



# $Ni_N$ (N=6-55) Kümelerinin Geometrik Büyümesi ile Erime Davranışı İlişkisinin İncelenmesi

*The Investigation of the Relationship Between Geometrical Growth and Melting Behavior of  $Ni_N$  (N=6-55) Clusters*

Meral Eryürek\*

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Zonguldak, Türkiye

## Öz

$Ni_N$  (N=6-55) kümelerinin her bir atom eklendiğinde elde edilen minimum enerjili geometrik yapılarının büyüme davranışı ile birlikte erime davranışı incelenmiştir. Bunun için parçacıklar arası etkileşimlerde Sutton-Chen potansiyelinin kullanıldığı mikrokanonik Moleküler Dinamik (MD) simülasyon yönteminden faydalanılmıştır. MD simülasyonundan elde edilen bağ uzunluğundaki dalgalanmaların kare ortalamasının karekökü  $\delta(rms)$  ile çoklu histogram yöntemi kullanılarak hesaplanan ısı kapasitesi eğrilerinin, atom sayısı arttığında nasıl bir davranış gösterdikleri ve kümelerin en kararlı geometrileri ile olan ilişkileri belirlenmiştir.  $\delta(rms)$  lerin faz geçiş bölgesine karşılık gelen, ısı kapasitesi eğrilerinin maksimumları ve global minimumları ile birinci izomerlerinin enerji farklarının atom sayısına bağlı değişim grafikleri incelenmiş ve N=13, 19, 38, 48, 50, 55 kümelerinin en kararlı yapıda olduğu bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Kümeler, Nikel, Erime, Moleküler dinamik, Termodinamik, Sutton-chen potansiyeli, Çoklu histogram yöntemi

## Abstract

The melting behavior of  $Ni_N$  (N=6-55) clusters was studied, as well as the growing behavior of geometric shapes with the lowest energy acquired when each atom was added. This was accomplished using the microcanonical Molecular Dynamics (MD) simulation approach, which employs the Sutton-Chen potential in interparticle interactions. The heat capacity curves were calculated using the multiple histogram method with the caloric curves from MD simulation and the square root of the mean squared ( $\delta(rms)$ ) of the bond-length fluctuations. How do the heat capacity curves which calculated using the multiple histogram method behave when the atomic number increases and the relations of the clusters with the most stable geometries were determined. The maximums of heat capacity curves corresponding of  $\delta(rms)$  phase transition region and the graph of change by atomic number for the energy difference between global minimum and first isomers have been investigated and N=13, 19, 38, 48, 50, 55 clusters were found to be the most stable sizes.

**Keywords:** Clusters, Nickel, Melting, Molecular dynamics, Thermodynamics, Sutton-chen potential, Multiple histogram methods

## 1. Giriş

Son yıllarda özellikle ikili, üçlü alaşım kümeleri ile ilgili araştırmalar hız kazanmıştır. Bu çalışmalarda, alaşım kümelerinin kompozisyonları oluşturulurken kararlı geometrik yapıların seçimi öne çıkmaktadır. Bunun için özellikle tek atomlu kümelerin en kararlı geometrik yapılarının ve erime davranışının incelendiği çalışmalardan yararlanılmaktadır.

$Ni$  kümelerinin yüksek kimyasal ve katalitik reaktiviteleri, benzersiz özellikleri ve nano malzemelerdeki çoklu uygulamaları nedeniyle, birçok araştırma alanında önemli bir yer tutmaktadır (Lyalin vd. 2009, Li vd. 2018, Kaatz ve Buthe-el 2018, Wei vd. 2016, Hewage vd. 2012).  $Ni_N$  (N=2-150) kümelerinin yapısal, elektronik ve erime davranışı ile ilgili birçok çalışma vardır (Yuyang vd. 2007, Wei vd. 2012.). Bu çalışmalarda  $Ni$  kümelerinin ikosahedral, kesik oktahedron ve Mackay yapılarında minimum enerjili geometrilere doğru bir gidişat izlediği vurgulanmaktadır.

Bu çalışmada amaç  $Ni_N$  (N=6-55) e kadar olan kümelelerin, her bir atom eklendiğinde nasıl bir geometrik büyüme eğilimi gösterdiğini, bu sürecin katı-sıvı faz geçişinin karakteristiklerine olan etkilerini araştırmaktır. Bunun için

\*Sorumlu yazarın e-posta adresi: meral.eryurek@beun.edu.tr

Meral Eryürek orcid.org/0000-0001-7826-3829



Sutton-Chen etkileşme potansiyelinin kullanıldığı mikrokantonik Moleküler Dinamik simülasyonundan yararlanılmıştır. Erime dinamiğinin analizi için bağ uzunluğundaki dalgalanmaların kare ortalamasının kare kökü  $\delta(\text{rms})$  ve çoklu histogram yönteminden ısı kapasiteleri elde edilmiş ve küme boyutuna göre davranışları incelenmiştir (Lu vd. 2009, Eryürek ve Güven 2008, Cezar vd. 2019, Oderji ve Ding 2011).  $\delta(\text{rms})$  eğrilerindeki katı-sıvı faz geçişi bölgesine karşılık gelen ısı kapasitelerinin maksimumları ( $C_{V\text{max}}$ ) ile her bir kümenin birinci yerel minimumlarının, global minimuma göre enerji farkları ( $\Delta E_{\text{min}} = E_{\text{yerel}} - E_{\text{global}}$ ) elde edilmiştir. Bu niceliklerin atom sayısına bağlı değişim grafiklerinde, komşu kümelerine göre maksimumlarının bire bir uyumlu olduğu görülmüştür (Franz 2001, Noya vd. 2007).

## 2. Gereç ve Yöntemler

### 2.1. Termal Minimizasyon

Kümelerin en düşük enerjili geometrik yapıları ve potansiyel enerji yüzeyi taranırken faz geçiş bölgesine karşılık gelen minimum enerjili geometrileri ve izomerleri, mikrokantonik Moleküler Dinamik (MD) termal minimizasyon yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Bu yöntem, sistemin toplam enerjisinin tamamı potansiyel enerji oluncaya kadar, yavaşça toplam enerjinin azaltılmasıyla en düşük enerjili geometriyi elde etmeye dayanır. Bu süreç soğutma işlemi olarak adlandırılır ve enerjideki azaltma miktarı çok küçük tutularak, soğutmanın yavaşça gerçekleştirilmesi sağlanır. Potansiyel enerji, minimum değere ulaşıncaya kadar son koordinat başlangıç koordinatı olacak şekilde hesaplamaya devam edilir (Lloyd ve Johanston 1998, Kirkpatrick vd. 1983).

### 2.2. Potansiyel Enerji

Parçacıklar arası etkileşmeleri veren kuvvet alanı olarak Sutton-Chen potansiyeli kullanılmıştır.

Potansiyel enerji ifadesi

$$V = \xi \left[ \sum_{i < j}^N \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^n - c \sum_i \rho_i^{1/2} \right] \quad (1)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^m \quad (2)$$

olup,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  olmak üzere  $i$  ve  $j$ . atomlar arasındaki uzaklık,  $a$  örgü sabiti,  $c$  boyutsuz bir parametre,  $x$  enerji boyutunda bir parametre iken  $n$  ve  $m$  birer tamsayıdır. Eşitlikteki birinci terim ikili etkileşmeleri, ikinci terim ise gömme enerjisini tanımlar. Gömme fonksiyonu  $r_i$ ,  $i$  noktasındaki elektronik yük yoğunluğudur ve Eş. 2 den hesaplanır. Nikel kümesi

için  $a$ ,  $c$ ,  $x$ ,  $m$  ve  $n$  parametreleri sırasıyla 3.52Å, 39.432,  $1.5707 \times 10^{-2} \text{eV}$ , 6 ve 9 dur (Nayak vd. 1997).

### 2.3. Moleküler Dinamik Simülasyonu

Mikrokantonik MD simülasyonunda, hesaplamalarda Hamilton Hareket denklemlerinin Hamming'in modifiye dördüncü dereceden predictor corrector algoritması kullanılmıştır (Hamming 1959). Her bir küme için hesaplamalarda, hareket yörüngesinin başlangıç değeri olarak minimum enerjili geometriye karşılık gelen koordinatlar verilmiş, aynı zamanda açıl ve çizgisel momentum bileşenleri sıfırlanmıştır. Adım süresi  $5 \times 10^{-15} \text{s}$  olmak üzere, simülasyonlarda ilk 10000 adım sistemin termal dengeye gelmesi için kullanılırken, toplam 510000 simülasyon adımı atılmıştır. Sistemin toplam enerjideki artış miktarı

$$\Delta E = (3N-6)k\Delta T \quad (3)$$

bağıntısından elde edilmiştir. Burada  $\Delta T = 200 \text{K}$  olarak seçilmiştir. Her bir enerji artışı için bir önceki hesabın son koordinatları ile birlikte son açıl ve çizgisel momentum bileşenleri, başlangıç değeri olarak alınmış ve bu şekilde 20 simülasyon gerçekleştirilerek erime davranışı ile ilgili kinetik ve termodinamik nicelikler hesaplanmıştır.

### 2.4. Çoklu Histogram Yöntemi

MD simülasyonlarında her bir toplam enerji için elde edilen potansiyel enerjilerin dağılımlarından konfigürasyonel entropiler, Çoklu Histogram Yöntemi ile hesaplanmış ve mikrokantonik sistemler için tanımlanan termodinamik denklemler kullanılarak; iç sıcaklık, ısı kapasitesi değerleri elde edilmiştir (Eryürek 2005, Calvo ve Labastie 1995, Labastie ve Whetten 1990).

### 2.5. Kinetik ve Termodinamik Niceliklerin Hesaplanması

Bağ uzunluğundaki dalgalanmaların kare ortalamasının karekökü  $\delta(\text{rms})$

$$\delta(\text{rms}) = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j} \frac{(\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2)^{1/2}}{\langle r_{ij} \rangle} \quad (4)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. İfadedeki  $\langle \dots \rangle$  sembolü ortalama alındığını,  $N$  parçacık sayısını ve  $r_{ij}$   $i$ . parçacık ile  $j$ . parçacık arasındaki uzaklığı tanımlamaktadır.  $\delta(\text{rms})$  in sıcaklığa bağlı değişim eğrilerindeki ani artışın başladığı sıcaklık değerinden itibaren, yapının erimeye başladığı anlaşılır. Bu davranış genellikle  $\delta(\text{rms})$ 'in 0.1 ile 0.2 aralığında değere sa-

hip olduğu duruma karşılık gelir ki bu Lindemann kriteri olarak bilinmektedir.

Histogram yönteminden hesaplanan konfigürasyonel entropi değerleri, mikrokanonik topluluk için tanımlanan termodinamik denklemlerde

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} \quad \text{ve} \quad -\frac{1}{T^2 C_V} = \frac{d^2 S}{dE^2} \quad (5)$$

kullanılarak sırasıyla iç sıcaklık ve ısı kapasitesi hesaplanmıştır.

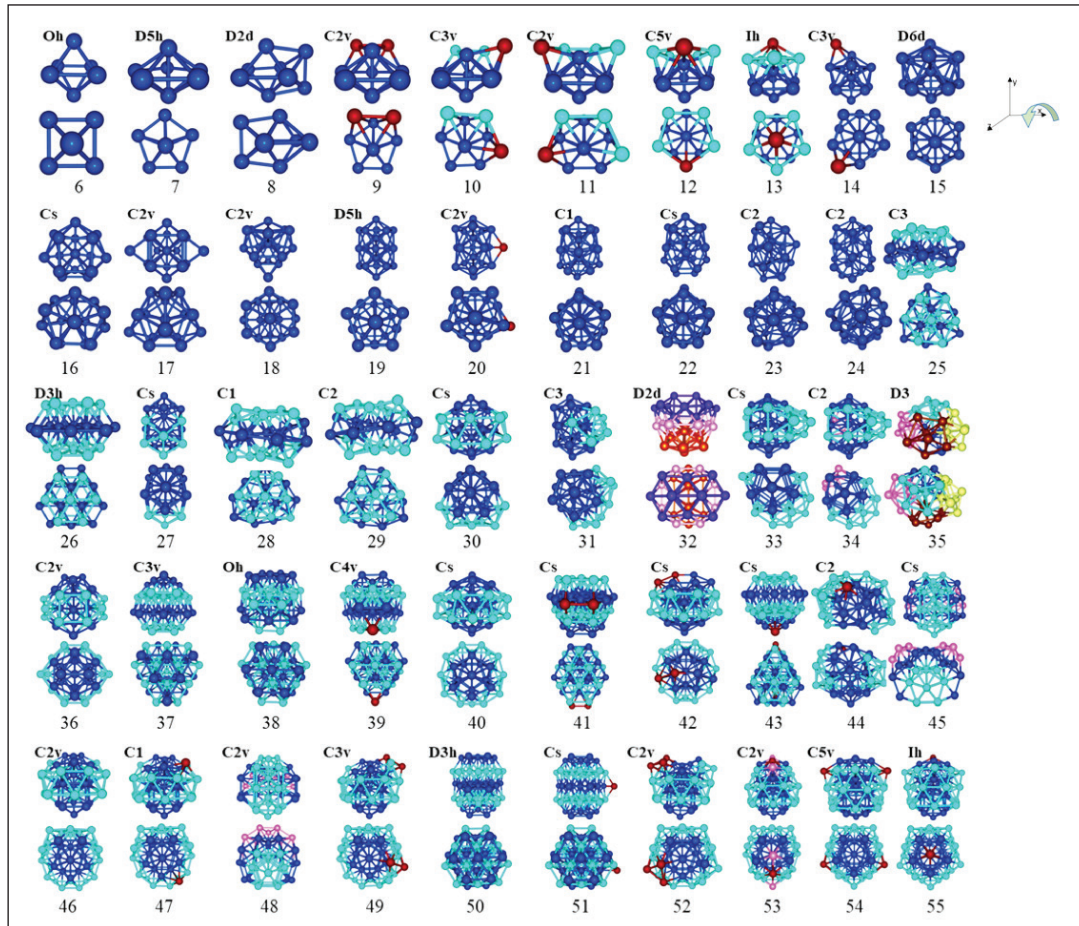
### 3. Bulgular

#### 3.1. Minimum Enerji Geometrileri

Ni<sub>N</sub> (N=6-55) kümelerinin minimum enerjili geometrileri Sutton-Chen Potansiyelinin kullanıldığı MD termal minimizasyon yöntemi ile elde edilmiş ve sonuçları Şekil 1 de sunulmuştur. Geometriler ve enerji değerleri literatürle (Doye ve Wales 1997) karşılaştırılmış ve uyumlu olduğu görülmüştür.

N=6 dan N=55 e giderken her bir atom eklendiğinde geometrik yapının nasıl bir büyüme davranışı gösterdiği anlaşıl-maya çalışılmıştır. Bunun için sistematik bir yol izlenmiştir. İlk olarak, eklenen atom kendisinden bir önceki en yakın geometrik yapıya göre belirgin ve anlaşılır ise kırmızı renkte gösterilmiştir. İkinci olarak, ardışık olmasa da aynı geometriye sahip kümelerin davranışı anlaşılabilir diye birden fazla renk kullanılmıştır (Şekil 1).

Minimum enerjili geometrisi ikili dörtgen piramit olan Ni<sub>6</sub> kümesi hariç, diğer kümelerin ardışık geometrik yapıları izlendiğinde bilinen ve simetrisi en yüksek olan ikosahedral, oktahedron, kesik oktahedron ve ikili Mackay yapıları doğru büyüme eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Bu yapıların ayrıntılı görünüşleri Şekil 2 de sunulmuştur. Geometrilerin en önemli özelliği beşgen ya da altıgen halkalardan oluşan katmanlar içermesidir. Bunun yanı sıra Mackay geometrinin dış katmanı on atomlu beşgen halka ya da ongen halkadan oluşmaktadır. Ardışık kümeler incelendiğinde simetrisi düşük geometrilerin büyüme davranışında; beşgen halkaların, altıgen halkalara dönüşme eğiliminde olduğu fark edilmiş



**Şekil 1.** Ni<sub>N</sub> (N=6-55) kümelerinin global minimum geometrileri ve nokta grupları. Birinci satırda yapıların karşından, ikinci satırda ise üstten görünüşleri sunulmuş ve her bir atom eklendiğinde geometrik gelişimlerinin belirlenebilmesi için farklı renkler kullanılmıştır.

tir. Yani eklenen atom, bir önceki yapının yanal yüzeyine yerleşmek yerine ikosahedral gövdedeki beşgen halkaları altıgen oluşturma eğilimi gösterdiği, bu davranışın da düzensiz geometrilerin oluşmasına yol açtığı anlaşılmıştır.

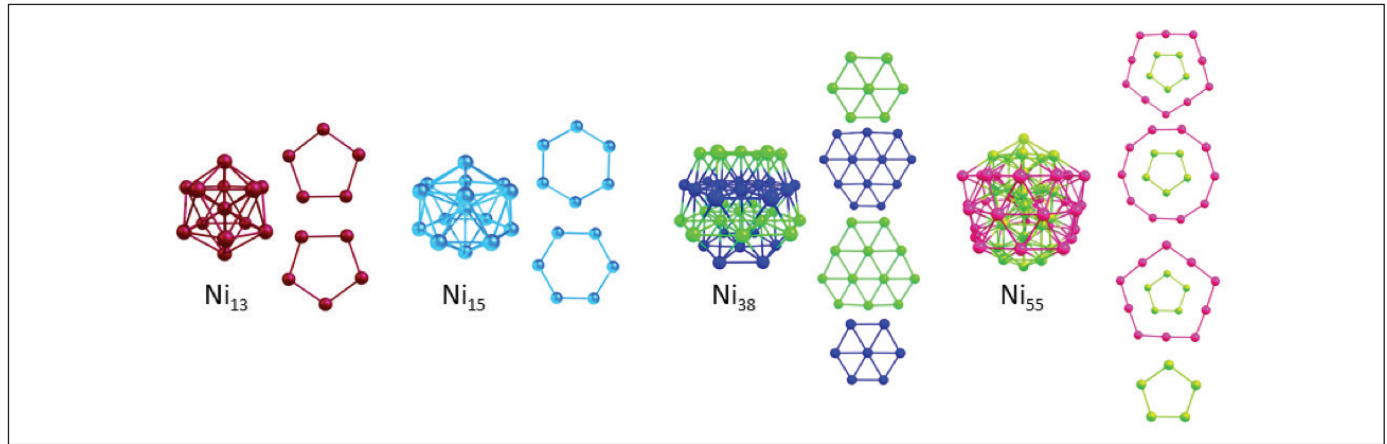
Ni<sub>N</sub> (N= 7, 9-14, 19, 20, 40, 46, 47, 49, 52-55) kümelerinin beşgen halkalar içeren ikosahedral ve Mackay geometrilere doğru büyüme eğilimi gösterdiği, Ni<sub>N</sub> (N=26, 37-39, 41, 43, 50, 51) kümelerinin kesik oktahedron yapıyı tercih ettiği tespit edilmiştir. 33, 34, 45 ve 48 atomlu kümelerin ise Mackay benzeri geometrik yapıda olduğu anlaşılmıştır. Bu kümelerden Ni<sub>48</sub> in ayrıntılı görünümü Şekil 3 de sunulmuştur. Bu yapıda büyüme eğiliminin, Mackay yapıda olduğu gibi on atomlu halkalar oluşturmak yerine, ikili ikosahedral benzeri (Şekil 4 mavi renk) geometriden, bir yönde dışa doğru (Şekil 4 kırmızı ve yeşil renk) genişlediği görülmüştür. Geriye kalan kümelerden N=16-18, 21-24, 30-32, 36, 44 atomlu olanlar incelendiğinde, ikili ikosahedral veya iç gövdesi ikili ikosahedral olan Mackay geometriye doğru büyürken; eklenen atomun, ana yapıyı bozacak şekilde beşgen halkaların içine girmeye çalışarak, gidişattaki düzenin bozulmasına yol

açtığı anlaşılmıştır. N=25, 28 ve 29 düzensiz kesikli oktahedron benzeri yapılarda iken, N=32 ve 35 hiçbir geometriye uymayan bir yapıda olduğu tespit edilmiştir.

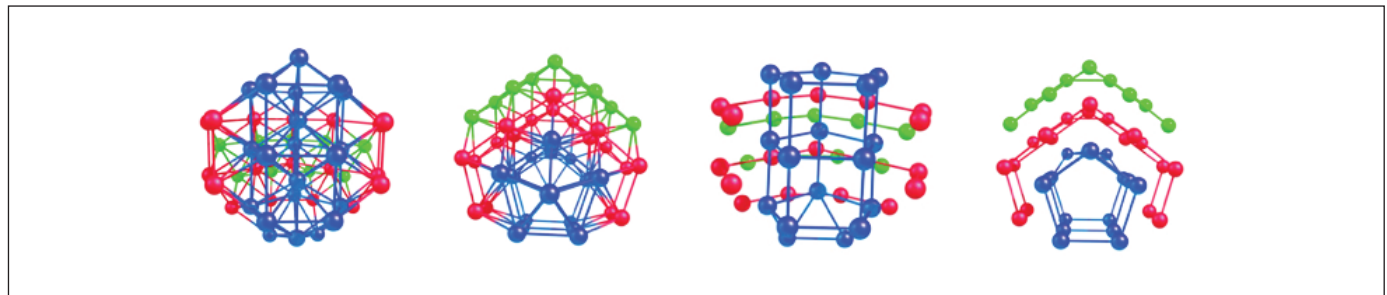
### 3.2. $\delta(rms)$ ve Isı Kapasitesi Eğrileri

Şekil 4 de sıcaklığa bağlı olarak verilen Ni<sub>N</sub> (N=6-55) kümelerinin  $\delta(rms)$  ve mikrokronik ısı kapasitesi eğrileri kümelerin kararlılığını tanımlamak için kullanılmıştır. (Agua-do ve Jarrold 2011 Lyalin 2009, Cezar vd. 2019, Oderji ve Ding 2011))

$\delta(rms)$  eğrileri, ısı kapasiteleri ile birlikte ele alındığında kümelerin erime davranışını tanımlamak için faydalı bir yöntemdir (Eryürek ve Güven 2008, Karabacak vd. 2002, Haberland 2000, Lu vd. 2009, Cezar vd. 2019, Teng vd. 2007). Global minimumları daha kararlı olan Ni<sub>N</sub> (13, 19, 38, 48, 50, 52-55) kümelerin ısı kapasitesi eğrilerinin maksimumlarının daha keskin ve  $\delta(rms)$  nin ani artışına karşılık gelen faz geçiş bölgesinde olduğu görülmüştür. Global minimumları düzensiz veya kararsız olan kümelerin ise ısı kapasitelerinin maksimumlarının komşu kümelerine göre daha küçük veya



**Şekil 2.** Sırasıyla ikosahedral, oktahedron, kesik oktahedron ve ikili Mackay Geometriler ve ayrıntılı görünümleri. Burada, katmanlar anlaşılabilir diye merkez atomlar gösterilmemiştir.

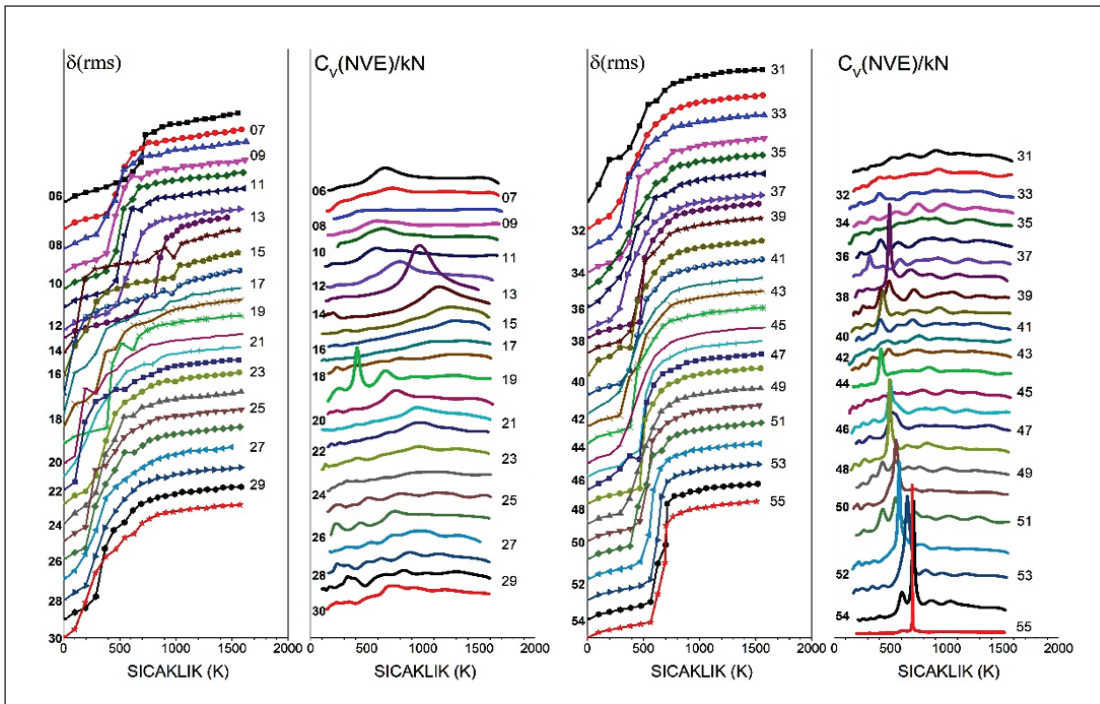


**Şekil 3.** Ni<sub>48</sub> kümesinin Mackay benzeri geometrisi. Bu yapıda dış katmandaki on atomlu beşgen katmanlar oluşmadan (kırmızı atomlar), büyüme yanal yüzeyde bir yönde üçüncü bir katman (yeşil atomlar) oluşturacak şekilde gerçekleşmiştir. Bir diğer farklılık da ikosahedral gövdedeki (mavi atomlar) beşgen halkaların köşelerinin aynı hizada oluşudur.

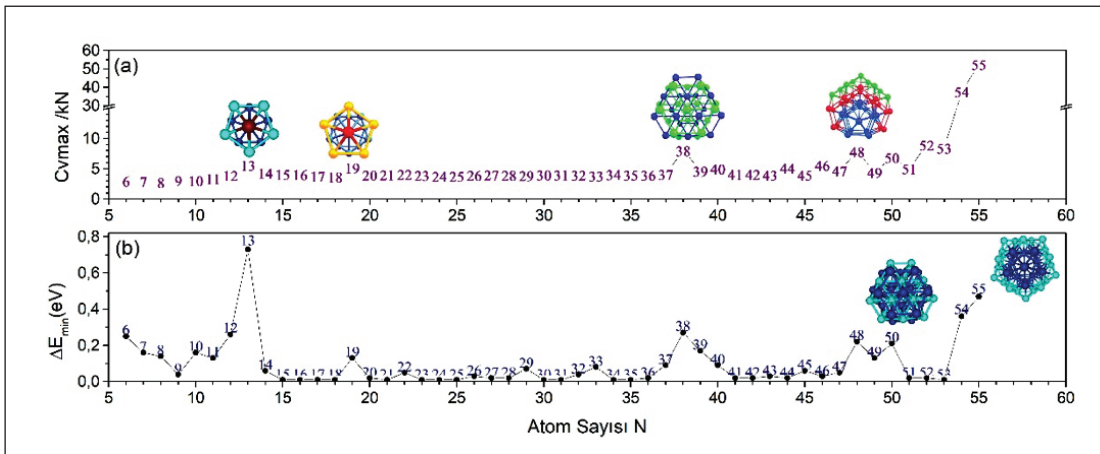
ısı kapasitesi eğrilerinin yayvan olduğu tespit edilmiştir. Bu kümelerin  $\delta(\text{rms})$  eğrileri incelendiğinde, katı faz bölgesinde fazla bulunmadığı ve hızla ani artışa geçtiği anlaşılmıştır. Bu durum yapının kararsızlığının da bir ölçüsüdür (Cezar vd. 2019, Teng vd. 2007).

Ni<sub>N</sub> (N=6-55) kümelerinin ısı kapasitelerinin maksimum değerleri,  $\delta(\text{rms})$  in Lindemann kriteri de dikkate alınarak elde edilmiş ve Şekil 5.a da sunulmuştur. Global minimumların kararlılığı hakkında daha kesin bir sonuca ulaşabilmek için, MD simülasyonunda her bir toplam enerji değerine karşılık gelen faz uzayı hesaplamalarında, kaydedilen koordinatların minimizasyonundan elde edilen, global minimum

ma en yakın izomerin enerji farkları  $\Delta E_{\text{min}}$  un, atom sayısına bağlı değişim grafiği de çizilmiş ve Şekil 5.b de sunulmuştur. Bu grafikler birlikte ele alındığında komşu kümelerine göre Ni<sub>N</sub>-(N=13, 19, 38, 48, 50, 55) kümelerinin, hem  $C_{V\text{max}}$  ları hem de  $\Delta E_{\text{min}}$  ları daha büyüktür. Bu sonuç aynı zamanda ilgili kümelerin diğerlerine göre geometrik kararlılığının doğruluğunu da desteklemiştir (Frantz 2001, Noya vd. 2007). Bu kümelerin global minimumları, en çok bilinen yüksek simetriye sahip sırasıyla ikosaedral, ikili ikosaedral, kesik oktahedron, Mackay benzeri, ikili kesik oktahedron ve ikili Mackay olan en kararlı geometrilerdir (Şekil 2 ve 3).



Şekil 4. Ni<sub>N</sub> (N=6-50) kümelerinin erime davranışına ait sırasıyla  $\delta(\text{rms})$  ve mikrokanonik Isı Kapasitesi Eğrileri (y-eksenleri normalize edilmiştir.). Kümelerin atom sayıları eğrilerin yan tarafında belirtilmiştir.



Şekil 5. Ni<sub>N</sub> (N=6-55) kümelerinin (a) Isı kapasitelerinin maksimum değerlerinin (b) global minimumları ile birinci izomerlerinin enerji farklarının atom sayısına bağlı değişim grafikleri.

#### 4. Sonuçlar ve Öneriler

Ni<sub>N</sub> (6-55) kümelerinin sırasıyla her bir atom eklendiğinde büyüme davranışı ayrıntılı olarak ele alınmış ve yüksek simetriye sahip kümeler (ikosahedral, ikili ikosahedral, Mackay ve ikili Mackay yapılar) sırasıyla tespit edilmiştir. Ni<sub>8</sub> hariç N=7, 9-13 e kadar her bir atom eklendiğinde yapı ikosahedral geometriye doğru büyüme göstermiştir. Ni<sub>14</sub>, ikosahedral olan Ni<sub>13</sub>'ün yanal yüzeyine bir atomun eklendiği yapıda iken, 15-18 e kadar ikosahedral yapı bozulmuş onun yerine altıgen halkanın tercihli olduğu geometrilere rastlanmıştır. Ni<sub>19</sub> yüksek simetriye sahip ikili ikosahedral geometride olduğu halde N=40 a kadar Mackay geometriye doğru net bir gidişata rastlanmamıştır. Ni<sub>40</sub> son katmanı beşgen yerine altıgen olan Mackay geometride olup, 46, 47, 49, 52-55 e kadar atomlar eklendikçe global minimumlar ikili Mackay geometriye doğru; 37-39, 41, 43, 50, 51 kümeleri ise kesik oktahedrondan, ikili kesik oktahedrona doğru büyüme eğilimi göstermiştir. Sonuç olarak etkileşim potansiyeli olarak Sutton-Chen Potansiyelinin kullanıldığı Ni<sub>N</sub> (N=6-55) kümelerinin büyüme davranışı belirli bir düzende gerçekleşmemiştir. Buna benzer bir çalışma daha önce yapılmadığı için 6-55 aralığındaki Nikel kümelerinin global minimumlarının geometrik davranışı ile ilgili yapılan bu detaylı analiz, alaşım kümeleri ile ilgili çalışmalara önemli bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Ardışık olarak kümelerin erime davranışı ile ilgili  $\delta(\text{rms})$  ve ısı kapasiteleri incelenerek global minimumu en kararlı olan kümeler belirlenmiştir. Isı kapasitelerinin,  $\delta(\text{rms})$  eğrilerinin faz geçiş bölgesine karşılık gelen maksimumların  $C_{V_{\text{max}}}$  değerleri elde edilmiş, her bir kümenin kendisine en yakın yerel minimumunun  $\Delta E_{\text{min}}$  grafikleri karşılaştırmalı olarak ele alınmış ve birbirleri ile ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. Kümelerin global minimumları ne kadar kararlı ise (N=13, 19, 38, 48, 50, 55),  $\Delta E_{\text{min}}$  değerleri o kadar büyük ve  $C_{V_{\text{max}}}$  pikleri daha keskin ve daha büyüktür. Sonuç olarak ısı kapasitelerinin maksimumlarının keskin ve değerinin büyük olması, ilgili kümenin global minimumunun kararlılığının bir ölçüsüdür.

Franz (2001), Lennard-Jones kümeleri ile ilgili yaptığı çalışmada  $C_{V_{\text{max}}}$  ve erime sıcaklığının atom sayısına bağlı değişimlerini karşılaştırılmış ve benzerliğin nedeni olarak kümelerin geometrik kararlılığını öne sürmüştür. Bunun yanı sıra kümelerle ilgili sihirli sayı davranışı olarak bilinen çalışmalarda (Doye ve Meyer 2005, Noya vd. 2007, Wu vd. 2012), komşu kümelerin global minimumlarının, birinci ve ikinci mertebeden enerji farklarının atom sayısına bağlı değişimlerini elde etmek ve buradan kararlı yapıları

belirlemek de yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışmada; ısı kapasitelerinin,  $\delta(\text{rms})$  in faz-geçiş bölgesine karşılık gelen  $C_{V_{\text{max}}}$  değerleri ile her bir kümenin birinci izomeri ile global minimumu arasındaki enerji farkının atom sayısına bağlı değişimleri karşılaştırılmış ve benzer bir ilişki bulunmuştur.

Oderji ve Ding (2011) alaşım kümeleri ile ilgili erime geçişi çalışmalarında belirttikleri gibi,  $\delta(\text{rms})$  ve ısı kapasitelerinin birlikte ele alındığı analizlerden; düzensiz global minimumları olan kümelerin, ısı kapasitesi eğrilerinin komşu kümelerine göre yayvan olması, belirgin maksimumlarının olmaması, erime davranışlarını belirlemede zorluk oluşturmaktadır. Bu zorluğu gidermek için faz-geçiş bölgesinde, simülasyon sürecinde potansiyel enerji yüzeyini tarayarak, kümenin hangi minimumlara gittiğini, geometrinin ne şekilde değiştiğini araştırmak da bir çözüm üretebilir.

#### 5. Teşekkür

Bu çalışmaya maddi destek sağlayan Bülent Ecevit Üniversitesi'ne (BAP 2014-22794455-01) teşekkürlerimi sunarım.

#### 6. Kaynaklar

- Aguado, A., Jarrold, M.F. 2011.** Melting and Freezing of Metal Clusters. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 62: 151-72. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032210-103454>.
- Calvo, F., Labastie, P. 1995.** Configurational density of states from molecular dynamics simulations. *Chem. Phys. Lett.*, 247: 395-400. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(95\)01226-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(95)01226-5).
- Cezar, H.M., Rondina, G.G., Silva, J.L.F. 2019.** Thermodynamic properties of 55-atom Pt-based nanoalloys: Phase changes and structural effects on the electronic properties *J. Chem. Phys.*, 151: 204301. <https://doi.org/10.1063/1.5125689>.
- Doye, J.P.K., Meyer, L. 2005.** Mapping the magic numbers in binary Lennard-Jones clusters. *Phys Rev Lett.* 95(6): 063401. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.95.063401>.
- Doye, J.P.K., Wales, D.J., 1998.** Global minima for transition metal clusters described by Sutton-Chen potentials. *New J. Chem.*, 22: 733-744. <https://doi.org/10.1039/A709249K>.
- Eryürek, M. 2005.** Simülasyon Yöntemleriyle Kümelerin Termodinamik Niceliklerinin Belirlenmesi. *Doktora Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, 20s. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tarama.jsp>, tez no: 168576.
- Eryürek, M., Güven, M.H. 2008.** Peculiar thermodynamic properties of LJ N (N = 39-55) clusters. *Eur. Phys. J. D*, 48 (2): 221-228. <https://dx.doi.org/10.1140/epjd/e2008-00094-2>.

- Frantz, D.D., 2001.** Magic number behavior for heat capacities of medium-sized classical Lennard-Jones clusters. *J. Chem. Phys.*, 115: 6136. <https://doi.org/10.1063/1.1397329>.
- Guvenc, Z.B., Jellinek, J., Voter, A.F. 1991.** Phase changes in nickel clusters from an embedded-atom potential. *Int. Symp. on the Phys. and Chem. of finite sys.: from clusters to crystals*, Richmond, VA (United States). <https://doi.org/10.1021/jp962720r>.
- Güvenç, Z.B., Güvenç, D., Jellinek, J. 1999.** Structural Forms and Energies of Ni<sub>N</sub>, N=12-14, Clusters. *Math. Com. App.*, 4(1): 75-81. <https://doi.org/10.3390/mca4010075>.
- Haberland, H. 2000.** Melting of Clusters. Springer, Les Houches, Session LXXIII pp. 3-26.
- Hamming, R.W. 1959.** Predictor-Corrector Methods for Ordinary Differential Equations. *J. ACM*, 6 (1): 37-47. <https://doi.org/10.1145/320954.320958>.
- Hewage1, J.W., Rupika, W.L., Amar, F.G. 2012.** Structure, dynamic and energetic of mixed transition metal clusters: A computational study of mixed clusters of silver and nickel. *Eur. Phys. J. D*, 66: 282. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2012-20691-6>.
- Kaatz, F. H., Bultheel, A. 2018.** Size, shape, and compositional effects on the order-disorder phase transitions in Au-Cu and Pt-M (M = Fe, Co, and Ni) nanocluster alloys. *Nanotechnology* 29: 345701. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6b4>.
- Kirkpatrick, S., Gelatt, C. D., Vecchi, Jr., M. P. 1983.** Optimization by Simulated Annealing. *Science*, 220 (4598): 671-680. <http://dx.doi.org/10.1126/science.220.4598.671>.
- Labastie, P., Whetten, R.L. 1990.** Statistical Thermodynamics of the Cluster Solid-Liquid Transition. *Phys. Rev. Lett.* 65: 1567-1570. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.65.1567>.
- Li, T.T., He, C., Zhang, W.X., Cheng, M. 2018.** Structural and melting properties of Cu-Ni clusters: A simulation study. *J. All. Com.* 752:76-84. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.145>.
- Lloyd, L.D., Johnston, R.L. 1998.** Modelling aluminium clusters with an empirical many-body potential. *Chem. Phys.*, 15:107-121. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(98\)00180-3](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(98)00180-3).
- Lu, S., Zhang, J., Duan, H. 2009.** Melting behaviors of Co<sub>N</sub> (N = 13, 14, 38, 55, 56) clusters. *Chem. Phys.*, 363: 7-12. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2009.06.010>.
- Lyalin, A., Hussien, A., Solov'ov, A.V., Greiner, W. 2009.** Impurity effect on the melting of nickel clusters as seen via molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, 79: 165403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.165403>.
- Nayak, Saroj K., Khanna, S. N., Rao, B. K., Jena, P. 1997.** Physics of Nickel Clusters: Energetics and Equilibrium Geometries. *Phys. Chem. A*, 101 (6): 1072-1080. <https://doi.org/10.1021/jp962720r>.
- Noya, E.G., Doye, J.P.K., Wales, D.J., Aguado, A. 2007.** Geometric magic numbers of sodium clusters: Interpretation of the melting behaviour. *Eur. Phys. J. D* 43(1):57-60. <https://doi.org/10.1140/epjd%2Fe2007-00092-x>.
- Oderji, H.Y., Ding, H. 2011.** Determination of melting mechanism of Pd<sub>24</sub>Pt<sub>14</sub> nanoalloy by multiple histogram method via molecular dynamics simulations. *Chem. Phys.*, 388: 23-30. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.07.011>.
- Teng, Y., Zeng, X., Zhang, H., Sun, D. 2007.** Melting and Glass Transition for Ni Clusters. *J. Phys. Chem. B*, 111 (9): 2309-2312. <https://doi.org/10.1021/jp070061k>.
- Wei, C., Zhao, Z., Fisher, A., Zhu, J., Cheng, D. 2016.** Theoretical Study on the Structures and Thermal Properties of Ag-Pt-Ni Trimetallic Clusters. *J. Clust. Sci.*, 27:1849-1861. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10876-016-1068-x>.
- Wu, X., Chen, S., Sun, S., Chen, Y. 2012.** Geometrical structures of gold clusters on Gupta and Sutton-Chen potentials. *Com. Theor. Chem.*, 1002 (15): 43-48 <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.10.001>.
- Yıldırım, E.K., Atış, M., Güvenç, Z.B. 2005.** Structure and dynamical properties of Au<sub>N</sub>, N=12-14 clusters: Molecular dynamics simulation. *Int. J. Mod. Phys. C*, 16(01): 99-116. <https://doi.org/10.1142/S0129183105006966>.