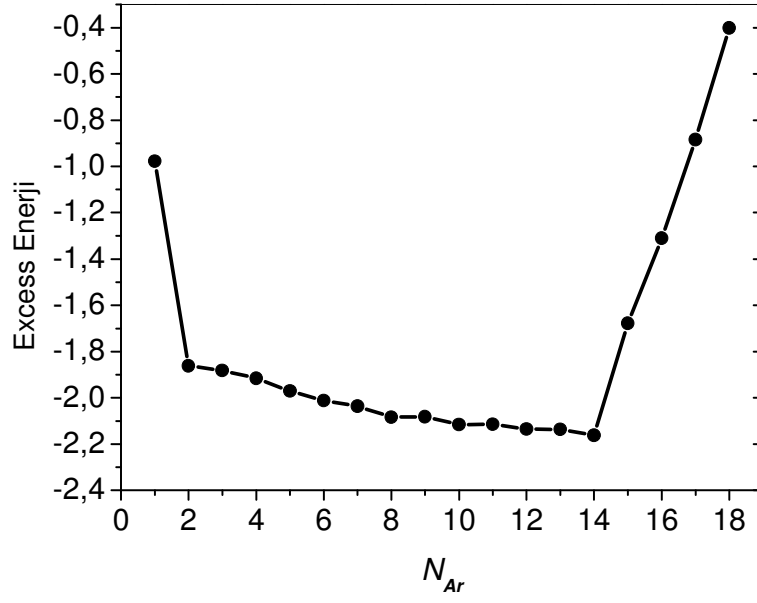
Şekil 4.7 $Ar_n Kr_m$ ($m+n=19$) Atom yığınlarının global minimum geometrileri.



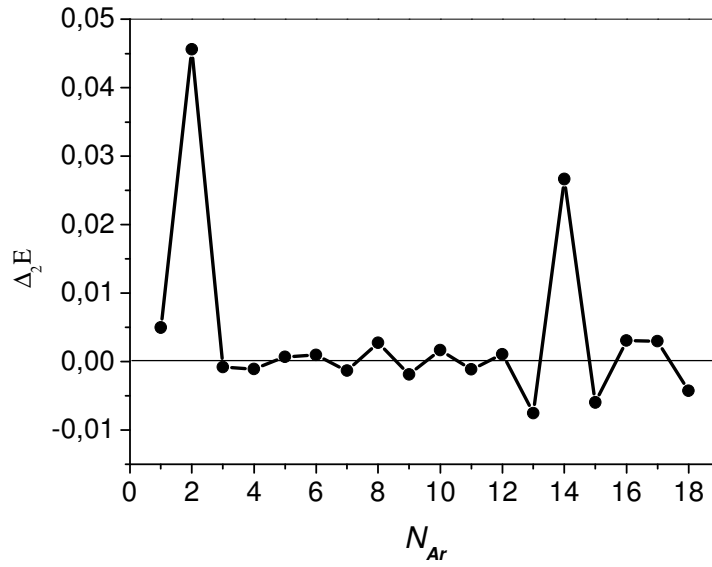
Şekil 4.8 Ar_nKr_m ($m+n=19$) atom yığınlarının Ar sayısına göre kimyasal düzen parametreleri



Şekil 4.9 Ar_nKr_m ($m+n=19$) atom yığınlarının ortalama en yakın komşu uzaklığının (ANND) Ar atom sayısına göre değişimi.



Şekil 4.10 $Ar_n Kr_m$ ($m+n=19$) ikili atom yığınlarının Ar atom sayısına göre fazlalık enerji değişimi.



Şekil 4.11 $Ar_n Kr_m$ ($m+n=19$) atom yığınlarının ikinci enerji farkının ($\Delta_2 E$) Ar atom sayısına göre değişimi.

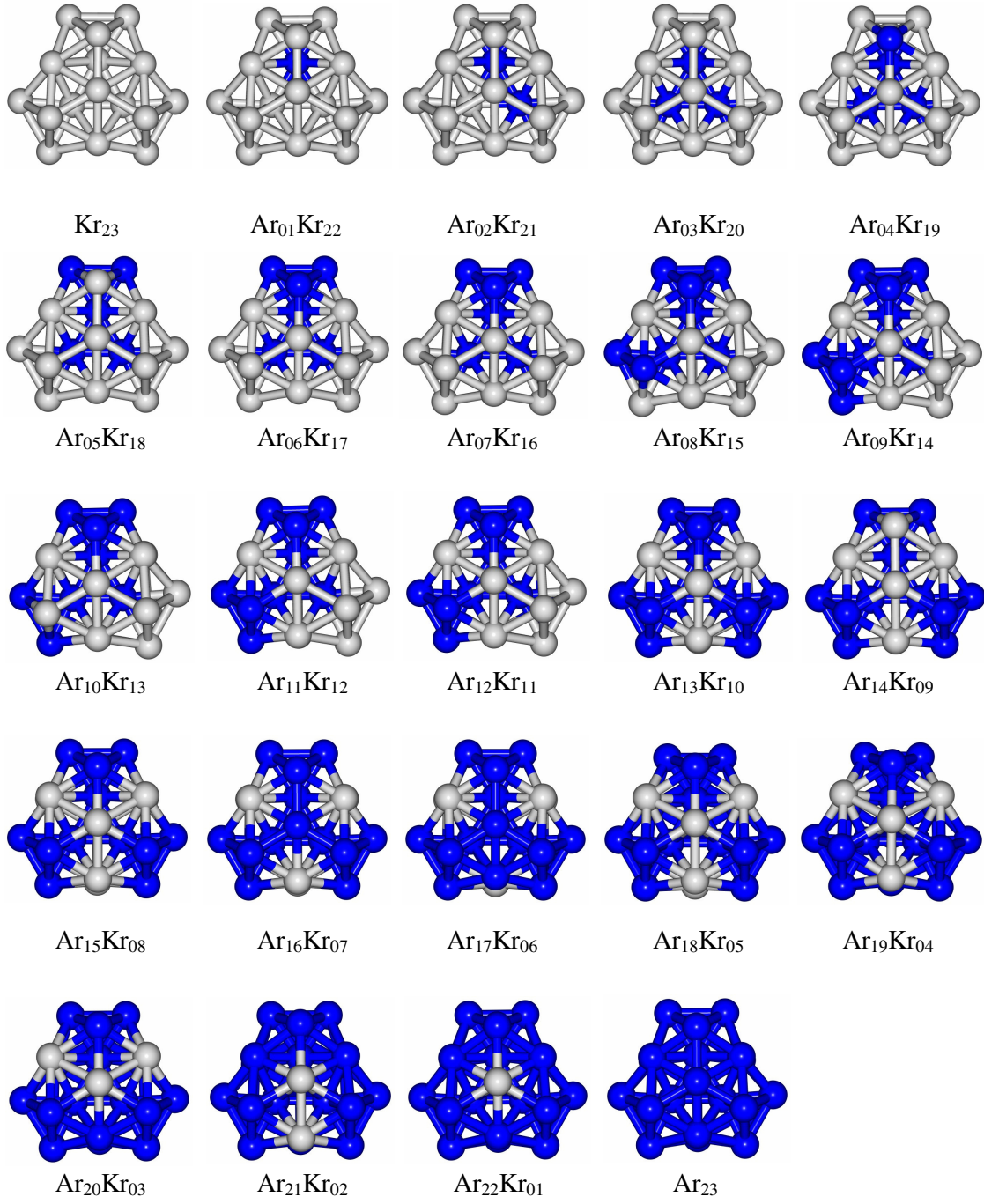
merkeze yerleşmesi kararlılığı olumlu yönde etkilerken, Kr atomlarının arasına yerleşmesi yığın kararlılığını olumsuz yönde etkilemektedir. 19 atomlu ikili yığın yapıları 13 atomlu ikili yığın yapıları ile beraber incelendiklerinde ise merkez atomlarının tamamen Ar atomu olması yığın yapısını diğer yığınlar arasında en kararlı yapı yaptığı görülmektedir. $Ar_{14}Kr_5$ yığın yapısının ikinci en kararlı yapı olmasının sebebi Ar atomlarının iki tane beşken çift piramit oluştururken 5 tane Kr atomunun yığın yapısının tam ortasında beşken bir düzlem oluşturmasıdır.

4.3.3 23 Atomlu Ar-Kr Atom Yığınlarının Global Minimum Geometrilere

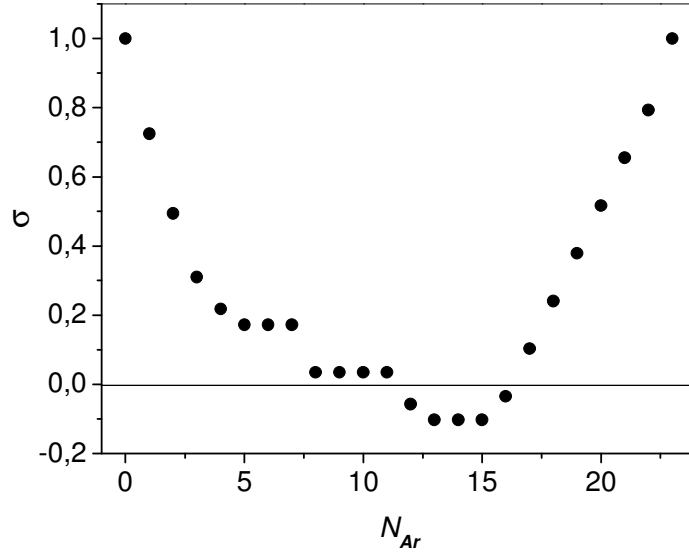
23 atomlu Ar-Kr atom yığınlarının yapısal özelliklerini incelemek üzere global minimum enerjileri, fazlalık enerjileri, ANND değerleri ve atomlar arasındaki bağ sayıları Çizelge 4.3'de verilmiştir. Şekil 4.12 de görüldüğü gibi 23 atomlu Ar-Kr atom yığınlarının global minimum geometrisi üç tane merkez atomdan oluşmaktadır. Bütün yığınlar üçlü ikosahedral yapıdadır. 23 atomlu Ar-Kr yığınlarının Şekil 4.13'de verilen kimyasal düzen parametreleri incelendiğinde negatif değerlerin elde edildiğini görüyoruz. $Ar_{12}Kr_{11}$, $Ar_{13}Kr_{10}$, $Ar_{14}Kr_9$, $Ar_{15}Kr_8$, $Ar_{16}Kr_7$ atom yığınlarına karşılık gelen bu değerler bize bu yığın yapılarının simetri eksenine aynı cins atomların yerleştiğini ve yapıda atomlar arası gruplaşmanın hakim olmadığını ifade eder. Gerçektende bu beş yığın yapısının üçlü ikosahedral geometrisine üç farklı açıdan baktığımızda simetri eksenleri üzerine yalnızca Ar atomlarının yerleştiğini ve yığın içinde atomların tam olarak 13 ve 19'lu Ar-Kr yığınlarında olduğu gibi gruplaşmadıklarını görürüz. Aynı zamanda Ar_7Kr_{16} atom yığını ve bu yığından önceki ilk yedi yığında atomlar arasında gruplaşma söz konusudur. Buna bağlı olarak kimyasal düzen parametreleri pozitifdir. Şekil 4.14'de verilen yığın atomlarının ortalama en yakın komşu uzaklıkları yine yığın yapısındaki Ar atom sayısının artışı ile ilk dört değerde hızlıca azalmakta ilk dört değerden sonra daha yavaş ve lineer bir azalış göstermektedir. Yine grafikteki hızlı düşüşe karşılık gelen değerler minimum enerji geometrisinde merkeze Ar atomlarının yerleşmesine karşılık gelmektedir. Ar atomları merkezde yerleşebilecekleri bir konum kalmadığından yüzeye yerleşmeye başladıklarında ortalama en yakın komşu uzaklık daha yavaş azalmaktadır. Eğimde hafif bir değişiklikte $Ar_{15}Kr_{08}$ atom yığınının sonrasında gözlenir, bu yığınlardaki Kr sayısının azalmasına karşılık gelmektedir. Şekil 4.13, Şekil 4.14 ile kıyaslanacak olursa ANND görülen azalmaların kimyasal düzen parametresi ile uyum içinde olduğu görülür. Yine ilk dört değer σ parametresi içinde daha büyük aralıklarla sıfıra yaklaşmıştır. 23 atomlu ikili Ar-Kr yığın yapılarının tümünde bağ sayısı toplam 87'dir. Ar-Kr

Çizelge 4.3 Ar_nKr_m , ($m+n=23$) atom yığınlarının minimum enerjileri, fazlalık enerjileri, ANND ve bağ sayıları (Enerji birimleri atom başına Ar atomu için LJ birimi ile verilmiştir).

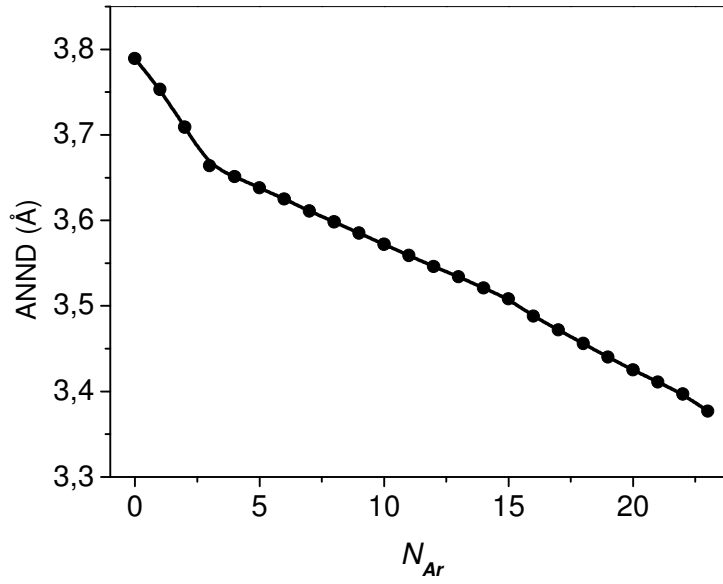
Atom Yığını	Enerji	Fazlalık Enerji	ANND (Å)	Bağ Sayısı		
				Ar-Ar	Kr-Kr	Ar-Kr
Kr_{23}	-5.544	-0.000	3.796	0	87	0
$\text{Ar}_1\text{Kr}_{22}$	-5.529	-1.156	3.753	0	75	12
$\text{Ar}_2\text{Kr}_{21}$	-5.517	-2.390	3.709	1	64	22
$\text{Ar}_3\text{Kr}_{20}$	-5.504	-3.597	3.664	3	54	30
$\text{Ar}_4\text{Kr}_{19}$	-5.439	-3.600	3.651	4	49	34
$\text{Ar}_5\text{Kr}_{18}$	-5.375	-3.639	3.638	6	45	36
$\text{Ar}_6\text{Kr}_{17}$	-5.311	-3.684	3.625	9	42	36
$\text{Ar}_7\text{Kr}_{16}$	-5.247	-3.713	3.611	12	39	36
$\text{Ar}_8\text{Kr}_{15}$	-5.182	-3.712	3.598	12	33	42
$\text{Ar}_9\text{Kr}_{14}$	-5.117	-3.746	3.585	15	30	42
$\text{Ar}_{10}\text{Kr}_{13}$	-5.052	-3.758	3.572	18	27	42
$\text{Ar}_{11}\text{Kr}_{12}$	-4.988	-3.776	3.559	21	24	42
$\text{Ar}_{12}\text{Kr}_{11}$	-4.922	-3.770	3.546	22	19	46
$\text{Ar}_{13}\text{Kr}_{10}$	-4.857	-3.783	3.534	24	15	48
$\text{Ar}_{14}\text{Kr}_9$	-4.791	-3.785	3.521	27	12	48
$\text{Ar}_{15}\text{Kr}_8$	-4.726	-3.793	3.508	30	9	48
$\text{Ar}_{16}\text{Kr}_7$	-4.640	-3.332	3.488	36	6	45
$\text{Ar}_{17}\text{Kr}_6$	-4.558	-2.938	3.472	43	5	39
$\text{Ar}_{18}\text{Kr}_5$	-4.474	-2.521	3.456	50	4	33
$\text{Ar}_{19}\text{Kr}_4$	-4.390	-2.083	3.440	57	3	27
$\text{Ar}_{20}\text{Kr}_3$	-4.301	-1.564	3.425	64	2	21
$\text{Ar}_{21}\text{Kr}_2$	-4.213	-1.035	3.411	71	1	15
$\text{Ar}_{22}\text{Kr}_1$	-4.124	-0.498	3.397	78	0	9
Ar_{23}	-4.037	-0.000	3.377	87	0	0



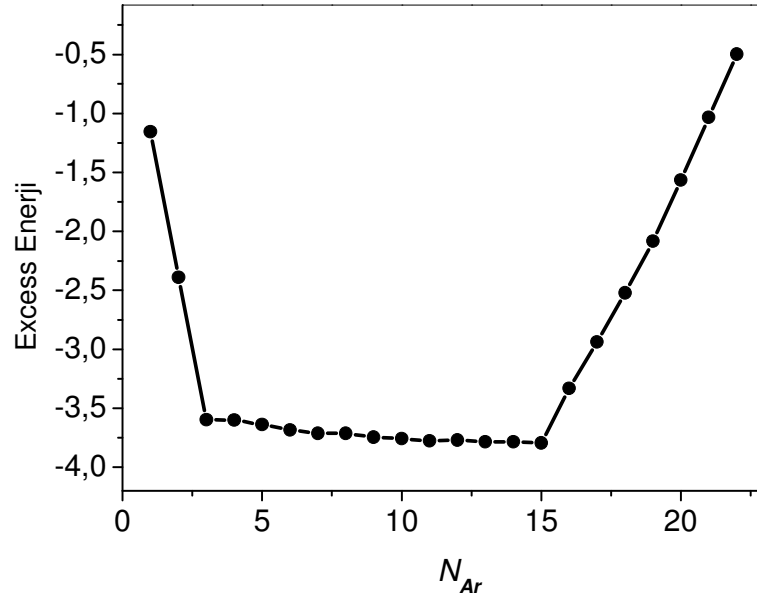
Şekil 4.12 Ar_nKr_m ($m+n=23$) Atom yığınlarının global minimum geometrileri.



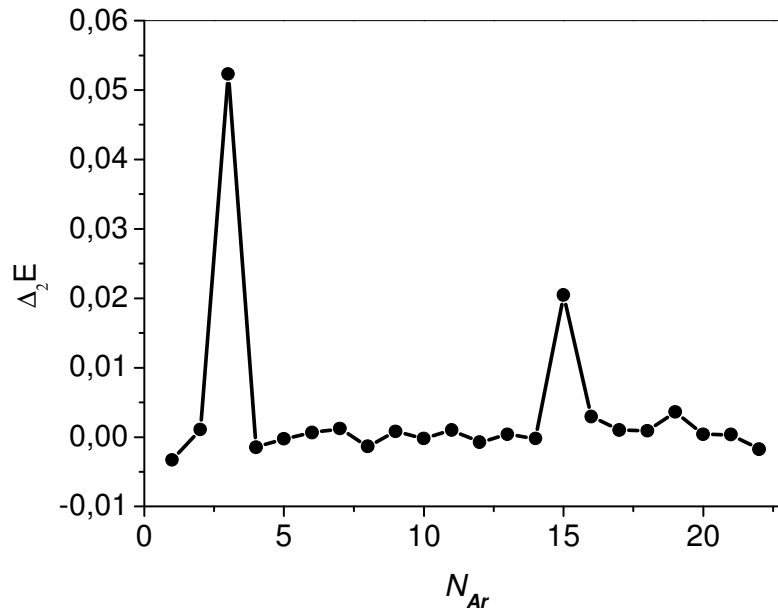
Şekil 4.13 $Ar_n Kr_m$ ($m+n=23$) atom yığınlarının Ar sayısına göre kimyasal düzen parametreleri.



Şekil 4.14 $Ar_n Kr_m$ ($m+n=23$) atom yığınlarının ortalama en yakın komşu uzaklığının (ANND) Ar atom sayısına göre değişimi.



Şekil 4.15 $Ar_n Kr_m$ ($m+n=23$) ikili atom yığınlarının Ar atom sayısına göre fazlalık enerji değişimi.



Şekil 4.16 $Ar_n Kr_m$ ($m+n=23$) atom yığınlarının ikinci enerji farkının ($\Delta_2 E$) Ar atom sayısına göre değişimi.

atomları arasındaki bağ sayıları 23 atomlu farklı Ar-Kr yığınlarının bazılarında aynı sayıdadır. Bu yığınların kimyasal düzen parametresinde de bir sabitlik söz konusudur. Değişen atom konsantrasyonu ile toplam bağ sayısında bir değişme gözlenmemektedir. Çünkü 23 atomlu Ar-Kr yığın yapılarında kompozisyon değişse de üçlü ikosahedral yapı hep aynı kalmaktadır.

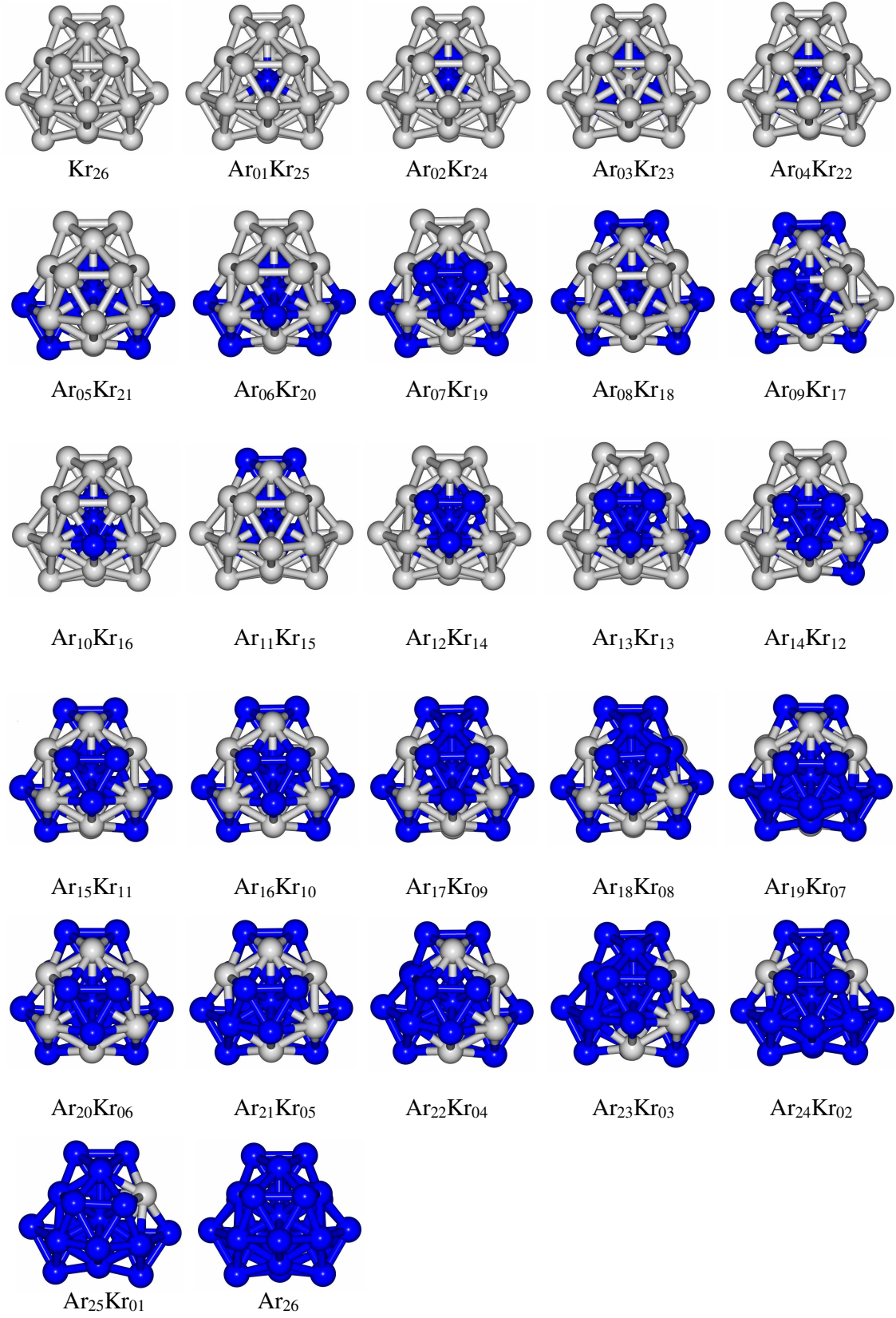
4.5 ifadesinden elde edilen fazlalık enerji değerlerinin yığındaki Ar atom sayısı ile değişimini veren (4.15) grafik incelendiğinde, $\text{Ar}_3\text{Kr}_{20}$ yığın yapısına karşılık gelen değer ile $\text{Ar}_{15}\text{Kr}_8$ yığın yapısına karşılık gelen değerde de fazlalık enerjideki keskin değişim göze çarpmaktadır. 4.7 ifadesinden elde edilen 23 atomlu Ar-Kr yığınlarının ikinci enerji farkları (Δ_2E) Şekil 4.16 da sunulmuştur. Şekil 4.16 daki grafik incelendiğinde 23 atomlu Ar-Kr atom yığınları içinde en kararlı yapının $\text{Ar}_3\text{Kr}_{20}$ daha sonra $\text{Ar}_{15}\text{Kr}_8$ atom yığının olduğu net bir şekilde gözlenirken, $\text{Ar}_{19}\text{Kr}_4$ atom yığınının da diğer yığınlara oranla daha kararlı olduğu sonucuna varılmaktadır. Yine en kararlı ilk iki değer fazlalık enerji grafiğinden elde edilen değerlerle çakışmaktadır. Yapı olarak en kararsız yığın ise $\text{Ar}_1\text{Kr}_{22}$, daha sonra $\text{Ar}_{22}\text{Kr}_1$ atom yığınıdır. Burada Kr_{23} ve Ar_{23} atom yığınları hesaba katılmamıştır. 13'lü ve 19'lü Ar-Kr atom yığınlarında olduğu gibi 23 atomlu yığınlarda da en kararlı yapı merkez atomlarının tümünün Ar atomları, yüzeydeki atomların tümünün de Kr atomları olduğu yığın yapılarıdır. Merkezdeki tüm atomların aynı cins atomlar olmamasının atomlar arasındaki bağ uzunluklarında bir orantısızlığa yol açacağını düşünürsek yığınlardaki kararsızlığı bu duruma bağlayabiliriz.

4.3.4 26 Atomlu Ar-Kr Atom Yığınlarının Global Minimum Geometrileri

26 atomlu Ar-Kr atom yığınlarının yapısal özelliklerini incelemek üzere, global minimum enerjileri, fazlalık enerjileri, ANND değerleri ve atomlar arasındaki bağ sayıları Çizelge 4.4 de verilmiştir. Şekil 4.17 de görüldüğü gibi 26 atomlu Ar-Kr atom yığınlarının global minimum geometrisi dört tane merkez atomdan oluşmaktadır. Bu dört atomun oluşturduğu üçgen piramit (tetrahedral) yapının etrafına yerleşen 22 atom, dörtlü ikosahedral yapıyı meydana getirmektedir. Ve yine 26 atomlu Ar-Kr yığın yapılarında değişen kompozisyonla global minimum geometri değişmemektedir. 26 atomlu Ar-Kr yığınlarının Şekil 4.18 de verilen kimyasal düzen parametreleri incelendiğinde negatif değerlerin elde edildiğini görüyoruz. $\text{Ar}_{14}\text{Kr}_{12}$, $\text{Ar}_{15}\text{Kr}_{11}$, $\text{Ar}_{16}\text{Kr}_{10}$ atom yığınlarına karşılık gelen bu değerler bize bu yığın yapılarının aynı cins atomlarının bir katman oluşturacak şekilde yerleştiğini ve yapıda atomlar arası gruplaşmanın hakim olmadığını ifade eder. Bir katmanı Ar atomları oluştururken bir

Çizelge 4.4 Ar_nKr_m , ($m+n=26$) atom yığınlarının minimum enerjileri, fazlalık enerjileri, ANND ve bağ sayıları (Enerji birimleri atom başına Ar atomu için LJ birimi ile verilmiştir).

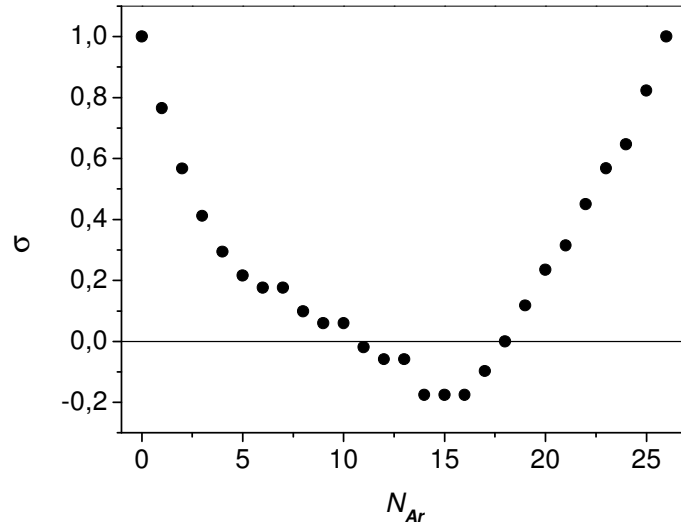
Atom Yığını	Enerji	Fazlalık Enerji	ANND (Å)	Bağ Sayısı		
				Ar-Ar	Kr-Kr	Ar-Kr
Kr_{26}	-5.722	-0.000	3.807	0	102	0
$\text{Ar}_1\text{Kr}_{25}$	-5.710	-1.254	3.769	0	90	12
$\text{Ar}_2\text{Kr}_{24}$	-5.704	-2.650	3.730	1	79	22
$\text{Ar}_3\text{Kr}_{23}$	-5.703	-4.177	3.691	3	69	30
$\text{Ar}_4\text{Kr}_{22}$	-5.705	-5.772	3.650	6	60	36
$\text{Ar}_5\text{Kr}_{21}$	-5.644	-5.742	3.639	7	55	40
$\text{Ar}_6\text{Kr}_{20}$	-5.584	-5.743	3.629	9	51	42
$\text{Ar}_7\text{Kr}_{19}$	-5.524	-5.752	3.617	12	48	42
$\text{Ar}_8\text{Kr}_{18}$	-5.463	-5.723	3.607	13	43	46
$\text{Ar}_9\text{Kr}_{17}$	-5.403	-5.721	3.596	15	39	48
$\text{Ar}_{10}\text{Kr}_{16}$	-5.343	-5.707	3.585	18	36	48
$\text{Ar}_{11}\text{Kr}_{15}$	-5.282	-5.680	3.575	19	31	52
$\text{Ar}_{12}\text{Kr}_{14}$	-5.221	-5.658	3.564	21	27	54
$\text{Ar}_{13}\text{Kr}_{13}$	-5.161	-5.643	3.554	24	24	54
$\text{Ar}_{14}\text{Kr}_{12}$	-5.099	-5.595	3.543	24	18	60
$\text{Ar}_{15}\text{Kr}_{11}$	-5.039	-5.573	3.533	27	15	60
$\text{Ar}_{16}\text{Kr}_{10}$	-4.978	-5.559	3.522	30	12	60
$\text{Ar}_{17}\text{Kr}_9$	-4.898	-5.022	3.510	36	10	56
$\text{Ar}_{18}\text{Kr}_8$	-4.820	-4.542	3.493	43	8	51
$\text{Ar}_{19}\text{Kr}_7$	-4.741	-4.065	3.480	50	7	45
$\text{Ar}_{20}\text{Kr}_6$	-4.662	-3.572	3.468	57	6	39
$\text{Ar}_{21}\text{Kr}_5$	-4.580	-3.984	3.456	63	4	35
$\text{Ar}_{22}\text{Kr}_4$	-4.499	-3.428	3.440	71	3	28
$\text{Ar}_{23}\text{Kr}_3$	-4.418	-1.879	3.428	78	2	22
$\text{Ar}_{24}\text{Kr}_2$	-4.334	-1.264	3.418	84	0	18
$\text{Ar}_{25}\text{Kr}_1$	-4.251	-0.659	3.402	93	0	9
Ar_{26}	-4.166	-0.000	3.387	102	0	0



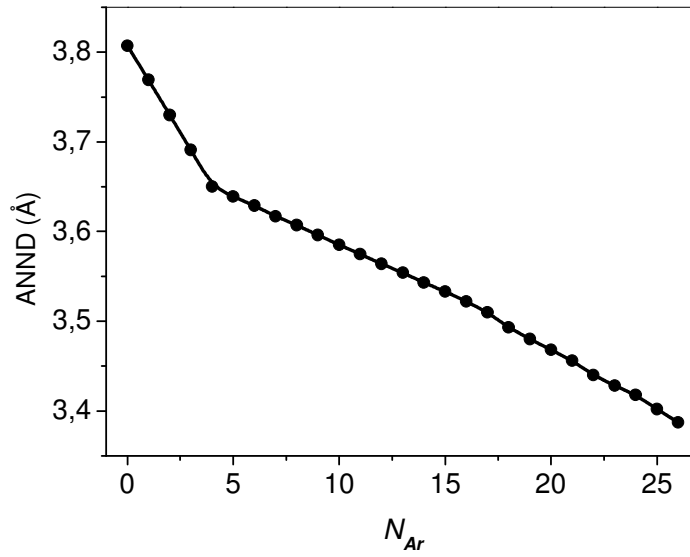
Şekil 4.17 Ar_nKr_m ($m+n=26$) Atom yığınlarının global minimum geometrileri.

sonraki katmanı Kr atomları oluşturmaktadır. Yine kimyasal düzen parametresi ile yığınların global minimum geometrileri karşılaştırıldığında, atomlar arasında ayrılmanın gözlemlendiği yani aynı cins atomların bir arada olma eğiliminin olduğu yığın yapılarının pozitif σ değerlerine sahip olduğunu görmekteyiz. Şekil 4.19 de sunulan 26 atomlu Ar-Kr yığınlarının ortalama en yakın komşu uzaklıkları incelendiğinde 13, 19 ve 23 atomlu yığınlar da olduğu gibi ilk birkaç değerde eğim daha fazlayken Ar atom sayısının 4 olduğu değerden sonra eğim azalmış, 17 tane Ar atomundan sonrada tekrar eğim biraz artmıştır. Bu 4 tane Ar atomu içeren yığın merkezde üçgen piramit oluşturacak şekilde merkez atomlarının tamamının Ar atomları olduğu Ar_4Kr_{22} yığına karşılık gelmektedir. Tüm yüzey atomları Kr atomlarıdır. Ar atomları yüzeye yerleşmeye başladığında ANND değeri artan Ar atomu sayısı ile daha yavaş azalmaktadır. $Ar_{17}Kr_9$ atom yığınının sonradan ANND değerindeki azalma Ar atom sayısının artması ile tekrar biraz daha hızlı azalma göstermektedir. Şekil 4.18, Şekil 4.19 ile kıyaslanacak olursa ANND da görülen azalmaların kimyasal düzen parametresi ile uyum içinde olduğu görülür. Yine ilk beş değer σ parametresi içinde daha büyük aralıklarla sıfıra yaklaşmıştır. 26 atomlu ikili Ar-Kr yığın yapılarının tümünde bağ sayısı toplam 102 dir. Ar-Kr atomları arasındaki bağ sayıları 26 atomlu farklı Ar-Kr yığınlarının bazılarında aynı sayıdadır. Bu yığınların kimyasal düzen parametresinde de bir sabitlik söz konusudur. Değişen atom konsantrasyonu ile toplam bağ sayısında bir değişme gözlenmemektedir. Çünkü 26 atomlu Ar-Kr yığın yapılarının tümü dörtdü ikosahedral yapıdadır.

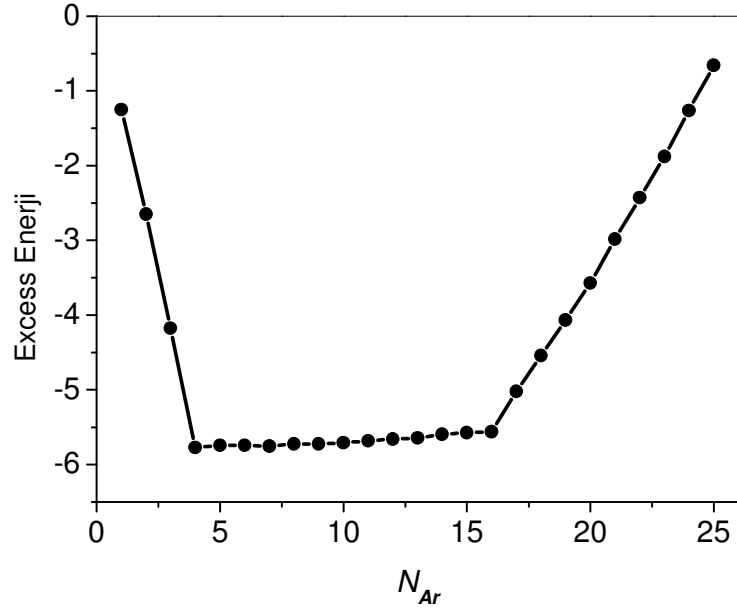
4.5 ifadesinden elde edilen fazlalık enerji değerlerinin yığındaki Ar atom sayısı ile değişimini veren (4.20) grafik incelendiğinde, Ar_4Kr_{22} yığın yapısına karşılık gelen değer ile $Ar_{16}Kr_{10}$ yığın yapısına karşılık gelen değerde de fazlalık enerjideki keskin değişim göze çarpmaktadır. 4.7 ifadesinden elde edilen 26 atomlu Ar-Kr yığınlarının ikinci enerji farkları (Δ_2E) Şekil 4.21 de sunulmuştur. Şekil 4.21 deki grafik incelendiğinde 26 atomlu Ar-Kr atom yığınları içinde en kararlı yapının Ar_4Kr_{22} daha sonra $Ar_{16}Kr_{10}$ atom yığının olduğu net bir şekilde gözlenirken, $Ar_{20}Kr_6$ atom yığınının da diğer yığınlarla oranla biraz daha kararlı olduğu sonucuna varılmaktadır. Yine en kararlı ilk iki değer fazlalık enerji grafiğinden elde edilen değerlerle çakışmaktadır. Yapı olarak en kararsız yığın ise Ar_1Kr_{25} , daha sonra Ar_2Kr_{24} atom yığınıdır. Burada Kr_{26} ve Ar_{26} atom yığınları hesaba katılmamıştır. 13, 19 ve 23'lü Ar-Kr atom yığınlarında olduğu gibi 26 atomlu yığınlar da en kararlı yapı merkez atomlarının tümünün Ar atomları, yüzeydeki atomların tümünün de Kr atomları olduğu yığın yapılarıdır. Artık ikosahedral bazlı yığınlar için bu durumu bir genelleme olarak kabul edebiliriz.



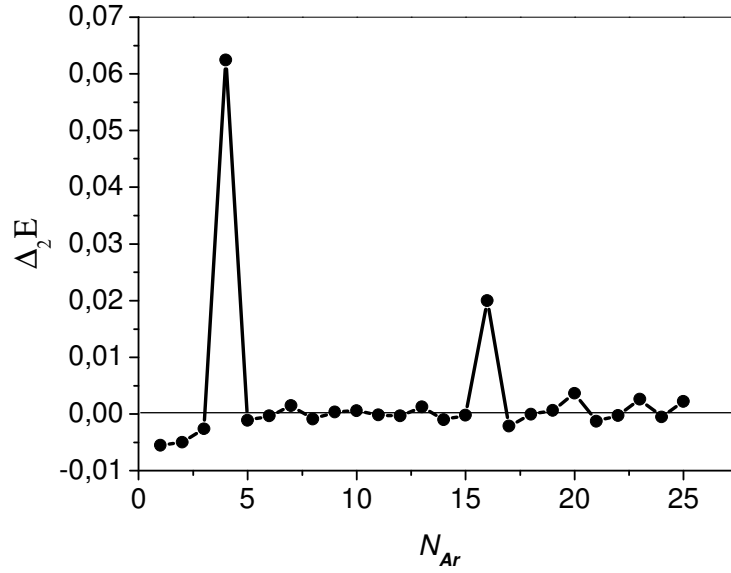
Şekil 4.18 Ar_nKr_m ($m+n=26$) atom yığınlarının Ar sayısına göre kimyasal düzen parametreleri.



Şekil 4.19 Ar_nKr_m ($m+n=26$) atom yığınlarının ortalama en yakın komşu uzaklığının (ANND) Ar atom sayısına göre değişimi.



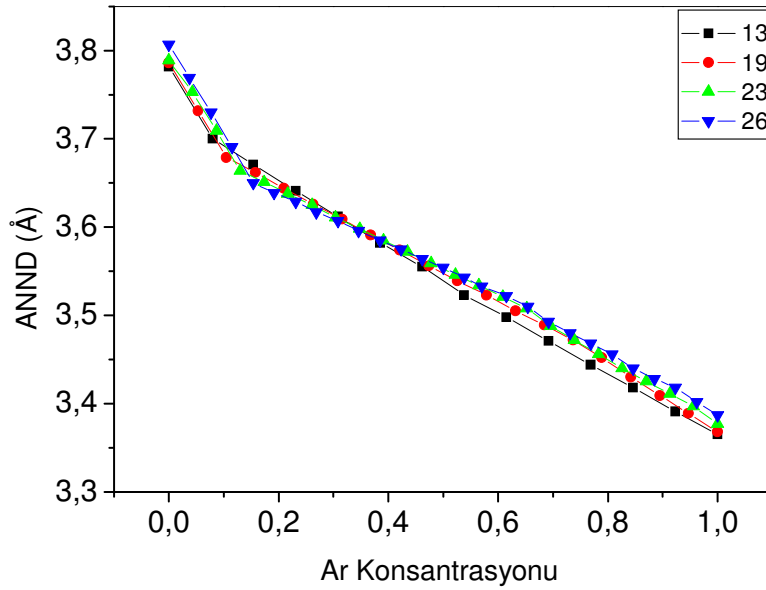
Şekil 4.20 Ar_nKr_m ($m+n=26$) ikili atom yığınlarının Ar atom sayısına göre fazlalık enerji değişimi



Şekil 4.21 Ar_nKr_m ($m+n=26$) atom yığınlarının ikinci enerji farkının ($\Delta_2 E$) Ar atom sayısına göre değişimi.

4.3.5 13, 19, 23 ve 26 Atomlu Ar-Kr Atom Yığınlarının En Yakın Komşu Uzaklıklarının Karşılaştırılması

Şekil 4.22 deki grafikte 13, 19, 23 ve 26 atomlu Ar-Kr yığınlarının Ar konsantrasyonuna göre ANND değerleri verilmektedir. Yığınlarda toplam atom sayısı değiştiği halde bu değerlerin birbirine oldukça yakın değerler olduğu gözlenmektedir. Yığın yapılarında Ar konsantrasyonunun artması ile azalan ANND değeri belli bir noktaya kadar daha hızlı azalırken bu noktadan sonra daha yavaş azalmıştır. Tüm yığın yapılarında ortak olan bu değişimin, merkez atomların Ar, yüzeydeki tüm atomlarında Kr atomları olduğu yığın yapılarından sonra gerçekleştiği gözlenmiştir. Ayrıca bütün yığın yapılarında ANND eğrisinin eğimindeki bu keskin değişim, yığın yapılarının %10 oranında Ar konsantrasyonu içerdiği durumlara karşılık gelmektedir.



Şekil 4.22 13, 19, 23 ve 26 atomlu Ar-Kr yığınlarının ortalama en yakın komşu uzaklıklarının (ANND) Ar konsantrasyonuna göre değişimi.

BÖLÜM 5

Ar-Kr İKİLİ ATOM YIĞINLARININ TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ

5.1 GİRİŞ

Küçük LJ yığınlarının katı-sıvı faz geçişleri yığınların termodinamik özelliklerini anlamak için literatürde önemli bir yere sahiptir. Sonlu sistemlerin bulk sistemlerle uyuşmayan en önemli özelliklerinden biri faz dönüşümleridir. 13 atomlu ikili Ar-Kr yığınları (Frantz 1996, Frantz 1997), Ar-Xe yığınları (Mehra et al. 1999) ve Ar-Ne yığınları (Fanourgakis et al. 2003) daha önce erime dinamikleri açısından incelenmiş ve bu yığınların sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ısı kapasitesi eğrileri çizildiğinde, iki ayrı maksimum pike sahip oldukları görülmüştür. Bunlardan daha düşük değere sahip olan pikin ön erimeyi (premelting) ifade ettiği sonucuna varmışlardır.

Bu bölümde PTMC benzetim yöntemi Ar_nKr_m atom yığınlarının kanonik ısı kapasitesini hesaplamak için, $N = n + m$ yığındaki atomların toplam sayısını göstermek üzere $N=13, 19, 23$ ve 26 'lı atom yığınları için kullanılmıştır. Hesaplamalar 10^6 MC adımı için gerçekleştirilirken 10^5 adım sistemin termal dengeye gelmesi için ayrıldı. $N=13, 19, 23$ ve 26 atomlu asal gaz yığınlarını sınırlayacak kürenin maksimum yarıçapı, benzetim yöntemine ve atom sayısına bağlı olarak LJ biriminde $(3 \times \sigma_{Ar-Ar})$ olarak seçilmiştir. Her bir benzetim için sıcaklık aralığı LJ biriminde $\Delta t^* = 0.02$ alınarak 40 benzetim hesabı gerçekleştirilmiştir. Etkileşim potansiyel enerjisi fonksiyonu olarak LJ potansiyel enerji fonksiyonu (2.3) kullanılmıştır.

5.2 Ar-Kr İKİLİ ATOM YIĞINLARININ ISI KAPASİTELERİ

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ısı kapasitesi $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)$ aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$C_v = k_B \beta^2 \left[\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right] \quad (5.1)$$

Burada k_B Boltzmann sabitini, $\beta = \frac{1}{k_B T}$, T sıcaklığı, E enerjiyi ve $\langle E \rangle$ enerjinin ortalamasını ifade eder (Neirotti et al. 2000, Calvo et al. 2000). Bu çalışmada atom yığınlarının katı-sıvı faz geçişini incelemek amacı ile kalorik eğrileri elde edilmiştir. Kalorik eğride eğrinin eğiminin değiştiği, aynı zamanda ısı kapasitesinde ani bir artışın olduğu bölge atom yığınları ya da bulk maddelerin katı-sıvı faz geçişlerine karşılık gelir. Kalorik eğriyi kanonik topluluklarda elde etmek için sıcaklığın fonksiyonu olarak enerjiyi bilmemiz gerekir. Kanonik enerji aşağıdaki gibi tanımlanır (Haberland 2000).

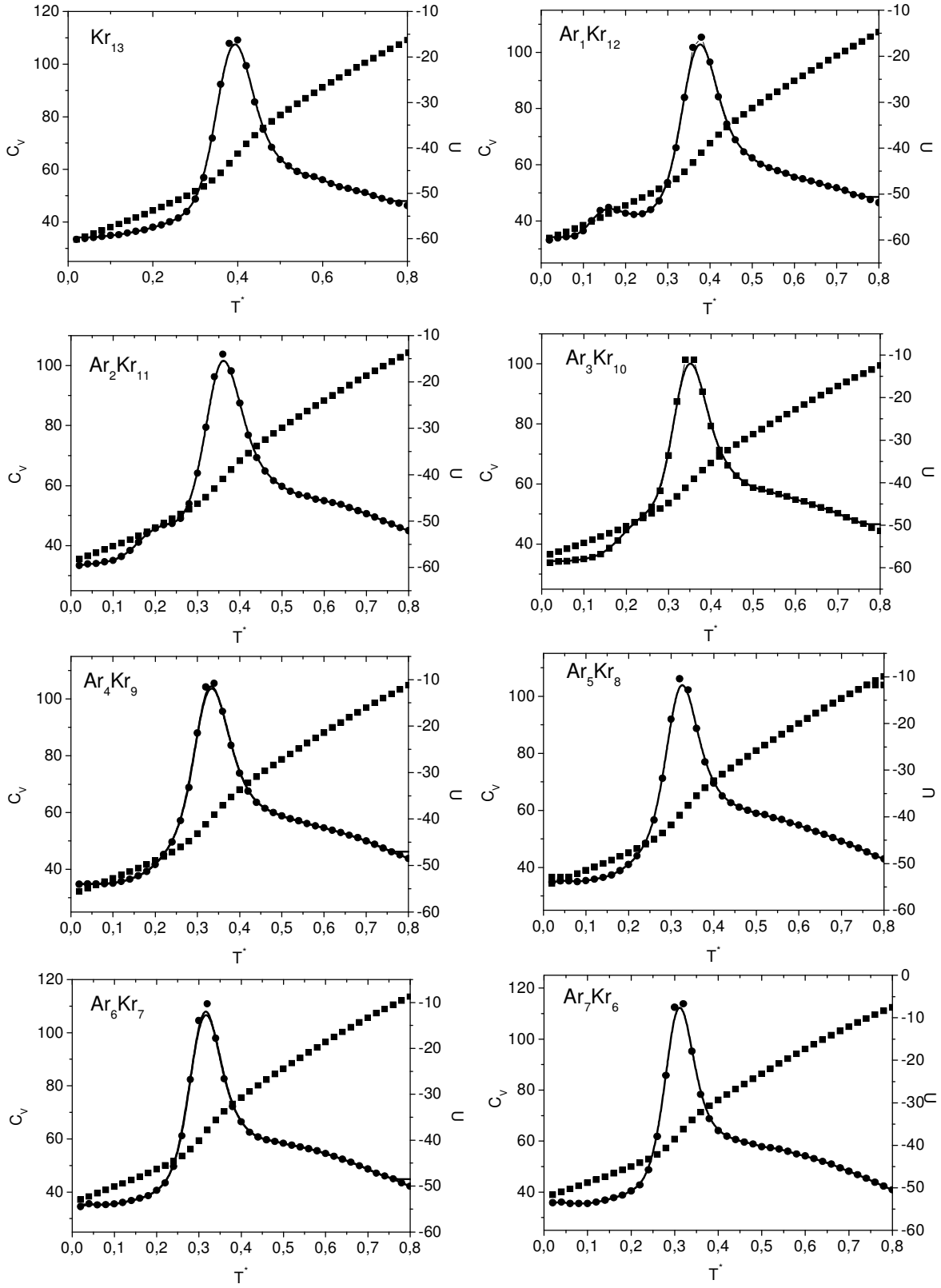
$$E_{kanonik} = \frac{\int E P_T(E) dE}{\int P_T(E) dE} \quad (5.2)$$

Burada E toplam enerjiyi, $P_T(E)$ ise sistemin T sıcaklığında E enerjisinde bulunma olasılığını verir.

Ar_nKr_m , ($n+m=13, 19, 23, 26$) atom yığınlarının ısı kapasiteleri ve kanonik enerji değerleri PTMC benzetim yöntemi kullanılarak sırasıyla eşitlik (5.1) ve (5.2)'den elde edilmiştir. Isı kapasitesi ve kanonik enerjinin sıcaklığa bağlı grafikleri çizilerek erime sıcaklıkları, atomların yığın içinde karışma oranına göre ve minimum enerji geometrilerine göre değerlendirilmiştir. Ayrıca her yığın için ısı kapasitesi eğrilerinden elde edilen maksimum piklerin karşılık geldiği sıcaklık değerleri bir tablo haline getirilmiştir.

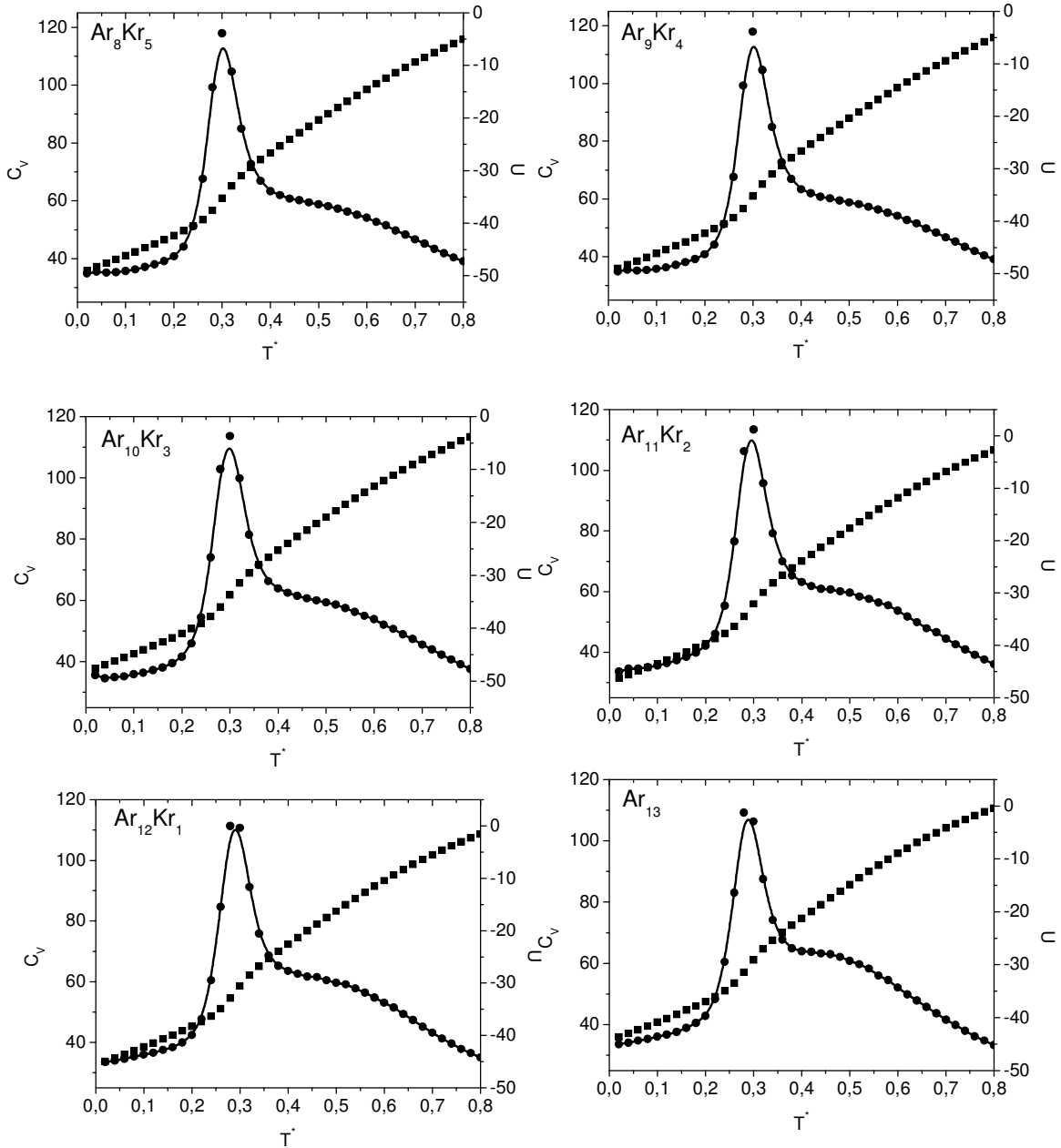
5.3 13-ATOMLU Ar-Kr İKİLİ ATOM YIĞINLARININ ISI KAPASİTELERİ

13 Atomlu Ar-Kr atom yığınlarının ısı kapasiteleri incelendiğinde Ar_1Kr_{12} , Ar_2Kr_{11} , Ar_3Kr_{10} atom yığınlarında iki ayrı pik gözlenmiştir. Bunlardan ilki çok daha düşük ısı kapasitesi değerlerine karşılık gelmektedir ve Ar_1Kr_{12} yığın yapısında daha belirgindir. Ar_1Kr_{12} atom yığını incelediğimiz 13 atomlu Ar-Kr atom yığınları içinde en kararlı olan yapıdır. İkosahedral yapıdaki Ar_1Kr_{12} yığın yapısı merkezinde Ar, yüzeyinde tamamen Kr atomlarından oluşmuştur. İkinci pik çok daha büyük ısı kapasitesi değerine karşılık gelmekle birlikte kalorik eğrinin eğiminde değişikliğin olduğu bölgede yer almaktadır. Bu bölge faz geçişinin olduğu bölgedir. Ön erime olarak adlandırdığımız bölgede enerji değerinde bir değişim söz konusu değildir. Kalorik eğrinin eğiminde ani artışın başladığı sıcaklık değerini erimenin başladığı nokta olarak ele aldığımızda, Ar sayısının artışı ile birlikte erimenin daha,

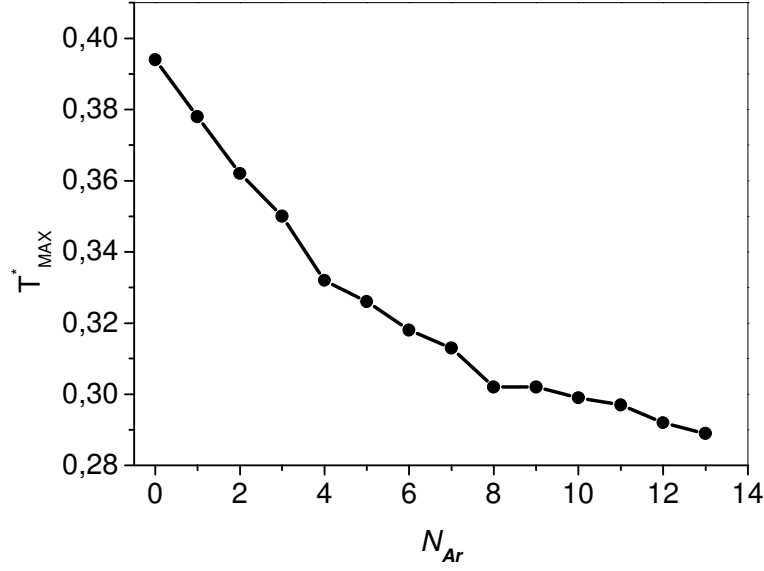


Şekil 5.1 Ar_nKr_m ($m+n=13$) atom yığınlarının ısı kapasiteleri (•-•) ve kalorik (▪-▪) eğrileri.

Şekil 5.1 (devam ediyor)



düşük sıcaklık değerlerinde başladığını görürüz. Saf Kr_{13} yığın yapısının ısı kapasitesi eğrisi, Ar_{13} yığın yapısının ısı kapasitesi eğrisi ile karşılaştırıldığında, maksimum pikin Ar_{13} yığın yapısında daha düşük sıcaklık da olduğu görülmektedir. Ar atom sayısı arttıkça katı-sıvı faz geçişine karşılık gelen ısı kapasitesinin maksimum değeri de daha düşük sıcaklıklarda gözlenmektedir. Şekil 5.2'den de görüldüğü gibi ilk dört yapıda erime sıcaklığı daha hızlı düşüş göstermektedir. Ar_4Kr_9 atom yığınının sıcaklık değeri ilk dört yığının sıcaklık değerine

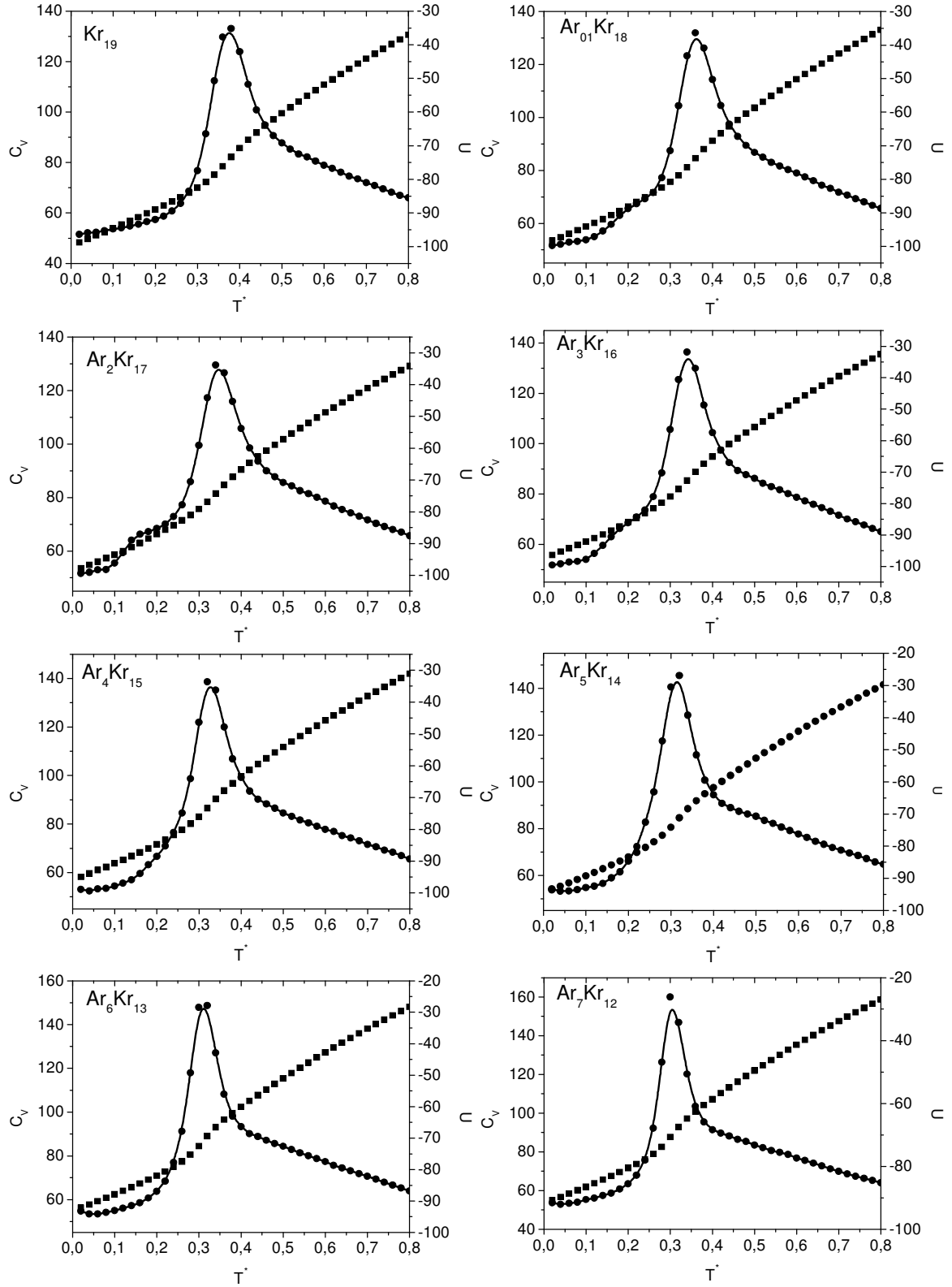


Şekil 5.2 Ar_nKr_m ($m+n=13$) atom yığınlarının Ar sayısına bağlı maksimum sıcaklık değerleri.

göre daha hızlı azalmıştır. Bu yığının ısı kapasitesi eğrisi incelendiğinde, ön erimenin Ar_1Kr_{12} , Ar_2Kr_{11} , Ar_3Kr_{10} yığınlarında olmasına karşın bu yığında olmadığı göze çarpmaktadır. Bunun yanı sıra yığında artan Ar atom sayısı ile birlikte faz geçişi bölgesinde daralma söz konusudur.

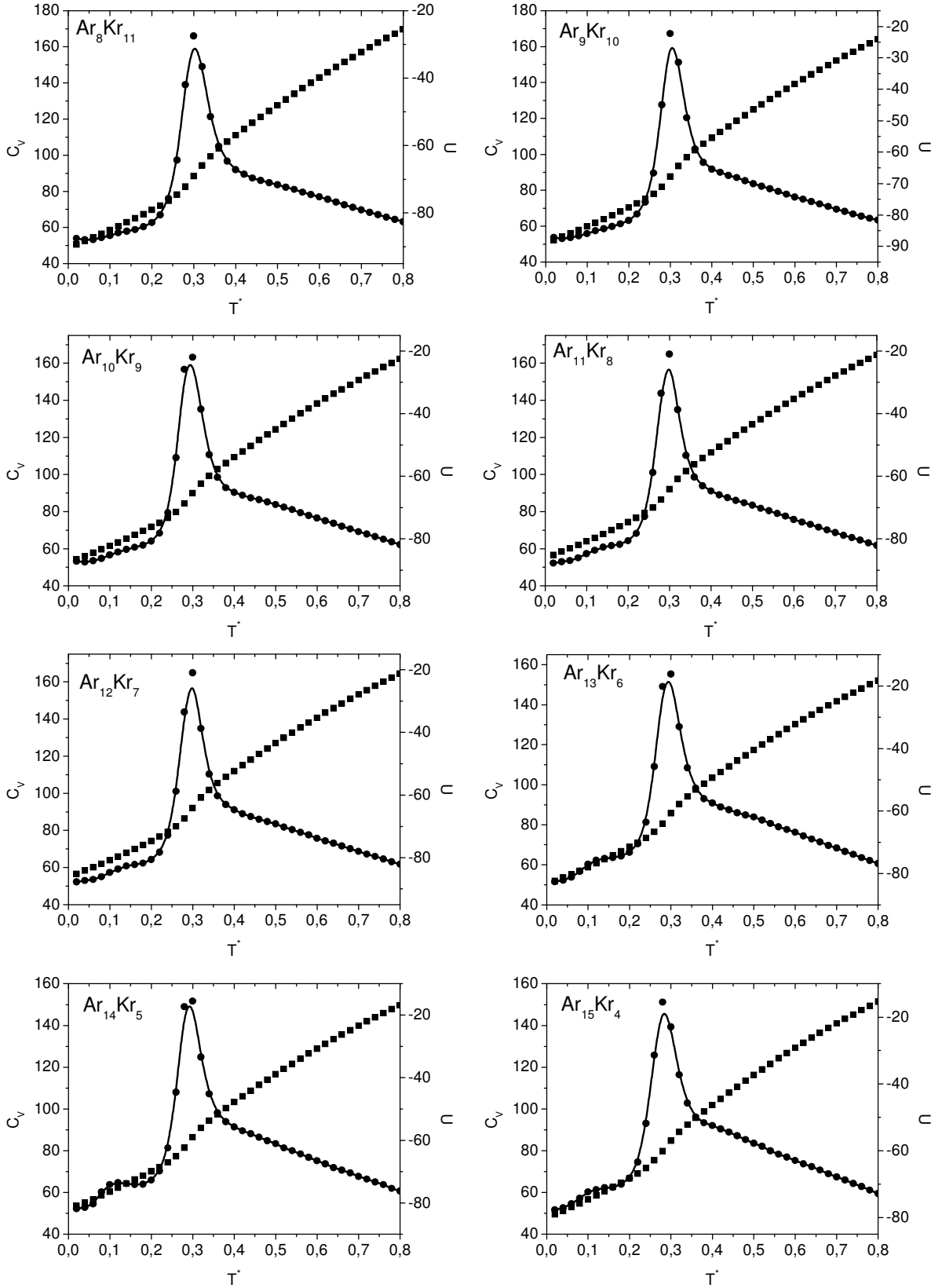
5.4 19-Atomlu Ar-Kr İkili Atom Yığınlarının Isı Kapasiteleri

19 Atomlu Ar-Kr atom yığınlarının ısı kapasiteleri incelendiğinde bazı yığın yapılarının ikili pik değerlerine sahip olduğu gözlenmektedir. Birinci pik değerleri incelendiğinde Ar_2Kr_{17} ve $Ar_{14}Kr_5$ atom yığınlarındaki piklerin daha belirgin oldukları açıktır. Ar_2Kr_{17} yığın yapısının global minimum geometrisine bakıldığında, ikili ikosahedral yapının tüm merkez atomlarının Ar, yüzey atomlarının Kr atomları olduğu görülmektedir. $Ar_{14}Kr_5$ yığın yapısının global minimum geometrisinde ise 5 Kr atomu beşken bir düzlem oluşturarak ikili ikosahedral geometriyi ortadan ikiye ayırmaktadır. Ar_2Kr_{17} ve $Ar_{14}Kr_5$ yığınları yine 19 atomlu Ar-Kr yığınları içinde kararlılığı en fazla olan iki yapıdır. 13 atomlu ve 19 atomlu ikili Ar-Kr yığınlarında global minimum geometrilerine göre kararlı olan bu yığınların böyle bir özellik sergilemesi yapısal özellikler gibi termodinamik özelliklerin de global minimum geometrisi ile ilişkili olduğunun bir kanıtıdır. Saf Ar_{19} ile saf Kr_{19} yığın yapılarının ısı kapasitesi eğrileri karşılaştırıldığında, Kr_{19} yığınının katı-sıvı faz geçişi bölgesinin Ar_{19} yığınınından daha yüksek sıcaklık değerlerinde oluştuğu görülmektedir. Yığın yapısında Ar atomunun sayısı arttıkça ısı

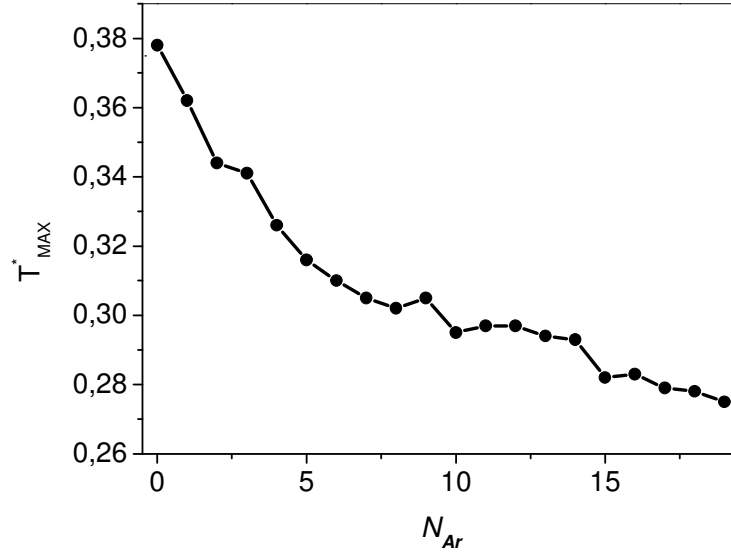
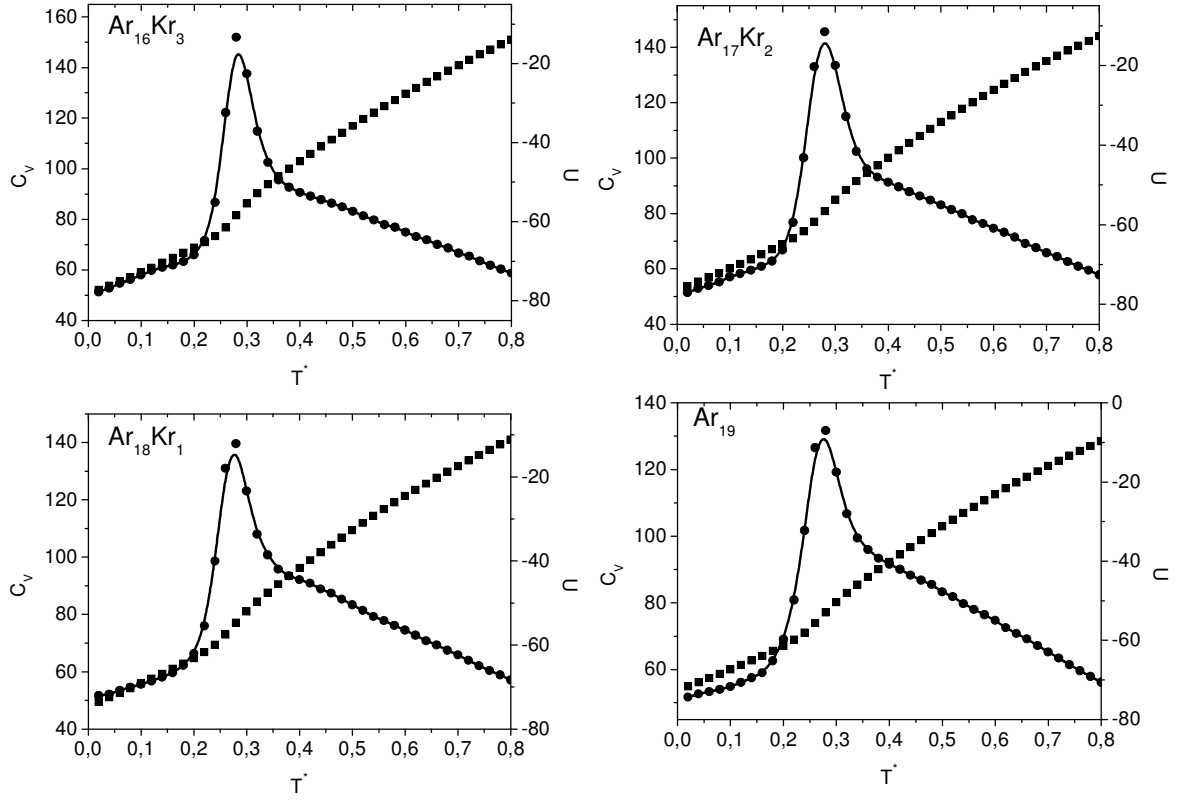


Şekil 5.3 Ar_nKr_m ($m+n=19$) atom yığınlarının ısı kapasiteleri (•-•) ve kalorik (▪-▪) eğrileri.

Şekil 5.3 (devam ediyor)



Şekil 5.3 (devam ediyor)



Şekil 5.4 Ar_nKr_m ($m+n=19$) atom yığınlarının Ar sayısına bağlı maksimum sıcaklık değerleri.

kapasitesinin maksimum değeri daha düşük sıcaklıklarda gözlenmektedir. Yani katı-sıvı faz geçişleri yığında Ar atomunun artmasıyla daha düşük sıcaklıklarda başlamıştır. Şekil 5.4'den

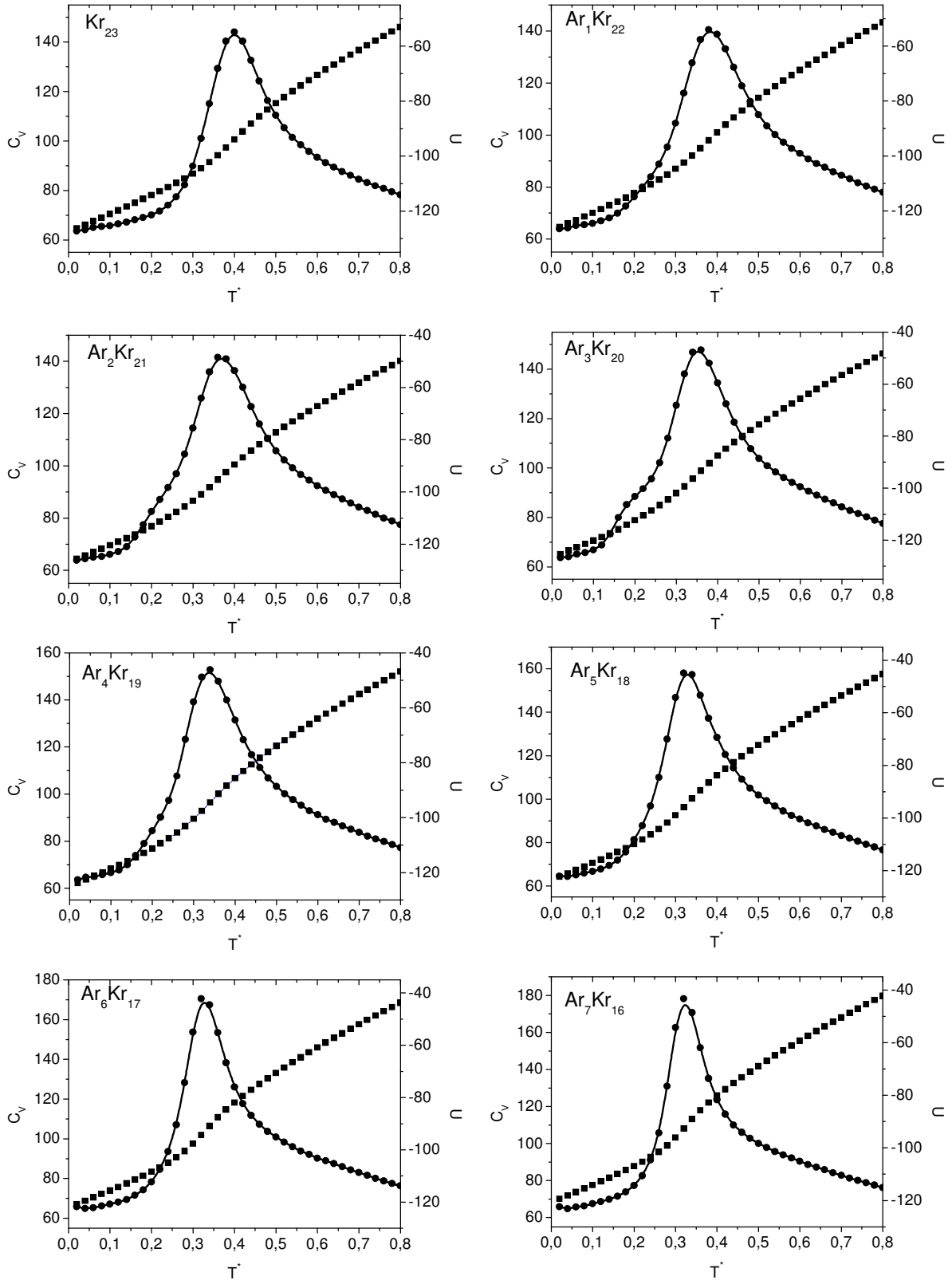
de görüldüğü gibi ilk üç yapıda erime sıcaklığı daha hızlı düşüş göstermektedir. $\text{Ar}_4\text{Kr}_{15}$ atom yığınının bir önceki yığına göre sıcaklık daha hızlı azalmıştır. Yine bu yığın yapısının ısı kapasitesi eğrisinde ön erimenin yok olduğu gözlenmektedir. Bunun yanı sıra yığında artan Ar atom sayısı ile birlikte faz geçişi bölgesinde daralma söz konusudur.

5.5 23-Atomlu Ar-Kr İkili Atom Yığınlarının Isı Kapasiteleri

23 atomlu Ar-Kr atom yığınlarının ısı kapasiteleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Şekil 5.5’ de sunulmuştur. $\text{Ar}_3\text{Kr}_{20}$ atom yığınının ısı kapasitesi eğrisinde bir ön erime piki göze çarparken, ikili pik değeri gösteren yığınlar arasında birinci maksimum pik değeri en çok $\text{Ar}_{15}\text{Kr}_8$ yığın yapısında belirgindir. Yine bu yığın değerleri global minimum geometrisinden ve ikinci enerji farkı değerlerinden elde edilen sonuçlara göre en kararlı yapılardır. $\text{Ar}_3\text{Kr}_{20}$, üç tane merkez atomlu üçlü ikosahedral geometrinin tüm merkez atomlarının Ar, tüm yüzey atomlarının da Kr olduğu yapıdır. $\text{Ar}_{15}\text{Kr}_8$ yığın yapısı ise iki eş simetrik parçaya ayrılabilir. $\text{Ar}_3\text{Kr}_{20}$ yığın yapısı $\text{Ar}_{15}\text{Kr}_8$ den çok daha kararlı olmasına rağmen ısı kapasitesi eğrisinde net bir ön erime göstermemiştir. Ancak $\text{Ar}_3\text{Kr}_{20}$ yığın yapısında gözlenen ön erime piki $\text{Ar}_{15}\text{Kr}_{18}$ yığın yapısının ön erime pikine göre biraz daha yüksek sıcaklıkta oluşmuştur. Saf Ar_{23} ile saf Kr_{23} yığın yapılarının ısı kapasitesi eğrileri karşılaştırıldığında, Kr_{23} yığınının katı-sıvı faz geçişi bölgesinin Ar_{23} yığınının daha yüksek sıcaklık değerlerinde olduğu görülmektedir. Şekil 5.6 dan da açıkça görüldüğü gibi ikili yığın yapısında Ar atom sayısının artması ile, katı-sıvı faz geçişi bölgesine karşılık gelen erime sıcaklığında düşüş gerçekleşmektedir. Aynı zamanda da faz geçişi bölgesi daralmaktadır. 13 ve 19 atomlu Ar-Kr yığınları ile karşılaştırıldığında 23 atomlu Ar-Kr yığın yapılarının maksimum sıcaklık değerinde $\text{Ar}_5\text{Kr}_{18}$ atom yığınının itibaren çok yavaş bir azalma söz konusudur.

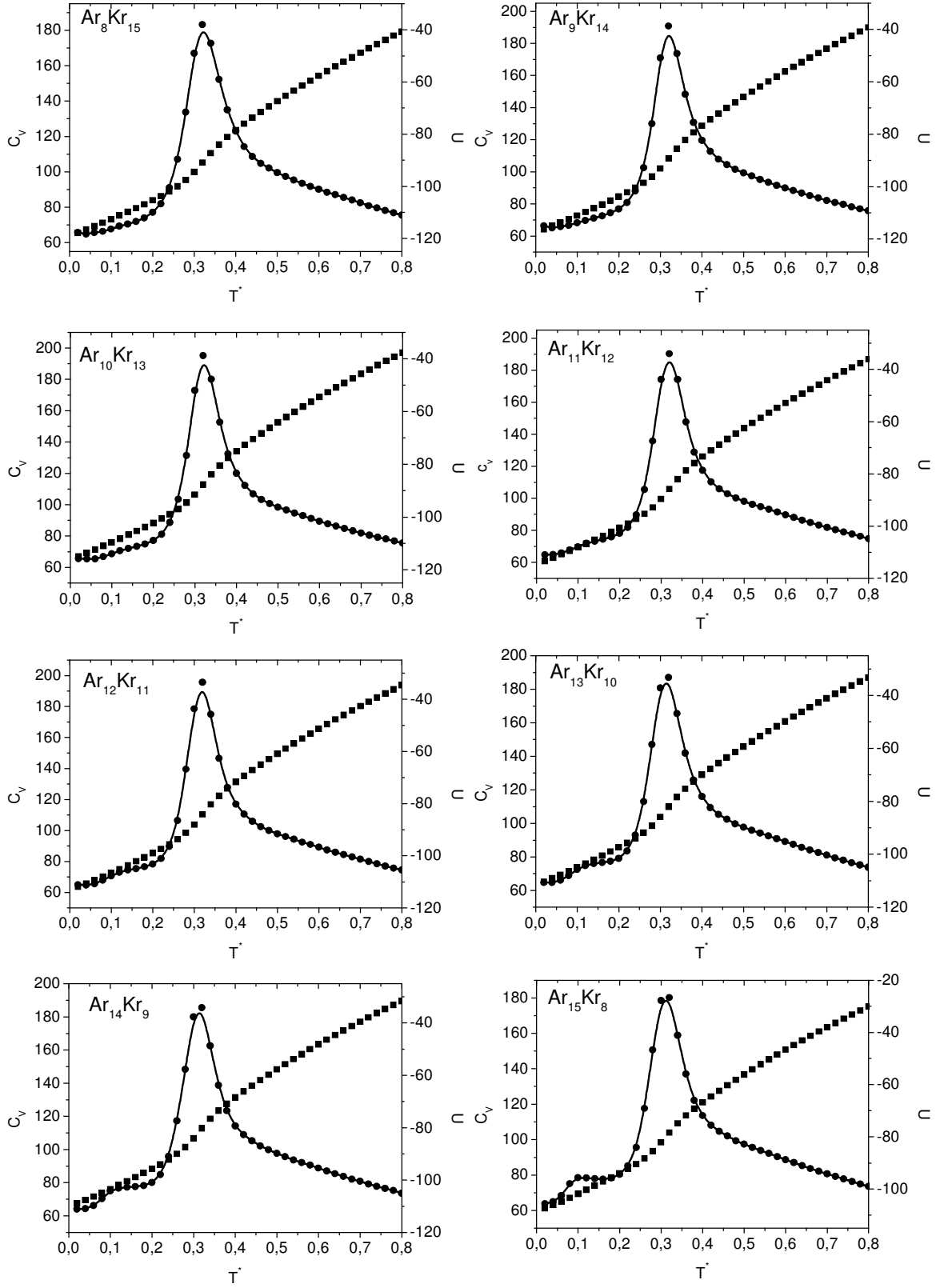
5.6 26-Atomlu Ar-Kr İkili Atom Yığınlarının Isı Kapasiteleri

26 atomlu Ar-Kr atom yığınlarının ısı kapasiteleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Şekil 5.7 de sunulmuştur. $\text{Ar}_{13}\text{Kr}_{13}$, $\text{Ar}_{14}\text{Kr}_{12}$, $\text{Ar}_{15}\text{Kr}_{11}$, $\text{Ar}_{16}\text{Kr}_{10}$, $\text{Ar}_{17}\text{Kr}_9$, $\text{Ar}_{18}\text{Kr}_8$ yığın yapıları, ısı kapasitesi eğrilerinde ikili pik gösteren yığınlardır. Birinci pik değeri $\text{Ar}_{15}\text{Kr}_{11}$ ve $\text{Ar}_{16}\text{Kr}_{10}$ yığın yapılarında daha belirgindir. $\text{Ar}_{16}\text{Kr}_{10}$ yığın yapısı global minimum geometrisinden ve ikinci enerji farkı değerlerinden elde edilen sonuçlara göre ikinci en kararlı yapıdır. Yapısal olarak düzgün bir simetriye sahiptir. $\text{Ar}_{13}\text{Kr}_{13}$ atom yığınının ısı kapasitesinde ön erime piki

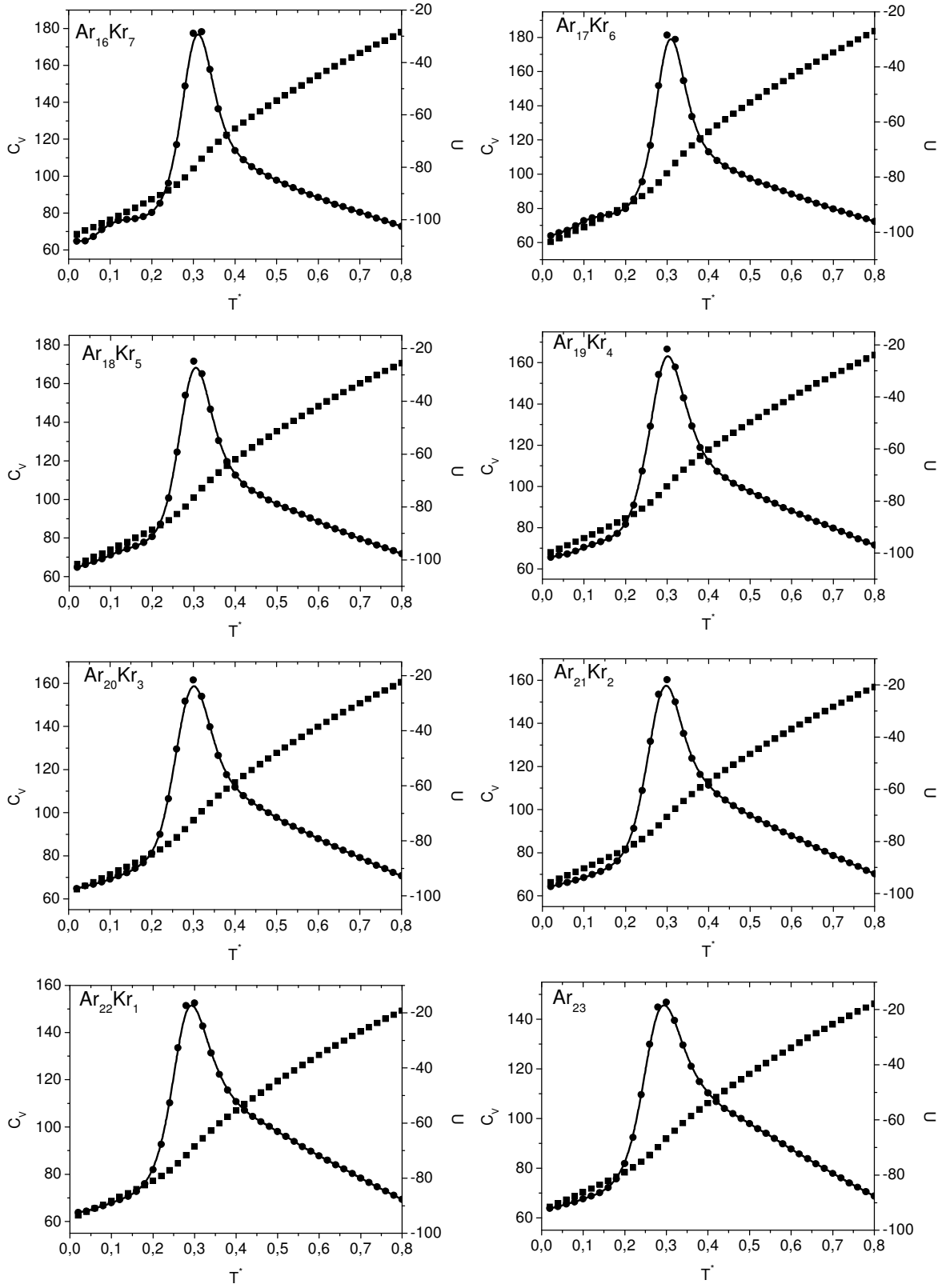


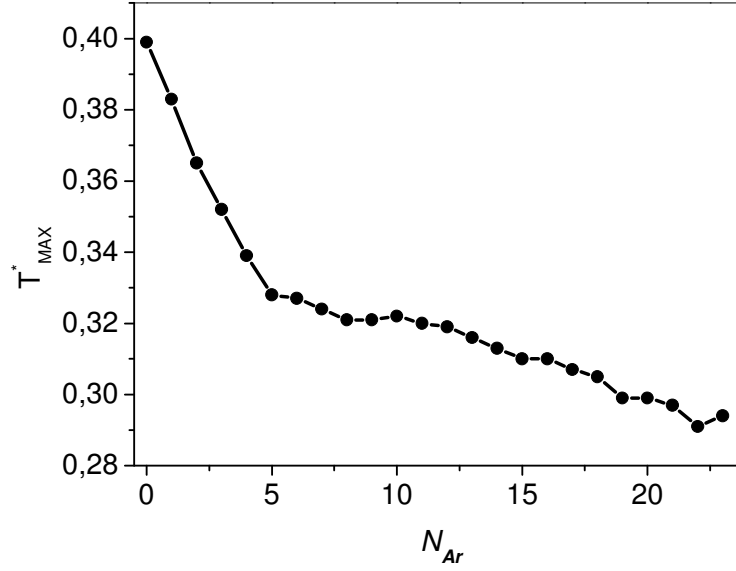
Şekil 5.5 Ar_nKr_m (m+n=23) atom yığınlarının ısı kapasiteleri (●-●) ve kalorik (■-■) eğrileri.

Şekil 5.5 (devam ediyor)



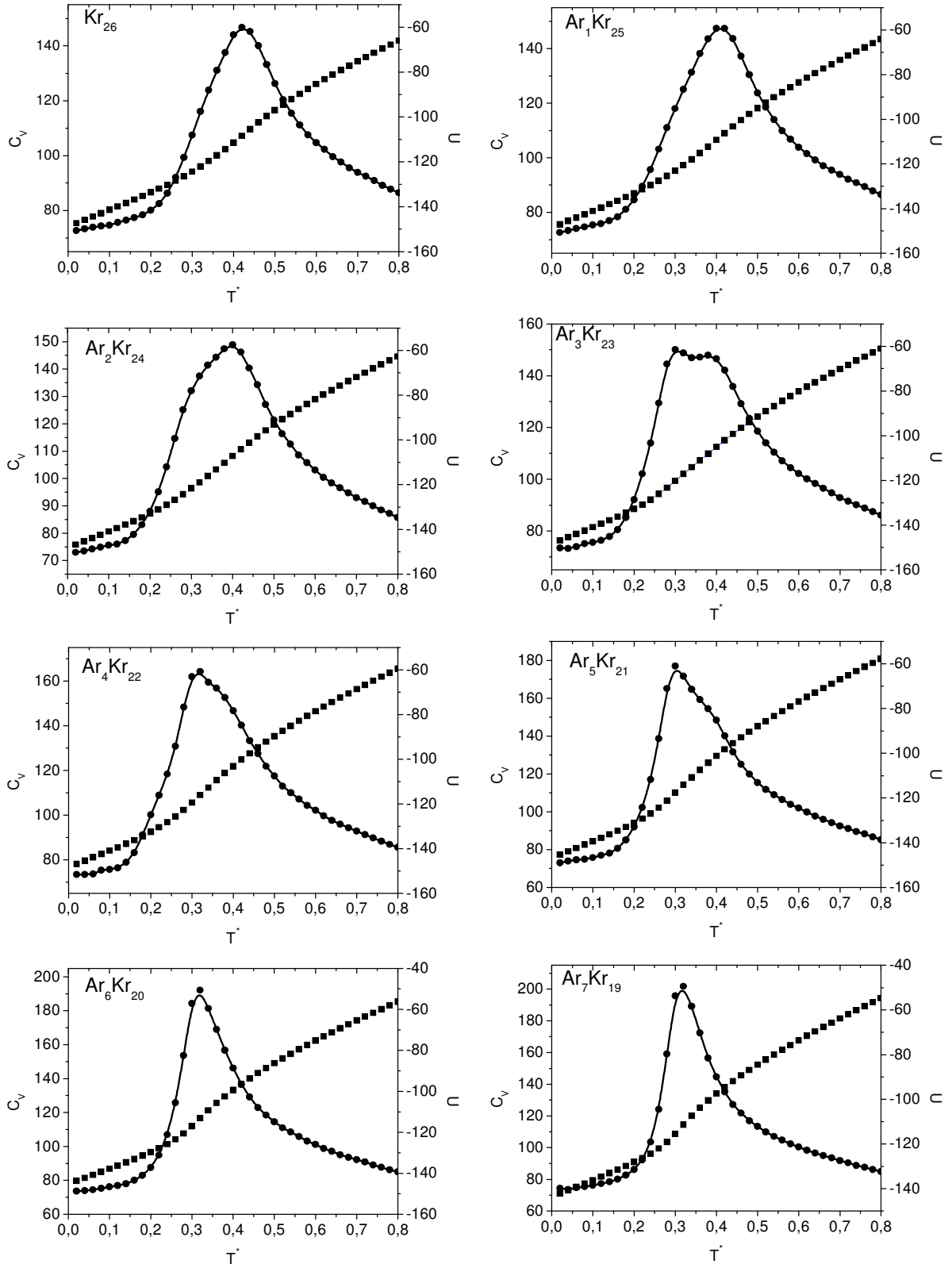
Şekil 5.5 (devam ediyor)





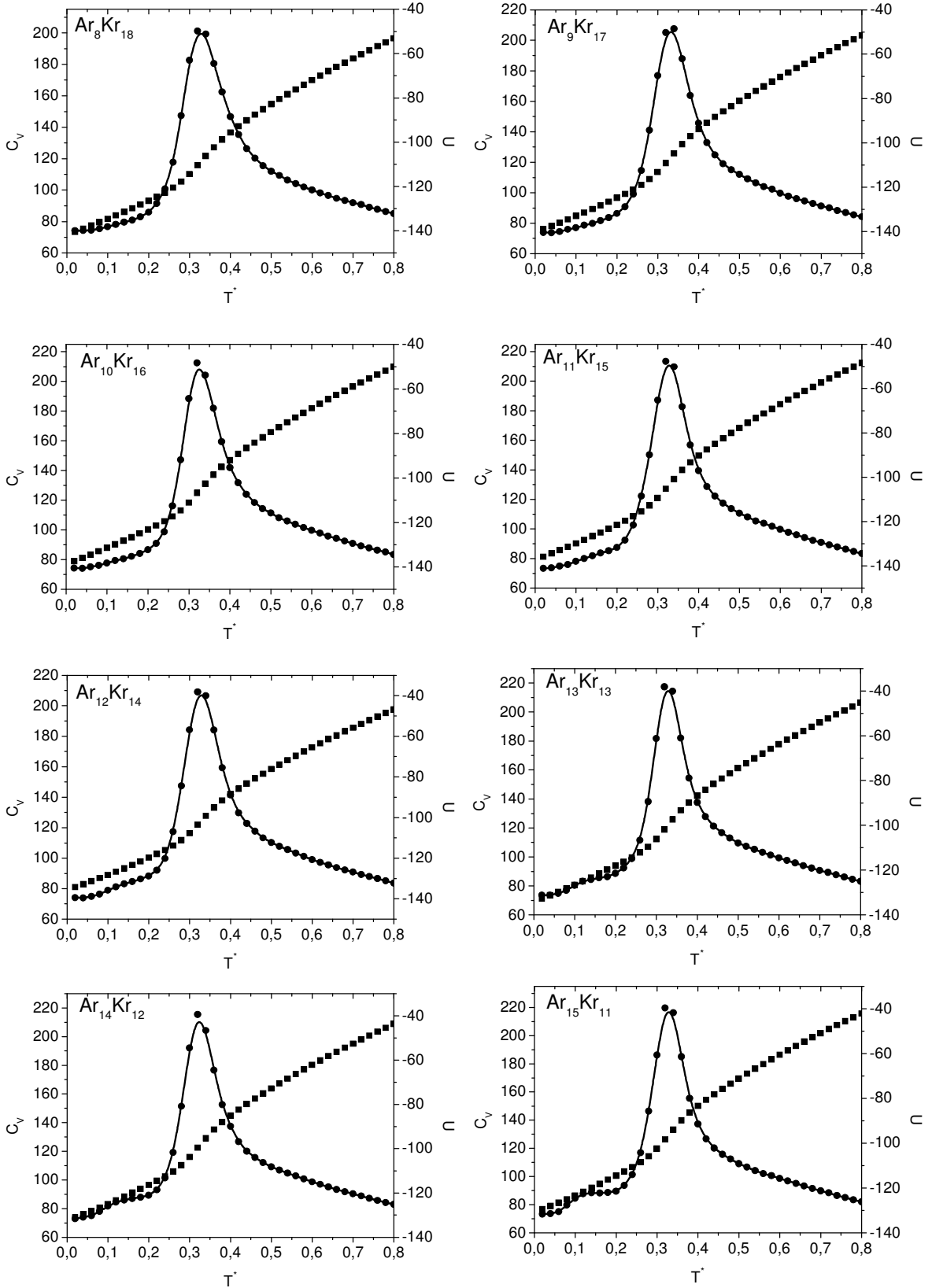
Şekil 5.6 $Ar_n Kr_m$ ($m+n=23$) atom yığınlarının Ar sayısına bağlı maksimum sıcaklık değerleri.

oldukça küçüktür ve bu yapı ile oluşmaya başlamıştır. $Ar_{13}Kr_{13}$ yığın yapısında eşit sayıda Ar ve Kr atomu bulunmaktadır. 26 atomlu Ar-Kr yığınlarında peş peşe 6 yığında ön erimenin olup diğer yığınlarda gözlenmemesi dikkat çekici bir durumdur. Ar_3Kr_{23} yığın yapısı ile Ar_4Kr_{22} yığın yapılarının maksimum sıcaklık değerleri arasında çok hızlı bir değişme söz konusudur. Maksimum sıcaklık değerinde hızlı düşüşün gözleendiği Ar_4Kr_{22} yığın yapısı 26 atomlu Ar-Kr yığınları arasında en kararlı olan yığın yapısıdır. Ar_4Kr_{22} yığınının global minimum geometrisi incelendiğinde dörütlü ikosahedral yapısının merkez atomlarının tümünün Ar, yüzey atomlarının tümünün de Kr atomları olduğu görülmektedir. Ar_3Kr_{23} yığın yapısı ise diğer yığın yapılarına göre farklı bir ısı kapasitesi eğrisine sahiptir. Ön erime diye tanımladığımız pik değeri bu yığın yapısında erime pik değerinden daha yüksek bir değere sahip olmakla birlikte, kalorik eğrideki değişim bu iki pikin bulunduğu bölgede tek bir pik varmış gibi gerçekleşmektedir. Saf Ar_{26} ile saf Kr_{26} yığın yapılarının ısı kapasitesi eğrileri karşılaştırıldığında, Kr_{26} yığınının katı-sıvı faz geçişi bölgesinin Ar_{26} yığınınından daha yüksek sıcaklık değerlerinde oluştuğu görülmektedir. 26 atomlu Ar-Kr yığın yapısında Ar atom sayısının artması ile erime sıcaklığında düşüş gerçekleşmektedir. Aynı zamanda da faz geçişi bölgesi ilk önce daralmakta daha sonra tekrar artmaktadır.

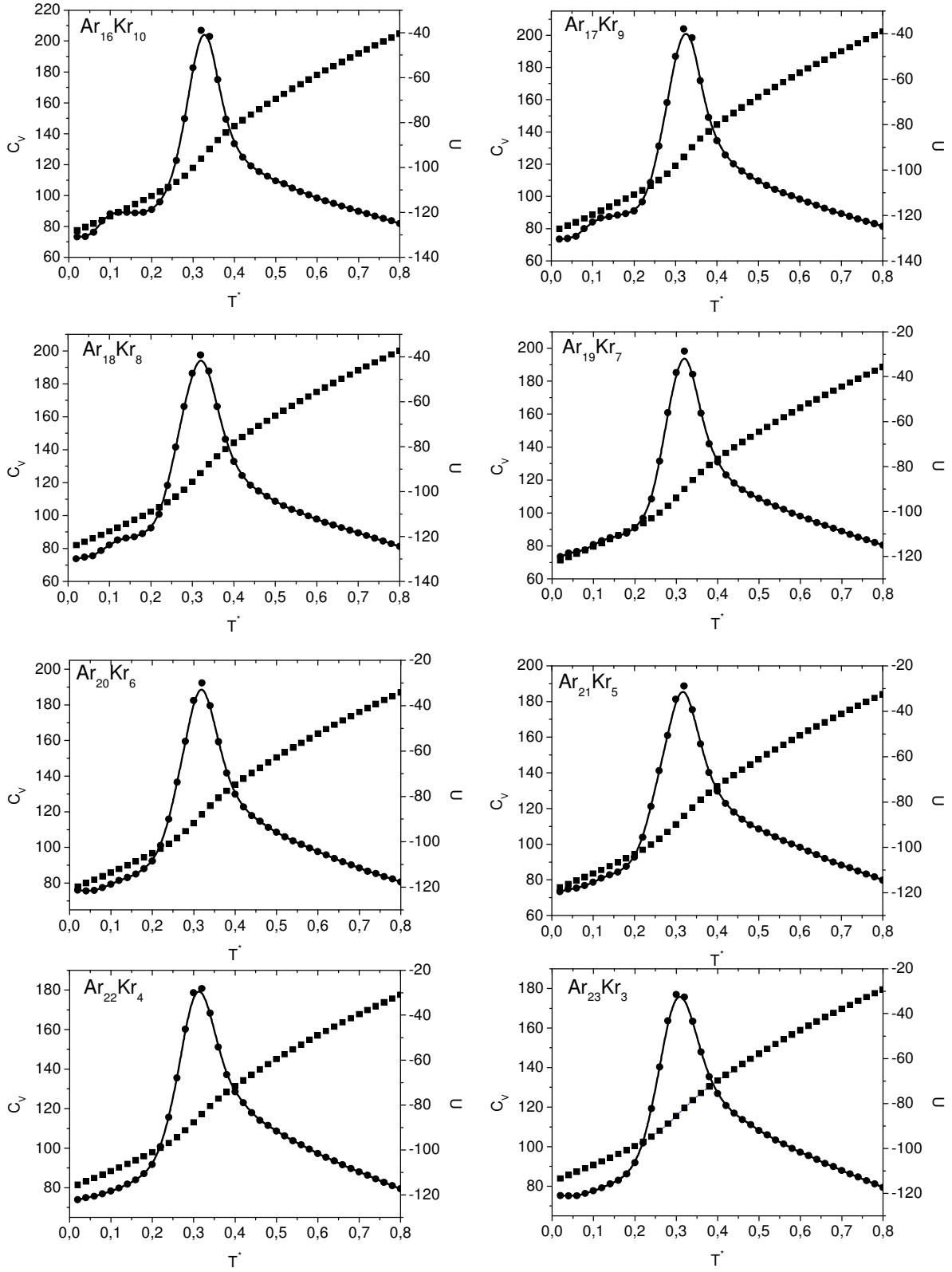


Şekil 5.7 Ar_nKr_m ($m+n=26$) atom yığınlarının ısı kapasiteleri (•-•) ve kalorik (▪-▪) eğrileri.

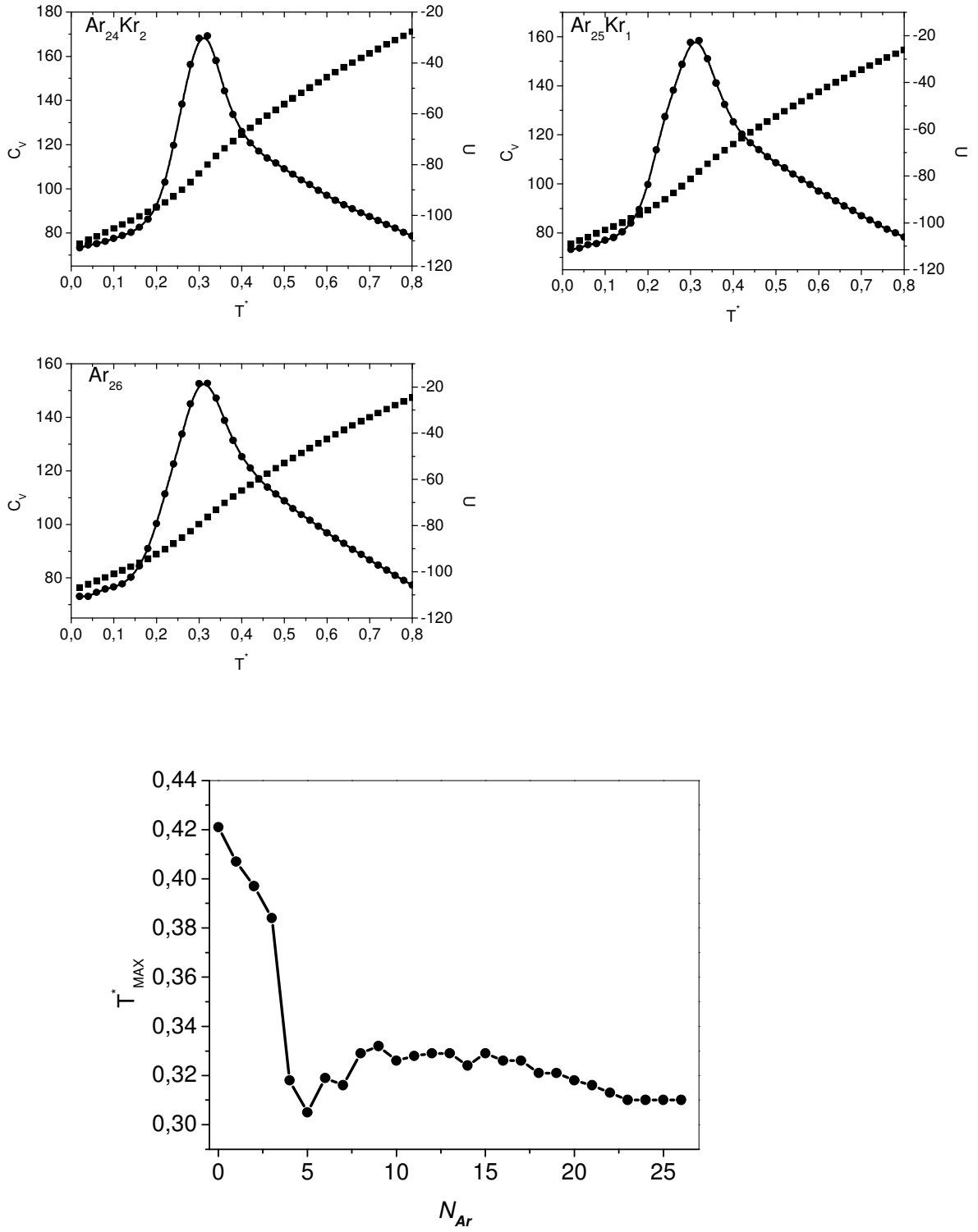
Şekil 5.7 (devam ediyor).



Şekil 5.7 (devam ediyor).



Şekil 5.7 (devam ediyor).



Şekil 5.8 Ar_nKr_m ($m+n=26$) Atom yığınlarının Ar sayısına bağlı maksimum sıcaklık değerleri.

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada asal gaz olan Ar ve Kr atomlarının ikili atom yığınlarının global minimum geometrileri ve enerjileri, kimyasal düzen parametreleri (σ), ortalama en yakın komşu uzaklıkları (ANND), yığın yapılarındaki bağ sayıları, fazlalık enerjileri (Δ_N^{LJ}), ikinci enerji farkları ($\Delta_2 E$), erime sıcaklıkları (T^*), kanonik ısı kapasitesi (C_V) ve kalorik (U) eğrileri incelenmiştir. İkili Ar-Kr yığınları toplam 13, 19, 23 ve 26 atom için ele alınmıştır. Bu yığınların ortak özelliği ikosahedral bazlı oluşlarıdır. Çalışmamızda yığın yapılarının, global minimum enerjilerini, ısı kapasitelerini ve kalorik enerjilerini hesaplamak için Basin hopping (BH) minimizasyon yöntemi ve Parallel tempering Monte Carlo (PTMC) benzetim yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca asal gaz yığınlarının ikili etkileşimleri Lennard Jones (LJ) potansiyel enerji fonksiyonu ile tanımlanmıştır.

13 atomlu Ar-Kr yığın yapılarının global minimum geometrilerinin tümünün ikosahedral yapıda olduğu görülmüştür. Bu yapılar arasında en kararlı olan yığın yapısı Ar_1Kr_{12} dir. Bu yapının özelliği merkez atomunu Ar atomu, yüzey atomlarının tümünün ise Kr atomları olmasıdır. Yığın yapılarının kararlılık durumu fazlalık enerjilere ve ikinci enerji farklarına bakılarak değerlendirilmiştir. 13 atomlu Ar-Kr yığın yapıları için ikinci en kararlı yığın yapısının ise Ar_7Kr_6 yığın yapısı olduğu görülmüştür. Bu durum yığın yapısının global minimum geometrisinde aynı cins atomların bir tarafta gruplaşıp geometriyi ikiye ayırmasının bir sonucu olarak açıklanmıştır. 13 atomlu Ar-Kr yığın yapılarının toplam bağ sayısı 42 olarak bulunmuştur. Bu yığın yapısında kimyasal düzen parametresi incelendiğinde, parametrenin bir miktar sıfıra yaklaştığı ancak negatif değerler almadığı görülür. Bu 13 atomlu Ar-Kr yığın yapılarının tümünde bir gruplaşmanın hakim olduğunun bir göstergesidir. Gerçektende global minimum geometrileri incelendiğinde hep aynı cins atomların bir arada oldukları görülmektedir. Ortalama en yakın komşu uzaklığının, yığındaki Ar konsantrasyonunun artışı ile lineer olarak azaldığı görülmektedir.

19 atomlu Ar-Kr yığın yapıları çift ikosahedral yapıdadır. 19 atomlu Ar-Kr atom yığınları içinde en kararlı yapının $\text{Ar}_2\text{Kr}_{17}$ olduğu görülmektedir. Bu yapıda merkezde iki Ar atomu yüzeyde de tamamen Kr atomları bulunmaktadır. $\text{Ar}_{14}\text{Kr}_5$ ikinci en kararlı yapıdır. Bu yığın yapısının global minimum geometrisinde görülen 5 tane Kr atomunun dış yüzeyde ve yığın yapısını ikiye bölecek şekilde bir beşken düzlem oluşturduğudur. 19 atomlu Ar-Kr yığın yapılarının toplam bağ sayısı 68 olarak bulunmuştur. Kimyasal düzen parametresi sıfır ve sıfıra yakın olmasına rağmen negatif değerler almamıştır. Çünkü atomlar yapıda katman oluştururken dağınık bir şekilde yerleşmemişlerdir. Ortalama en yakın komşu uzaklığının yığındaki Ar konsantrasyonunun artışı ile lineer olarak azaldığı görülmektedir.

23 atomlu Ar-Kr yığın yapıları üçlü ikosahedral yapıdadır. $\text{Ar}_3\text{Kr}_{20}$ 23 atomlu yığın yapıları içinde en kararlı yapıdır. Üç tane merkez atoma sahiptir. Merkez atomları Ar ve yüzey atomlarının tümü Kr atomlarıdır. İkinci en kararlı yapı $\text{Ar}_{15}\text{Kr}_8$ yığın yapısıdır. Bu yığın yapısının global minimum geometrisi incelendiğinde yapıdaki simetri göze çarpmaktadır. Yığın yapısı ikiye ayrıldığında tamamen birbirlerinin simetrisini vermektedirler. Bunun da yapı içindeki bağ uzunluklarının orantılı olmasına yol açtığı için kararlılığın var olduğu düşünülmektedir. 23 atomlu Ar-Kr yığın yapılarının toplam bağ sayısı 87 olarak bulunmuştur. 23 atomlu Ar-Kr yığın yapılarının kimyasal düzen parametreleri 13 ve 19 atomlu Ar-Kr yığın yapılarından farklı olarak negatif değerlere de sahiptir. Bu yığın yapısının global minimum geometrisinde yüzey atomlarının kimi zaman karışık bir şekilde gruplaşmadan yerleşmeleri negatif σ değerinin bir nedeni olarak görülmektedir. Ortalama en yakın komşu uzaklık yığındaki Ar konsantrasyonunun artışı ile lineer olarak azalmaktadır.

26 atomlu Ar-Kr yığın yapılarının global minimum geometrilerinin tümünün dörtlü ikosahedral yapıda olduğu görülmüştür. Dörtlü ikosahedral yapı dört tane merkez atoma sahiptir. Bu dört atom merkezde tetrahedral yapı oluşturur. Bu yapılar arasında en kararlı olan yığın yapısı $\text{Ar}_4\text{Kr}_{22}$ dir. Bu yapının özelliği merkez atomlarının Ar atomu, yüzey atomlarının tümünün ise Kr atomları olmasıdır. 26 atomlu Ar-Kr yığın yapıları için ikinci en kararlı yığın yapısının ise $\text{Ar}_{16}\text{Kr}_{10}$ yığın yapısı olduğu görülmüştür. Bu yığın yapısı da $\text{Ar}_{15}\text{Kr}_8$ yığın yapısı gibi iki eş simetrik parçaya ayrılabilir. 26 atomlu Ar-Kr yığın yapılarının toplam bağ sayısı 102 olarak bulunmuştur. Kimi yapılarda yüzeyde gruplaşmadan karışık bir yerleşim söz konusudur. Bunun sonucu olarak da kimyasal düzen parametresi negatif değerler almıştır. Ar atomları yüzeye yerleşmeye başladığında ANND değeri artan Ar atomu sayısı ile daha yavaş azalmaktadır.

Bu sonuçlara göre Ar-Kr atom yığınları için ortak olan bazı noktaların varlığından bahsetmek mümkündür. İkili Ar-Kr atom yığınlarında Ar atomu merkeze Kr atomu ise yüzeye yerleşme eğilimi göstermektedir. Ar-Kr yığınlarının merkez atomlarının tamamen Ar, yüzey atomlarının ise tamamen Kr atomu olması kararlı bir yapı oluşumuna neden olmaktadır. Bunun haricinde yığın yapısındaki simetri de yapının kararlılığını olumlu yönde etkilemektedir. Yığın yapılarında Ar konsantrasyonunun artması ile azalan ANND değeri belli bir noktaya kadar daha hızlı azalırken belli bir noktadan sonra daha yavaş azalmıştır. ANND değerinde gözlenen bu değişim, incelenen tüm yığın yapılarında mevcut olmakla birlikte kararlı yığın yapısına karşılık gelmektedir. Ayrıca bütün yığın yapılarında ANND eğrisinin eğimindeki bu keskin değişim, yığın yapılarının %10 oranında Ar konsantrasyonu içerdiği durumlara karşılık gelmektedir. İncelenen yapıların tümü ikosahedral bazlıdır. Yığınlarda toplam atom sayısı değişmedikçe, değişen atom konsantrasyonları global minimum geometriyi değiştirmemektedir. Yine ANND değeri Ar-Kr atom yığınlarında Ar atomunun yapıdaki konsantrasyonu arttıkça lineer bir azalma göstermektedir. Yığın yapılarının tümünde yığını oluşturan toplam atom sayısı değişmedikçe atomlar arasındaki toplam bağ sayısı değişmemektedir. Çünkü merkez atomlarla yüzey atomları farklı sayıda bağ yapsalar da, merkezde ve yüzeyde bulunan atom sayısı değişmemektedir. Bütün yapılarda göze çarpan bir başka ortak nokta ise kimyasal düzen parametresinin yığın içindeki atom konsantrasyonuna bağlı olarak ani değişimler göstermemesidir. Bunun nedeni, artan Ar veya Kr konsantrasyonu ile yığın yapılarının global minimum geometrilerinin çok düzensiz bir şekilde değişmemesidir. Yapısal özellikleri incelenen yığın yapılarında, Δ_N^{LJ} , $\Delta_2 E$ ve ANND değerlerinin üçünden de en kararlı yığın yapısı olarak aynı yapılar bulunmuştur.

Son bölümde aynı yığın yapılarının termodinamik özellikleri incelenmiştir. Bazı yığın yapılarında ön erimenin olduğu bazılarında olmadığı göze çarpmıştır. Ön erime piki diğerlerine göre daha belirgin olan yapılar incelendiğinde genelde kararlı yada ikinci en kararlı yapılara karşılık gelmektedir. Bu durum termodinamik niceliklerle global minimum geometrisi, yani atomların yığın yapısı içindeki yerleşimleri arasında bir ilişki olduğunu ortaya koymaktadır. Ar- Kr ikili yığın yapılarında Ar atom sayısının artması ile katı-sıvı faz geçişi sıcaklığında düşüş gerçekleşmektedir. Aynı zamanda bu düşüşün, merkez atomların tamamen Ar atomu olduğu yığın yapılarında çok daha yavaş olduğu görülmektedir. Erime sıcaklığında sürekli bir azalma yoktur, bazen de çok azda olsa artmaktadır. Genel olarak ikili

yığın yapılarında Ar atom sayısının artması ile faz geçişi bölgesinde ısı kapasitesi eğrisi daralmaktadır.

İncelenen yapısal ve termodinamik özellikler diğer asal gaz alaşımları içinde araştırılabilir. Daha genel sonuçlar elde etmek için, bilgisayar sistemlerinin elverdiği ölçüde 55, 147, 309 ve 564 gibi daha büyük ikosahedral bazlı yığın yapıları incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Aguilera-Granja F, Vega A, Rogan Jose, Andrade X and Garcia G** (2006) Theoretical investigation of free-standing CoPd nanoclusters as a function of cluster size and stoichiometry in the Pd-rich phase: Geometry, chemical order, magnetism, and metallic behavior. *Phys. Rev. B*, 74: 224405-224416.
- Arslan H and Güven M H** (2005) Melting dynamics and isomer distributions of small metal clusters, *New Journal of Phys.* 7: 1-22.
- Arslan H** (2007) Global Minima for Pd_N (N=5-80) Clusters Described By Sutton-Chen Potential. *Int. J. of Mod. Phys. C*, 18:1351-1359.
- Baletto F and Ferrando R** (2005) Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Rev. of Mod. Phys.*, 77: 371-417.
- Bembenek S D and Rice B M** (1999) Transitioning model potential to real systems. *Mol. Phys.* 97: 1085-1094.
- Binder K and Hermann D W** (1997) *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, 3th edn, Springer-Verlag Heidelberg, New York.
- Calvo F, Neirotti J P, Freeman D L and Doll J D** (2000) Phase changes in 38-atom LJ clusters. II. A parallel tempering study of equilibrium and dynamic properties in the molecular dynamics and microcanonical ensembles *J. Chem. Phys.* 112: 10350-10357.
- Calvo F and Yurtsever E** (2004) Composition-induced structural transition in mixed rare-gas clusters. *Phys. Rev. B*. 70: 045423-045434.
- Chuang F C, Ciobanu C V, Predescu C, Wang C Z and Ho K M** (2005) Structure of Si(114) determined by global optimization methods. *Surface Science*, 578: 183-195.
- Curotto E** (2001) Applications of the structural comparison algorithm for simulated annealing optimizations and stochastic simulations. *Nanotech*, 2: 1-4.
- Doye J P K** (2008) "*The Physics Of Global Optimization Of Atomic Clusters*". in Selected Case Studies in Global Optimization, J.D. Pinter (Ed.), Kluwer: Dordrecht, in press.
- Doye J P K and Wales D J** (1997) Structural Consequences of the Range of the Interatomic Potential a Menagerie of Clusters , *Faraday Trans*, 93: 4233–4243.
- Doye J P K and Wales D J** (1998) Global minima for transition metal clusters described by Sutton-Chen Potentials. *New. J. Chem.* 22: 733-744.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Earlab D J and Deema M W** (2005) Parallel tempering: Theory, applications, and new perspectives. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 07: 3910–3916.
- Erkoç Ş** (1989) A new empirical many-body potential energy function. *Phys. Stat. Sol (b)*. 152: 447-454.
- Fanourgakis G S, Parneix P and Brechignac Ph** (2003) Probing the liquid-gas like phase transition in the mixed $\text{Ar}_x\text{Ne}_{13-x}$ cluster. *Eur. Phys. J. D* 24: 207-210.
- Ferrando R, Fortunelli A and Rossi G** (2005) Quantum effects on the structure of pure and binary metallic nanoclusters. *Phys. Rev. B*.72: 085449.
- Frantz D D** (1996) A computational study of 13-atom Ar-Kr cluster heat capacities *J. Chem. Phys.* 105: 10030-10049.
- Frantz D D** (1997) A computational study of 13-atom Ne-Ar clusters heat capacities. *J. Chem. Phys.* 107:1992-2001.
- Ghazali A and Levy J C S** (2001) Low temperature Pd deposit on Cu(001): Monte Carlo structural studies. *Surf. Sci.* 486: 33-45.
- Goldstein H** (1980) *Classical Mechanics*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- Haberland H** (2000) *Melting of Clusters*, a NATO Advanced Study Institute, Les Houches, Session LXXIII, 2-28 July, Springer, 3-26.
- Jellinek J and Krissinel E B** (1999) in *Theory of Atomic and Molecular Clusters with a Glimpse at Experiments*, edited by J. Jellinek, Springer, Heidelberg, 277-308.
- Katzgraber H G, Trebst S, Huse D A and Troyer M** (2006) Feedback-optimized parallel tempering Monte Carlo. *Journal of Statistical Mechanics-Theory and Experiment*, 03: 18-29.
- Kirkpatrick S, Gelatt C D and Vecchi M P** (1983) Optimization by simulation annealing. *Science*, 220: 671-680.
- Lloyd L D and Johnston R L** (1998) Modeling aluminum clusters with an empirical many-body potential. *Chem. Phys.*, 236: 107-121.
- Luke B T** (1980) Dissertation Topic: Development of new multi-step numerical integration methods to solve for the eigenvalues of the vibrational Schrodinger equation. Ph.D. Thesis (unpublished), University of Southern California, *Department of Chem.*
- Mehra V, Prasad A and Ramaswamy R** (1999) Melting behavior of heterogeneous atomic clusters: Gapless coexisting phases in $(\text{Ar-Xe})_{13}$. *J. of Chem. Phys.* 110: 501.
- Metropolis N and Ulam S** (1949) The Monte Carlo Method, *Journal of the American Statistical-Association*, 247: 335-341.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Munro L J, Tharrington A and Jordan K D** (2002) Global optimization and finite temperature simulations of atomic clusters: Use of Xe_nAr_m clusters as test systems. *Computer Physics Communications*. 145: 1-23.
- Neirotti J P, Calvo F, Freeman D L and Doll J D** (2000) Phase changes in 38 atom Lennard-Jones clusters. I: A parallel tempering study in the canonical ensemble. *J. Chem. Phys*, 112: 10340-10349.
- Rahman A** (1964) Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. *Phys. Rev. A*, 136: 405-411.
- Rapallo A, Rossi G, Ferrando R, Fortunelli A, Curley B C, Lloyd L D, Tarbuck G M and Johnston R L** (2005) Global optimization of bimetallic cluster structures. I. Size mismatched Ag-Cu, Ag-Ni, and Au-Cu systems. *J. Chem. Phys.* 122: 194308-12.
- Rapaport D C** (1995) *The Art Of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Stillinger F H and Weber T A** (1983) Dynamics of structural transitions in liquids. *Phys. Rev. A* 28:2408-2416.
- Stillinger F H** (1999) Exponential multiplicity of inherent structures *Phys. Rev. E* 59:48-51.
- Tekin A and Yurtsever M** (2001) Molecular Dynamics Simulation of Phase Transitions in Binary LJ Clusters. *Turk J Chem.*, 26: 627-639.
- Tchaplyguine M, Lundwall M, Gisselbrecht M, Öhrwall G, Feifel R, Sorensen S, Svensson S, Martensson N and Bjömeholm O**, (2004) Variable surface composition and radial interface formation in self-assembled free, mixed Ar-Xe clusters. *Chem. Phys. Rev. A* 69:31201-31205.
- Vach H** (1999) Solvation effects in large binary van der Waals clusters with high doping rates *Chem. J. Phys.*. 111:3536-3547.
- Wales D J and Doye J P K** (1997) Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms. *J. Phys. Chem. A*. 101: 5111-5116.
- Wales D J and Hodges M P** (1998) Global minima of water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n \leq 21$, described by an empirical potential, *Chemical Physics Letters*, 286: 65-72
- Zhan Lixin** (2005) Fast Stochastic Global Optimization Methods and Their Applications to Cluster Crystallization and Protein Folding. Ph.D. Thesis (unpublished), University of Waterloo, *Department of Physics*.

BİLYOGRAFYA

Metropolis N, Rosenbluth A W, Rosenbluth M N, Teller A H and Teller E (1953)
Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys.* 21:
1087-1092.

ÖZGEÇMİŞ

Tuğba BİNGÖL 1981'de Ankara'da doğdu; ilk ve orta öğrenimini Mengen'de tamamladı; Mengen Lisesi'nden mezun olduktan sonra 1999 yılında girdiği ZKÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2004 yılında "orta" derece ile mezun oldu. 2005 yılında başladığı Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans programını sürdürmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Terakki Mah. Karadeniz Cad.
No: 53
67100 ZONGULDAK

Tel : 05433698608
E-posta : tugbabb@hotmail.com