

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İKİLİ VE ÜÇLÜ METAL NANOALAŞIMLARININ KOMPOZİSYONA BAĞLI
YAPISAL VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

HÜSEYİN YILDIRIM

ARALIK 2019

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İKİLİ VE ÜÇLÜ METAL NANOALAŞIMLARININ KOMPOZİSYONA BAĞLI
YAPISAL VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Hüseyin YILDIRIM

DANIŞMAN: Doç. Dr. Haydar ARSLAN

ZONGULDAK

Aralık 2019

KABUL:

Hüseyin YILDIRIM tarafından hazırlanan “İkili ve Üçlü Metal Nanoalaşımının Kompozisyona Bağlı Yapısal ve Dinamik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir.
09/12/2019

Danışman: Doç. Dr. Haydar ARSLAN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü



Üye: Doç. Dr. Rıdvan BALDIK

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü



Üye: Doç. Dr. Tunay TANSEL

Hacettepe Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü



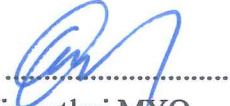
Üye: Doç. Dr. Aliekber AKTAĞ

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü



Üye: Dr. Öğr. Üyesi Tuğba GÖCEN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Ahmet Erdoğan Sağlık Hizmetleri MYO



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

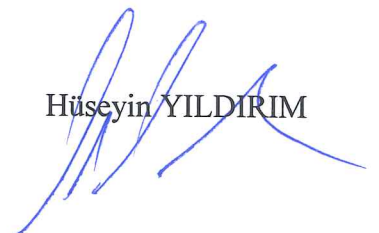
09/12/2019



Prof. Dr. Ahmet ÖZARSLAN
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.”

Hüseyin YILDIRIM



ÖZET

Doktora Tezi

İKİLİ VE ÜÇLÜ METAL NANOALAŞIMLARININ KOMPOZİSYONA BAĞLI YAPISAL VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hüseyin YILDIRIM

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Haydar ARSLAN

Aralık 2019, 195 sayfa

Nanoalaşım, nano ölçekteki malzemelerin temel elektrik, magnetik, optik, katalitik, termal ve mekanik özelliklerinin anlaşılması açısından pratik ve bilimsel öneme sahiptir. Özellikle katalizör uygulamalarında, nanoparçacıklar büyük ilgi görmektedir. Bu çalışmada başlangıç geometrisi ikosahedron motif olan ve $N=19, 23, 26, 38$ ve 55 atomdan oluşan Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu üçlü nanoalaşım ve başlangıç geometrisi dekahedron motif olan ve $N=55$ ve 71 atomdan oluşan Pt-Al-Cu üçlü nanoalaşım incelenmiştir. Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu üçlü nanoalaşımının bu teorik çalışması, atomlar arası etkileşimler Gupta çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu ile modellenerek yapılmıştır. Nanoalaşımın geometri optimizasyonu Basin Hopping algoritması kullanılarak Monte Carlo simülasyon yöntemiyle elde edilmiştir. Optimizasyon sonuçları, Cu-Ag-Au ve Pt-Al-Cu nanoalaşımında atomların karıştığını, Ni-Al-Cu nanoalaşımında atomların ayrıştığını göstermiştir. Nanoalaşımın kararlılığını incelemek için fazlalık enerji analizi yapılmıştır.

Fazlalık enerji analizi sonucunda bulunan en kararlı nanoalaşımın erime davranışı Moleküler Dinamik (MD) Simülasyon metodu kullanılarak incelenmiştir. Cu-Ag-Au,

ÖZET (devam ediyor)

Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımların MD simülasyonları nanoalaşımların katı ve sıvı özelliklerini incelemek için düşük ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Nanoalaşımların erime geçişleri kalorik eğri ve Lindemann kriteri ile analiz edilmiştir. Erime sürecinde nanoalaşımların yapısal değişimleri ve dinamiksel davranışları ise radyal dağılım fonksiyonu, kare ortalama yer değiştirmelerin karekökü ve çokyüzlü şablon eşleştirme analizleri ile incelenmiştir. Simülasyon sonuçları, kompozisyondaki atom tipinin ve atom sayısının değiştirilmesinin erime sıcaklıklarında bir değişikliğe yol açtığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Üçlü nanoalaşım, Gupta potansiyeli, global optimizasyon, moleküler dinamik simülasyon, erime sıcaklığı

Bilim Kodu: 404.03.01

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

INVESTIGATION OF COMPOSITION RELATED STRUCTURAL AND DYNAMIC PROPERTIES OF BINARY AND TERNARY METAL NANOALLOYS

Hüseyin YILDIRIM

**Zonguldak Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics**

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Haydar ARSLAN

December 2019, 195 pages

Nanoalloys are of practical and scientific significance from the viewpoint of understanding fundamental electrical, magnetic, optical, catalytic, thermal and mechanical properties of nanoscale materials. Especially in catalysis applications, nanoalloys can be of great interest. In this study, the initial geometry of icosahedron motif consisting of $N=19, 23, 26, 38$ and 55 atoms Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu and Ni-Al-Cu ternary nanoalloys and initial geometry of decahedron motif consisting of $N=55$ and 71 atoms Pt-Al-Cu ternary nanoalloys were investigated. This theoretical investigation of Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu and Ni-Al-Cu ternary nanoalloys was carried out by modelling interatomic interactions with the Gupta many-body potential energy function. Geometry optimization of nanoalloys was obtained by Monte Carlo simulation method using Basin Hopping algorithm. The optimization results showed that atoms were mixed in Cu-Ag-Au and Pt-Al-Cu, whereas were segregated in Ni-Al-Cu nanoalloys. Excess energy analyzes were performed to investigate the stability of nanoalloys.

ABSTRACT (continued)

The melting behavior of the most stable nanoalloys found by excess energy analyzes were investigated using the Molecular Dynamics Simulation method. MD simulations of Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu and Ni-Al-Cu nanoalloys have been carried out at low and high temperatures to study solid and liquid properties of nanoalloys. The melting transition of nanoalloys analyzed by means of caloric curve and Lindemann index. Structural evolutions and dynamical behaviors of nanoalloys in melting process investigated with radial distribution function, root mean square displacement (RMSD) and Polyhedral template matching (PTM) analyses. The simulation results showed that varying the atomic type and atom number in composition gives rise to a change in melting temperatures.

Keywords: Ternary nanoalloy, Gupta potential, global optimization, molecular dynamics simulation, melting temperature

Science Code: 404.03.01

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın planlanmasında ve gerçekleőtirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, her zaman desteğini gördüğüm, sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan, her sorun yaőadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen, çalıőmaktan büyük onur duyduğum hocam, sayın Doç. Dr. Haydar ARSLAN'a saygı ve őükranlarımı sunarım.

Tezin baőlamasından yazılmasına kadar her aőamada katkılarda bulunan değerli hocam Arő. Gör. Dr. Ali Kemal GARİP'e teőekkürü bir borç bilirim.

Tez jüri üyeleri Doç. Dr. Aliekber AKTAĞ, Doç. Dr. Rıdvan BALDIK, Doç. Dr. Tunay TANSEL ve Dr. Öğr. Üyesi Tuğba GÖCEN'e katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Yaőamımın her anında yanımda olan, öğrenim hayatım boyunca beni sürekli teővik ederek hiçbir zaman yalnız bırakmayan eőim Cansu YILDIRIM, annem Kübra YILDIRIM, babam Mehmet Akif YILDIRIM'a ve kardeőlerime minnettarlığımı sunmaktan mutluluk ve onur duyarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxii
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 HESAPLAMA YÖNTEMLERİ.....	13
2.1 BAŞLANGIÇ YAPILARI.....	13
2.1.1 İkosahedron geometri.....	13
2.1.2 Dekahedron Geometri.....	14
2.2 ATOMİK ETKİLEŞMELER	16
2.2.1 İki cisim etkileşmeleri.....	16
2.2.1.1 Lenard-Jones potansiyeli.....	16
2.2.2 Gupta Çok Cisim Potansiyeli.....	17
2.3 OPTİMİZASYON	19
2.3.1 Global Optimizasyon	19
2.3.1.1 Monte Carlo Simülasyon Yöntemi.....	20
2.3.1.2 Basin Hopping Optimizasyon Yöntemi	21
2.3.2 Optimizasyon Analizleri	24
2.3.2.1 Yapısal Analiz	24

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.3.2.2 Fazlalık Enerji (E_{exc}) Analizi.....	25
2.4 ERİME.....	29
2.4.1 Moleküler Dinamik Simülasyonu.....	29
2.4.2 Newton Mekaniği.....	32
2.4.3 Hamiltonyen dinamiği	33
2.4.4 Hız (Velocity) Verlet Algoritması	35
2.4.5 Kanonik (NVT) Topluluk	38
2.4.6 Andersen Termostat	39
2.4.7 Erime Analizleri.....	40
2.4.7.1 Kalorik Eğri.....	41
2.4.7.2 Radyal Dağılım Fonksiyonu.....	42
2.4.7.3 Lindemann Kriteri	44
2.4.7.4 Kare Ortalama Yer Değiştirmelerin Karekökü (RMSD)	45
2.4.7.5 Çokyüzlü Şablon Eşleştirme (PTM)	46
BÖLÜM 3 Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu NANOALAŞIMLARININ GLOBAL MİNİMUM YAPILARI	47
3.1 Cu-Ag-Au NANOALAŞIMLARININ OPTİMİZASYON ANALİZLERİ.....	48
3.2 Pt-Al-Cu NANOALAŞIMLARININ OPTİMİZASYON ANALİZLERİ	70
3.3 Ni-Al-Cu NANOALAŞIMLARININ OPTİMİZASYON ANALİZLERİ.....	100
BÖLÜM 4 Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu NANOALAŞIMLARININ ERİME ANALİZLERİ	125
4.1 KALORİK EĞRİ VE LİNDEMANN KRİTERİ.....	126
4.2 RADYAL DAĞILIM FONKSİYONU	135
4.3 KARE ORTALAMA YER DEĞİŞTİRMELERİN KAREKÖKÜ (RMSD)	151
4.4 ÇOKYÜZLÜ ŞABLON EŞLEŞTİRME ANALİZİ (PTM).....	161
BÖLÜM 5 SONUÇLAR.....	171

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
KAYNAKLAR.....	183
ÖZGEÇMİŞ	195





ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 Atom, molekül ve bulk materyaller arasında yığınların şematik gösterimi	5
Şekil 1.2 Bazı olası nanoalaşım modellerinin şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.1 İkosahedron geometrileri	14
Şekil 2.2 Dekahedron geometrileri.....	15
Şekil 2.3 Bir model potansiyel enerji yüzeyi ve onun dönüştürülmüş basamak potansiyel enerji yüzeyi	23
Şekil 2.4 Dört farklı yapıya karşılık gelen dört bacanın şematik gösterimi	23
Şekil 2.5 Moleküler Dinamik Simülasyonu Akış Diyagramı	31
Şekil 2.6 Velocity Verlet Akış Diyagramı	37
Şekil 2.7 Kanonik (NVT) Küme	38
Şekil 2.8 Kalorik Eğri.....	41
Şekil 2.9 Koordinasyon sayısı hesaplaması için temsili sistemin hacmini kabuklara bölme ..	42
Şekil 2.10 Merkezi atomdan r_1, r_2, r_3 kadar uzaklıkta olan kabukların görünümü	43
Şekil 2.11 Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişiminin şematik gösterimi.	45
Şekil 3.1 19 atomlu bir nanoalaşımın şematik gösterimi.	48
Şekil 3.2 $Cu_2Ag_nAu_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri	49
Şekil 3.3 $Cu_2Ag_nAu_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımını için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi	50
Şekil 3.4 $Cu_2Ag_nAu_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımının fazlalık enerji değişimi	51
Şekil 3.5 23 atomlu bir nanoalaşımın şematik gösterimi	52
Şekil 3.6 $Cu_3Ag_nAu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri	53
Şekil 3.7 $Cu_3Ag_nAu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımını için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi	54
Şekil 3.8 $Cu_3Ag_nAu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımının fazlalık enerji değişimi	55
Şekil 3.9 26 atomlu bir nanoalaşımın şematik gösterimi	56
Şekil 3.10 $Cu_4Ag_nAu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri	56
Şekil 3.11 $Cu_4Ag_nAu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımını için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.....	57
Şekil 3.12 $Cu_4Ag_nAu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımının fazlalık enerji değişimi	59
Şekil 3.13 38 atomlu bir nanoalaşımın şematik gösterimi	59
Şekil 3.14 $Cu_6Ag_nAu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşımının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.	60

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.15 $Cu_6Ag_nAu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşımaları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.....	62
Şekil 3.16 $Cu_6Ag_nAu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.....	64
Şekil 3.17 55 atomlu bir nanoalaşımın şematik gösterimi.....	64
Şekil 3.18 $Cu_{13}Ag_nAu_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşımalarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.....	65
Şekil 3.19 $Cu_{13}Ag_nAu_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşımaları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.....	67
Şekil 3.20 $Cu_{13}Ag_nAu_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.....	69
Şekil 3.21 $Pt_2Al_nCu_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımalarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.....	71
Şekil 3.22 $Pt_2Al_nCu_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımaları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.....	72
Şekil 3.23 $Pt_2Al_nCu_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.....	73
Şekil 3.24 $Pt_3Al_nCu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımalarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.....	74
Şekil 3.25 $Pt_3Al_nCu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımaları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.....	75
Şekil 3.26 $Pt_3Al_nCu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.....	77
Şekil 3.27 $Pt_4Al_nCu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımalarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.....	77
Şekil 3.28 $Pt_4Al_nCu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımaları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.....	79
Şekil 3.29 $Pt_4Al_nCu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.....	80
Şekil 3.30 $Pt_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşımalarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.....	81
Şekil 3.31 $Pt_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşımaları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.....	83
Şekil 3.32 $Pt_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.....	85
Şekil 3.33 $Pt_{12}Al_nCu_{(43-n)}$ ($n=0-43$) nanoalaşımalarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.....	86
Şekil 3.34 $Pt_{12}Al_nCu_{(43-n)}$ ($n=0-43$) nanoalaşımaları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.....	88
Şekil 3.35 $Pt_{12}Al_nCu_{(43-n)}$ ($n=0-43$) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.....	90
Şekil 3.36 $Pt_mAl_nCu_{(55-n-m)}$ ($m=7-43$) ($n=48-12$) nanoalaşımalarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.....	92
Şekil 3.37 $Pt_nAl_{52}Cu_{(19-n)}$ ($n=0-19$) nanoalaşımalarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.....	97
Şekil 3.38 $Pt_nAl_{52}Cu_{(19-n)}$ ($n=0-19$) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.....	99

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.39 Ni ₂ Al _n Cu _(17-n) (n=0-17) nanoalaşımlarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri	100
Şekil 3.40 Ni ₂ Al _n Cu _(17-n) (n=0-17) nanoalaşımları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.....	101
Şekil 3.41 Ni ₂ Al _n Cu _(17-n) (n=0-17) nanoalaşımlarının fazlalık enerji değişimi.....	103
Şekil 3.42 Ni ₃ Al _n Cu _(20-n) (n=0-20) nanoalaşımlarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri	103
Şekil 3.43 Ni ₃ Al _n Cu _(20-n) (n=0-20) nanoalaşımları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.....	105
Şekil 3.44 Ni ₃ Al _n Cu _(20-n) (n=0-20) nanoalaşımlarının fazlalık enerji değişimi.....	106
Şekil 3.45 Ni ₄ Al _n Cu _(22-n) (n=0-22) nanoalaşımlarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri	107
Şekil 3.46 Ni ₄ Al _n Cu _(22-n) (n=0-22) nanoalaşımları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.....	109
Şekil 3.47 Ni ₄ Al _n Cu _(22-n) (n=0-22) nanoalaşımlarının fazlalık enerji değişimi.....	110
Şekil 3.48 Ni ₆ Al _n Cu _(32-n) (n=0-32) nanoalaşımlarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri	111
Şekil 3.49 Ni ₆ Al _n Cu _(32-n) (n=0-32) nanoalaşımları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.....	113
Şekil 3.50 Ni ₆ Al _n Cu _(32-n) (n=0-32) nanoalaşımlarının fazlalık enerji değişimi.....	115
Şekil 3.51 Ni ₁₃ Al _n Cu _(42-n) (n=0-42) nanoalaşımlarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri	116
Şekil 3.52 Ni ₁₃ Al _n Cu _(42-n) (n=0-42) nanoalaşımları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.....	118
Şekil 3.53 Ni ₁₃ Al _n Cu _(42-n) (n=0-42) nanoalaşımlarının fazlalık enerji değişimi.....	120
Şekil 4.1 Cu ₂ Ag ₁₀ Au ₇ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	126
Şekil 4.2 Cu ₃ Ag ₁₂ Au ₈ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	127
Şekil 4.3 Cu ₄ Ag ₁₂ Au ₁₀ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	127
Şekil 4.4 Cu ₆ Ag ₁₈ Au ₁₄ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	128
Şekil 4.5 Cu ₁₃ Ag ₂₀ Au ₂₂ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	128
Şekil 4.6 Pt ₂ Al ₁₂ Cu ₅ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	129
Şekil 4.7 Pt ₃ Al ₁₂ Cu ₈ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	129

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.8 Pt ₄ Al ₁₂ Cu ₁₀ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.	130
Şekil 4.9 Pt ₆ Al ₁₇ Cu ₁₅ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.	130
Şekil 4.10 Pt ₁₂ Al ₂₇ Cu ₁₆ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.	131
Şekil 4.11 Ni ₂ Al ₆ Cu ₁₁ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.	131
Şekil 4.12 Ni ₃ Al ₉ Cu ₁₁ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.	132
Şekil 4.13 Ni ₄ Al ₁₁ Cu ₁₁ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.	132
Şekil 4.14 Ni ₆ Al ₁₂ Cu ₂₀ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.	133
Şekil 4.15 Ni ₁₃ Al ₁₇ Cu ₂₅ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.	133
Şekil 4.16 Cu ₂ Ag ₁₀ Au ₇ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.	136
Şekil 4.17 Cu ₂ Ag ₁₀ Au ₇ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.	136
Şekil 4.18 Cu ₃ Ag ₁₂ Au ₈ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.	137
Şekil 4.19 Cu ₃ Ag ₁₂ Au ₈ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.	137
Şekil 4.20 Cu ₄ Ag ₁₂ Au ₁₀ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.	138
Şekil 4.21 Cu ₄ Ag ₁₂ Au ₁₀ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.	138
Şekil 4.22 Cu ₆ Ag ₁₈ Au ₁₄ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.	139
Şekil 4.23 Cu ₆ Ag ₁₈ Au ₁₄ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.	139
Şekil 4.24 Cu ₁₃ Ag ₂₀ Au ₂₂ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.	140
Şekil 4.25 Cu ₁₃ Ag ₂₀ Au ₂₂ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.	140
Şekil 4.26 Pt ₂ Al ₁₂ Cu ₅ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.	141
Şekil 4.27 Pt ₂ Al ₁₂ Cu ₅ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.	141

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.28 Pt ₃ Al ₁₂ Cu ₈ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.....	142
Şekil 4.29 Pt ₃ Al ₁₂ Cu ₈ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.....	142
Şekil 4.30 Pt ₄ Al ₁₂ Cu ₁₀ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.....	143
Şekil 4.31 Pt ₄ Al ₁₂ Cu ₁₀ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.....	143
Şekil 4.32 Pt ₆ Al ₁₇ Cu ₁₅ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.....	144
Şekil 4.33 Pt ₆ Al ₁₇ Cu ₁₅ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.....	144
Şekil 4.34 Pt ₁₂ Al ₂₇ Cu ₁₆ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.....	145
Şekil 4.35 Pt ₁₂ Al ₂₇ Cu ₁₆ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.....	145
Şekil 4.36 Ni ₂ Al ₆ Cu ₁₁ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.....	146
Şekil 4.37 Ni ₂ Al ₆ Cu ₁₁ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.....	146
Şekil 4.38 Ni ₃ Al ₉ Cu ₁₁ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.....	147
Şekil 4.39 Ni ₃ Al ₉ Cu ₁₁ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.....	147
Şekil 4.40 Ni ₄ Al ₁₁ Cu ₁₁ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.....	148
Şekil 4.41 Ni ₄ Al ₁₁ Cu ₁₁ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.....	148
Şekil 4.42 Ni ₆ Al ₁₂ Cu ₂₀ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.....	149
Şekil 4.43 Ni ₆ Al ₁₂ Cu ₂₀ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.....	149
Şekil 4.44 Ni ₁₃ Al ₁₇ Cu ₂₅ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.....	150
Şekil 4.45 Ni ₁₃ Al ₁₇ Cu ₂₅ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.....	150
Şekil 4.46 Cu ₂ Ag ₁₀ Au ₇ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	152
Şekil 4.47 Cu ₃ Ag ₁₂ Au ₈ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	152
Şekil 4.48 Cu ₄ Ag ₁₂ Au ₁₀ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	153
Şekil 4.49 Cu ₆ Ag ₁₈ Au ₁₄ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	153

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.50 Cu ₁₃ Ag ₂₀ Au ₂₂ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği. ...	154
Şekil 4.51 Pt ₂ Al ₁₂ Cu ₅ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	155
Şekil 4.52 Pt ₃ Al ₁₂ Cu ₈ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	155
Şekil 4.53 Pt ₄ Al ₁₂ Cu ₁₀ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.	156
Şekil 4.54 Pt ₆ Al ₁₇ Cu ₁₅ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.	156
Şekil 4.55 Pt ₁₂ Al ₂₇ Cu ₁₆ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.	157
Şekil 4.56 Ni ₂ Al ₆ Cu ₁₁ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.	158
Şekil 4.57 Ni ₃ Al ₉ Cu ₁₁ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.	158
Şekil 4.58 Ni ₄ Al ₁₁ Cu ₁₁ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	159
Şekil 4.59 Ni ₆ Al ₁₂ Cu ₂₀ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	159
Şekil 4.60 Ni ₁₃ Al ₁₇ Cu ₂₅ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.	160

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 Deney ve bilgisayar simülasyonlarının karşılaştırılması.	2
Çizelge 2.1 Cu-Ag-Au Gupta potansiyel enerji fonksiyonu parametreleri.	18
Çizelge 2.2 Pt-Al-Cu Gupta potansiyel enerji fonksiyonu parametreleri.	19
Çizelge 2.3 Ni-Al-Cu Gupta potansiyel enerji fonksiyonu parametreleri.	19
Çizelge 2.4 Optimizasyon analizleri yapılan nanoalaşım lar.	26
Çizelge 3.1 Ag, Al, Au, Cu, Ni, Pt elementlerinin özellikleri.	48
Çizelge 3.2 Cu ₂ Ag _n Au _(17-n) (n=0-17) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.	50
Çizelge 3.3 Cu ₃ Ag _n Au _(20-n) (n=0-20) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.	54
Çizelge 3.4 Cu ₄ Ag _n Au _(22-n) (n=0-22) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.	58
Çizelge 3.5 Cu ₆ Ag _n Au _(32-n) (n=0-32) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.	62
Çizelge 3.6 Cu ₁₃ Ag _n Au _(42-n) (n=0-42) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.	68
Çizelge 3.7 Pt ₂ Al _n Cu _(17-n) (n=0-17) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.	72
Çizelge 3.8 Pt ₃ Al _n Cu _(20-n) (n=0-20) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.	76
Çizelge 3.9 Pt ₄ Al _n Cu _(22-n) (n=0-22) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.	79
Çizelge 3.10 Pt ₆ Al _n Cu _(32-n) (n=0-32) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.	83
Çizelge 3.11 Pt ₁₂ Al _n Cu _(43-n) (n=0-43) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.	88
Çizelge 3.12 Pt _m Al _n Cu _(55-n-m) (m=7-43) (n=48-12) nanoalaşım larının en kararlı kompozisyonları.	95
Çizelge 3.13 Pt _n Al ₅₂ Cu _(19-n) (n=0-19) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.	98
Çizelge 3.14 Ni ₂ Al _n Cu _(17-n) (n=0-17) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.	102
Çizelge 3.15 Ni ₃ Al _n Cu _(20-n) (n=0-20) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.	105

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.16 Ni ₄ Al _n Cu _(22-n) (n=0-22) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.....	109
Çizelge 3.17 Ni ₆ Al _n Cu _(32-n) (n=0-32) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.....	113
Çizelge 3.18 Ni ₁₃ Al _n Cu _(42-n) (n=0-42) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.	119
Çizelge 3.19 Ih motifte ele alınan Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımalarının en kararlı kompozisyonları.	122
Çizelge 4.1 Nanoalaşımaların erime sıcaklıkları.	134
Çizelge 4.2 Cu ₂ Ag ₁₀ Au ₇ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.	162
Çizelge 4.3 Cu ₃ Ag ₁₂ Au ₈ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.	162
Çizelge 4.4 Cu ₄ Ag ₁₂ Au ₁₀ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.	163
Çizelge 4.5 Cu ₆ Ag ₁₈ Au ₁₄ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.	163
Çizelge 4.6 Cu ₁₃ Ag ₂₀ Au ₂₂ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.	164
Çizelge 4.7 Pt ₂ Al ₁₂ Cu ₅ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.	164
Çizelge 4.8 Pt ₃ Al ₁₂ Cu ₈ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.	165
Çizelge 4.9 Pt ₄ Al ₁₂ Cu ₁₀ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.	165
Çizelge 4.10 Pt ₆ Al ₁₇ Cu ₁₅ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.	166
Çizelge 4.11 Pt ₁₂ Al ₂₇ Cu ₁₆ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.	166
Çizelge 4.12 Ni ₂ Al ₆ Cu ₁₁ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.	167
Çizelge 4.13 Ni ₃ Al ₉ Cu ₁₁ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.	167
Çizelge 4.14 Ni ₄ Al ₁₁ Cu ₁₁ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.	168
Çizelge 4.15 Ni ₆ Al ₁₂ Cu ₂₀ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.	168
Çizelge 4.16 Ni ₁₃ Al ₁₇ Cu ₂₅ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.	169

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Cu	: Bakır
Ag	: Gümüş
Au	: Altın
Pt	: Platin
Ni	: Nikel
Al	: Alüminyum
E_{exc}	: Fazlalık (Excess) Enerji
$g(r)$: Radyal Dağılım Fonksiyonu
δ	: Lindemann kriteri
E_{top}	: Toplam Enerji

KISALTMALAR

BH	: Basin Hopping Algoritma
Dh	: Dekahedron Yapı
GA	: Genetik Algoritma
GM	: Global Minimum
Ih	: İkosahedron Yapı
MC	: Monte Carlo
MD	: Moleküler Dinamik
PES	: Potansiyel Enerji Yüzeyi
PTM	: Çok Yüzlü Şablon Eşleştirme
RMSD	: Kare Ortalama Yer Değiştirmelerin Karekökü
NVT:	: Kanonik Topluluk



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Geçmişte fiziksel bilimler sadece deney ve teori olarak sınıflandırılıyordu. Deneyde sistem ölçümlere maruz bırakılıp sonuçlar sayısal olarak ifade edilirdi. Teoride ise, sistemin modeli matematik denklem takımları yardımıyla kurulur, daha sonra model sistemin davranışını tasvir eden denklemlerin çözümünü kolaylaştıracak şekilde geçerli hale getirilirdi. Ancak hem teorinin hem de deneyin olumsuz yanları vardı. Deney, gerçek değerlere çok yakın sonuçlar vermesine rağmen her sisteme uygulanamıyordu. Teoride ise, sistemler için basit ve kullanışlı ifadeler üretilmesine rağmen model kurulurken karmaşıklıkları gidermek için çok fazla yaklaşım ve sadeleştirme yapılıyordu. Teori ve deneyin bu olumsuzluklarının yanında işlemcilerin hesaplama performansının en önemli faktörü olan transistör sayısının katlanarak artması ve işlemcideki çekirdek sayıları ile ana kartlardaki işlemci soket sayılarının artmasıyla hızlı bilgisayarların gelişimi, deneysel olarak ortaya konması çok zor ve açıkça anlaşılamayan birçok teorik araştırmanın bilgisayar ortamında yapılmasının yolunu açmış, teori ve deney arasında bilgisayar deneyi olarak adlandırılan bilgisayar simülasyonlarına dayalı hesap yöntemleri girmiştir. [1-5].

Fiziksel sistemlerin bilgisayar simülasyonları için motivasyonları farklıdır. Ana motivasyonlardan biri, yaklaşımın ortadan kaldırılmasıdır. Genellikle, bir problemi analitik olarak ele almak için bir tür yaklaşıma başvurmak gerekir. Bilgisayar simülasyon (benzetim) yöntemleri, analitik çözümü tam olarak yapılamayan problemlerin sayısal çözümlerinin elde edilmesi, belirli sistemler için kurulan modellerin deneyler ile karşılaştırılması, bir modelin geçerliliğinin değerlendirilmesi ve iyi modellerden yararlanarak, deneysel olarak gözlenmesi zor ve imkansız olan sistemin davranışlarının ve parametrelerinin belirlenmesi gibi bilimsel çalışmalarda kullanılmaktadır [6, 7]. Deney ile bilgisayar simülasyonlarının karşılaştırılması Çizelge 1.1’de verilmiştir [8].

Fiziksel bir sistemin bilgisayar ortamında simülasyonu bu sistemin en basit modelidir. Çünkü bilgisayar simülasyonları sistemde gerçek olaylar üzerine değil, gerçeği ifade eden modeller

üzerine kurulur. Daha sonra, modelin bir bilgisayarda uygulanması için bir prosedür veya algoritma belirlenir ve hangi miktarların ölçüleceğine karar verilir [8, 9]. Gerçeğe en yakın benzetimin elde edilebilmesi için, sistemin makroskobik özelliklerini yansıtacak kadar büyük ve simülasyon zamanının fiziksel özellikleri gözleyebilecek kadar uzun olması yani sistemin gereksinimlerini karşılayacak en doğru algoritmayı oluşturmak gereklidir [3, 4, 10]. Bir teoriyi, bir bilgisayar simülasyon algoritmasına dönüştürmek için, teorik alt yapı, detaylı fiziksel ve matematiksel zeka ve programlama sanatında bir ustalık gereklidir [11].

Çizelge 1.1 Deney ve bilgisayar simülasyonlarının karşılaştırılması.

Deney	Bilgisayar simülasyonu
Örnek	Model
Fiziksel araç-gereçler	Bilgisayar programı
Ayarlama/Kalibrasyon	Programın testi
Ölçüm	Hesaplama
Veri Analizi	Veri Analizi

Bir bilgisayar simülasyonunun sonuçları, laboratuvar deneyleri ve teorik hesaplamalar arasında bir köprü görevi görmektedir. Bazı durumlarda, teorik olarak yapılabileceğinden daha gerçekçi bir modelin simülasyonları yapılmaktadır ve böylece laboratuvar deneyleri ile daha doğru bir karşılaştırma yapılmaktadır. Diğer taraftan ise, herhangi bir laboratuvar karşılığı olmayan bir modelin simülasyonu kesin sonuçlar vermektedir ve modelin sonuçları, teorinin gelişimine bir uyarıcı olarak hizmet etmektedir. Bu özellikleriyle, bilgisayar simülasyonları, teori ve deneyi tamamlayarak fiziğin üçüncü bir yolu haline gelmiştir [8].

Endüstrideki birçok maddenin gelişimi ile bu maddelerin deneysel ortamlarda kullanılabilirliğinin zorluğu, deney ve teorinin yeterli olmadığı durumlarda bilgisayar simülasyonunun çok yararlı çözümler ortaya koymasına ve maliyetler de göz önünde bulundurularak, bilgisayar simülasyonlarına olan ihtiyaç artmıştır ve atomların davranışlarını modellemek için kuantum mekaniksel hesaplama yöntemlerinden, yarı deneysel yöntemlere kadar birçok simülasyon yöntemleri geliştirilmiştir [2-4]. Moleküler Dinamik (MD), Moleküler Mekanik (MM), Monte Carlo (MC), Örgü Optimizasyonu ve Enerji Minimasyonu (EM) gibi atomik simülasyon teknikleri değişik kristal kusurlarının (boşluklar, dislokasyonlar, tane sınırları) yapı ve enerjilerinin belirlenmesinden anharmonik davranış gösteren yapısal faz dönüşümlerine kadar malzeme doğasının geniş bir alanında kullanılmaktadır. Bu metodların ortak özelliği, klasik etkileşimleri dikkate alarak bilgisayar

üzerinde bir dizi hesaplama yaptıktan sonra sistemin mikroskobik veya makroskobik yapısı hakkında bilgi sağlamasıdır [12-15]. Fiziksel alanda mikro yapıdaki kimyasal olayların ve fiziksel özelliklerin simülasyon tekniği ile incelenmesi önemli bir adım olmuştur. Günümüzde özellikle atomik düzeyde simülasyon yoğun madde fiziği ve malzeme biliminin birçok alanında gittikçe önem kazanan bir araç haline gelmiştir [2, 10, 16].

Bilgisayar simülasyonlarında karşılaşılan en büyük problem maddenin yapısal özellikleri ve sistemi tam doğrulukta tarif eden bir termodinamik ile çok hızlı gerçekleşen atomik etkileşimler için uygun yöntemi bulabilmektir. Deneysel yaklaşımlardan bağımsız olarak oluşturulmuş bu yöntemler maddelerin yapısal, termodinamik ve dinamik özelliklerinin hesaplanabilmesi için uygun olmalıdır. MD simülasyon metodu malzemenin bu özelliklerini ve eğilimlerini belirlemeye imkan veren klasik yaklaşımı temel prensip olarak kabul etmiş birçok metottan biridir ve malzemenin mekaniksel, termodinamiksel ve yapısal özelliklerinin incelenmesinde deneysel çalışmalara öncülük yapmaktadır [6, 15, 17].

MD simülasyon yöntemi 1957 yılından beri kullanılan güvenilir ve yaygın bir hesaplama yöntemidir ve sistemdeki parçacıkların zamana bağlı değişimlerini inceleyerek, sistemin faz uzayındaki yörüngesini elde etmeyi amaçlar [17-19]. MD simülasyon yöntemi, metal veya alaşımların yapısal özelliklerinin incelenmesinde sıkça kullanılır ve temelinde doğadaki nano boyuttaki fiziksel sistemlerin simülasyonu vardır.

Nano, fiziksel bir büyüklüğün bir milyarda birini ifade etmek için kullanılmaktadır. Nanometre ise, 1 metrenin milyarda biri ölçüsünde bir uzunluğu temsil etmektedir [20]. Bir nanometre, aşağı yukarı orta boyutta bir molekülün, örneğin 60 karbon atomu içeren bir molekülün boyutundadır [21].

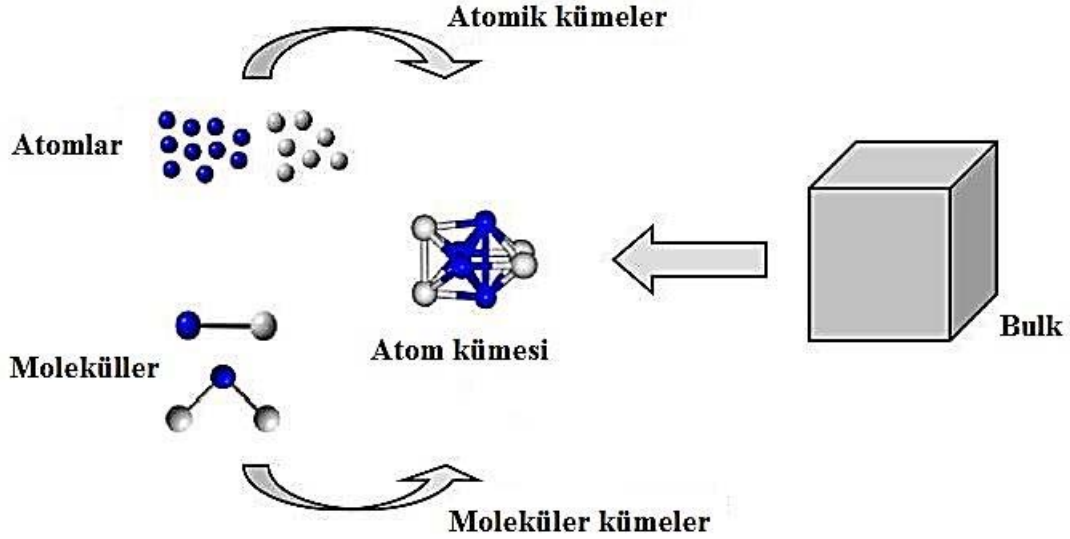
Nanobilim, makroskopik sistemlerden çok farklı dinamik özelliklere neden olan nanoskopik (1–100 nm) boyutların en az birine sahip olan sistemlerin yapılarını, dinamiklerini ve özelliklerini inceleyen bilim dalı olarak tanımlanmaktadır. Nano ölçek seviyesinde malzemelerin özellikleri makroskopik ölçekten tamamen farklı olup nano ölçeğe yaklaştıkça birçok özel ve yararlı özellikler ortaya çıkmaktadır. Nano ölçek seviyesindeki malzemelerin özelliklerinin nano malzemenin büyüklüğü, şekli ve bileşimine bağlı olarak değişmesi, birçok pratik ve teknolojik uygulamanın konusu olmaktadır. Örneğin, 100 nanometreden daha küçük boyutta olan malzemeler, bulk malzemelere göre toplam hacimlerine göre çok büyük oranda yüzeye sahiptirler. Bu özellik sebebiyle, üç-beş nanometre aralığında olan nanoparçacıkları,

katıdan çok gaz parçacıkları halindedir. Bu fazladan açıkta olan yüzey, elementlerin ve nanoparçacıkların birbirleriyle olan etkileşimlerini etkilemektedir. Bir başka örnek olarak, yaklaşık olarak 50 nanometrenin altındaki boyutlarda bir malzeme söz konusu olduğunda, “kuantum fiziği kanunları” geleneksel fizik kurallarının yerini almaktadır. Bunlar bir maddenin iletkenliğinde, elastisitesinde, reaktifliğinde, sertliğinde, renginde ve sıcaklıkla basınca olan dayanıklılığında değişimlere neden olmaktadır. Benzer olarak, optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik değil kuantum mekaniksel olarak tanımlanmaktadır. Sonuç olarak, nano malzemelerin ortaya çıkan değişik ve benzersiz özelliklerinin karakterizasyonu ile nano ölçekte yeni teknolojik aygıtlar ve malzemeler yapmak mümkün olmaktadır. Ayrıca, kataliz, seramik, mikroelektronik, sensörler, pigmentler ve manyetik depolama, ilaç salınımı ve biyomedikal uygulamalara kadar pek çok potansiyel kullanım ve uygulamanın tanımlanmasına yol açmaktadır. Nanoparçacıkların uygulamalarının, özellikle kataliz, kimyasal ve biyolojik sensörler, optoelektronik, ilaç salınımı ve medya depolama gibi ileri teknolojinin birçok alanını geliştirmesi beklenmektedir. Bu yüzden nano, günümüz bilim ve teknoloji alanında en çok heyecan yaratan alanlardan biridir [21-26]. Bundan dolayı birçok nano yapı malzemenin özellikle metal atom kümelerinin uygulama ve özellikleri heyecan vericidir [27-29].

Atom kümeleri, tek tek atomların veya moleküllerin her birinden büyük, sonsuz sayıda gibi düşünülebilecek kadar çok atomdan oluşmuş kümelerdir. Atom kümeleri, kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılarak atom ya da moleküllerden üretilebildiği gibi, bulk malzemelerden de oluşturulabilmektedirler (Şekil 1.1). Atom kümelerine olan ilginin sebebi, ayrı ayrı atom ve moleküllerden veya bulk malzemedan farklı özelliklere sahip olabilecek yeni bir malzeme türü oluşturmalarıdır. Oluştukları öğelerin çeşidine bağlı olarak atomik ya da moleküler atom kümeleri olarak isimlendirilirler. Atom kümeleri küresel biçimlerde olabildikleri gibi düzenli biçimlerde de (ikosaedron, dekahedron gibi) olabilmektedirler. Atom kümeleri içerdikleri atom ya da moleküllerin sihirli sayılarının varlığı açısından bulk malzemelerden farklıdır. Sihirli sayılar elektronik ve yapısal kararlılığı işaret etmektedir. [11, 30-34].

Ayrıca, atom kümeleri hem kendi yapısal özellikleri hem de moleküler ve yoğun madde bilimi arasındaki merkezi konumlarından dolayı ilgi çekicidir. Atom kümelerini çalışmak için başka bir sebep ise, atom kümelerinin, moleküllerden mikro kristale parçacık boyutlarının geniş bir aralığını kapsamasıdır. Atom kümelerine olan ilginin en önemli nedeni ise, yapıları gibi özelliklerinin atom kümelerinin büyüklüğüne bağlı olmasıdır. Büyüklüğün değişmesi ile

atom kümelerinin, hem geometrik şekli hem de enerji kararlılığı büyük ölçüde değişmektedir. Atom kümelerinin geometrik ve elektronik yapılarının ve kimyasal ve fiziksel özelliklerinin büyüklüğüne bağlılığı, güncel araştırmaların önemli bir alanıdır. Atom kümelerinin büyüklüğünün yanı sıra oluşturulduğu parçacıkların türü de, atom kümelerinin özelliklerinin ayarlanması için önemli bir parametredir [30,31].



Şekil 1.1 Atom, molekül ve bulk materyaller arasında yığınların şematik gösterimi [11].

Genel olarak, atom kümeleri karakteristik özelliklerinden dolayı, pek çok önemli kimyasal reaksiyonların oluşmasında, katalizör mekanizmasının temel özelliklerinin bilinmesinde, malzemelerin elektronik, manyetik ve moleküler seviyedeki davranışlarının anlaşılmasında çok önemli bilgiler sağlamaktadır. Atom kümeleri, böyle temel olguların anlaşılması konusunda bize yardımcı olmaktadır. Bu özelliklerin anlaşılması, en uygun, en çevreci, en temizleyici ve ekonomik katalizörün yapılması açısından büyük etki yapabilmektedir. Bu nedenle, bugün sadece fizikçiler değil, fen ve mühendislik bilim dallarında atom kümeleri üzerine yapılan teorik çalışmalar malzemelerin özelliklerini anlamada önemli rol oynamaktadır [1, 34, 35].

Atom kümelerinin global optimizasyonu, boyut artışı ile birlikte ortaya çıkan özellikler hakkında bilgi vermektedir. Doğrudan hiçbir deneysel ölçümün mümkün olmadığı durumlarda, global optimizasyonlar, bir kompozisyon için taban durum geometrisini öngörebilmektedir. Son zamanlarda atom kümelerinin minimumlarının bulunması

konusundaki ilgi, daha çok nanoalaşımolar olarak isimlendirilen metal atom kümeleri üzerine odaklanmıştır [30].

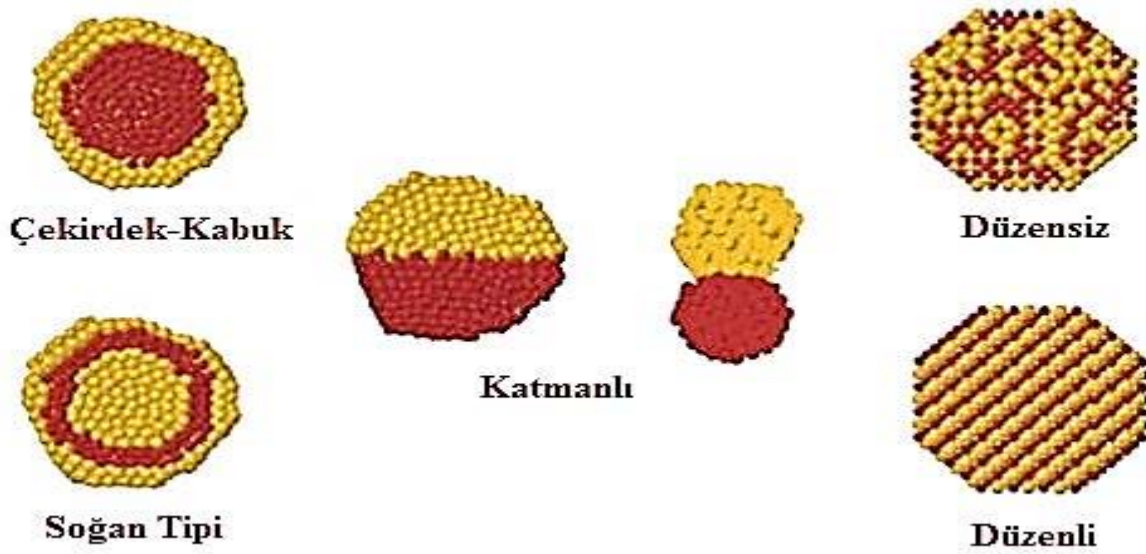
Malzeme biliminde, metalik sistemlerin özelliklerinin aralığı, metaller arası bileşikler ve alaşımlar oluşturmak için elementlerin karışımları alınarak büyük ölçüde uzatılabilmektedir. Birçok durumda sinerjik etkilere bağlı olarak alaşımlama üzerine belirli özelliklerde bir artış vardır ve metalik alaşımların bileşimlerinin, yapılarının ve özelliklerinin zengin çeşitliliği, elektronik, mühendislik, manyetizma, optik ve katalizde yaygın uygulamalara yol açmaktadır. Nanoalaşımlar yapılarının ve özelliklerinin çeşitliliği ve karmaşıklığı nedeniyle temel araştırmalar için ilginç bir konudur. Nanoalaşımlar, özellikle son 10 yıl boyunca etkileyici gelişmeler ile birlikte çok dinamik bir araştırma konusu olmuştur [30, 33, 36].

Uygun katalizör üretimi için metal nanoalaşımların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin nanoalaşımların boyutuna bağlı olması oldukça önemlidir [37-42]. Nanoalaşımlar, sonlu boyutlu nesnel oldukları için, genellikle benzersiz özellikler sunmaktadırlar. Benzersiz kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olabilen, yeni ve ilginç nanoalaşımlar genellikle nanoalaşım büyüklüğünü, bileşimini ve kimyasal dizilişini kontrol ederek elde edilmektedir [30, 31, 38, 43]. Nanoalaşımlar Şekil 1.2'deki gibi farklı yapılarda düzenlenebilmektedirler [30].

Çekirdek-Kabuk (Core-Shell) nanoalaşımlarda, çekirdekte bulunan A atomu kabukta bulunan B atomu tarafından tamamen çevrelenmektedir. Bu model $A_{\text{çekirdek}}B_{\text{kabuk}}$ şeklinde gösterilmektedir. Soğan Tipi (Onion like) nanoalaşımlar, genellikle orta ve büyük ölçekli nanoalaşımlarda bulunmaktadır. Bu model A-B-A şeklinde gösterilmektedir. Katmanlı (Layered) nanoalaşımlarda, A-B bağlarının sayısı en aza indirilmektedir ve atomlar sadece küçük bir ara yüzeyde temas halinde olmaktadır. Düzensiz karışım (Random mixing) nanoalaşımlar, genellikle toplu katı çözeltilere karşılık gelen alaşımlı nanoparçacıklar olarak ifade edilmektedir. Düzenli karışım (Ordered mixing) nanoalaşımlarda ise, A-B atomları düzenli olarak dağılmaktadır.

Nanometre ölçeğinde iyi tanımlanmış, kontrol edilebilir özelliklere ve yapılara sahip malzemeler üretme arzusu, metaller arası malzemeler tarafından sağlanan esneklik ile birleştiğinde, ikili ve üçlü nanoalaşımlara olan ilgiyi ortaya çıkarmıştır [30, 44]. Üçlü nanoalaşımlar, ikili nanoalaşımlardan farklı özellikler sunmaktadır ve optik, elektronik, manyetik ve katalitik alanlardaki potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir [45-48]. Optoelektronik uygulama alanında, metal nanoparçacıklar, başka bir metalin

eklenmesiyle uygun şekilde modüle edilebilen ilginç boyut ve şekle bağlı optik ve elektronik özelliklere sahip olmaktadır. Katalitik uygulamalar için beklenti ise, tek başına bileşen metallere daha iyi katalitik özelliklere sahip olmaları veya hatta yeni özelliklere sahip olmalarıdır [49]. Metal yüzeylerdeki katalitik aktivitelerde alaşımın hangi metallere oluştuğu önemli bir etkidir [33]. Özellikle geçiş metallere oluşan üçlü nanoalaşım, geçiş metallere elektronlar için iyi bir kaynak olma özelliğinden dolayı iyi katalizördür [50].



Şekil 1.2 Bazı olası nanoalaşım modellerinin şematik gösterimi [30].

Geçiş metallere sertlikleri, yüksek yoğunlukları, iyi ısı iletkenlikleri ve yüksek erime-kaynama sıcaklıklarıyla tanınırlar. Özellikle sertlikleri nedeniyle, saf halde ya da alaşım halinde yapı malzemesi olarak kullanılırlar [51]. Geçiş metali nanoalaşımının faz geçişi sırasındaki termodinamik özellikleri ve bu özelliklerin nanoalaşımın boyutuna ve bulk malzemeye göre farklılık göstermesi çok geniş bir çalışma alanıdır [32, 52].

11. Grup Metalleri; Bakır (Cu), Gümüş (Ag) ve Altın (Au), maddi veya dekoratif değerleri dışındaki endüstriyel uygulamalar için gerekli olmalarını sağlayan olağandışı özelliklere sahiptir. Öncelikle, bu metallere hepsi mükemmel elektrik iletkenleridir ve düşük elektriksel dirençleri nedeniyle kablolamada kullanılmaktadır. Ucuz maliyeti nedeniyle Cu elektrik kablolamada ve devrelerinde en yaygın olarak kullanılan metaldir. Cu nanoparçacıklar, antibiyotik, anti mikrobik ve mantar önleyici özellikleri nedeniyle plastiklerde, kaplamalarda ve tekstil ürünlerinde, bilgisayarların ara bağlantısında, nanoçubuklarda ve nanodisklerde, ısı alıcıları ve yüksek termal iletken malzemelerde ve ince film uygulamalarında

kullanılmaktadır. Ayrıca gelecekte mikroelektrik, ısı transfer sistemleri, gaz ayrımları, hidrojen depolama ve süper güçlü malzemelerde kullanılabileceklerdir [1, 53, 54].

Ag ise, termal iletkenliği yüksek olan ve aynı zamanda en fazla ışık yansıtan elementtir. Ag, önemli teknolojik uygulamalarda elektriksel bağlantı elemanı olarak ve fotoğrafçılık, tarım, tıp, ses cihazları ve bilimsel uygulamalarda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ag nanoparçacıklar, biyosensörlerde, antibakteriyel özellikleri nedeniyle giyim, ayakkabı, boya, yara örtüleri, ev aletleri, kozmetik ürünleri ve plastiklerde ve elektriksel iletkenliği artırmak için kompozitlerde ve ışığı verimli bir şekilde toplamak için gelişmiş optik spektroskopilerde kullanılmaktadır [54, 55].

Au bağlantı elemanları hassas ekipmanlarda korozyondan uzak durma yetenekleri nedeniyle bulunmaktadır. Au nanoparçacıklar, elektronik çiplerde, tümörleri yok etmek için fotodinamik terapide, çeşitli sensörlerde, problemlerde ve birçok hastalığın teşhisinde kullanılmaktadır [54, 56].

11. Grup Metalleri (Cu, Ag ve Au) yüksek aktiviteleri ve yüksek iletkenlik, kimyasal kararlılık, termal iletkenlik ve düşük ısıl genleşme gibi önemli özelliklerinden dolayı çoğu katalizörün önemli bileşenleri olarak elektronik alanında en çok kullanılan malzemeler arasındadır [57, 58]. Bu çalışmada Cu-Ag-Au üçlü nanoalaşımının seçilmesinin birkaç nedeni vardır. İlk olarak, Cu-Ag-Au sistemi, özellikleri iyi bilinen nispeten asil metallerden oluşması nedeniyle ilgi konusudur. [45]. İkincisi, alaşımların tıbbi uygulamaları nedeniyle Cu-Ag-Au bulk alaşımları deneysel yöntemler kullanılarak yoğun olarak çalışılmaktadır. Ayrıca, Cu-Ag-Au sisteminin yüzey ayrımı giderek daha fazla dikkat çekmektedir [59].

Platin (Pt), Paladyum (Pd), Rodyum (Rh), Rutenyum (Ru), İridyum (Ir) ve Osmiyum (Os) gibi Platin grup metalleri (PGM'ler) birçok endüstri alanında katalitik aktivite, kimyasal inertlik, korozyon direnci, termoelektrik kararlılık ve parlak renk gibi farklı özelliklerden dolayı kullanılmaktadır. Endüstriyel uygulamada, PGM'ler katalizör için aktif tür olarak kullanılır. Dolayısıyla PGM'lere “modern sanayinin vitamini” ve “en önemli ve en başta gelen sanayi metal” denilmektedir [60].

Günümüzde özellikle Pt, mükemmel reaktivite ve kararlılığı sayesinde endüstriyel uygulamalarda en iyi katalizörlerden biri olarak kabul edilmiştir [61]. Örneğin, elektrot malzemeleri araştırmak için Pt bazlı materyallerin geliştirilmesine büyük bir ilgi gösterilmektedir. Soy metal Pt bazlı elektrotların verimliliğini arttırmak için, Pt bazlı

trimetalik ve bimetalik nanoparçacık katalizörler sentezlenmiştir. Çekirdek-kabuk yapılı katalizörler, sadece az miktarda Pt ve Pd içerir ve katalitik uygulamalarda kullanılır [62-65]. Ek olarak Pt, doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC) ve proton değişimli membran yakıt hücreleri (PEMFC), araç emisyon kontrol cihazları, kuyumculuk ve petrol endüstrisinde katalizör olarak kullanılmaktadır [62, 66-68]. Ayrıca Pt, antikanser ilaçları, oksijen sensörleri, bujiler ve türbin motorları gibi diğer küçük uygulamalar için de kullanılmaktadır. [67, 68].

Pt alaşımlı katalizörler iyi bir verimlilik sergilemesine rağmen, Pt alaşımı katalizörler için talebin Pt rezervlerini aşması, az katalizör kullanımının yüksek Pt yüklemesine neden olması, Pt alaşımı katalizörlerinin az bulunur toprak iyonlarından oluştuğu için pahalı olması ve karbon monoksitin reaksiyon sırasında saf Pt katalizörü kolayca deaktive edebilmesi gibi problemler Pt alaşımlı katalizörlerin yaygın olarak kullanılmasını engellemektedir. Bu nedenle, Pt alaşımı katalizörlerinin verimliliğini arttırmak mevcut tüm yöntemlerde önemli bir rol oynamaktadır. Bu amaca ulaşmak için, verimli ve kararlı bir trimetalik nanokristal katalizörü sentezlemek için, maddi olarak değerli olmayan bir metali (örneğin Cu) nano-yapıya eklemek önemli bir yoldur [61].

Nikel (Ni) bazlı katalizörler ise, kararlılığı ve oda sıcaklığında yüksek katalitik aktivitesi nedeniyle çok sayıda endüstriyel işlemden ve organik sentezde kullanılmaktadır. Ni bazlı katalizörler, büyük miktarlarda hidrojeni soğurma kabiliyetinden dolayı reaksiyonların verimliliğini arttırmaktadır. Ayrıca, Ni bazlı katalizörlerin diğer metallerin verimli olmadığı reaksiyonlarda yüksek performans göstermesi, elektronik durumlarının büyük değişkenliği, diğer metallerin bilinen sınırlarının ötesinde yeni reaksiyonlara ve dönüşümlere imkan tanınması, kimyasal olarak daha az reaktif olan moleküllerin kolay aktivasyonu ve dönüşümü, kimyasal reaksiyonları hızlandırarak zaman ve maliyetten tasarruf sağlaması, kimyasal bir reaksiyonu gerçekleştirmek için gerekli ısıyı azaltarak enerjiden tasarruf sağlaması ve fotokatalitik ve hibrit katalitik çevrimlerde mükemmel fırsatlar sunması gibi avantajları bulunmaktadır [69, 70].

Ni bazlı nanoalaşımların Al, Ag, Au ve Cu gibi diğer metallerle kombinasyonu biyo ayırma, moleküler görüntüleme ve biyo-sensörler gibi ilginç manyetik özellikler sergilemektedir. Bu özellikler bakımından Ni-Al nanoalaşımların yapısı, elektronik ve manyetik özellikleri çok ilgi çekicidir ve son zamanlarda yoğun bir şekilde incelenmektedir. Ek olarak Ni, başlıca paslanmaz ve alaşım çeliği üretiminde, demirsiz alaşımlarda, elektro-kaplamada, uçak, gemi ve kara taşıtlarının korozyona maruz parçalarının üretiminde, kimya sanayinde, elektrikli

aletlerde, petrol sanayinde ve mutfak aletleri yapımında ve havaya karşı gösterdiği oksitlenme direnci sayesinde bozuk para gibi birçok alaşımın üretiminde kullanılmaktadır [71, 72].

Pt ve Ni bazlı katalizör çalışmalarında, katalitik açıdan aktif olan 10.grup metallerine (Ni, Pd, Pt) nispeten az maliyetli katalitik açıdan daha az aktif (inaktif) olan 11.grup metallerinin (Cu, Ag, Au) eklenmesi, sadece saf Pt ve Ni metalinin kullanımını azaltmakla kalmaz aynı zamanda katalitik kabiliyeti de geliştirebilir. Ayrıca, 10.grup metalleri (Ni, Pd, Pt) ile 11.grup metalleri (Cu, Ag, Au) arasında oluşturulan nanoalaşımın önemli katalitik özelliklerinin yanı sıra önemli optik, elektronik ve manyetik özellikler de sergilediklerinden dolayı birçok çalışmaya konu olmaktadır [30, 61, 62]. Bununla beraber, nanoalaşımlara Alüminyum (Al) gibi katalizör yükseltici malzeme eklenmesi, Al atomunun gözenekli bir yapıya sahip olması sonucunda mevcut yüzey alanını arttırarak kararlılığı arttırmakta ve ısı transfer özelliklerini geliştirmektedir [73].

Endüstride Ni elementi Pt elementine göre daha az maliyetlidir ve Dünya’da Ni elementi rezervi Pt elementi rezervinden fazladır. Bundan dolayı bir Ni katalizörünün maliyeti bir Pt katalizörünün maliyetinden daha azdır. Ayrıca Ni katalizörü kullanmak Pt katalizörü kullanmaktan daha verimli olmaktadır [70]. Bu çalışmada, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımlarında Al-Cu kombinasyonunun sabit tutulup sadece Pt ve Ni elementlerinin değişmesinin sebebi ise, bu nanoalaşımlar arasındaki yapısal ve termal farklılıkları araştırmaktır.

Cu, Ag, Au, Pt, Ni ve Al atomlarından oluşan nanoalaşımların yapısal ve termodinamiksel özellikleri hakkında çok sayıda araştırma yapılmıştır [45, 47, 59, 61, 71, 74-80]. Cheng ve arkadaşları Cu_1Au_{54} ve $Cu_{12}Au_{43}$ nanoalaşımlarının dinamik özelliklerini de içeren çalışmalarında, artan Cu atomu konsantrasyonu ile Cu-Au nanoalaşımlarının erime sıcaklığının da arttığını bulmuşlardır [74]. Mottet ve arkadaşları tek bir Ni ya da Cu atomu safsızlığının ikosahedron yapıdaki Ag metal atom nanoparçacıklarının erime sıcaklığını, yüz atomdan fazla boyutlar için bile önemli ölçüde artırdığını bulmuşlardır [75]. Chen ve arkadaşları 55 atomlu Ag-Au nanoalaşımlarının erime dinamiğini inceledikleri çalışmalarında, artan Au atomu konsantrasyonu ile erime sıcaklığının azaldığı sonucunu elde etmişlerdir [76]. Wu ve arkadaşları Cu-Au ikili nanoalaşımlarının optimizasyonunu içeren çalışmalarında 55 atomlu Cu-Au ikili nanoalaşımlarının optimizasyon sonrasında Au_{55} hariç bütün kompozisyonların Mackay ikosahedron yapıda olduğunu bulmuşlardır [77]. Wu ve arkadaşları 19 ve 55 atomdan oluşan Cu-Ag-Au üçlü nanoalaşımların optimizasyonunu içeren

çalışmalarında, 19 atomdan oluşan Cu-Ag-Au üçlü nanoalaşımın optimizasyonu sonrasında bütün kompozisyonlarının ikili ikosahedron yapıda olduğunu ve 55 atomdan oluşan Cu-Ag-Au nanoalaşımın ise optimizasyondan sonra Cu ve Ag atomlarının iç kabukta ve yüzeyde, Au atomlarının çoğunun ise orta kabukta yerleştiğini bulmuşlardır [45]. Hong ve arkadaşları Au-Ag ikili nanoalaşımın atomik yapılarına boyut ve kompozisyonun etkisini araştırırken en kararlı kompozisyonu belirlemede Ag atomlarının daha önemli rol oynayabileceğini bulmuşlardır [78]. Cheng ve arkadaşları Ag-Cu-Au üçlü nanoalaşımın yüzey ayrışmalarını incelemişlerdir ve Ag atomlarının genellikle nanoalaşımın yüzeyinde toplandığını, Au atomlarının nanoalaşımın alt yüzeyinde yerleştiğini ve Cu atomlarının ise nanoalaşımın merkezinde yer aldığını bulmuşlardır [59]. Tao ve arkadaşları tetrahekzahedral Pt-X-Cu (X = Au, Ag, Pd ve Rh) nanoparçacıklarının kararlı yapılarını araştırmışlardır ve Au ve Ag atomlarının Cu atomlarından daha güçlü yüzey ayrımı olduğunu bulmuşlardır [61]. Li ve arkadaşları Genetik algoritma (GA) kullanılarak tetrahekzahedral Au-Cu-Pt nanoparçacıklarının kararlı yapıları üzerine araştırmalar yapmışlardır [79]. Wu ve arkadaşları 147 atoma kadar trimetalik Cu-Au-Pt kümelerinin büyük ölçekli yapısal optimizasyonunu incelemişlerdir ve Cu ve Au atomlarının dış kabuğa ve Pt atomlarının iç kabuğa yerleşmeyi tercih ettiklerini bulmuşlardır. [47]. Palagin ve arkadaşları Gupta potansiyel parametrelerini kullanarak Ni bazlı nanoalaşımın termal ve manyetik özelliklerini incelemişlerdir [71]. Wu ve arkadaşları deneysel yöntemlerle Ni-Al nanoalaşımının katalitik özelliklerini incelemişler ve alaşımdaki Ni atomu miktarı arttıkça katalitik aktivitenin arttığını bulmuşlardır [80].

Genel olarak bu çalışmada, farklı boyut ve geometrik yapıdaki Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu üçlü nanoalaşımının yapısal özelliklerini en kararlı kompozisyonları ve boyutları bakımından gözlemleyebilmek için tüm kompozisyonlarının optimizasyonları, atomlar arası etkileşimler Gupta çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu ile modellenerek Global Optimizasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon sonucunda bulunan en kararlı kompozisyonun erime davranışı, DL-POLY MD Simülasyon paketinde [81], Kanonik Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Nanoalaşımın katı-sıvı faz geçişi kalorik eğri ve Lindemann kriteri ile analiz edilmiştir. Erime sürecindeki nanoalaşımın yapısal değişimleri radyal dağılım fonksiyonu ve Çokyüzlü şablon eşleştirme (PTM) analizleri ile dinamiksel davranışları ise kare ortalama yer değiştirmelerin karekökü (RMSD) ile incelenmiştir.

Bölüm 2’de optimizasyon ve erime için kullanılan simülasyon yöntemlerinin detayları tanıtılmıştır. Ayrıca kullanılan algoritmaların detayı teori ve formüllerle açıklanmıştır. Bölüm 3’de optimizasyon analizleri ile elde edilen veriler yorumlanarak sunulmuştur. Bölüm 4’de erime analizleri ile elde edilen veriler yorumlanarak sunulmuştur. Son olarak 5. Bölümde sonuçlara yer verilmiştir.



BÖLÜM 2

HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

2.1 BAŞLANGIÇ YAPILARI

Bu çalışmada, İkosahedron (Ih) ve Dekahedron (Dh) geometrileri ele alınmıştır. Cu-Ag-Au ve Ni-Al-Cu nanoalaşmaları N=19, 23, 26, 38, 55 olmak üzere beş farklı atom sayıda Ih motifde oluşturulmuştur. Pt-Al-Cu nanoalaşmaları ise Ih motif için N=19, 23, 26, 38, 55 olmak üzere beş farklı atom sayıda, Dh motif için N=55, 71 olmak üzere iki farklı atom sayıda oluşturulmuştur (Şekil 2.1 ve Şekil 2.2).

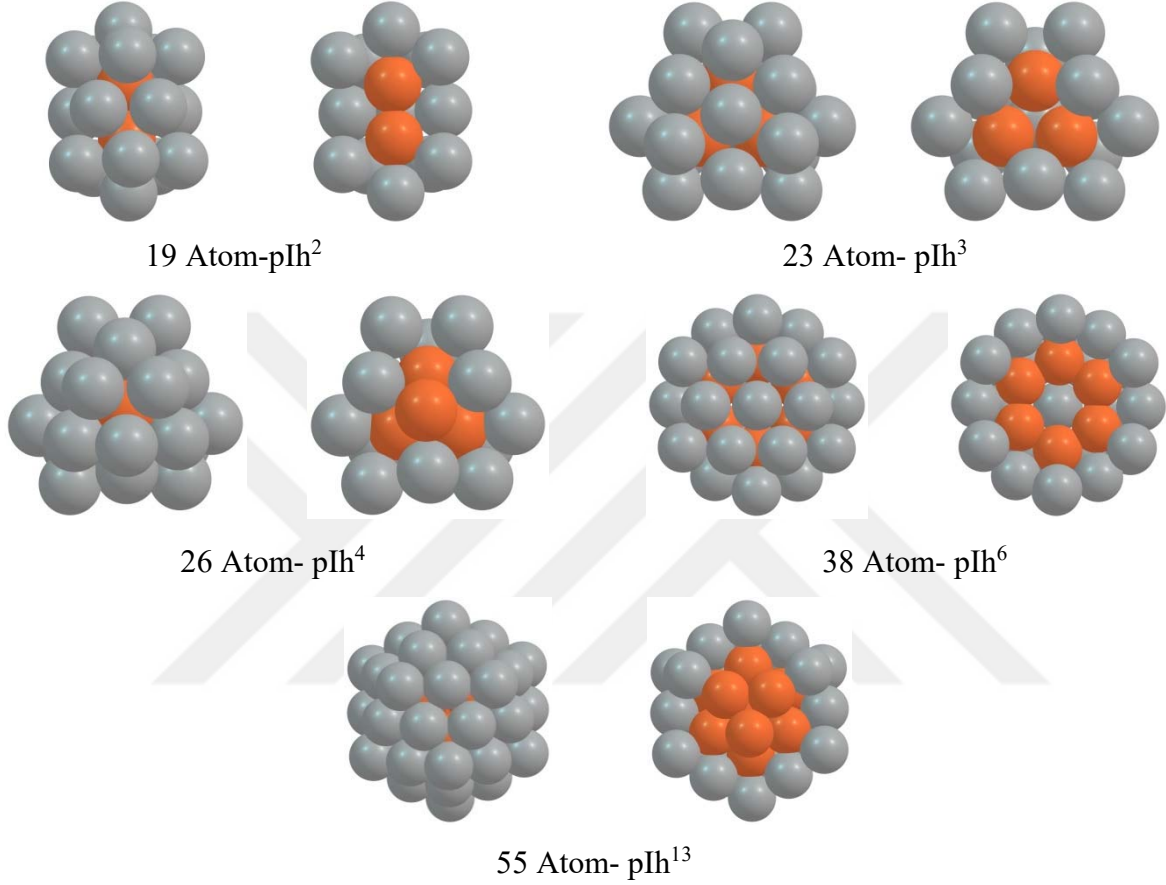
2.1.1 İkosahedron geometri

Ih geometri, eş merkezli atomik katmanlar halinde organize edilmiş kristal olmayan bir motiftir. Ortak bir köşeyi paylaşan 20 tetrahedradan oluşurlar. 20 düzenli tetrahedra ortak bir tepe etrafına yerleştirildiğinde, büyük boşluklar kalır. Bu boşlukları doldurmak için tetrahedra bükülmelidir. Ayrıca, Ih geometrisi 12 köşeli 20 üçgen kapalı paketli (111) benzeri yüze sahiptir. Yalnızca (111) benzeri kapalı paketlenmiş yüzeylerle sınırlandırılarak yüzey enerjisini iyi bir şekilde optimize ederler. Her zıt tepe çifti beş katlı bir simetri ekseni boyunca uzanır. Ih geometrisinin birçok olumlu özelliği vardır. Tüm ayrık nokta gruplarının en yüksek simetrisine sahiptir. Ancak Ih geometrisi oldukça yüksek bir zorlamaya sahip bir geometrik motiftir. Kabuklar arasındaki atomlar arası mesafeler, kabuk içindekilerden daha küçüktür. Bu nedenle, Ih geometrisi sadece yüksek yüzey/hacim oranına sahip nispeten küçük kümelerde bulunur. Bir Ih geometrisi, soğan benzeri bir motiftir ve k atomik katmandan oluşur. k katmana sahip bir Ih geometride,

$$N_{Ih}(k) = \frac{10}{3}k^3 - 5k^2 + \frac{11}{3}k - 1 \quad (2.1)$$

sayıda atom vardır [33]. Bu eşitlikten geometrik sihirli sayı serisi (N=1, 13, 55, 147, 309, 561,

923) elde edilir. Bazı sihirli sayılarda (13, 19, 23, 26, 38, 55, 147) atom içeren nanoalaşımın yapısal ve dinamik özelliklerinin incelenmesi, bu nanoalaşımın özel yapısal, elektronik ve termodinamik kararlılıklar sergilemeleri itibarıyla oldukça önemlidir [38, 82].



Şekil 2.1 İkosahedron geometrileri.

2.1.2 Dekahedron Geometri

Dh geometri, beş katlı simetri eksenine sahip kristal olmayan geometrik bir motiftir. Beşinci derecenin dönüşüne Bravais kafeslerinin simetrisi olarak izin verilmez ve bu nedenle Dh geometri bulk kristallerin simetrisi olamaz. Dh geometri temellerini paylaşan iki pentagonal piramit tarafından oluşturulur. Taban, tek beş katlı eksene diktir. Alternatif olarak, bir Dh geometri beş katlı simetri eksenini boyunca ortak bir kenarı paylaşan beş tetrahedra olarak düşünülebilir. Her bir tetrahedron ayrıca sol ve sağda iki komşu tetrahedranın her biri ile bir yüzey paylaşır. Beş düzenli tetrahedra bir eksen etrafına paketlenildiğinde, açılı bir boşluk kalır, böylece tetrahedradaki atomların aralıkları doldurmak için ortak mesafelerini

ayarlamaları gerekir. Bu, tetrahedranın bozulmasına ve dolayısıyla yapıda bir miktar zorlanmaya neden olur. Düzenli Dh geometri 10 kapalı paket (111) yüzey ile sınırlıdır, ancak geniş bir yüzey-hacim oranına sahiptir. Parçacıkların bir kabuk yapısına sahip bir Dh düzenlemesine yerleştirilirken bir üst katmandaki Dh geometri bir önceki Dh geometrinin üstüne uyumlu büyük bir şemsiye gibi yerleştirilerek oluşturulur. Bir Dh geometri üç tamsayı indeksi (m, n, p) ile karakterize edilir. m ve n , sırasıyla beş katlı eksene göre dik ve paralel yönlere (100) benzeri yüzeylerin yanlarındaki atom sayısıdır. p ise Marks girintilerinin derinliğidir. Düzenli bir Dh geometrisi $(m, 1, 1)$ indekslerine sahiptir. (m, n, p) indeksleri ile beş kat eksenindeki h atomlarının sayısı arasında,

$$h = m + n + 2p - 3 \quad (2.2)$$

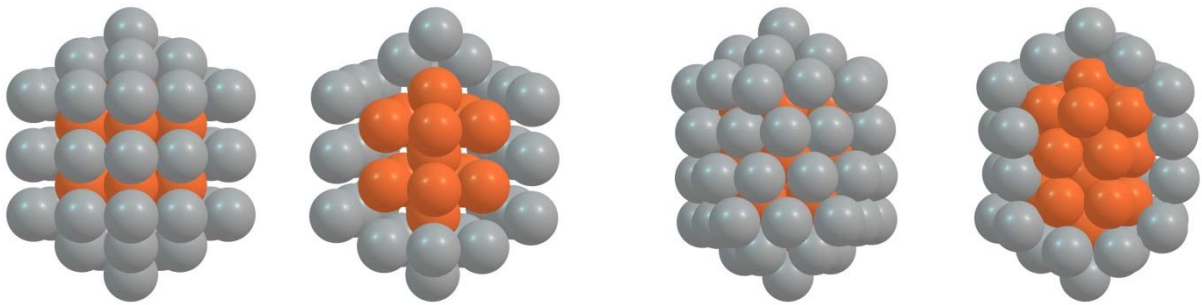
ilişkisi vardır. Bir Dh geometrinin toplam atom sayısı ise,

$$\begin{aligned} N &= \frac{1}{6}(30p^3 - 135p^2 + 207p - 102) \\ &+ \frac{1}{6}\{5m^3 + (30p - 45)m^2 + [60(p^2 - 3p) + 136]m\} \\ &+ \frac{1}{6}\{n[15m^2 + (60p - 75)m + 3(10p^2 - 30p) + 66]\} - 1 \end{aligned} \quad (2.3)$$

ile verilmektedir. Düzenli Dh geometrisi için indeksleri denklem 2.3'de yerine koyarsak atom sayısı,

$$N_{Dh} = \frac{1}{6}(5m^3 + m) \quad (2.4)$$

denklemini ile verilir [38].



Dekahedron-55 Atom

Dekahedron-71 Atom

Şekil 2.2 Dekahedron geometrileri.

2.2 ATOMİK ETKİLEŞMELER

Bilgisayar simülasyon yöntemlerinin en önemli noktalarından biri atomik seviyede her bir atomun birbirleriyle olan etkileşmelerinin tanımlanmasıdır. Sistemdeki atomların davranışının etkileşim potansiyeli cinsinden iyi temsil edilmesi, MD simülasyonlarından elde edilen verilerin deneysel sonuçlarla daha uyumlu olmasını sağlamaktadır.

N atomdan oluşan bir sistemin potansiyel enerjisinin atom koordinatlarına göre nasıl değiştiği potansiyel fonksiyonları ile tanımlanmaktadır. Bir sisteme dış kuvvetlerin etki etmediği varsayılırsa bu potansiyel model anlayışı Born-Oppenheimer yaklaşımını temel almaktadır [83].

$$U_{top}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_i U_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} U_3(r_i, r_j, r_k) \quad (2.5)$$

Burada U_1 dış alandan dolayı tek cisim terimidir, U_2 iki cisim veya çift potansiyelidir, U_3 ise üçüncü bir atomun varlığında atom çiftlerinin etkileşimleri yeniden düzenlendiğinde ortaya çıkan çoklu cisim terimidir. Bu açılım atomlararası potansiyellerin iki sınıfta toplanmasına olanak sağlar ve iki cisim potansiyeli (sadece U_1 ve U_2) ve çok cisim potansiyelleri (U_3 ve daha yüksek terimleri) içerir.

2.2.1 İki cisim etkileşmeleri

İkili cisim etkileşmelerinin en önemli özelliği, küçük r mesafeleri için güçlü itici kuvvet ve büyük r mesafesi için zayıf çekici kuvvetin olmasıdır. Bu tanımlamanın en yaygın kullanımı Lennard-Jones etkileşim potansiyelidir [84].

2.2.1.1 Lennard-Jones potansiyeli

Lennard-Jones potansiyeli, günümüz sayısal kimya alanının kurucusu sayılan Britanyalı matematikçi John Edward Lennard-Jones tarafından önerilmiştir. Lennard-Jones potansiyeli, moleküllerin ayrılma uzaklığı temeline dayanan veya bağlanmamış iki atom arasındaki etkileşmenin enerjisini gösteren matematiksel bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım itici kuvvetler ile çekici kuvvetler arasındaki farkı dikkate alır. Lennard-Jones fonksiyonu [85];

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.6)$$

eşitliği ile verilmektedir. Burada, ϵ kuyu derinliği, iki parçacığın birbirini çekmesinin ne kadar güçlü olduğunu gösterir. σ ise iki parçacık arasındaki potansiyel sıfır olduğundaki uzaklıktır. σ bağlanmamış iki parçacığın birbirine ne kadar yakın olduğunun bir ölçümünü verir ve böylece Van der Waals çapı olarak adlandırılır. r ise iki parçacık arasındaki ayrılma uzaklığıdır.

Lennard-Jones potansiyel ifadesinde ilk terim itici kuvvet olarak adlandırılmaktadır. İtici kuvvet atomlar birbirine yakın hale geldiğinde, atomların birbirine karışmasını önleyen kuvvettir. İtici kuvvetin temeli Pauli prensibine dayanmaktadır. Pauli prensibine göre, atomları çevreleyen elektron dağılımları üst üste gelmeye başladığında, sistemin enerjisi aniden artar ve iki elektronun kuantum sayıları eşit olamaz. Lennard-Jones potansiyel ifadesindeki ikinci terim ise uzak mesafelerde atomların birbirinden uzaklaşmasını engelleyen çekici kuvvettir. Çekici kuvvet ifadesi Van der Waals etkileşimi olarak da tanımlanmaktadır. Van der Waals bağlanma kohesif enerjiye sahip olan oldukça zayıf etkileşimlerdir. Kohesif enerji, serbest atomların toplam kristal (veya katı) enerjisinin farkıdır [83, 86]. Metalik bağlarla bağlı sistemlerde parçacıklar, elektronlarını paylaştıklarından dolayı sisteme çok parçacıkların etkilerinin dahil edilmesi gerektiği için ikili etkileşim potansiyelleri bir sistemin tanımlanmasında yeterli olamamaktadır ve çok cisim etkilerini gösteren potansiyele gereksinim duyulmaktadır. Literatürde çok cisim etkilerini gösteren Gupta çok cisim potansiyeli, Gömülmüş atom metodu ve Sutton-Chen potansiyeli gibi çok cisim potansiyel enerji fonksiyonları bulunmaktadır. Bu çalışmada, literatürdeki çok cisim potansiyellerinden biri olan Gupta çok cisim potansiyeli kullanılmıştır. Gupta potansiyeli gibi, çok cisim potansiyel enerji fonksiyonlarının kullanılması, metalik bağların çok cisim doğasını koruyarak kuantum mekaniksel hesaplamaların yüksek hesapsal zorluğunun üstesinden gelinebilmesini sağlamaktadır. Gupta çok cisim potansiyeli, Basin-Hopping (BH) ve MC algoritmaları gibi Global Optimizasyon araçları ile birleştirildiğinde, nanoparçacığın potansiyel enerji yüzeyinin (PES) geniş alanlarını daha kısa sürede araştırabilmemize, aynı zamanda da atomlar arası etkileşimleri doğru bir şekilde simüle edebilmemize olanak sağlamaktadır.

2.2.2 Gupta Çok Cisim Potansiyeli

Gupta potansiyel enerji fonksiyonu, Tight-Binding (Sıkı-Bağlı) teorisinin ikinci moment yaklaşımına dayalıdır. Tüm N atomları üzerinden toplam alınarak elde edilen itici çift (V^r) ve çekici çok cisim (V^m) terimleri cinsinden yazılır [87];

$$V = \sum_i^N (V_i^r - V_i^m) \quad (2.7)$$

Burada V_i^r itici çift bileşenini, V_i^m de çekici çok cisim bileşenini göstermektedir.

İtici çift bileşen denklem 2.8 şeklinde yazılmaktadır.

$$V_i^r = \sum_{j \neq i}^N A(a, b) \exp \left(-p(a, b) \left(\frac{r_{ij} - r_0(a, b)}{r_0(a, b)} \right) \right) \quad (2.8)$$

Çekici çok cisim bileşen ise denklem 2.9 ile verilmektedir.

$$V_i^m = \sum_{j \neq i}^N \xi^2(a, b) \exp \left[-2q(a, b) \left(\frac{r_{ij} - r_0(a, b)}{r_0(a, b)} \right) \right]^2 \quad (2.9)$$

Burada a ve b element cinsini ifade etmektedir. r_{ij} atom kümesindeki i . ve j . atomlar arası uzaklığı temsil etmektedir. A , r_0 , ξ , p ve q parametreleri kohesif enerji, örgü parametreleri ve bağımsız elastik sabitlerin deneysel değerlerine mutlak sıfır sıcaklığındaki referans bulk kristal yapı için uydurulmuştur. ξ aynı zamanda hopping integral olarak bilinen çok cisim enerji ölçülendirme parametresidir [88, 89].

Cu-Ag-Au üçlü nanoalaşımı için Gupta potansiyel enerji fonksiyonunun parametreleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Cu-Ag-Au Gupta potansiyel enerji fonksiyonu parametreleri [45, 59, 88, 90].

	A (eV)	p	q	ξ (eV)	r_0 (Å)
Cu-Cu	0,0855	10,960	2,2780	1,2240	2,5562
Cu-Ag	0,0980	10,700	2,8050	1,2274	2,7224
Cu-Au	0,1539	11,050	3,0475	1,5605	2,5562
Ag-Ag	0,1028	10,928	3,1390	1,1780	2,8885
Ag-Au	0,1490	10,494	3,6070	1,4874	2,8864
Au-Au	0,2061	10,229	4,0360	1,7900	2,8843

Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu üçlü nanoalaşımaları için Gupta potansiyel enerji fonksiyonunun parametreleri Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3'de verilmiştir. Pt-Al, Ni-Cu ve Al-Cu etkileşim parametreleri daha önce Gupta potansiyeli için türetilmemiştir. Pt-Al, Ni-Cu ve Al-Cu Gupta

potansiyel parametreleri, karşılık gelen saf metal Pt-Pt, Ni-Ni, Al-Al ve Cu-Cu Gupta potansiyel parametrelerinin ortalaması alınarak elde edilmiştir [91, 92].

Çizelge 2.2 Pt-Al-Cu Gupta potansiyel enerji fonksiyonu parametreleri [43, 47].

	A (eV)	p	q	ξ (eV)	r_0 (Å)
Pt-Pt	0,2975	10,612	4,004	2,6950	2,7747
Pt-Al	0,2098	9,612	3,26	2,0055	2,8192
Pt-Cu	0,16	10,786	3,1410	1,82	2,666
Al-Al	0,1221	8,612	2,516	1,316	2,8637
Al-Cu	0,1038	9,786	2,397	1,27	2,7100
Cu-Cu	0,0855	10,960	2,2780	1,2240	2,5562

Çizelge 2.3 Ni-Al-Cu Gupta potansiyel enerji fonksiyonu parametreleri [47, 71, 93].

	A (eV)	p	q	ξ (eV)	r_0 (Å)
Ni-Ni	0,0376	16,999	1,1890	1,0700	2,4911
Ni-Al	0,0563	14,997	1,2823	1,2349	2,5222
Ni-Cu	0,0616	13,979	1,7335	1,1470	2,5237
Al-Al	0,1221	8,612	2,5160	1,3160	2,8637
Al-Cu	0,1038	9,786	2,3970	1,2700	2,7100
Cu-Cu	0,0855	10,960	2,2780	1,2240	2,5562

2.3 OPTİMİZASYON

Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu üçlü nanoalaşımlarının optimizasyonu GMIN programı kullanılarak yapılmıştır. GMIN, D. J. Wales ve J. P. K. Doye tarafından geliştirilen, BH algoritmasını kullanan atom veya moleküllerin potansiyel enerji yüzeyini tarayarak global minimumunu bulmaya çalışan Global Optimizasyon programıdır [94]. GMIN programı kullanılarak nanoalaşımların global minimum geometrileri bulunmuştur. Sonrasında bulunan bu geometrilerden en kararlı olanı ise fazlalık (excess) enerji analizi yardımıyla bulunmuştur.

2.3.1 Global Optimizasyon

Geometrik yapı, atom kümelerinin nanobilimini ilgilendiren kimyasal reaktivite, katalitik aktivite, manyetik, termal, optik ve diğer özelliklerini belirlediği için atom kümelerinin en temel özelliğidir. [24, 41].

En düşük enerjili geometrik yapı genellikle global minimum (GM) olarak adlandırılır ve atom kümelerinin global minimumunu bulma Global Optimizasyon problemidir [28]. Bir atom kümesinin global minimumunu Global Optimizasyonu yöntemiyle bulma, potansiyel enerji yüzeylerinin mutlak minimum olduğu konfigürasyonun bulunması yani mutlak sıfır sıcaklığında en kararlı yapıların elde edilmesi işlemidir. En kararlı yapıların elde edilmesi, global minimumun potansiyel kuyusunda genellikle en düşük titreşimsel ve dönme durumu olan nanoparçacığın temel durum konfigürasyonunu bulmaktan ibarettir. Atom kümelerinin en kararlı yapılarını çeşitli optimizasyon yöntemlerini kullanarak elde edebiliriz. Literatürde global optimizasyonları genelde Basin-Hopping (BH), Steepest Descent, Thermal Quenching, Eigenvector Following ve Genetik Algoritma (GA) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilir [33, 95]. Bu çalışmada, üçlü nanoalaşımın global optimizasyonu için MC simülasyonlarına dayanan BH algoritması kullanılmıştır.

2.3.1.1 Monte Carlo Simülasyon Yöntemi

MC simülasyon metodu, moleküler sistemin ilk bilgisayar simülasyonunun gerçekleştirildiği bir teknik olması dolayısıyla moleküler modelleme tarihinde özel bir yere sahiptir. Los Alamos Bilimsel Laboratuvarından John Von Neumann, Stan Ulam ve Nicholas Constantine Metropolis tarafından geliştirilmiştir. Metropolis algoritması olarak da bilinir. 1930 yılında Enrico Fermi'nin, nötronun özelliklerinin hesaplaması sırasında MC Yöntemi'ni kullanması ile bu yöntemin adı duyulmuştur.

MC yöntemi, bir sistemin fiziksel sonuçlarını elde etmek için tekrarlanan rastgele yer değiştirmelere dayanır. Algoritma, kesin çözüm yapmanın zor olduğu problemlerde tahmini çözümlere gitmeyi amaçlar. Yani olasılık teorisi üzerine kurulmuştur. MC simülasyonları bir sistemin zaman evrimi hakkında bilgi veremez, ancak ilgili termodinamik özelliklere sahip temsili bir konfigürasyon sunarlar.

Bu yöntemde, ilk önce, sistemin başlangıç enerjisi, atomlar arası potansiyeller kullanılarak belirtilen parçacıkların koordinatlarına göre hesaplanır. Daha sonra rastgele yer değiştirme uygulanır ve yeni yapılandırmaya göre enerji belirlenir. Yeni konfigürasyonun enerjisi başlangıçtaki değerden daha küçükse, yeni konfigürasyon kabul edilir ve başlangıçtaki enerji kabul edilir olanla değiştirilir; sonra yineleme devam eder. Aksi takdirde Boltzmann faktörü hesaplanır (denklem 2.10) ve kabul koordinatı olan Metropolis durumu kontrol edilerek yeni koordinat için kullanılır [83, 96].

$$A = e^{-\frac{\Delta\tilde{E}}{k_B t}} \quad \Delta\tilde{E} = E_2 - E_1 \quad (2.10)$$

Eğer $A > R$ ise, R 0 ile 1 arasında rastgele bir sayı ise, yeni koordinat kabul edilir. Aksi takdirde, önceki koordinat kaydedilir ve yineleme ikinci adımdan itibaren devam eder. Yineleme, dengeye ulaşıldığında sonuçlanır [97].

MC yönteminde sistemi tanımlayacak koordinatlar, bir önceki koordinatlara bağlı olacak şekilde rastgele sayı üretici kullanılarak oluşturulduğu için hesaplamaların sonuçları büyük ölçüde rastgele sayı üreticinin kalitesine bağlıdır. Fiziksel ve matematiksel bazı sistemlerin benzetiminde kullanılan MC simülasyon yöntemi genellikle rassal değişkenler için rastgele sayı üreten bir algoritma ile çalışır. MC simülasyonu 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.

MC simülasyon 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.

2.3.1.2 Basin Hopping Optimizasyon Yöntemi

BH algoritması, MC simülasyonlarına dayalı stokastik global optimizasyon yöntemidir ve Wales grubu tarafından geliştirilmiştir. Bu metodu kullanarak atom ve molekül kümelerinin hem saf hem de nanoalaşımalarını içeren birçok farklı türdeki sistemin global minimum enerji yapılarını tespit edebilmek mümkündür. Eğer kimyasal kompozisyon homojen değilse, atom kümesi potansiyel enerji yüzeyi tek ya da çoklu bacalara (basin) sahip olabilir. Çok bacalı potansiyel enerji yüzeylerinin optimize edilmesi esas itibariyle daha zordur [98-100].

Bu algoritma ile, çok bacalı PES'lerin global minimumlarının araştırılması yerine, PES'in yerini tutan ve bacalara atanmış çöküntü biçiminde merdiven benzeri bölgelere sahip denklem

2.11 ile verilen yeni bir PES tanımlanabilir ve modifiye edilmiş PES için global minimum araştırması yapılabilir [33, 101].

$$\tilde{E}(x) = \min E(x) \quad (2.11)$$

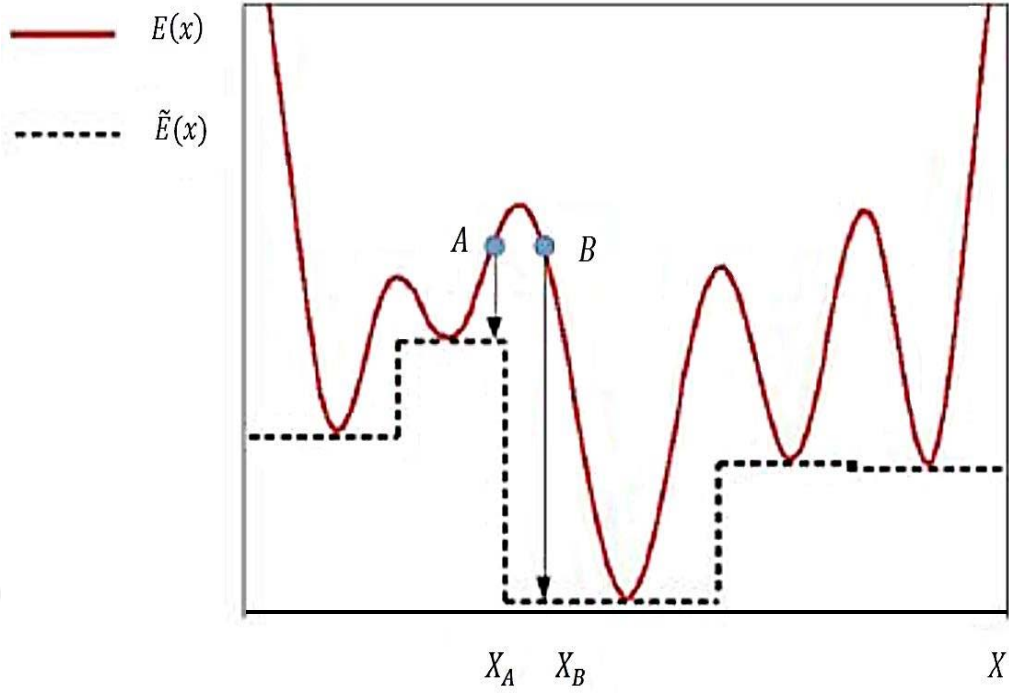
$E \rightarrow \tilde{E}$ dönüşümü Şekil 2.3 ile verilmektedir. Şekle göre $E(x)$ 'de A ve B noktaları, Boltzmann dağılımına göre aynı olasılıktadır. $\tilde{E}(x)$ 'de ise B, A'dan daha olasıdır, çünkü A'ya göre daha minimum enerjili bir bacaya aittir. denklem 2.11'de, min ifadesinin anlamı minimizasyonun x noktasından başladığı anlamına gelir. $\tilde{E}(x)$ ise x noktasından başlanıldığında toplam enerji, global optimizasyonu sonucunda elde edilen enerjidir. Daha pratik bir deyişle, eğer başlangıç olarak bir ilk yapı (bu çalışmada gelişigüzel bir yapı) ile başlayıp bu yapı yerel olarak optimize edilirse bu yapının enerjisi ilgili bacanın yerel minimum enerjisidir. Bu baca bundan sonra bulunan minimum değeriyle bilinir. Daha sonra atomların kartezyen koordinatları hafifçe değiştirilerek Şekil 2.4'de gösterildiği gibi bulunan bacadan dışarı atlanır ve yeni bir yapı elde edilir. Yeni yapı, \tilde{E} 'ya uygulanan Metropolis Monte Carlo kuralına göre kabul edilir veya reddedilir. Geçici yeni yapı ile mevcut yapı arasındaki enerji farkını $\Delta\tilde{E}$ kabul edersek, yeni yapı denklem 2.12 ile verilen olasılıkla kabul edilir [33].

$$\min \left[1, \exp \left(-\Delta\tilde{E}/(k_B T) \right) \right] \quad (2.12)$$

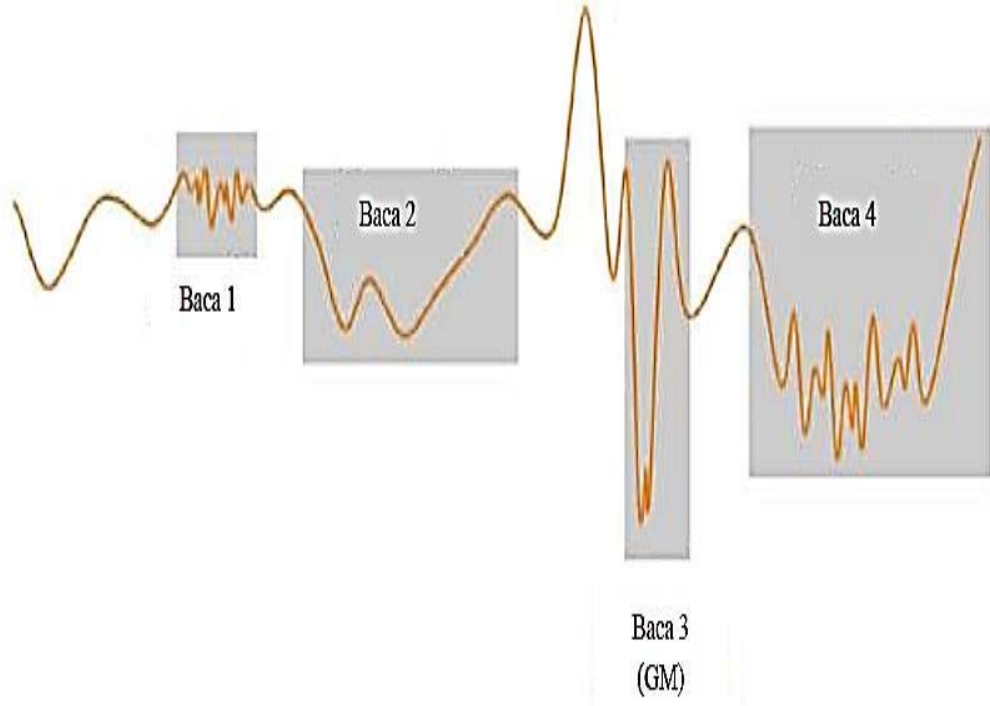
Eğer $\Delta\tilde{E} < 0$ ise yeni yapı kabul edilir ve önceki yapının yerine geçer. Aksi durumda yani $\Delta\tilde{E} \geq 0$ ise (0,1] arasında eşit olarak dağılmış rastgele bir r sayısı çıkarılır ve yeni yapı ancak denklem 2.13'e göre kabul edilir.

$$r \leq e^{-\frac{\Delta\tilde{E}}{k_B T}} \quad (2.13)$$

Bu durumda, BH algoritması \tilde{E} 'nin kanonik Monte Carlo denge örneğidir. Kısaca özetlersek, bir MC döngüsü, çalışılan sistemin potansiyel enerji yüzeyini araştıracaktır. Her bir MC adımında yeni yapı eskisine kıyasla daha düşük enerjide olduğunda kabul edilecektir. Eğer daha düşük enerjide bir yapı değilse, bu durumda bu yapı da $e^{-\frac{\Delta\tilde{E}}{k_B T}}$ olasılığıyla kabul edilecektir. Bu aynı zamanda, sistemin $k_B T$ termal enerjisindeki bacaları arasında atlanılmasına izin verilerek, potansiyel enerji yüzeyinin araştırılması olarak yorumlanabilir [33, 102].



Şekil 2.3 Bir model potansiyel enerji yüzeyi ve onun dönüştürülmüş basamak potansiyel enerji yüzeyi [33].



Şekil 2.4 Dört farklı yapıya karşılık gelen dört bacanın şematik gösterimi. Yapının Global Minimumu (GM) Baca 3'dür [33].

BH algoritmasının temel avantajlarından biri basitliğidir ve algoritmanın etkinliği denklem 2.11 ile verilen dönüşümün yol açtığı termodinamik genişlemeye bağlıdır. BH algoritması

verilen bir bacanın en düşük minimumuna ulaşılmasında son derece etkilidir. Fakat farklı bacaları ayıran bariyerleri aşarken güçlükler ortaya çıkabilir. Prensip, algoritmanın verimini arttırmak için yani bariyerleri aşmak için ayarlanacak tek parametre simülasyon sıcaklığıdır (T). Bu bariyerler verilen bir bacanın içinde en düşük minimumda yerleşmek için daha az elverişli olan yüksek sıcaklıklarda büyük olasılıkla aşılacaktır. Bir başka deyişle, simülasyonun başladığı yerin yanı sıra, diğer bacaları ziyaret etme olasılığını artırmak için yüksek T değerleri gereklidir. Öte yandan, eğer T çok yüksekse, verilen bir bacada en düşük enerjili minimumun bulunma olasılığı azalır. Bu sorunun üstesinden gelmek için bir olasılık, farklı simülasyonların farklı bacaları keşfetmeye yol açacağı umuduyla, farklı rastgele başlangıç konfigürasyonlarıyla çok sayıda BH simülasyonu başlatmaktır. Diğer bir olasılık BH algoritmasının kendini modifiye etmesi yani, simülasyon sırasında önceden ziyaret edilen minimumun hafızasını göz önüne alarak Monte Carlo programını PES'in farklı bölgelerini ziyaret edecek şekilde paralel olarak çalıştırılmasıdır. Her iki durumda da, PES'in önceden ziyaret edilen kısımları kayıt altına alınır veya paralel programlarla PES'in farklı kısımlarını ziyaret etmek için zorlanır. Sonuç olarak, Basin-Hopping global optimizasyon algoritmasının temel özelliği, oluşan tüm bacaları keşfederek ziyaret edilen her bacanın en düşük minimumunu bulmasıdır [11, 33].

2.3.2 Optimizasyon Analizleri

Bu çalışmada, optimizasyon simülasyonlarından elde edilen verilerle, Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımlarının, nanoalaşımları oluşturan atomların geometrik motif içinde iç kabuktan dış kabuğa yer değiştirmesini inceleyen yapısal analizi ve nanoalaşımların erime analizlerini gerçekleştirmek için her büyüklükte en kararlı kompozisyonun bulunmasını sağlayan fazlalık (excess) enerji analizi irdelenmiştir.

2.3.2.1 Yapısal Analiz

Nanoalaşımlar gibi atom kümelerinin yüzey kompozisyonu, nanoalaşımı oluşturan atomlar yüzey ayrışmasına maruz kaldığından değişkenlik gösterebilir. Termodinamik olarak, bu durum nanoalaşımı oluşturan metaller arasındaki yüzey enerjisindeki farktan kaynaklanmaktadır ve dış kabukta (yüzeyde) bir metalin, iç kabukta (çekirdekte) diğer metallerin zenginleşmesine yol açabilmektedir. Yüzey enerjisini etkileyen dış koşullar, atom yüzeyinin termodinamik kararlı durumunu değiştirerek, yüzey kompozisyonunu değiştirme şansı sunmaktadır. Bu durum, yüzey ayrışması olarak bilinir ve daha önce bulk alaşım

malzemelerinde keşfedilmiştir. Bulk alaşımlarda, alaşımı oluşturan bir bileşen kendiliğinden yüzeyde toplanmakta ve böylece yüzey konsantrasyonunun zenginleşmesine neden olmaktadır.

Nanoalaşımların katalitik reaksiyon kinetiği, enerji verimleri ve reaksiyon mekanizmaları, elektrokatalizörlerin yüzey özelliklerine büyük ölçüde bağlıdır. Bu nedenle yüzey özelliklerinin düzenlenmesi, elektrokatalitik aktiviteleri istenen seviyeye doğru arttırmanın bir yoludur. Ancak, bu artışın homojen nanomalzemelerde gerçekleşmesi, değiştirilebilir faktörlerin azlığı nedeniyle sınırlıdır.

Nanoalaşımların ayrışma derecesini belirleyen yüzey enerjisi, atomik yarıçaplar ve bağlanma enerjisi gibi çeşitli parametreler bulunmaktadır. Atom boyutundaki uyumsuzluğun, atomlar karışıkça zorlanma enerjisinde bir artışa neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, kafes uyumsuzluğu nedeniyle, atomik yarıçapı büyük atomlar yüzey alanlarını kapma eğilimindedir. Ayrıca en düşük yüzey enerjisine sahip atomlar yüzeye yerleşmek istemektedirler ve atomların yüzey enerjilerindeki farklılıklar ile bağlanma enerjilerindeki farklılıklar birbirleriyle uyumludur [33, 103].

2.3.2.2 Fazlalık Enerji (E_{exc}) Analizi

Atom kümelerinin kararlılığını analiz etmek amacıyla bazı enerji büyüklüklerinin tanımlanmasına ihtiyaç vardır [30]. Bu amaçla bu çalışmada, Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımlarının en kararlı kompozisyonları fazlalık enerji analizi yardımıyla elde edilmiştir.

Fazlalık enerji, genellikle saf kümeler için kullanılır ve denklem 2.14 kullanılarak nanoalaşımlar için uyarlanabilir [30, 90, 104].

$$E_{exc}(A_nB_m) = E(A_nB_m) - n \frac{E(A_N)}{N} - m \frac{E(B_N)}{N} \quad (2.14)$$

Burada, n ve $E(A_N)$ kompozisyondaki birinci türün atomlarının sayısı ve saf metal kümenin toplam enerjisi, $m=N-n$ ve $E(B_N)$ ise kompozisyondaki ikinci türün atomlarının sayısı ve saf metal kümenin enerjisidir. $E(A_nB_m)$ N atom sayısından oluşan kompozisyonun global minimum enerjisidir.

Nanoalaşımlar için uyarlanan fazlalık enerji, iki farklı metal arasındaki karışma derecesini vermektedir. Bu derecenin en negatif değeri, karışımın en uygun olduğu ve dolayısıyla daha kararlı kompozisyonu temsil etmektedir. Belirli sayıdaki C atomları ile üçlü $C_kA_nB_m$ kümeleri için fazlalık enerji denklem 2.15'deki gibi tanımlanabilir [47, 48]:

$$E_{exc}(C_kA_nB_m) = E(C_kA_nB_m) - n \frac{E(C_kA_{n+m})}{n+m} - m \frac{E(C_kB_{n+m})}{n+m} \quad (2.15)$$

Bu alışmada Ih geometride ele alınan N=19, 23, 26, 38 ve 55 atomdan oluşan Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu üçlü nanoalaşımları ile, Dh geometride ele alınan N=55 ve 71 atomdan oluşan Pt-Al-Cu üçlü nanoalaşımlarının enerji analizleri için izelge 2.4'de verilen nanoalaşımların optimizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 2.4 Optimizasyon analizleri yapılan nanoalaşımlar.

Atom sayısı	Kompozisyon	Geometri
19	$Cu_2Ag_nAu_{17-n}$ (n=0-17)	İkosahedron
23	$Cu_3Ag_nAu_{20-n}$ (n=0-20)	İkosahedron
26	$Cu_4Ag_nAu_{22-n}$ (n=0-22)	İkosahedron
38	$Cu_6Ag_nAu_{32-n}$ (n=0-32)	İkosahedron
55	$Cu_{13}Ag_nAu_{42-n}$ (n=0-42)	İkosahedron
19	$Pt_2Al_nCu_{17-n}$ (n=0-17)	İkosahedron
23	$Pt_3Al_nCu_{20-n}$ (n=0-20)	İkosahedron
26	$Pt_4Al_nCu_{22-n}$ (n=0-22)	İkosahedron
38	$Pt_6Al_nCu_{32-n}$ (n=0-32)	İkosahedron
55	$Pt_{12}Al_nCu_{43-n}$ (n=0-43)	İkosahedron
55	$Pt_mAl_nCu_{55-m-n}$ (m=7-43) (n = 48–12)	Dekahedron
71	$Pt_nAl_{52}Cu_{19-n}$ (n = 0–19)	Dekahedron
19	$Ni_2Al_nCu_{17-n}$ (n=0-17)	İkosahedron
23	$Ni_3Al_nCu_{20-n}$ (n=0-20)	İkosahedron
26	$Ni_4Al_nCu_{22-n}$ (n=0-22)	İkosahedron
38	$Ni_6Al_nCu_{32-n}$ (n=0-32)	İkosahedron
55	$Ni_{13}Al_nCu_{42-n}$ (n=0-42)	İkosahedron

Bu çalışmada, 1h motifte 55 atomdan oluşan $Pt_{13}Al_nCu_{42-n}$ ($n=0-42$) nanoalaşımalarının geometrik motifinde nanoalaşımın çekirdeğine bir Cu atomu yerleştiği için, 1h motifte 55 atomdan oluşan Pt-Al-Cu nanoalaşımaları için, çekirdeği 1 Cu atomu ve çekirdeği saran alt kabuğu 12 Pt atomundan oluşan $Pt_{12}Al_nCu_{43-n}$ ($n=0-43$) nanoalaşımaları ele alınmıştır.

1h geometride ele alınan 19 atomdan oluşan $Cu_2Ag_nAu_{17-n}$ ($n=0-17$), $Pt_2Al_nCu_{17-n}$ ($n=0-17$) ve $Ni_2Al_nCu_{17-n}$ ($n=0-17$) üçlü nanoalaşımalar için fazlalık enerji sırasıyla denklem 2.16, denklem 2.17 ve denklem 2.18 ile hesaplanmıştır.

$$E_{exc} = E(Cu_2Ag_nAu_{17-n}) - n \frac{E(Cu_2Ag_{17})}{17} - (17 - n) \frac{E(Cu_2Au_{17})}{17} \quad (2.16)$$

$$E_{exc} = E(Pt_2Al_nCu_{17-n}) - n \frac{E(Pt_2Al_{17})}{17} - (17 - n) \frac{E(Pt_2Cu_{17})}{17} \quad (2.17)$$

$$E_{exc} = E(Ni_2Al_nCu_{17-n}) - n \frac{E(Ni_2Al_{17})}{17} - (17 - n) \frac{E(Ni_2Cu_{17})}{17} \quad (2.18)$$

1h geometride ele alınan 23 atomdan oluşan $Cu_3Ag_nAu_{20-n}$ ($n=0-20$), $Pt_3Al_nCu_{20-n}$ ($n=0-20$) ve $Ni_3Al_nCu_{20-n}$ ($n=0-20$) üçlü nanoalaşımalar için fazlalık enerji sırasıyla denklem 2.19, denklem 2.20 ve denklem 2.21 ile hesaplanmıştır.

$$E_{exc} = E(Cu_3Ag_nAu_{20-n}) - n \frac{E(Cu_3Ag_{20})}{20} - (20 - n) \frac{E(Cu_3Au_{20})}{20} \quad (2.19)$$

$$E_{exc} = E(Pt_3Al_nCu_{20-n}) - n \frac{E(Pt_3Al_{20})}{20} - (20 - n) \frac{E(Pt_3Cu_{20})}{20} \quad (2.20)$$

$$E_{exc} = E(Ni_3Al_nCu_{20-n}) - n \frac{E(Ni_3Al_{20})}{20} - (20 - n) \frac{E(Ni_3Cu_{20})}{20} \quad (2.21)$$

1h geometride ele alınan 26 atomdan oluşan $Cu_4Ag_nAu_{22-n}$ ($n=0-22$), $Pt_4Al_nCu_{22-n}$ ($n=0-22$) ve $Ni_4Al_nCu_{22-n}$ ($n=0-22$) üçlü nanoalaşımalar için fazlalık enerji sırasıyla denklem 2.22, denklem 2.23 ve denklem 2.24 ile hesaplanmıştır.

$$E_{exc} = E(Cu_4Ag_nAu_{22-n}) - n \frac{E(Cu_4Ag_{22})}{22} - (22 - n) \frac{E(Cu_4Au_{22})}{22} \quad (2.22)$$

$$E_{exc} = E(Pt_4Al_nCu_{22-n}) - n \frac{E(Pt_4Al_{22})}{22} - (22 - n) \frac{E(Pt_4Cu_{22})}{22} \quad (2.23)$$

$$E_{exc} = E(Ni_4Al_nCu_{22-n}) - n \frac{E(Ni_4Al_{22})}{22} - (22 - n) \frac{E(Ni_4Cu_{22})}{22} \quad (2.24)$$

Ih geometride ele alınan 38 atomdan oluşan $Cu_6Ag_nAu_{32-n}$ ($n=0-32$), $Pt_6Al_nCu_{32-n}$ ($n=0-32$) ve $Ni_6Al_nCu_{32-n}$ ($n=0-32$) üçlü nanoalaşımlar için fazlalık enerji sırasıyla denklem 2.25, denklem 2.26 ve denklem 2.27 ile hesaplanmıştır.

$$E_{exc} = E(Cu_6Ag_nAu_{32-n}) - n \frac{E(Cu_6Ag_{32})}{32} - (32 - n) \frac{E(Cu_6Au_{32})}{32} \quad (2.25)$$

$$E_{exc} = E(Pt_6Al_nCu_{32-n}) - n \frac{E(Pt_6Al_{32})}{32} - (32 - n) \frac{E(Pt_6Cu_{32})}{32} \quad (2.26)$$

$$E_{exc} = E(Ni_6Al_nCu_{32-n}) - n \frac{E(Ni_6Al_{32})}{32} - (32 - n) \frac{E(Ni_6Cu_{32})}{32} \quad (2.27)$$

Ih geometride ele alınan 55 atomdan oluşan $Cu_{13}Ag_nAu_{42-n}$ ($n=0-42$), $Pt_{12}Al_nCu_{43-n}$ ($n=0-43$) ve $Ni_{13}Al_nCu_{42-n}$ ($n=0-42$) üçlü nanoalaşımlar için fazlalık enerji sırasıyla denklem 2.28, denklem 2.29 ve denklem 2.30 ile hesaplanmıştır.

$$E_{exc} = E(Cu_{13}Ag_nAu_{42-n}) - n \frac{E(Cu_{13}Ag_{42})}{42} - (42 - n) \frac{E(Cu_{13}Au_{42})}{42} \quad (2.28)$$

$$E_{exc} = E(Pt_{12}Al_nCu_{43-n}) - n \frac{E(Pt_{12}Al_{43})}{43} - (43 - n) \frac{E(Pt_{12}Cu_{43})}{43} \quad (2.29)$$

$$E_{exc} = E(Ni_{13}Al_nCu_{42-n}) - n \frac{E(Ni_{13}Al_{42})}{42} - (42 - n) \frac{E(Ni_{13}Cu_{42})}{42} \quad (2.30)$$

Dh geometride ele alınan 55 atomdan oluşan $Pt_mAl_nCu_{55-m-n}$ ($m=7-43$) ($n=48-12$) üçlü nanoalaşımlarda $m=7$ olduğu kompozisyon için fazlalık enerji denklem 2.31 ile hesaplanmıştır. $m=8-43$ olduğu kompozisyonlar için denklem 2.31'e benzer şekilde hesaplanmıştır.

$$E_{exc} = E(Pt_7Al_nCu_{48-n}) - n \frac{E(Pt_7Al_{48})}{48} - (48 - n) \frac{E(Pt_7Cu_{48})}{48} \quad (2.31)$$

Dh geometride ele alınan 71 atomdan oluşan $Pt_nAl_{52}Cu_{19-n}$ ($n=0-19$) üçlü nanoalaşımlar için fazlalık enerji denklem 2.32 ile hesaplanmıştır.

$$E_{exc} = E(Pt_nAl_{52}Cu_{19-n}) - n \frac{E(Pt_{19}Al_{52})}{19} - (19 - n) \frac{E(Al_{52}Cu_{19})}{19} \quad (2.32)$$

2.4 ERİME

Optimizasyon sonucunda bulunan en kararlı kompozisyonların erime davranışı, Kanonik Moleküler Dinamik simülasyonlarına dayanan DL-POLY programı kullanılarak incelenmiştir. DL-POLY programı, Daresbury Laboratuvarında W. Smith ve I.T. Todorov tarafından geliştirilen genel amaçlı paralel MD simülasyon paketidir [81].

Bu çalışmada, periyodik sınır koşulları olmayan MD simülasyonları, Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu üçlü nanoalaşım kümelerinin dinamik özelliklerinin araştırılması için atomlar arasındaki etkileşimleri Gupta çok cisim potansiyeli ile modelleyerek kanonik topluluk koşullarında (NVT) gerçekleştirilmiştir. Tüm simülasyon çalışmaları için 1.0 ps gevşeme süresi ile sabit sıcaklıkta bir Andersen termostadı kullanılmıştır. Newton hareket denklemleri Velocity (Hız) Verlet algoritması kullanılarak 5 fs ve 400000 zaman adımıyla çözülmüştür. Isıtma, büyük sıcaklık dalgalanmalarını önlemek için 5 K'lık artışlarla global minimum yapısından 1300 K'ye çıkarılmıştır. Isıtma simülasyonları sonucunda her bir sıcaklıkta çıkış dosyaları elde edilmiştir. Bu çıkış dosyalarından elde edilen verilerle kalorik eğri, radyal dağılım fonksiyonu, Lindemann kriteri, RMSD ve PTM gibi fiziksel özellikler incelenmiştir.

2.4.1 Moleküler Dinamik Simülasyonu

MD Simülasyonu, çok parçacıklı sistemlerin faz uzayında gösterilen noktalar boyunca, atom hareketlerini zamanın bir fonksiyonu olarak açıklamaya yardımcı olan, sistemin davranışını atomlar arasındaki potansiyellerin yardımıyla tanımlayan ve özellikle Newton hareket denklemleri olmak üzere klasik mekanik hareket denklemleri temel alınarak elde edilmiş hareket denklemlerini nümerik integrasyon yardımıyla çözümlenmesini sağlayan bilgisayar simülasyon tekniğidir [1, 105, 106].

MD simülasyon yöntemi ilk kez B. J. Alder ve T. E. Wainwright tarafından 1950'nin sonlarında katı bir sistemde etkileşimleri incelemek için kullanılmıştır. Alder ve Wainwright yaptıkları çalışmada, farklı yönelimli 100 katı kürenin (bilye) hareketini tanımlamak için iki veya üç boyutlu çözümler sunmuşlardır ve bu yöntemle termodinamik özelliklerin hesaplanabilirliğini göstermişlerdir [18]. Günümüzde MD simülasyon yöntemleri ile çalışmaların yoğun olarak devam ettiği görülmektedir.

MD simülasyon yöntemi, klasik etkileşimleri dikkate alarak bilgisayar üzerinde bir dizi

hesaplama yaptıktan sonra sistemin mikroskopik veya makroskopik yapısı hakkında bilgi sağlaması, dengede olmayan sistemlerin ve kinetik olayların incelenmesine yardımcı olması, analitik çözümü tam olarak yapılamayan problemlerin sayısal çözümlerini elde etmesi, belirli sistemler için kurulan modellerin deneysel çalışmalar ile karşılaştırılmasını sağlaması ve iyi tasarlanmış modeller kullanılarak, bir sistemin deneysel olarak gözlenmesi zor veya imkânsız davranışlarını incelemesi nedeniyle önemlidir [1, 15].

MD simülasyon metodunun başlangıç noktası, fiziksel bir sistemin mikroskopik yapısının çok iyi bir şekilde tanımlanmasıdır. Sistemin tanımlanması Hamiltoniyen, Lagrangien veya Newton hareket denklemleriyle yapılır. Sistemi iyi tanımlayabilmek, sistemin fiziksel özelliklerini her adımda veya belirli zaman aralıklarında gözleyebilmek ve simülasyon sonuçlarını deneysel sonuçlarla uyumlu hale getirebilmek için MD simülasyon yöntemi, aşağıdaki adımlarla özetlenebilir [1, 2, 15, 83];

- Sistem için belirlenen ön bilgiler ve faz diyagramı ortaya konulur.
- Sistemi inceleyebileceğimiz uygun bir metot seçilir.
- Sistemin hangi atomlardan oluştuğu tanımlanır.
- Sistemin içerisindeki atomların başlangıç konumları, kesme (cut-off) uzaklığı, zaman adımı gibi simülasyon parametreleriyle tanımlanır.
- Sistemin içerisindeki atomlar arasındaki atomik etkileşimleri tamamen tanımlayan bir etkileşim potansiyeli seçilir.
- Sistemde ölçülebilen nicelikleri ya da ölçmek istediğimiz nicelikleri hesaplayabilecek bilgisayar programı hazırlanıp işletilir.
- Sistemin enerjisi hesaplanır.

$$\varphi = \varphi(r_1, r_2, r_3 \dots r_N) = U \quad (2.33)$$

- Parçacıkların hızı, belirtilen sıcaklık için Maxwell dağılımı ile belirlenir.

$$P(V_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\left(\frac{mV_x^2}{2k_B T}\right)\right) \quad (2.34)$$

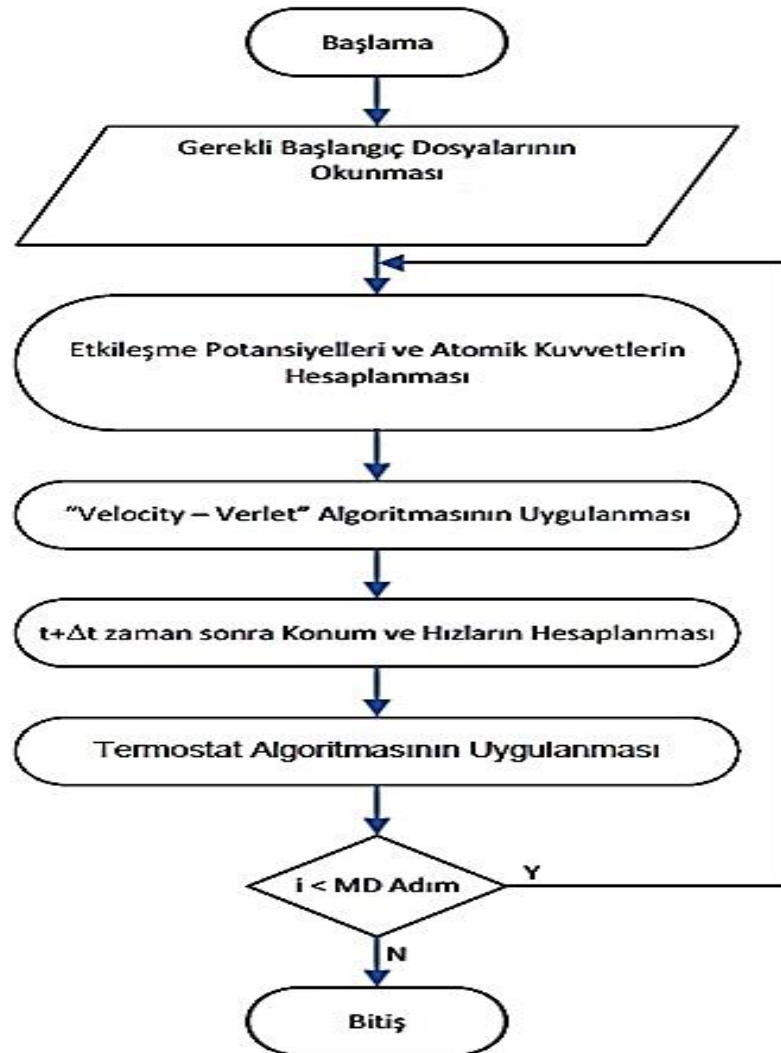
- Parçacıklar bir zaman (Δt) adımı için yeni bir konuma taşınır ve yeni konumları için enerji hesaplanır.

- Kuvvetler, denklem 2.35 kullanılarak atomik konumların bir fonksiyonu olarak atomlar arası potansiyellerin gradyanı ile hesaplanır. Ayrıca, parçacıkların hızları denklem 2.35 kullanılarak türetilir.

$$F_i = -\nabla_i U = m_i \frac{dv_i}{dt} \quad (2.35)$$

- İterasyon dengeye ulaşana kadar devam eder. Eğer sistemin kinetik ve potansiyel enerjilerinin ortalama değerlerine ulaşılmış ise denge kurulmuş yani sistem dengede demektir.

Yukarıda verilen MD simülasyon adımları Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Moleküler Dinamik Simülasyonu Akış Diyagramı.

2.4.2 Newton Mekaniği

MD simülasyon yöntemi, Newton'un ikinci yasasını ve hareket denklemlerini esas almaktadır [1, 3, 4, 7]. Her bir atom üzerindeki kuvvet bilgisinden, sistemdeki atomların ivmeleri belirlenebilmektedir. Newton mekaniğinde bir i parçacığının a_i ivmesi ile, parçacık üzerine atomlar arası etkileşmeler nedeniyle etkiyen bir F_i kuvveti arasındaki ilişki,

$$F_i = m_i a_i \quad (2.36)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Burada m_i sistemdeki her bir atomun kütesini temsil etmektedir ve konumdan, hızdan ve zamandan bağımsız bir sabit olduğu kabul edilmektedir. Buna göre parçacığın ivmesi,

$$a_i(t) = \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (2.37)$$

şeklinde verilmektedir. Burada r_i sabit bir koordinat sistemine göre parçacığın konumunu veren bir vektördür. Denklem 2.37'i denklem 2.36'da yerine yazarsak Newton'un II. Kanunu;

$$F_i = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (2.38)$$

şeklinde verilmektedir. Parçacık üzerine kuvvet etkimiyorsa Newton'un II. Kanunu,

$$a_i(t) = \text{sabit} \quad (2.39)$$

olarak yazılmaktadır. Bu ifade bir parçacığın üzerine herhangi bir kuvvet etkimeydiği sürece, parçacığın belirli hızla sürekli hareket edeceği anlamına gelmektedir ki buda Newton'un I. kanunudur. Kuvvet, potansiyel enerjinin gradyanı olarak denklem 2.40'daki gibi ifade edilmektedir.

$$F_i = -\vec{\nabla}_i U \quad (2.40)$$

Denklem 2.38 ile denklem 2.40 birleştirilirse, denklem 2.41 elde edilmektedir.

$$\frac{-dU}{dr_i} = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (2.41)$$

Bu denklemlerden görüleceği gibi yörünge hesaplanması için atomların başlangıç yerlerinin, başlangıç hız dağılımlarının ve potansiyel enerjinin gradyantından belirlenebilen ivmelerin bilinmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Hareket denkleminin en basit çözümünden;

$$a = \frac{F}{m} \quad (2.42)$$

$$v = at + v_0 \quad (2.43)$$

$$x = \frac{1}{2}at^2 + v_0t + x_0 \quad (2.44)$$

denklemleri elde edilir. Sonuç olarak, Newton'un hareket denklemlerinin integrasyonu bir atomun zaman içinde değişen ivmesi, hızını ve yerini belirten yörüngesini vermektedir. Bu yörüngeden istenilen özelliklerin ortalama değerleri belirlenebilmekte yani, herhangi bir anda her atomun yeri ve hızı biliniyorsa, sistemin durumu geçmişte veya gelecekte herhangi bir anda ortaya çıkarılmaktadır. Yani moleküler dinamik her şeyin neden-sonuç ilişkisiyle birbirine bağlı olduğunu söyleyen bir tekniktir [1].

2.4.3 Hamiltonyen dinamiği

Moleküler kuvvetlerin ve konumların zamanla değişmesine rağmen, Newton'un II. Kanunu zamandan bağımsızdır. $F_i = m\ddot{r}_i$ formu zaman ötelemesi halinde bir sabittir. Bu nedenle, zamanla sabit olan pozisyonların ve hızların zamana bağlı bir fonksiyonunun olmasını isteriz. Bu fonksiyonlardan birisi Hamiltonyen H [1, 107] olarak adlandırılmaktadır;

$$H(r_N, p_N) = \text{sabit}. \quad (2.45)$$

Burada, i . atomun momentumu p , atomun hızına göre,

$$p_i = m\dot{r} \quad (2.46)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Yalıtılmış bir sistemde toplam enerji Hamiltonyen olarak alınır ve N tane atom için;

$$H(r_N, p_N) = \frac{1}{2m_i} \sum_i p_i^2 + U(r_N) = \text{sabit} \quad (2.47)$$

şeklinde yazılmaktadır. Burada U potansiyel enerjisi, atomlar arası etkileşmelerden kaynaklanmaktadır. Hareket denklemlerini elde etmek için ilk önce genel Hamiltoniye'nin türevi alınır;

$$\frac{dH}{dt} = \sum_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i + \sum_i \frac{\partial H}{\partial r_i} \dot{r}_i + \frac{\partial H}{\partial t} \quad (2.48)$$

Eğer, denklem 2.47'de olduğu gibi H açıkça zamana bağlı değilse denklem 2.48'in sağındaki son terim sıfır olmaktadır ve,

$$\frac{dH}{dt} = \sum_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i + \sum_i \frac{\partial H}{\partial r_i} \dot{r}_i = 0 \quad (2.49)$$

şeklinde genel bir sonuç elde edilmektedir. Yalıtılmış sistem için denklem 2.47'de verilen Hamiltoniye'nin zamana göre türevi alınırsa;

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{m} \sum_i p_i \dot{p}_i + \sum_i \frac{\partial U}{\partial r_i} \dot{r}_i = 0 \quad (2.50)$$

elde edilmektedir. Denklem 2.49 ve denklem 2.50 beraber çözümlerse her bir i atomu için,

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m} = \dot{r}_i \quad (2.51)$$

ve

$$\frac{\partial H}{\partial r_i} = \frac{\partial U}{\partial r_i} \quad (2.52)$$

denklemleri elde edilmektedir. Denklem 2.51, denklem 2.49'da yerine konulursa;

$$\sum_i \dot{r}_i \dot{p}_i + \sum_i \frac{\partial H}{\partial r_i} \dot{r}_i = 0 \quad (2.53)$$

$$\sum_i \left(\dot{p}_i + \frac{\partial H}{\partial r_i} \right) \dot{r}_i = 0 \quad (2.54)$$

elde edilmektedir. Atom hızlarının birbirlerinden bağımsız olması nedeniyle denklem 2.54 herhangi bir atom için;

$$\frac{\partial H}{\partial r_i} = -\dot{p}_i \quad (2.55)$$

şeklinde yazılmaktadır. Denklem 2.51 ve denklem 2.55, Hamiltoniyen hareket denklemleridir. N atomlu bir sistem için denklem 2.51 ve denklem 2.55, $6N$ tane birinci mertebeden diferansiyel denklem tanımlar. Bunlar Newton'un $3N$ tane ikinci mertebe denklemlerine eşdeğerdir. Bunu göstermek için denklem 2.46'nın her iki tarafının zamana göre türevi alınır ve denklem 2.55'da \dot{p}_i yerine yazılırsa;

$$\frac{\partial H}{\partial r_i} = -m\ddot{r}_i \quad (2.56)$$

elde edilmektedir ve buradan ,

$$F_i = -\frac{\partial H}{\partial r_i} = -\frac{\partial U}{\partial r_i} \quad (2.57)$$

elde edilmektedir. Denklem 2.57, korunumlu bir kuvvet için genel bir bağıntıdır ve korunumlu kuvvet, bir potansiyel fonksiyonunun negatif grandyenti olarak yazılabilir. Bu denklemler Newton mekaniği ile Hamiltoniyen mekaniği arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

2.4.4 Hız (Velocity) Verlet Algoritması

MD Simülasyon yönteminin temeli, bir t anındaki atom hakkında bilinen bilgiler kullanılarak $t + \Delta t$ anındaki konum, hız, ivme gibi değerleri hesaplamaktır. Yani, fiziksel bir sistemin matematik modeli kurulup hareket denklemleri elde edildikten sonra sayısal çözüm yapılmaktadır. Denklem 2.36 ve denklem 2.45'in sayısal olarak çözümlenerek konum ve hızı hesaplama algoritmalarından biri Verlet Algoritmasıdır.

Verlet algoritması [17, 105, 106, 108] MD simülasyon yönteminde hareket denklemlerinin çözümü için yaygın olarak kullanılan, enerji korunumunu sağlayan ve MD simülasyon süresini kısaltan geniş kullanıma sahip basit bir algoritmadır. Bu algorithmada temel fikir birim sürede konumlar için zamana göre üçüncü dereceden Taylor açılımlarını $r(t + \Delta t)$ ve $r(t - \Delta t)$ olacak şekilde yazmaktır. Burada $r_i(t)$, i . parçacığın t anındaki konumudur. Böylece MD simülasyonu boyunca gerekli olan hız ve konum ifadeleri, başlangıç konum ve zaman ifadelerinden yararlanılarak bir sonraki adım için nümerik olarak hesaplanmış olmaktadır.

Verlet Algoritmasının, orjinal formu, Leapfrog formu ve Hız (velocity) Verlet formu da dahil olmak üzere çeşitli versiyonları vardır [109, 110]. Bu çalışmada Hız Verlet algoritması kullanılmıştır. Bir $f(x)$ fonksiyonunun a gerçel yada karmaşık bir sayı olmak üzere ($a - r, a + r$) aralığındaki Taylor serisi;

$$f(x) = f(a) + \frac{f'(a)}{1!}(x - a) + \frac{f''(a)}{2!}(x - a)^2 + \dots + \frac{f^n(a)}{n!}(x - a)^n + \dots \quad (2.58)$$

şeklinde yazılır. Denklem 2.58 yardımıyla bir atomun $t + \Delta t$ anındaki hız ve ivme fonksiyonlarının Taylor seri açılımı,

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \Delta t a(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \dot{a}(t) \quad (2.59)$$

$$a(t + \Delta t) = a(t) + \Delta t \dot{a}(t) \quad (2.60)$$

şeklinde yapılmaktadır. Denklem 2.59'u düzenlersek

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{\Delta t}{2} [2a(t) + \Delta t \dot{a}(t)] \quad (2.61)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{\Delta t}{2} [a(t) + a(t) + \Delta t \dot{a}(t)] \quad (2.62)$$

denklemleri elde edilir. Denklem 2.60'ı, denklem 2.62'de yerine yazarsak;

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{\Delta t}{2} [a(t) + a(t + \Delta t)] \quad (2.63)$$

denklemini elde edilmektedir. Burada Newton'un II. kanunu ile düzenleme yapıldığında yani denklem 2.36, denklem 2.63'de yerine yazıldığında, sistemdeki her bir i atomunun hızı;

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \Delta t \left(\frac{F_i(t) + F_i(t + \Delta t)}{2m_i} \right) \quad (2.64)$$

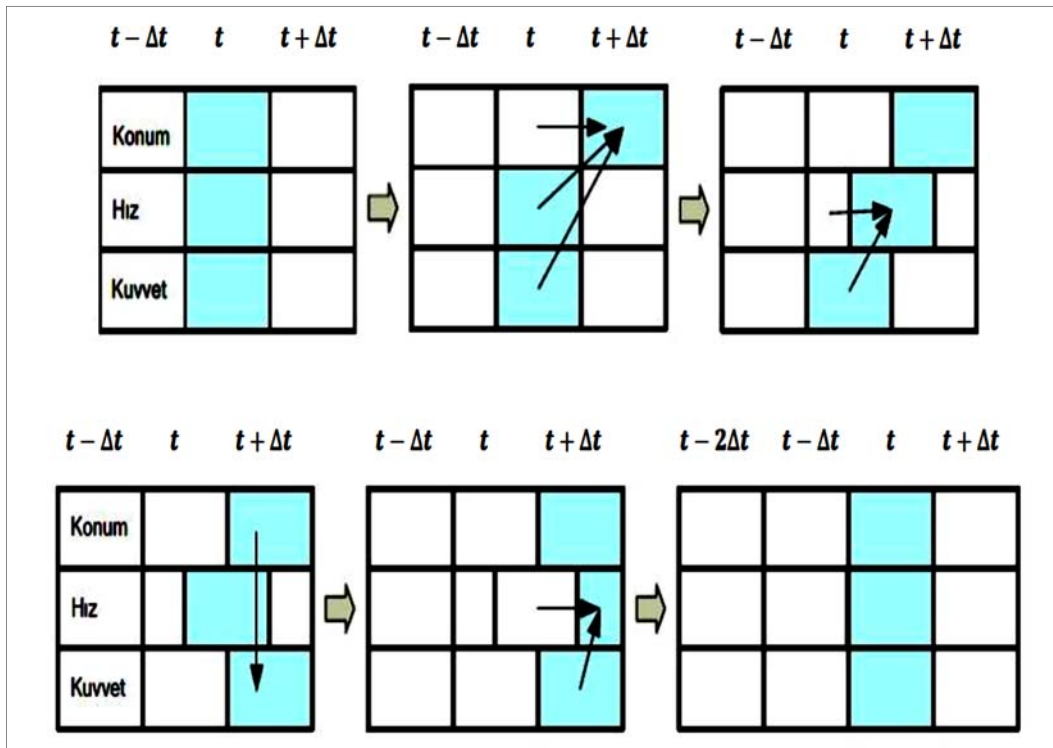
denkleminde hesaplanmaktadır. Benzer şekilde konum fonksiyonunun Taylor seri açılımı,

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} a(t) \quad (2.65)$$

denklemleriyle yapılmaktadır. Denklem 2.36, denklem 2.65’de yerine yazılırsa, sistemdeki her bir i atomunun konumu,

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t v_i(t) + \frac{\Delta t^2 F_i(t)}{2m_i} \quad (2.66)$$

denklemleriyle hesaplanmaktadır. Burada, $v_i(t)$ ifadesi konumun ilk türevi olarak hızı temsil etmektedir. Δt ifadesi t zamanından sonraki küçük zaman adımıdır. $r(t + \Delta t)$ ifadesi i . parçacığın Δt zaman adımı sonrasındaki konumudur. Ayrıca, denklem 2.65’deki $a(t)$ ivmesi bir sonraki konum için potansiyel enerji fonksiyonlarından hesaplanmaktadır.



Şekil 2.6 Velocity Verlet Akış Diyagramı.

Enerji korunumu ve sabit enerjili verecek olan atom pozisyonlarının zaman adımına göre değişimi simülasyonların analizlerinin yapılabilmesi açısından önem taşımaktadır. Özellikle MD simülasyonu gibi çok fazla simülasyon adımından oluşan sistemler için hassas hesaplama ve zamanın verimli kullanılması simülasyonlar için önemlidir. Böylece deneysel sistemlere daha yakın sonuçlar ve gerçekçi simülasyonlar gerçekleşmiş olacaktır.

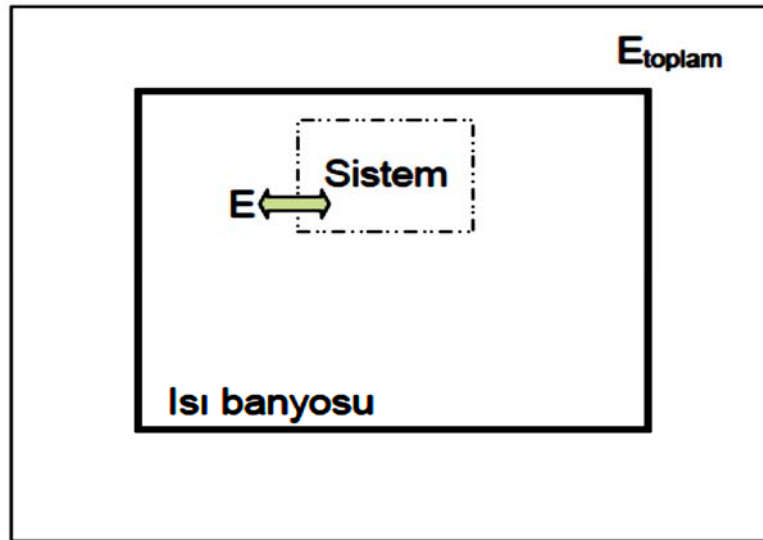
Hız Verlet algoritması, Newton’un ikinci dereceden hareket denklemlerini çözerken hızı doğrudan hesaplayarak zamanı verimli kullanması, sıcaklığı kontrol edilebilmesi, uzun zaman adımlarında kararlı olması, yaygın olarak kullanılan bir algoritma olması ve atomik

pozisyonlara sahip simülasyonlar için gerekli olan fiziksel nicelikleri hesaplaması gibi sebeplerden dolayı çok avantajlıdır.

2.4.5 Kanonik (NVT) Topluluk

Büyük sistemlerin simülasyonu için, her atomun serbestlik derecesine sahip birkaç diferansiyel denklem belirlenmelidir. Bu karmaşıklığı ele almak için tüm sistemin özelliğini belirleyen uygun istatistik topluluk koşulları uygulanabilir. MD simülasyonu için ana topluluklar mikrokanonik topluluk, kanonik topluluk, büyük kanonik topluluk ve izotermal-izobarik topluluktur [111]. Bu çalışmada MD Simülasyon, Kanonik Topluluk koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Atom sayısı (N), hacim (V) ve sıcaklığın (T) sabit olduğu ve toplam doğrusal momentumun sıfır olduğu istatistiksel topluluğa kanonik (N, V, T) topluluk denir [112, 113]. Kanonik toplulukta sistemin sıcaklığını sabit tutabilmek için Şekil 2.7'de gösterildiği gibi sistemle enerji alış verişi içinde olan bir ısı banyosuyla birleştirilmelidir.



Şekil 2.7 Kanonik (NVT) Küme [113].

Sabit sıcaklıkta toplam enerji korunmamaktadır. Bununla birlikte ortalama kinetik enerji sıcaklıkla bağlantılı olduğu için bir hareket sabitidir [6].

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.67)$$

Sabit sıcaklık için enerji dalgalanmalarını sağlamanın bir yolu hareket denklemlerine bir kısıtlama denklemi eklemektir. Doğal olarak kısıtlama için kinetik enerji simülasyon seyri boyunca, verilen bir değerde sabitlenir. Bu izokinetik yaklaşımda sadece ortalama sıcaklık sabittir ve denklem 2.68 ile verilir.

$$\Lambda = \frac{1}{2} \sum_i m v_i^2 = \text{sabit} \quad (2.68)$$

Hızların ölçeklendirilmesi için uygun bir ölçeklendirme çarpanı β belirlenmelidir. Sistem $3N$ serbestlik derecesine sahip olmasına rağmen sistemin toplam doğrusal momentumunun sıfır olması serbestlik derecesini 3 sayı, sabit kinetik enerjiyi de 1 sayı daha azaltır. Sonuç olarak ölçeklendirme çarpanı;

$$\beta = \left(\frac{(3N - 4)k_B T_{ref}}{\sum_i m v_i^2} \right)^{1/2} \quad (2.69)$$

denklemi ile verilmektedir. Ölçeklendirme adımı sonrası denklem 2.70 elde edilir. Denklem 2.70'deki $(3N - 4)$ terimi genelde $3N$ olarak kullanılmaktadır [113].

$$\frac{1}{2} \sum_i m v_i^2 = \frac{1}{2} (3N - 4) k_B T_{ref} \quad (2.70)$$

Genel olarak, Kanonik Topluluk sistemi belirli bir sıcaklıkta gözlemlemek için kullanılır. Kanonik istatistik toplulukta (NVT), belirli bir sıcaklıkta simülasyon yapabilmek için sistemde ısı banyosunun sıcaklığını sabit tutmak gerekmektedir. Bunun için sistemde bir termostata ihtiyaç duyulmaktadır. Sistemin davranışını istatistiki topluluklarda simüle etmek için, Andersen, Berendsen, Nose-Hoover, Evans ve Langevin gibi farklı termostatlar kullanılmaktadır. Bu çalışmada Andersen Termostat kullanılmıştır.

2.4.6 Andersen Termostat

İlk bakışta Kanonik Toplulukta MD simülasyonları yapmak imkânsız gibi görünse de, bu sorunun farklı çözümleri olduğu ortaya çıkmıştır. Andersen [114] tarafından sabit basınç altındaki MD simülasyon şartlarında sunulan bir yaklaşım, MD simülasyonlarının kullanılabilirliğini genişletmek için en önemli püf noktalarından biri haline gelmiştir. Andersen termostadı, sistemin veya sistemin bir alt kümesinin, bazı hayali parçacıklarla ani bir etkileşime girdiğini ve enerji alışverişinde bulunduğunu varsayar. Pratik olarak, bu etkileşim

bazı atomların momentumlarının arzu edilen sıcaklıkta doğru Boltzmann dağılımından elde edilen yeni momentumlarla değiştirilmesi ile ilgilidir. Termostatın etkinliği, etkileşimlerin gerçekleştiği ortalama zaman aralığını ve etkileşimin büyüklüğünü ayarlayarak belirlenebilir. Çarpışmalar rastgele bir işlem olarak tanımlanırsa Δt zaman adımında çarpışma meydana gelme olasılığı,

$$P_{\text{çarpışma}}(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_T}\right) \quad (2.71)$$

denklemleri ile verilir [81]. Burada τ_T termostat gevşeme süresidir. En şiddetli çarpışma, sistemdeki rastgele seçilmiş atomların momentumunu Boltzmann dağılımından seçilen yeni bir taneyle tamamen sıfırlamaktır.

$$F(\underline{v}_i) = \sqrt{\left(\frac{m_i}{2\pi k_B T_{ext}}\right)^3} \exp\left(-\frac{m_i \underline{v}_i^2}{2k_B T_{ext}}\right) = \sqrt{\frac{k_B T_{ext}}{2m_i}} \text{Gauss}(0,1) \quad (2.72)$$

Denklem 2.72’de alt indisler atomların indekslerini, k_B Boltzmann sabitini, T_{ext} hedef sıcaklığı, m_i atomun kütlesini ifade eder. Termostat, eski momentum \underline{v}_i^{old} ile $F(\underline{v}_i)$ ’den çizilen \underline{v}_i^{new} yeni momentum karıştırılarak daha yumuşak (gevşek) hale getirilebilir.

$$\underline{v}_i = \alpha \underline{v}_i^{old} + \sqrt{1 - \alpha^2} \underline{v}_i^{new} \quad (2.73)$$

Bu denklemde, α ($0 \leq \alpha \leq 1$) termostat yumuşaklığıdır (gevşek olması). Uygulamada, sistemdeki her bir atom için çarpışma olasılığına benzeyen düzenli dağılım rastgele sayı, $uni(i)$ üretilir. Eğer $uni(i) \leq 1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_T}\right)$ ise atom momentumu yukarıda anlatıldığı gibi değiştirilir.

2.4.7 Erime Analizleri

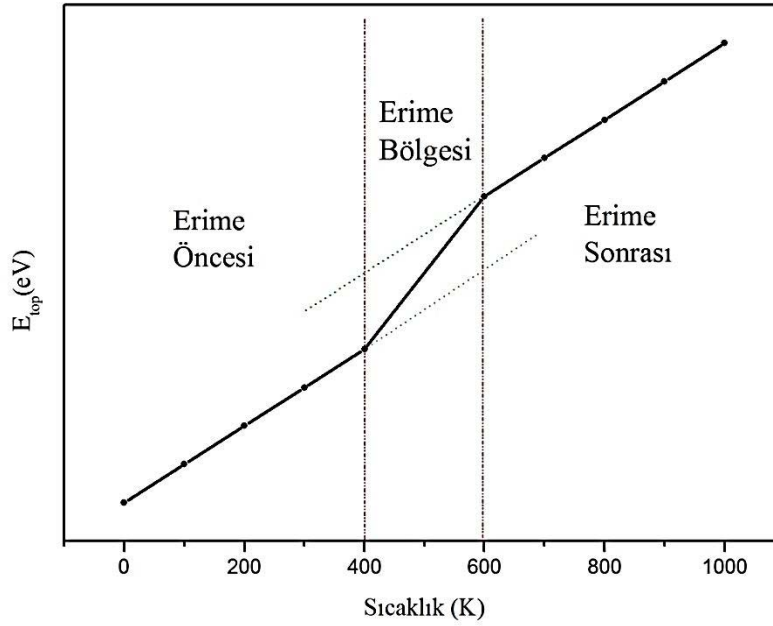
Bu çalışmada, ısıtma simülasyonlarından elde edilen çıkış dosyalarındaki verilerle, Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımalarının Çizelge 2.4’de verilen her bir kompozisyonunun erime sıcaklığı ve erime detayları kalorik eğri, radyal dağılım fonksiyonu, Lindemann kriteri, RMSD ve PTM gibi analizlerin sıcaklıkla değişimi incelenerek irdelenmiştir.

Bir katının erime sıcaklığı, katı halden sıvı hale geçtiği sıcaklıktır. Erime sıcaklığında sıvı ve katı faz dengesi vardır. Bu nedenle erime bir maddenin spesifik bir özelliğidir ve onu

tanımlamak için kullanılmaktadır [115].

2.4.7.1 Kalorik Eğri

Son yıllarda atom kümelerini temel alan malzeme fiziğindeki en büyük zorluklardan biri, katı-sıvı ve sıvı-gaz faz geçişleri de dâhil olmak üzere faz geçişlerinin ve kritik davranışların tanımlanmasıdır. Atom kümeleri sonlu büyüklükteki parçacıklar olduğu için, sonlu bir sistemde böyle bir geçişin nasıl analiz edileceği, birçok mikroskobik sistemin ilgi konusudur. Çok küçük sistemlerin katı halden sıvı hale faz geçişi ve bunun makroskobik katı-sıvı faz geçişi ile ilişkisinin analizi, bilgisayar simülasyonlarına dayanmaktadır. Faz geçişi ile ilgili en önemli niceliklerden biri, faz geçişinde oldukça sabit bir bölge gösteren kalori eğri analizidir [116].



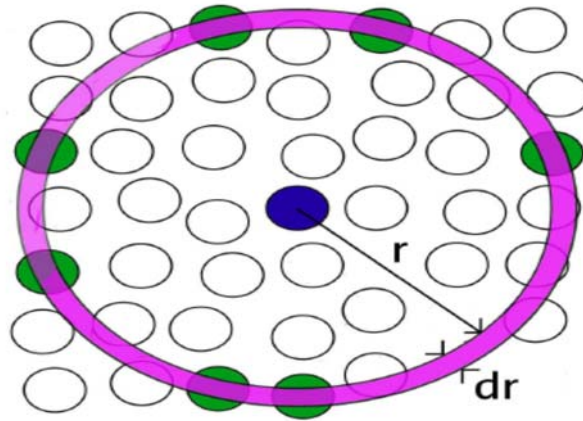
Şekil 2.8 Kalorik Eğri.

Kalorik eğri, erime geçişini analiz etmek için sık sık kullanılan termodinamik bir analiz yöntemidir ve faz geçişini analiz edebilmek açısından çok faydalı olmaktadır. Kalorik eğri, nanoalaşımın MD erime sürecinde toplam enerjinin (E_{top}) sıcaklıkla (T) değişimini vermektedir. Sistem katı halden, sıvı hale geçtiğinde kalorik eğride bir sıçrama gözlenir yani toplam enerji süreksizdir. Kalorik eğrideki bu sıçrama hal değiştirme ısısına yani erime

sıcaklığına karşılık gelmektedir. Kalorik eğri analiziyle incelenen model sistemin erime sıcaklık bölgesi bir aralık olarak gösterilebilmektedir (Şekil 2.8).

2.4.7.2 Radyal Dağılım Fonksiyonu

Bir atom kümesinin erime sıcaklığı yani katı halden sıvı hale faz geçiş noktası, atomların uzayda sıralanışı ve birbirleri arasındaki korelasyonlar ile analiz edilebilmektedir. Radyal dağılım fonksiyonu $g(r)$, bir korelasyon fonksiyonudur ve bir atom kümesi sisteminin katı, sıvı ya da gaz fazlarından hangisinde olduğu, radyal dağılım fonksiyonu analizi ile belirlenebilmektedir [11, 17, 106, 117, 118]. Bu nedenle, çift dağılım fonksiyonu veya çift korelasyon fonksiyonu olarak da adlandırılan Radyal Dağılım Fonksiyonu (RDF) $g(r)$, geometrik motif gibi yapısal ve erime sıcaklığı gibi termodinamik özelliklerin tanımlanmasını ve karakterize edilmesini sağlayan önemli bir analiz yöntemidir.



Şekil 2.9 Koordinasyon sayısı hesaplaması için temsili sistemin hacmini kabuklara bölme [118].

Atomları uzayda periyodik olarak dizilen kristal yapı katılarının herhangi bir atomu, radyal doğrultularda periyodik uzaklıklı komşulara sahiptir. Radyal dağılım fonksiyonu $g(r)$, atomların uzayda homojen dağılımını göz önünde bulundurarak, referans noktası olarak seçilen bir atomdan başka bir atomun r mesafesinde dr kabuğunda bulunma olasılığını temsil etmektedir. Fiziksel modelin hacmini dr kabuklarına bölerek bu kabukların içinde yer alan $dn(r)$ komşu atomlarının sayısını (koordinasyon sayısı) denklem 2.74 ile belirli bir atomdan r ve $r + dr$ arasındaki bir mesafede hesaplamak mümkündür (Şekil 2.9).

$$dn(r) = \frac{N}{V} g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.74)$$

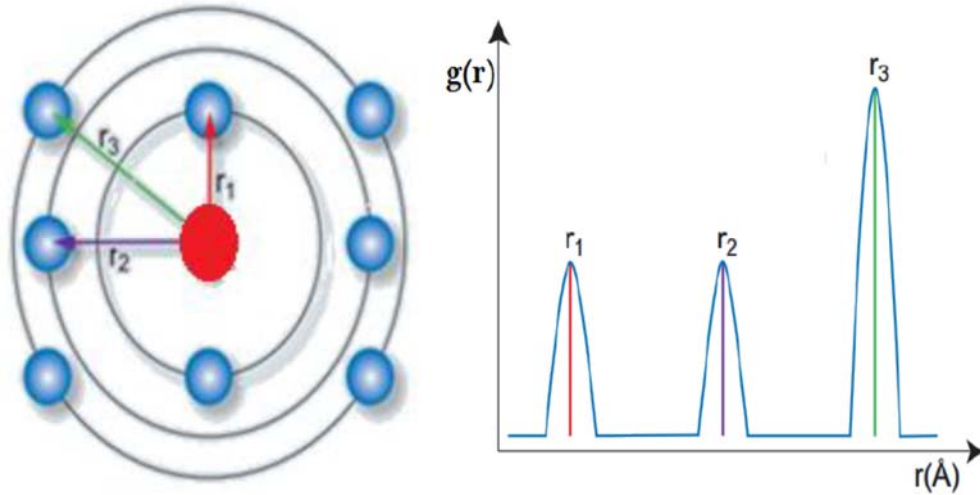
Bu denklemde, N toplam atom sayısını, V sistemin hacmini ve $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonunu temsil etmektedir. $4\pi r^2$ ise dr kalınlığındaki kabuğun hacmidir ve denklem 2.75 ile verilmektedir.

$$V_{kabuk} = \frac{4}{3}\pi(r + dr)^3 - \frac{4}{3}\pi r^3 \cong 4\pi r^2 dr \quad (2.75)$$

Atom kümeleri için, radyal dağılım fonksiyonu hesaplamalarında referans noktası olarak atom kümesinin kütle merkezi alınmaktadır. Bu sayede, radyal dağılım fonksiyonu bir atomla sınırlandırılmaz ve sistemdeki tüm atomlara uygulanabilir. Bunun sonucunda, tüm atomlar üzerinden ortalama olarak radyal dağılım fonksiyonundan elde edilen sonuçlar daha uygun hale gelmekte ve atom kümesinin yapısı hakkında daha yararlı bilgiler edinilebilmektedir. Denklem 2.74 kullanılarak radyal dağılım fonksiyonu $g(r)$ [17, 117-119];

$$g(r) = \frac{V}{N} \frac{n(r)}{4\pi r^2 dr} \quad (2.76)$$

denklemleri ile verilmektedir. Şekil 2.10'da referans atomu çevreleyen atomlar mesafeye bağlı olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.10 Merkezi atomdan r_1, r_2, r_3 kadar uzaklıkta olan kabukların görünümü [1].

Şekil 2.10'da gösterildiği gibi kütle merkezinden r_1, r_2, r_3 kadar uzaklıkta, dr kalınlığındaki küresel bir kabuk içerisindeki atomları sayısı ile radyal dağılım fonksiyonu analiz edilirse,

kırmızı renk ile gösterilen bir referans atomundan, r_1 mesafesindeki iki atom r_1 mesafesinde öne çıkan tepeye, r_2 mesafesindeki iki atom r_2 mesafesinde öne çıkan tepeye ve r_3 mesafesindeki dört atom r_3 mesafesinde öne çıkan tepeye karşılık gelmektedir.

Radyal Dağılım Fonksiyonu ile iki veya daha fazla farklı cins atom bulunduran sistemlerde, aynı cins atomlar arasındaki veya farklı cins atomlar arasındaki atom-atom korelasyonun incelenmesi de mümkün olmaktadır. Bu nedenle, atom-atom korelasyon fonksiyonu özellikle alaşımların ve atom kümelerinin incelenmesinde oldukça güvenilir bir analiz tekniğidir [120].

2.4.7.3 Lindemann Kriteri

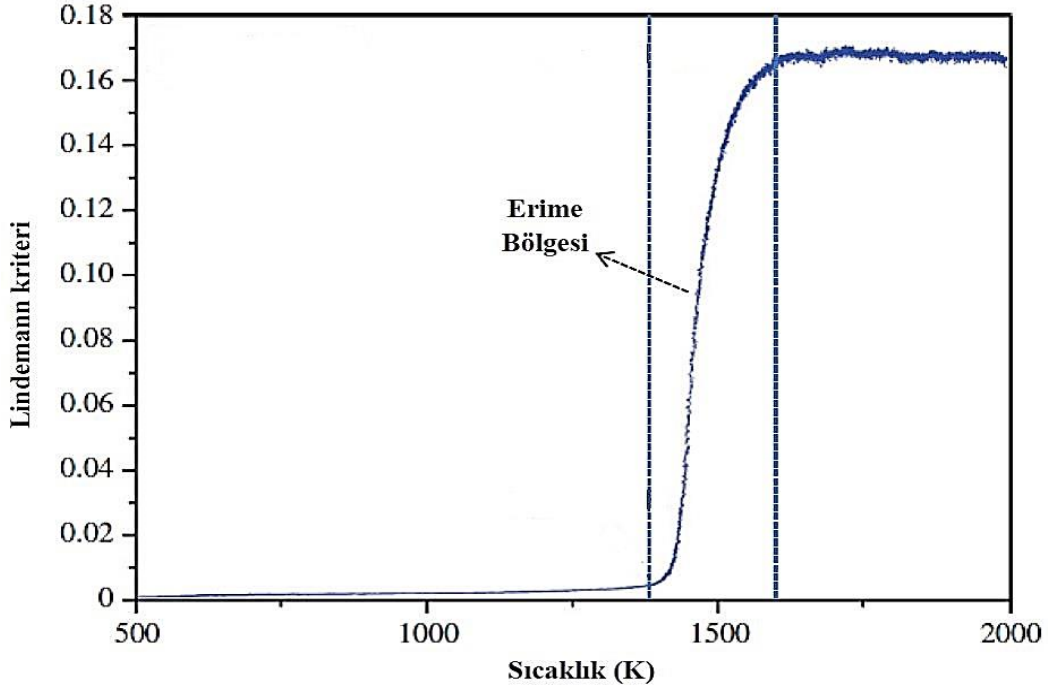
Lindemann kriteri, metal nanoparçacıkların erime analizini yapabilmek yani katı halden sıvı hale faz geçişini tanımlayabilmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir sistemin erimesi, o sistemi oluşturan atomlar arasındaki titreşimlerin istikrarsızlığıyla meydana gelmektedir. Diğer bir deyişle, titreşim yapan atomların titreşim genliklerinin değişmesiyle sistemin erimesi gerçekleşmektedir. Simülasyon adımlarından elde edilen konfigürasyonlara göre atomların daha önceki adımlara göre genliklerinin değişimi Lindemann erime kriterini vermektedir. Bir atomun Lindemann kriteri denklem 2.77 ile tanımlanmaktadır [121-124];

$$\delta_i = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i \neq j} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{r_{ij}} \quad (2.77)$$

Burada, N toplam atom sayısı, i sistemdeki her bir atomu, j ise her bir atomun en yakın komşu atomlarını temsil etmektedir. r_{ij} parametresi i atomunun en yakın komşu atomları ile arasındaki mesafe ve $\langle r_{ij} \rangle$ ifadesi de mesafelerin istatistiksel ortalaması anlamına gelmektedir. Denklem 2.77 ile atom kümesindeki her bir atomun Lindemann kriteri belirlenmektedir. Atom kümesinin Lindemann kriteri, bütün atomların Lindemann kriterlerinin ortalaması alınarak elde edilmektedir.

Lindemann kriteri, ortalama kare yer değiştiririnin bağ uzunluğu dalgalanması olarak da tanımlanmaktadır. Katı durumda atomlar buldukları denge konumu etrafında küçük genlikli titreşimler yaparlar ve bağ uzunluğundaki ortalama kare yer değiştirme sapmaları %2'den küçük olmaktadır. Atom kümesinin erimesi sırasında, sıcaklıktaki artışla birlikte termal titreşimlerin ortalama genliği artmakta ve bunun sonucu olarak atomlar en yakın komşularının alanlarını işgal etmeye başlamaktadırlar (Şekil 2.11). Lindemann'a göre atom kümesinin

geometrik motifinde meydana gelen bu bozulma ortalama karekök titreşimlerinin genliğinin en yakın komşu uzaklığının onda birini aştığında erime meydana gelmektedir. Lindemann kriterine göre atomlar arası mesafe %10-%15 arasında değişim gösterdiğinde sistemde erime başlamış demektir. Lindemann kriterinin kritik değeri genellikle 0,1 olarak alınır, ancak kritik değer, atomlar arasındaki etkileşimlerin doğası, kuantum etkilerinin büyüklüğü ve kristal yapı gibi faktörlere bağlı olarak 0,05 ile 0,20 arasında değişebilmektedir [121, 122, 125-127].



Şekil 2.11 Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişiminin şematik gösterimi.

2.4.7.4 Kare Ortalama Yer Değişirmelerin Karekökü (RMSD)

RMSD, atom kümesindeki bir atomun kat ettiği ortalama mesafenin bir ölçüsüdür. Yani bir atom kümesinin herhangi bir sıcaklıktaki atomlarının konumlarının ele alınan referans sıcaklıktaki atomlarının konumlarına göre değişiminin bir ölçüsüdür [128, 129]. RMSD;

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i (x_i - x_i^R)^2} \quad (2.78)$$

ifadesi ile tanımlanmaktadır [130]. Burada N atom sayısı, x_i i atomunun herhangi bir sıcaklıkta sahip olduğu koordinatlar, x_i^R ise referans sıcaklıkta sahip olduğu koordinatlardır.

Erime sıcaklığı öncesinde atomlar birbirine sıkı sıkıya bağlı oldukları için atomların kat ettiği mesafe yani RMSD neredeyse sıcaklıkla sabittir. Erime bölgesinde ise atomlar daha fazla hareket etmeye başladıkları için daha çok mesafe kat ederler ve RMSD sıcaklıkla ani olarak yükselir.

RMSD, atomik difüzyon hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. RMSD grafiklerinde eğrilerin erime bölgesinde artan eğimleri, atomik hareketliliğin (difüzyon) sıcaklığın artmasıyla arttığını göstermektedir. Bunun nedeni, atomlar arasındaki çarpışma frekansının, sıcaklığın artmasıyla hızlanması ve RMSD'nin artmasıyla sonuçlanmasıdır.

2.4.7.5 Çokyüzlü Şablon Eşleştirme (PTM)

Nanoalaşımın varsayılan global minimum yapılarını sınıflandırmak için, Ortak Komşu Analizi faydalı bir yöntemdir. Yüzey merkezli kübik yapı (FCC), hacim merkezli kübik yapı (BCC), Sıkı düzen hegzagonal yapı (HCP), basit kübik yapı (SC) ve Ih yapı gibi farklı geometrik yapılar, ortak komşu analizi kullanılarak ayırt edilebilmektedir [131, 132]. Bu çalışmada Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu kümelerinin farklı sıcaklıklardaki yapılarını sınıflandırmak için Ortak Komşu Analizi temeline dayanan OVİTO'daki PTM analiz yöntemi kullanılmıştır [133].

PTM analiz yöntemi, parçacıkların lokal yapısal ortamını sınıflandırmaktadır ve atomların oluşturduğu basit yoğun fazların (FCC, BCC, vb.) lokal kristal yapısının tanımlanmasına izin vermektedir. PTM analiz yönteminin tanımladığı beş kristal yapı vardır. Bu kristal yapılar, FCC, BCC, HCP, SC ve Ih yapısıdır.

PTM analiz yönteminin özü, komşu atomların oluşturduğu dışbükey kabuğun, bir atom etrafındaki lokal yapıyı tanımlamasıdır. PTM analiz yöntemi, analiz edilen atomun etrafındaki sabit sayıda komşu atomla ilgilenmektedir. Bu nedenle bu yöntemin termal dalgalanmalara karşı hassasiyeti azalmaktadır. Ayrıca PTM analiz yöntemi, bir atomun komşularına çok iyi bir düzen sağlamaktadır ve başlangıçtaki şekli bozulmamış yapıyla ilgilenmeden lokal uyumu veya lokal elastik gerilimi belirlemeyi kolaylaştırmaktadır [134, 135].

BÖLÜM 3

Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu NANOALAŞIMLARININ GLOBAL MİNİMUM YAPILARI

Nanoalaşımlara olan ilginin ana nedenlerinden biri, kimyasal, fiziksel ve elektronik özelliklerinin, nanoalaşımı oluşturan atom sayısına, belli bir atom sayısındaki her bir kompozisyona, nanoalaşımı oluşturan atomlara ve nanoalaşımın başlangıçta sahip olduğu geometrik motife bağlı olmasıdır. Bundan dolayı, nanoalaşımlar hem deneysel hem de teorik olarak yoğun olarak çalışılmaktadır.

Nanoalaşımların özelliklerini anlamak için öncelikle nanoalaşımların yapılarını belirlemek gerekmektedir. Nanoalaşımları oluşturan atomlar aralarında bağlar yaparak, enerji olarak daha kararlı bir duruma geçerler. Nanoalaşımlar için en kararlı durum en düşük enerjili durumdur. Bu yüzden nanoalaşımların en kararlı yapılarını belirleyebilmek için nanoalaşımların büyüklüğü ve kompozisyonu bilgisinden başlayarak en düşük enerjili yapılarını elde etmek gerekmektedir. Belirli bir büyüklük ve kompozisyonda verilen bir nanoalaşımın sahip olacağı olası yapıların sayısının çok fazla olması nedeniyle, nanoalaşımın en düşük enerjili yapısının elde edilmesi çok önemlidir. Bir nanoalaşımın en düşük enerjili yapısı, global minimum (GM) yapısı olarak adlandırılmaktadır. Bu çalışmada Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu üçlü nanoalaşımlarının her bir büyüklükteki ve kompozisyondaki global minimum yapıları Global Optimizasyon yöntemi kullanılarak bulunmuştur.

Nanoalaşımların yüzey yapıları, kompozisyonları ve yüzey ayrışma özellikleri, nanoalaşımların kimyasal reaktivite ve özellikle katalitik aktivite gibi özelliklerini etkileyebileceği için önemli bir konudur. Bir nanoalaşımın yapısal ve ayrışma tercihlerini belirleyen yüzey enerjisi, bağlanma enerjisi ve atomik yarıçaplar gibi çeşitli parametreler bulunmaktadır. Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımlarında Ag, Al, Au, Cu, Ni ve Pt atomlarının dış kabukta (yüzeyde) bir metalin, iç kabukta (çekirdekte) diğer metallerin zenginleşmesi olayı, nanoalaşımların ayrışma derecesini belirleyen ve Çizelge 3.1’de verilen parametrelere uygun bir şekilde açıklanabilmektedir.

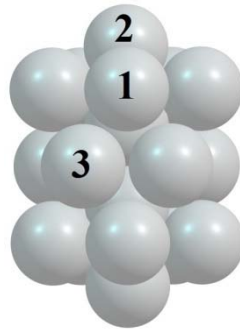
Çizelge 3.1 Ag, Al, Au, Cu, Ni, Pt elementlerinin özellikleri [90, 136, 137].

	$E_{\text{bağlanma}}(\text{eV/Atom})$	$E_{\text{yüzey}}(\text{meV}\text{\AA}^{-2})$	$r_{\text{atomik yarıçap}}(\text{\AA})$
Ag	2,95	78,0	1,45
Al	3,39	71,4-72,5	1,43
Au	3,81	96,8	1,44
Cu	3,49	113,9	1,28
Ni	4,44	149	1,25
Pt	5,84	159	1,39

Fazlalık Enerji (E_{exc}) karışmış bir nanoalaşım için, enerji kazanımını (ya da kaybını) temsil etmektedir. Ayrıca, E_{exc} karışım derecesini belirler ve E_{exc} 'in en negatif değeri karışımın daha elverişli olduğunu göstermektedir. Yani, Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımalarının ele alınan kompozisyonları arasında E_{exc} 'in en minimum değeri aldığı yapı diğer kompozisyonlara göre daha kararlıdır.

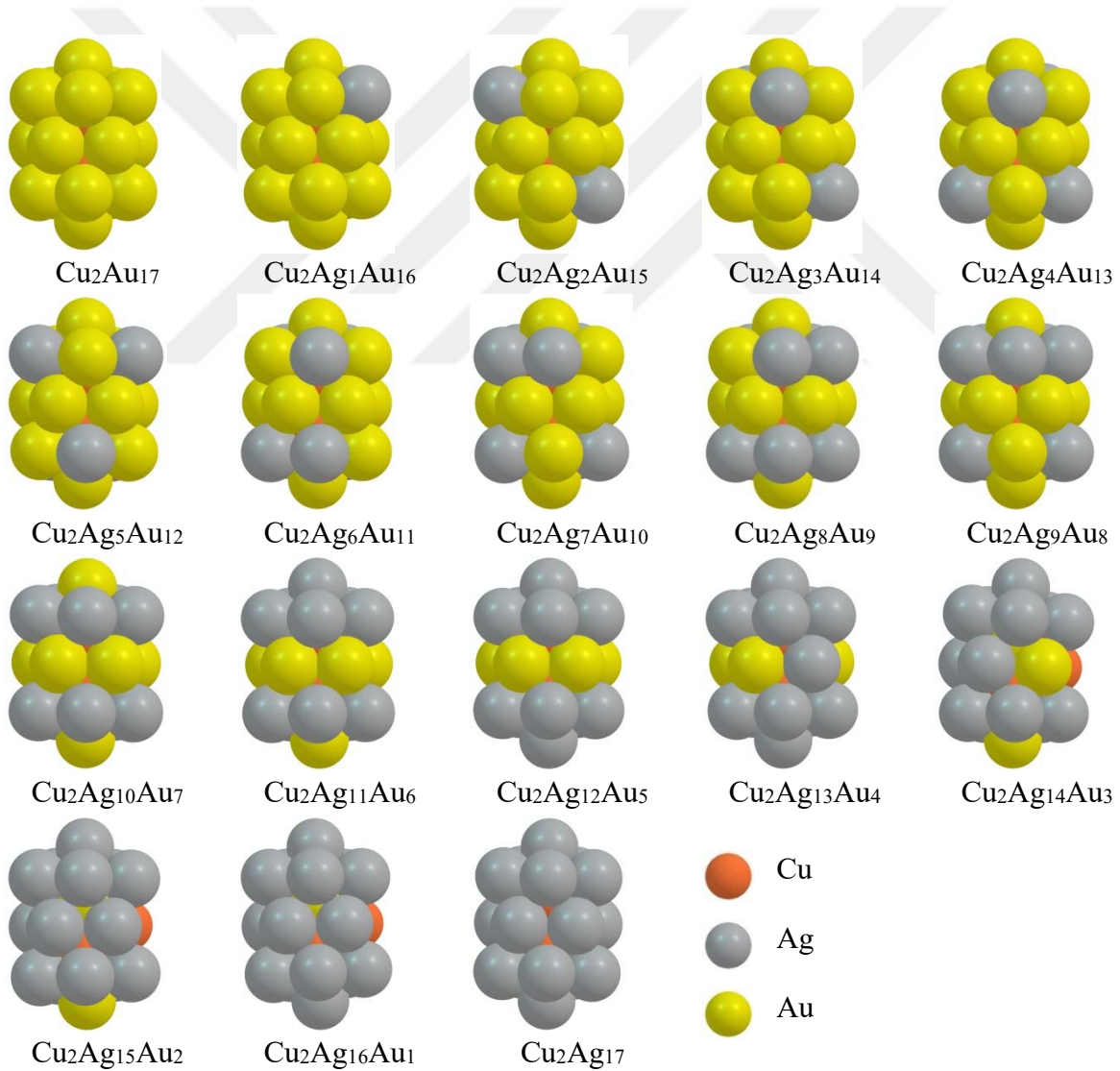
Bu çalışmada, Ih motifde ve $N=19, 23, 26, 38, 55$ atomda ele alınan Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu üçlü nanoalaşımalarının ve Dh ve motifde $N=55$ ve 71 atomda ele alınan Pt-Al-Cu üçlü nanoalaşımalarının her bir kompozisyonda sahip olduğu global minimum geometrilerini belirlemek için optimizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Optimizasyonlar atomlar arası etkileşimler Gupta potansiyeli ile tanımlanarak BH algoritması kullanılarak yapılmıştır. Optimizasyonlar sonucunda, global minimum geometrilerini oluşturan atomların ayrışma özellikleri ve bağ sayıları incelenmiştir. Ayrıca, optimizasyonlar sonucunda elde edilen global minimum geometrilerin enerjileri kullanılarak fazlalık enerji analizi yardımıyla global minimum geometrilerinin en kararlı olanı bulunmuştur.

3.1 Cu-Ag-Au NANOALAŞIMLARININ OPTİMİZASYON ANALİZLERİ



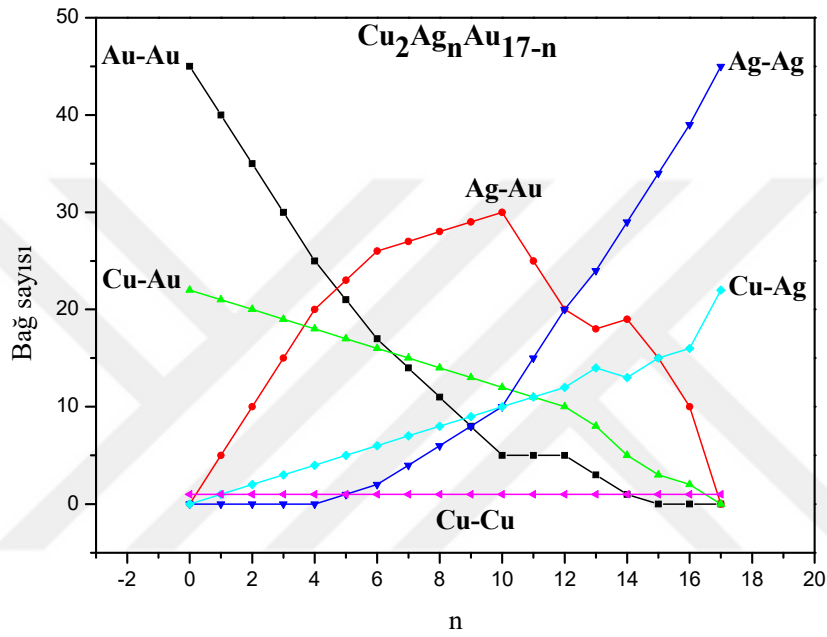
Şekil 3.1 19 atomlu bir nanoalaşımın şematik gösterimi.

19 atomdan oluşan $\text{Cu}_2\text{Ag}_n\text{Au}_{(17-n)}$ ($n=0-17$) üçlü nanoalaşımın optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri Şekil 3.2’de verilmiştir. $\text{Cu}_2\text{Ag}_n\text{Au}_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımında Ag atomlarının öncelikle Şekil 3.1 ile verilen üst ve alt beşgen piramitteki 1 konumlarına yerleştiği görülmüştür. Ag atomları 1 konumlarına tamamen yerleştikten sonra 2 konumlarına yerleşmişlerdir. Ag atomları son olarak, üst ve alt beşgen piramitin arasındaki 3 konumlarına yerleşmişlerdir. $\text{Cu}_2\text{Ag}_{14}\text{Au}_3$, $\text{Cu}_2\text{Ag}_{15}\text{Au}_2$ ve $\text{Cu}_2\text{Ag}_{16}\text{Au}_1$ kompozisyonlarında 1 tane Au atomu iç kabuğa, 1 tane Cu atomu ise dış kabuğa yerleşmiştir. Genel olarak, $\text{Cu}_2\text{Ag}_n\text{Au}_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımının Şekil 3.2’de verilen tüm global minimum geometrilerinde Ag ve Au atomları yapının yüzeyinde bulunmaktadır. İç kabuk atomları ise Cu’dur. Bu nedenle, Ag ve Au atomlarının dış kabuğa, Cu atomlarının ise iç kabuğa yerleşme eğiliminde oldukları sonucu elde edilmiştir.



Şekil 3.2 $\text{Cu}_2\text{Ag}_n\text{Au}_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri. Cu kırmızı, Ag gri ve Au sarı renkli küreler ile gösterilmiştir.

$\text{Cu}_2\text{Ag}_n\text{Au}_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımalarının Şekil 3.2’de verilen tüm global minimum geometrilerinde atom türleri arasındaki bağ sayılarının değişimi Ag atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.3’de gösterilmiştir. Cu atomları Şekil 3.2 ile verilen tüm global minimum geometrilerde iç kabukta yer aldığı için Cu-Cu atomları arasındaki bağ sayısının daima sabit kaldığı görülmüştür. Au atomlarının sayısı azaldığı için Au-Au ve Cu-Au bağ sayıları azalmıştır. Ag atomlarının sayısı arttığı için Ag-Ag ve Cu-Ag bağ sayıları artmıştır.



Şekil 3.3 $\text{Cu}_2\text{Ag}_n\text{Au}_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımaları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.

$\text{Cu}_2\text{Ag}_n\text{Au}_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımaları için global minimum enerjileri ve mevcut ise nokta grupları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

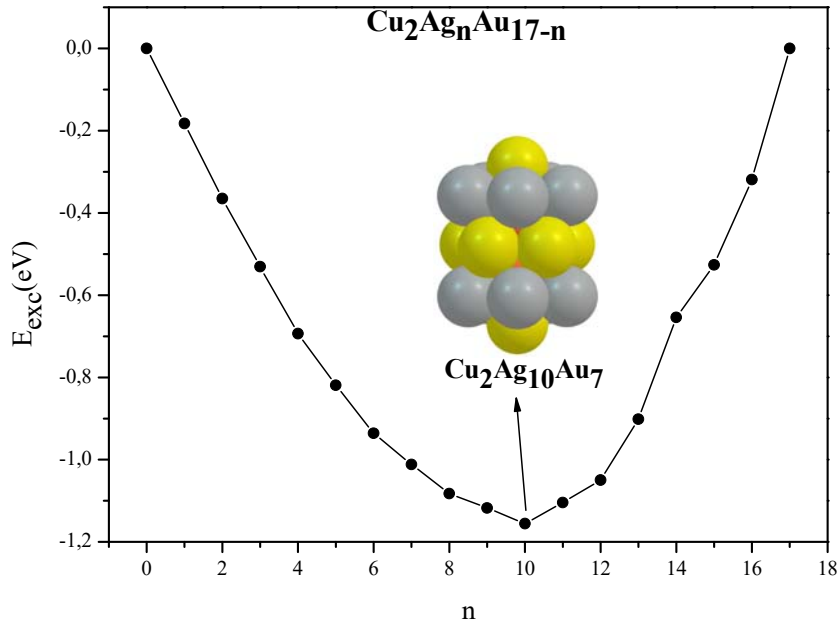
Çizelge 3.2 $\text{Cu}_2\text{Ag}_n\text{Au}_{(17-n)}$ ($n=0-17$) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.

Kompozisyon	E (eV)	Nokta Grubu
$\text{Cu}_2\text{Au}_{17}$	-64.00995638	D5h
$\text{Cu}_2\text{Ag}_1\text{Au}_{16}$	-63.23218740	Cs
$\text{Cu}_2\text{Ag}_2\text{Au}_{15}$	-62.45527796	C2
$\text{Cu}_2\text{Ag}_3\text{Au}_{14}$	-61.66045210	C1
$\text{Cu}_2\text{Ag}_4\text{Au}_{13}$	-60.86378468	C2

Çizelge 3.2 (devam ediyor).

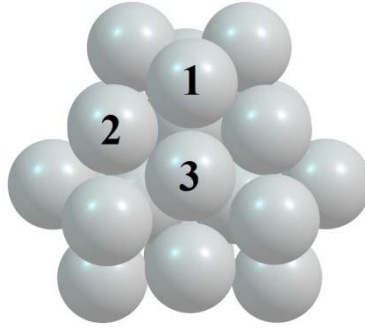
$\text{Cu}_2\text{Ag}_5\text{Au}_{12}$	-60.02908610	Cs
$\text{Cu}_2\text{Ag}_6\text{Au}_{11}$	-59.18586489	C2
$\text{Cu}_2\text{Ag}_7\text{Au}_{10}$	-58.30195587	C1
$\text{Cu}_2\text{Ag}_8\text{Au}_9$	-57.41250153	C2
$\text{Cu}_2\text{Ag}_9\text{Au}_8$	-56.48782562	Cs
$\text{Cu}_2\text{Ag}_{10}\text{Au}_7$	-55.56528828	D5h
$\text{Cu}_2\text{Ag}_{11}\text{Au}_6$	-54.55419578	C5v
$\text{Cu}_2\text{Ag}_{12}\text{Au}_5$	-53.53953801	D5h
$\text{Cu}_2\text{Ag}_{13}\text{Au}_4$	-52.43161515	C2v
$\text{Cu}_2\text{Ag}_{14}\text{Au}_3$	-51.22398276	C1
$\text{Cu}_2\text{Ag}_{15}\text{Au}_2$	-50.13677615	Cs
$\text{Cu}_2\text{Ag}_{16}\text{Au}_1$	-48.96918325	Cs
$\text{Cu}_2\text{Ag}_{17}$	-47.69017588	D5h

Çizelge 3.2’de verilen enerji değerleri kullanılarak hesaplanan E_{exc} değerleri, 19 atomdan oluşan $\text{Cu}_2\text{Ag}_n\text{Au}_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımaları için Ag atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.4’de gösterilmiştir.



Şekil 3.4 $\text{Cu}_2\text{Ag}_n\text{Au}_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.

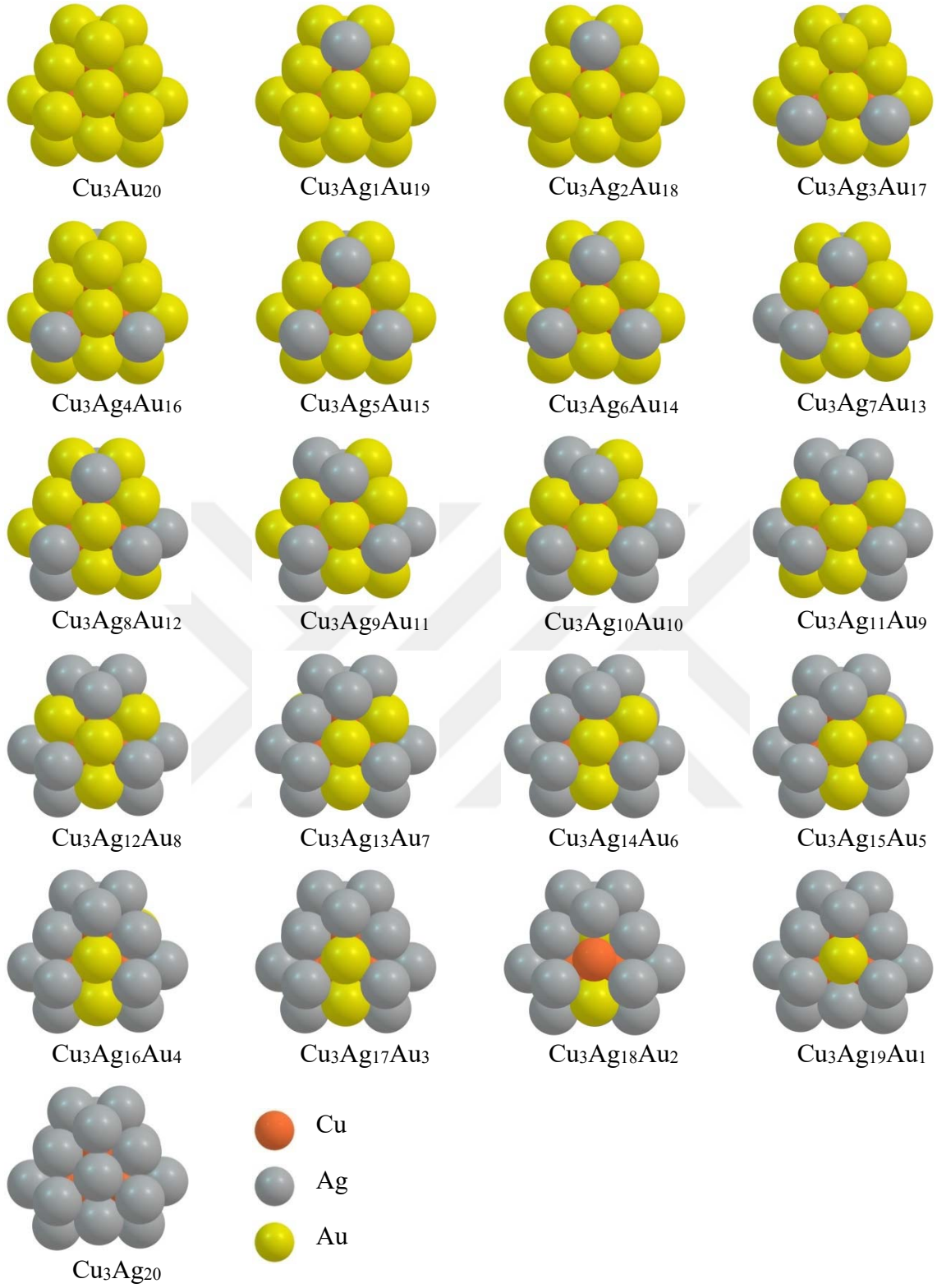
Şekil 3.4’de açıkça görüldüğü üzere $\text{Cu}_2\text{Ag}_n\text{Au}_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımının en kararlı kompozisyonu $\text{Cu}_2\text{Ag}_{10}\text{Au}_7$ kompozisyonudur. $\text{Cu}_2\text{Ag}_{10}\text{Au}_7$ kompozisyonunda atomların iç ve dış kabuğa oldukça simetrik yerleştiği görülmüştür. Dış kabukta Au ve Ag atomları katman katman yerleşirken, iç kabuğa 2 tane Cu atomu yerleşmiştir.



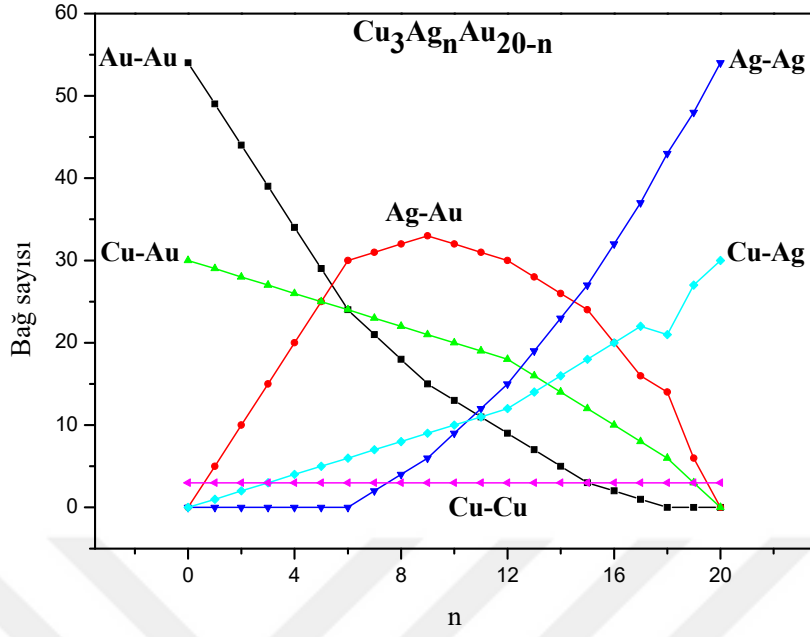
Şekil 3.5 23 atomlu bir nanoalaşımın şematik gösterimi.

23 atomdan oluşan $\text{Cu}_3\text{Ag}_n\text{Au}_{(20-n)}$ ($n=0-20$) üçlü nanoalaşımın optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri Şekil 3.6’da verilmiştir. $\text{Cu}_3\text{Ag}_n\text{Au}_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımında Şekil 3.5 ile gösterilen üç tip atom vardır. 1 konumunda 12 atom, 2 konumunda 6 atom, 3 konumunda ise 2 atom bulunur. Ag atomlarının öncelikle Şekil 3.5 ile verilen ve bağ sayısı en az olan 1 konumlarına yerleştiği görülmüştür. Ag atomları 1 konumlarına tamamen yerleştikten sonra bağ sayısı 8 olan 2 konumlarına yerleşmişlerdir. Ag atomları son olarak, bağ sayısı en fazla olan 3 konumlarına yerleşmişlerdir. $\text{Cu}_3\text{Ag}_{18}\text{Au}_2$ kompozisyonunda 1 tane Au atomu iç kabuğa, 1 tane Cu atomu dış kabuğa yerleşmiştir. Genel olarak, $\text{Cu}_3\text{Ag}_n\text{Au}_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımının Şekil 3.6’da verilen tüm global minimum geometrilerinde, Ag ve Au atomları esas olarak yapının yüzeyinde bulunur. İç kabuk atomları ise Cu’dur. Bu nedenle, Ag ve Au atomlarının dış kabuğa, Cu atomlarının ise iç kabuğa yerleşme eğiliminde oldukları sonucu elde edilmiştir.

$\text{Cu}_3\text{Ag}_n\text{Au}_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımının Şekil 3.6’de verilen tüm global minimum geometrilerinde atom türleri arasındaki bağ sayılarının değişimi Ag atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.7’de gösterilmiştir. Cu atomları Şekil 3.6 ile verilen tüm global minimum geometrilerde iç kabukta yer aldığı için Cu-Cu atomları arasındaki bağ sayısının daima sabit kaldığı görülmüştür. Au atomlarının sayısı azaldığı için Au-Au ve Cu-Au bağ sayıları azalmıştır. Ag atomlarının sayısı arttığı için Ag-Ag ve Cu-Ag bağ sayıları artmıştır.



Şekil 3.6 $\text{Cu}_3\text{Ag}_n\text{Au}_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımalarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.



Şekil 3.7 $\text{Cu}_3\text{Ag}_n\text{Au}_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşmaları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.

$\text{Cu}_3\text{Ag}_n\text{Au}_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşmaları için global minimum enerjileri ve mevcut ise nokta grupları Çizelge 3.3’de verilmiştir.

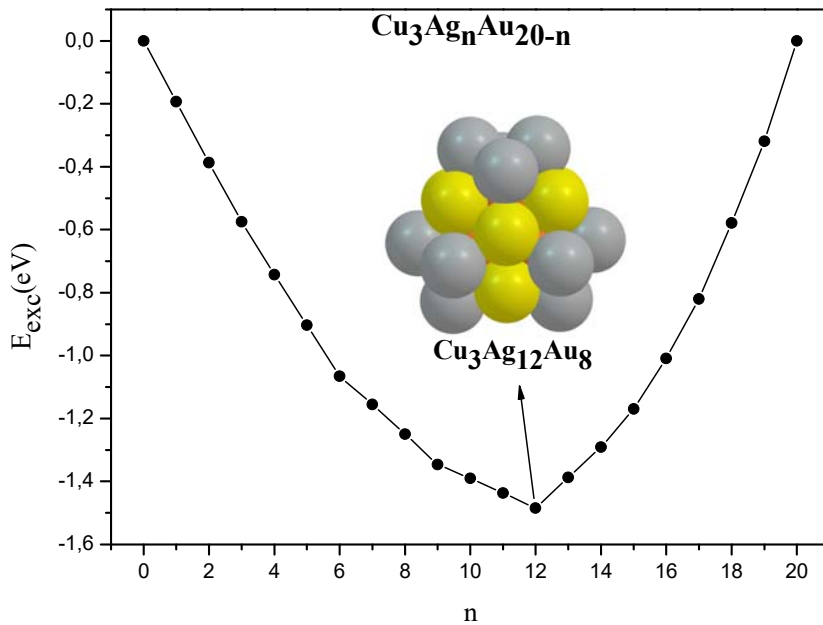
Çizelge 3.3 $\text{Cu}_3\text{Ag}_n\text{Au}_{(20-n)}$ ($n=0-20$) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.

Kompozisyon	E (eV)	Nokta Grubu
$\text{Cu}_3\text{Au}_{20}$	-77.93186217	D3h
$\text{Cu}_3\text{Ag}_1\text{Au}_{19}$	-77.17268750	Cs
$\text{Cu}_3\text{Ag}_2\text{Au}_{18}$	-76.41487443	C2
$\text{Cu}_3\text{Ag}_3\text{Au}_{17}$	-75.65016572	Cs
$\text{Cu}_3\text{Ag}_4\text{Au}_{16}$	-74.86596926	C2
$\text{Cu}_3\text{Ag}_5\text{Au}_{15}$	-74.07449762	Cs
$\text{Cu}_3\text{Ag}_6\text{Au}_{14}$	-73.28466793	D3h
$\text{Cu}_3\text{Ag}_7\text{Au}_{13}$	-72.42304012	Cs
$\text{Cu}_3\text{Ag}_8\text{Au}_{12}$	-71.56470658	Cs
$\text{Cu}_3\text{Ag}_9\text{Au}_{11}$	-70.70952177	C3h
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}\text{Au}_{10}$	-69.80127491	p Cs
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{11}\text{Au}_9$	-68.89545640	Cs

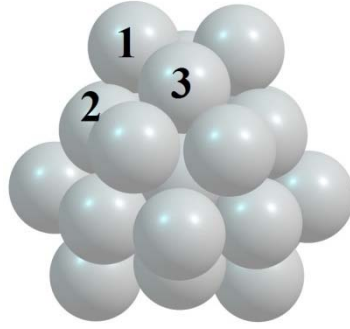
Çizelge 3.3 (devam ediyor).

$\text{Cu}_3\text{Ag}_{12}\text{Au}_8$	-67.99186643	D3h
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{13}\text{Au}_7$	-66.94202949	Cs
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{14}\text{Au}_6$	-65.89348770	C2
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{15}\text{Au}_5$	-64.81994716	Cs
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}\text{Au}_4$	-63.70774087	C2
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{17}\text{Au}_3$	-62.56668318	Cs
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{18}\text{Au}_2$	-61.37374118	Cs
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{19}\text{Au}_1$	-60.16205538	C3v
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$	-58.89049568	D3h

Çizelge 3.3’de verilen enerji değerleri kullanılarak hesaplanan E_{exc} değerleri, 23 atomdan oluşan $\text{Cu}_3\text{Ag}_n\text{Au}_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımaları için Ag atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.8’de gösterilmiştir. Şekil 3.8’de açıkça görüldüğü üzere $\text{Cu}_3\text{Ag}_n\text{Au}_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımalarının en kararlı kompozisyonu $\text{Cu}_3\text{Ag}_{12}\text{Au}_8$ kompozisyonudur. $\text{Cu}_3\text{Ag}_{12}\text{Au}_8$ kompozisyonunda 12 Ag atomu Şekil 3.5 ile verilen 1 konumlarına simetrik olarak yerleşmiştir. Yüzeydeki 8 Au atomu 2 ve 3 konumlarına yerleşmiştir. 3 Cu atomunun ise iç kabuğa yerleştiği görülmüştür.

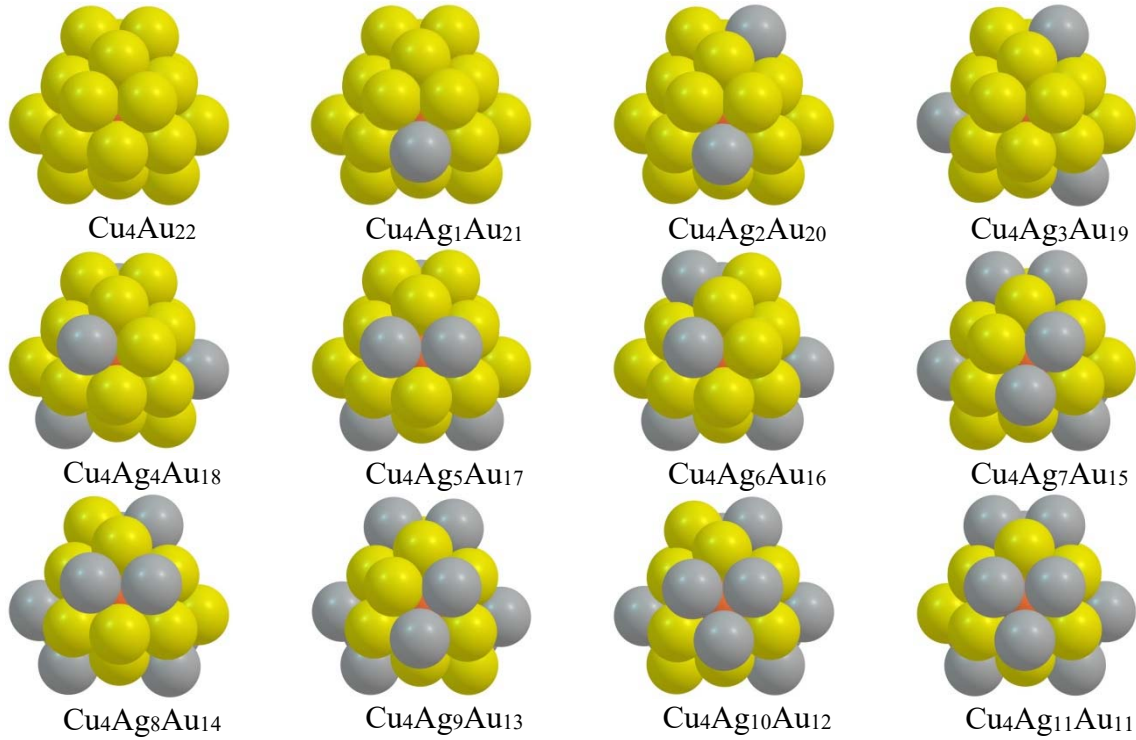


Şekil 3.8 $\text{Cu}_3\text{Ag}_n\text{Au}_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.

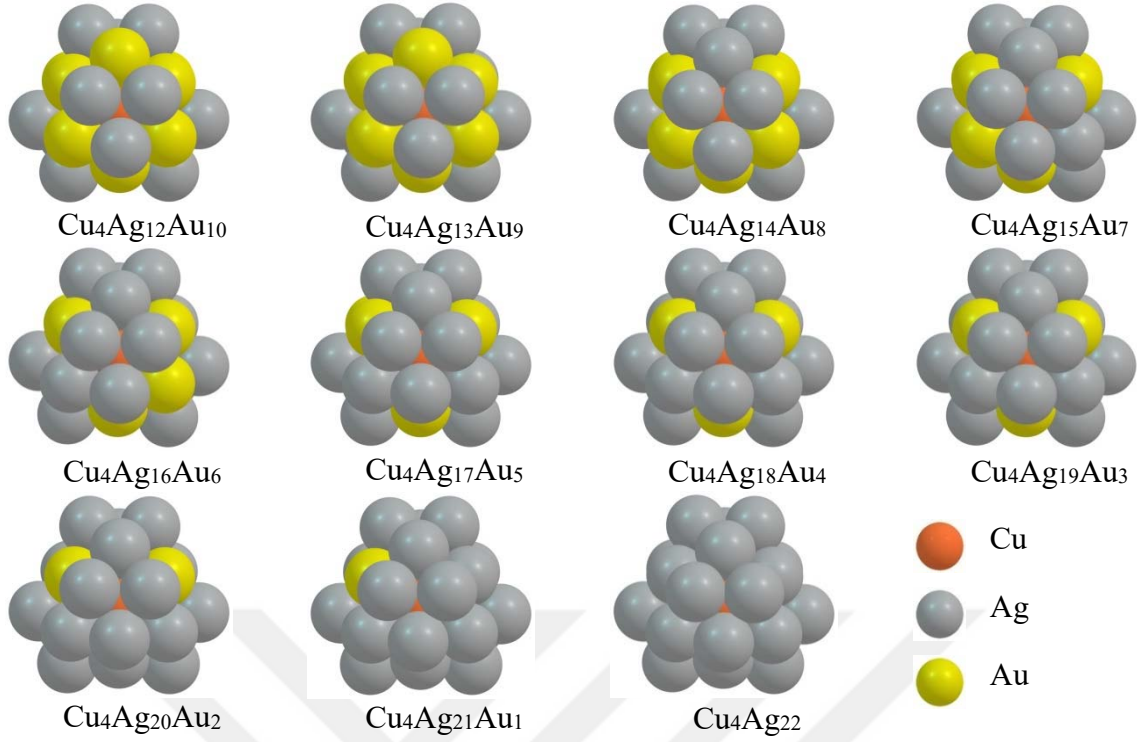


Şekil 3.9 26 atomlu bir nanoalaşımın şematik gösterimi.

26 atomdan oluşan $\text{Cu}_4\text{Ag}_n\text{Au}_{(22-n)}$ ($n=0-22$) üçlü nanoalaşımın optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri Şekil 3.10'da verilmiştir. $\text{Cu}_4\text{Ag}_n\text{Au}_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımında Şekil 3.9 ile gösterilen üç tip atom vardır. 1 konumundaki atomlar 6 bağ, 2 konumundaki atomlar 8 bağ ve 3 konumundaki atomlar ise 9 bağ yapmaktadırlar. Ag atomlarının öncelikle Şekil 3.9 ile verilen 1 ve 3 konumlarına yerleştiği görülmüştür. Ag atomları 1 ve 3 konumlarına yerleştikten sonra 2 konumlarına yerleşmişlerdir. Genel olarak, $\text{Cu}_4\text{Ag}_n\text{Au}_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımının Şekil 3.10'da verilen tüm global minimum geometrilerinde, Ag ve Au atomları esas olarak yapının yüzeyinde bulunur. İç kabuk atomları ise Cu'dur. Bu nedenle, Ag ve Au atomlarının dış kabuğa, Cu atomlarının ise iç kabuğa yerleşme eğiliminde oldukları sonucu elde edilmiştir.

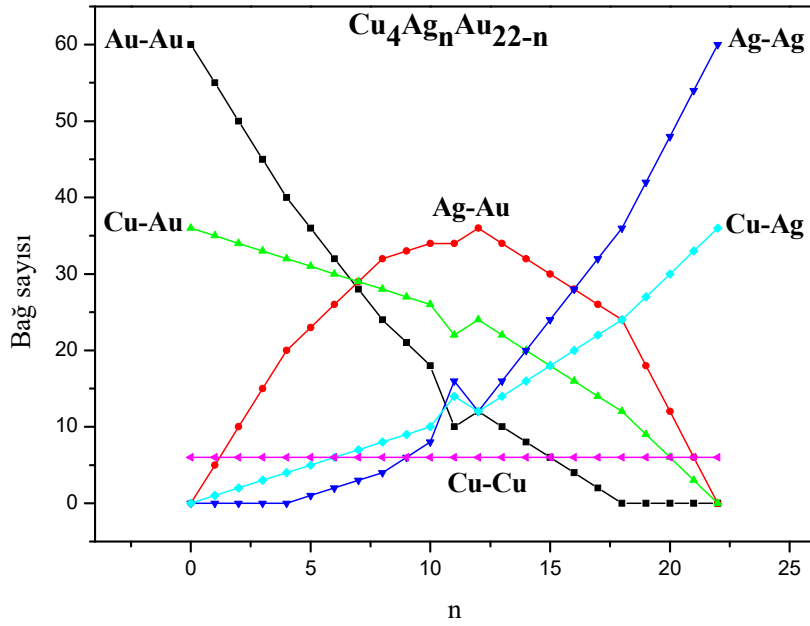


Şekil 3.10 $\text{Cu}_4\text{Ag}_n\text{Au}_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.



Şekil 3.10 (devam ediyor).

$\text{Cu}_4\text{Ag}_n\text{Au}_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımalarının Şekil 3.10’da verilen tüm global minimum geometrilerinde atom türleri arasındaki bağ sayılarının değişimi Ag atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.11’de gösterilmiştir.



Şekil 3.11 $\text{Cu}_4\text{Ag}_n\text{Au}_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımaları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.

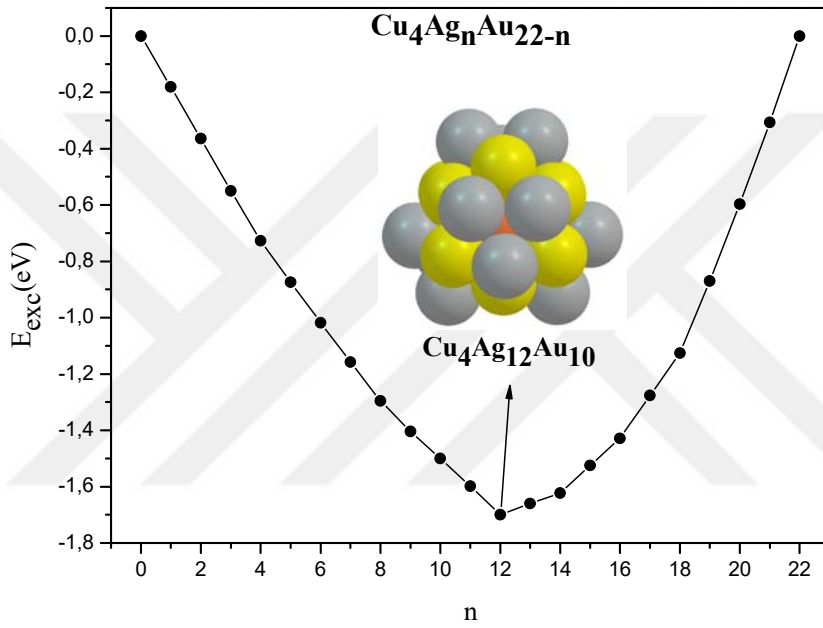
Cu atomları Şekil 3.10 ile verilen tüm global minimum geometrilerde iç kabukta yer aldığı için Cu-Cu atomları arasındaki bağ sayısının daima sabit kaldığı görülmüştür. Au atomlarının sayısı azaldığı için Au-Au ve Cu-Au bağ sayıları azalmıştır. Ag atomlarının sayısı arttığı için Ag-Ag ve Cu-Ag bağ sayıları artmıştır.

$\text{Cu}_4\text{Ag}_n\text{Au}_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımaları için global minimum enerjileri ve mevcut ise nokta grupları Çizelge 3.4’de verilmiştir.

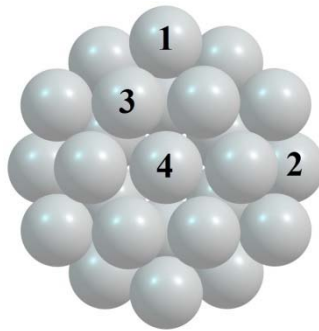
Çizelge 3.4 $\text{Cu}_4\text{Ag}_n\text{Au}_{(22-n)}$ ($n=0-22$) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.

Kompozisyon	E (eV)	Nokta Grubu
$\text{Cu}_4\text{Au}_{22}$	-88.30852229	Td
$\text{Cu}_4\text{Ag}_1\text{Au}_{21}$	-87.54423986	Cs
$\text{Cu}_4\text{Ag}_2\text{Au}_{20}$	-86.78253388	C1
$\text{Cu}_4\text{Ag}_3\text{Au}_{19}$	-86.02335423	C3
$\text{Cu}_4\text{Ag}_4\text{Au}_{18}$	-85.25608636	S4
$\text{Cu}_4\text{Ag}_5\text{Au}_{17}$	-84.45820072	Cs
$\text{Cu}_4\text{Ag}_6\text{Au}_{16}$	-83.65701324	C2
$\text{Cu}_4\text{Ag}_7\text{Au}_{15}$	-82.85215533	C1
$\text{Cu}_4\text{Ag}_8\text{Au}_{14}$	-82.04538218	S4
$\text{Cu}_4\text{Ag}_9\text{Au}_{13}$	-81.20875435	C3
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{10}\text{Au}_{12}$	-80.35993920	C1
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{11}\text{Au}_{11}$	-79.51377930	Cs
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{12}\text{Au}_{10}$	-78.67012777	Td
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{13}\text{Au}_9$	-77.68593740	C2v
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{14}\text{Au}_8$	-76.70295599	D2d
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{15}\text{Au}_7$	-75.66040884	C2
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{16}\text{Au}_6$	-74.61913906	D2d
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{17}\text{Au}_5$	-73.52201073	C2v
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{18}\text{Au}_4$	-72.42629135	Td
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{19}\text{Au}_3$	-71.22593155	C3v
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{20}\text{Au}_2$	-70.00798506	C2v
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{21}\text{Au}_1$	-68.77291633	C3v
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{22}$	-67.52140452	Td

Çizelge 3.4’de verilen enerji değerleri kullanılarak hesaplanan E_{exc} değerleri, 26 atomdan oluşan $Cu_4Ag_nAu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımaları için Ag atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.12’de gösterilmiştir. Şekil 3.12’de açıkça görüldüğü üzere $Cu_4Ag_nAu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımalarının en kararlı kompozisyonu $Cu_4Ag_{12}Au_{10}$ kompozisyonudur. $Cu_4Ag_{12}Au_{10}$ kompozisyonunda 12 Ag atomu Şekil 3.9 ile verilen 1 ve 2 konumlarına ve 10 Au atomunun 3 konumlarına simetrik olarak yerleştiği görülmüştür. 4 Cu atomu ise iç kabuğa yerleşmiştir.



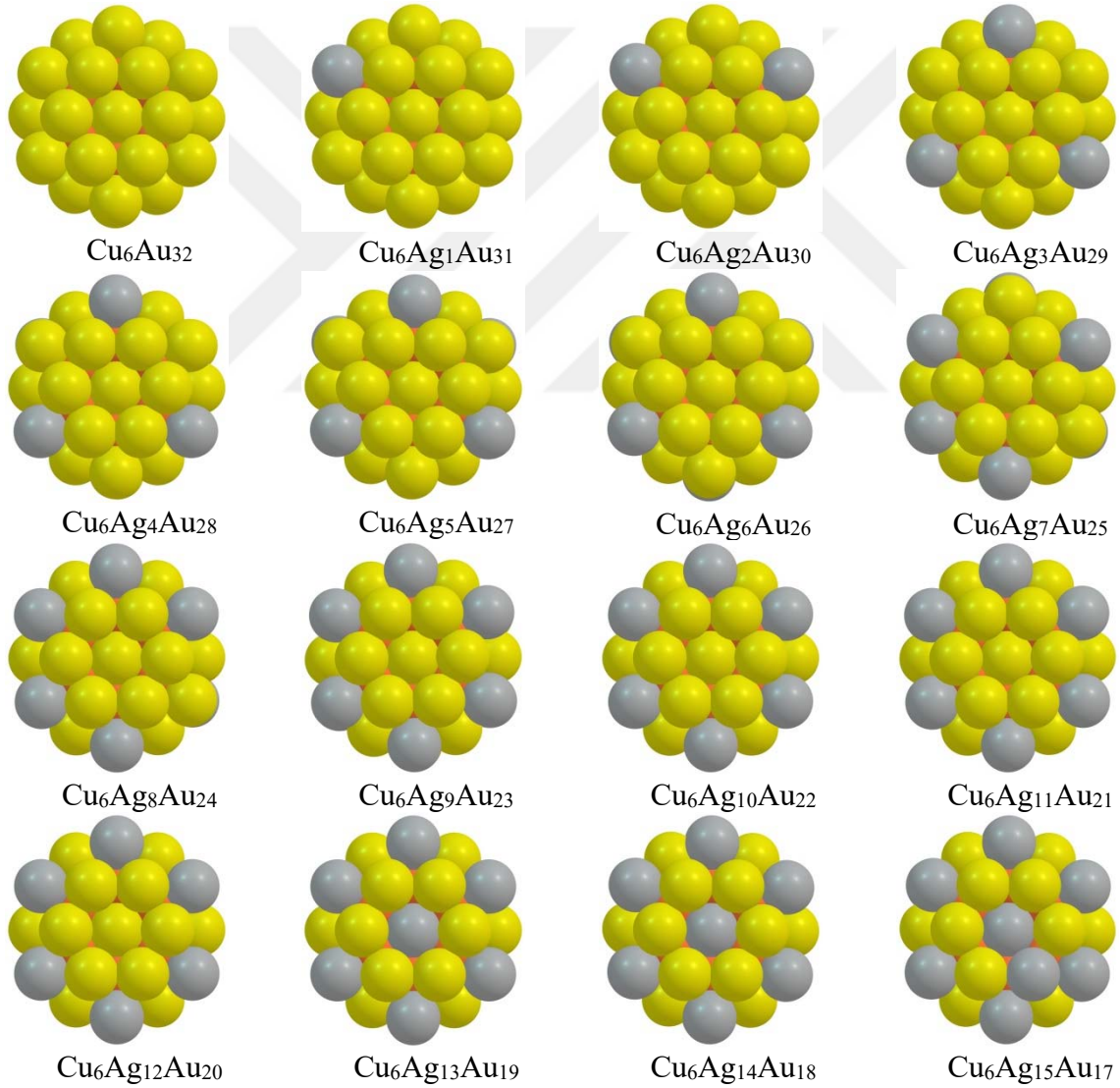
Şekil 3.12 $Cu_4Ag_nAu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.



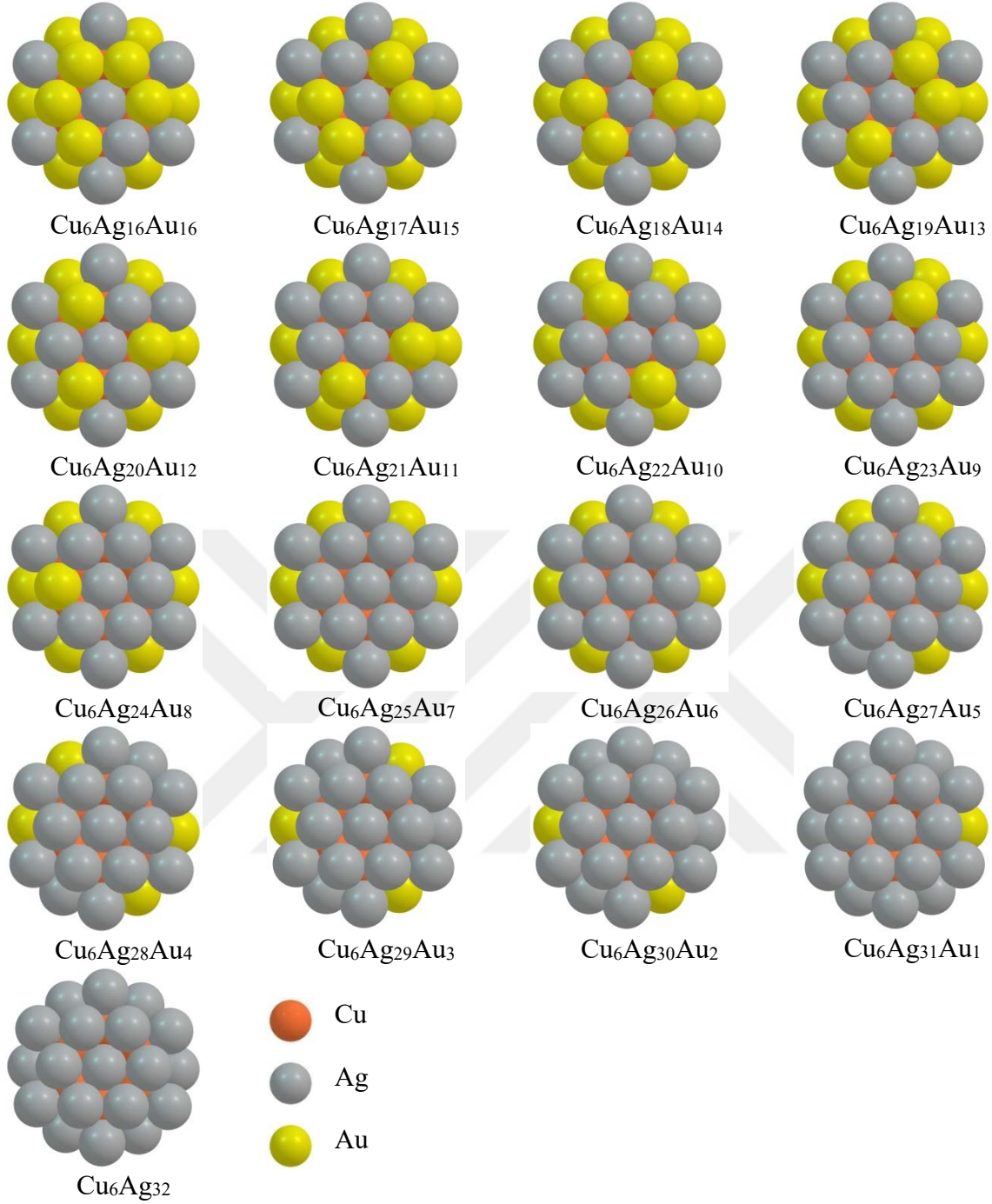
Şekil 3.13 38 atomlu bir nanoalaşımının şematik gösterimi.

38 atomdan oluşan $Cu_6Ag_nAu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) üçlü nanoalaşımaların optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri Şekil 3.14’de verilmiştir. $Cu_6Ag_nAu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşımalarında Şekil 3.13 ile gösterilen dört tip atom vardır. 1 konumundaki atomlar 6

bağ, 2 ve 3 konumundaki atomlar 8 bağ ve 4 konumundaki atomlar ise 12 bağ yapmaktadırlar. $\text{Cu}_6\text{Ag}_n\text{Au}_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşımlarının $n=1-12$ değerlerini aldığı kompozisyonlarında Ag atomlarının en az bağ yapan 1 konumuna yerleştiği görülmüştür. $n=13, 14$ değerlerini aldığı kompozisyonlarda Ag atomları en fazla bağ yapan 4 konumlarına yerleşmişlerdir. $n=15-26$ değerlerini aldığı kompozisyonlarda Ag atomları 3 konumlarına yerleşmişlerdir. Son olarak, Ag atomları $n=27-32$ değerlerini aldığı kompozisyonlarda iki yüzey arasındaki 2 konumlarına yerleşmişlerdir. Şekil 3.14’de verilen tüm global minimum geometrilerde, Ag ve Au atomları yapının yüzeyinde bulunur. İç kabuk atomları ise Cu atomlarıdır. Bu nedenle, Ag ve Au atomlarının dış kabuğa, Cu atomlarının ise iç kabuğa yerleşme eğiliminde oldukları sonucu elde edilmiştir.

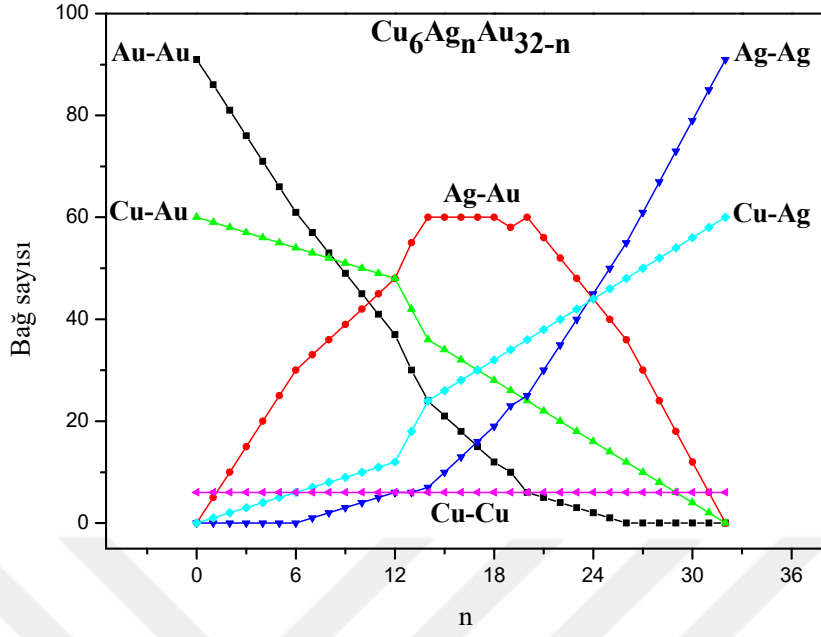


Şekil 3.14 $\text{Cu}_6\text{Ag}_n\text{Au}_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşımlarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.



Şekil 3.14 (devam ediyor).

$\text{Cu}_6\text{Ag}_n\text{Au}_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşımalarının Şekil 3.14’de verilen tüm global minimum geometrilerinde atom türleri arasındaki bağ sayılarının değişimi Ag atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.15’de gösterilmiştir. Cu atomları Şekil 3.14 ile verilen tüm global minimum geometrilerde iç kabukta yer aldığı için Cu-Cu atomları arasındaki bağ sayısının daima sabit kaldığı görülmüştür. Au atomlarının sayısı azaldığı için Au-Au ve Cu-Au bağ sayıları azalmıştır. Ag atomlarının sayısı arttığı için Ag-Ag ve Cu-Ag bağ sayıları artmıştır.



Şekil 3.15 $\text{Cu}_6\text{Ag}_n\text{Au}_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşmaları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.

$\text{Cu}_6\text{Ag}_n\text{Au}_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşmaları için global minimum enerjileri ve mevcut ise nokta grupları Çizelge 3.5’de verilmiştir.

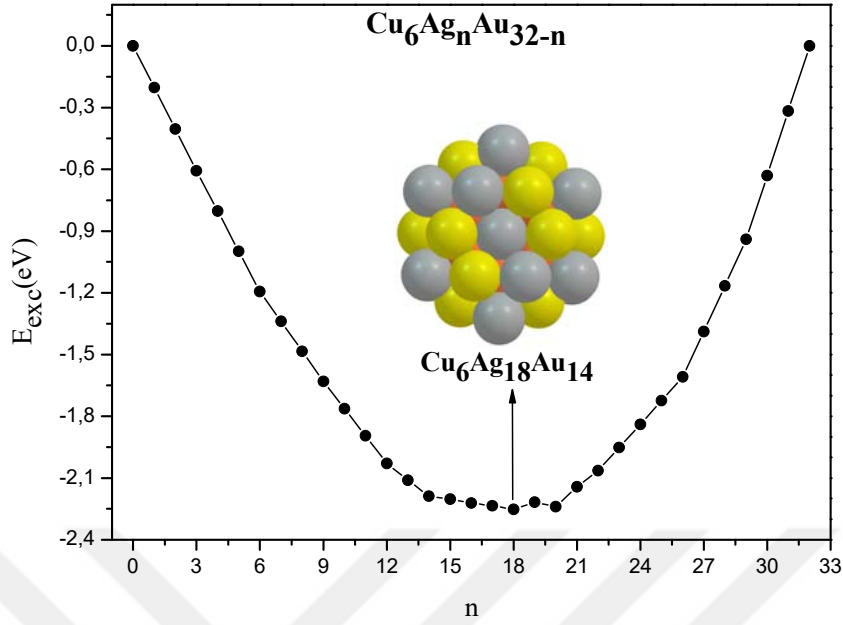
Çizelge 3.5 $\text{Cu}_6\text{Ag}_n\text{Au}_{(32-n)}$ ($n=0-32$) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.

Kompozisyon	E (eV)	Nokta Grubu
$\text{Cu}_6\text{Au}_{32}$	-130.8002554	D6h
$\text{Cu}_6\text{Ag}_1\text{Au}_{31}$	-130.0561537	Cs
$\text{Cu}_6\text{Ag}_2\text{Au}_{30}$	-129.3118545	Cs
$\text{Cu}_6\text{Ag}_3\text{Au}_{29}$	-128.5673896	C3v
$\text{Cu}_6\text{Ag}_4\text{Au}_{28}$	-127.8164204	Cs
$\text{Cu}_6\text{Ag}_5\text{Au}_{27}$	-127.0652664	Cs
$\text{Cu}_6\text{Ag}_6\text{Au}_{26}$	-126.3139499	D3d
$\text{Cu}_6\text{Ag}_7\text{Au}_{25}$	-125.5127010	Cs
$\text{Cu}_6\text{Ag}_8\text{Au}_{24}$	-124.7117046	Cs
$\text{Cu}_6\text{Ag}_9\text{Au}_{23}$	-123.9110059	C3v
$\text{Cu}_6\text{Ag}_{10}\text{Au}_{22}$	-123.0966765	Cs
$\text{Cu}_6\text{Ag}_{11}\text{Au}_{21}$	-122.2826085	Cs

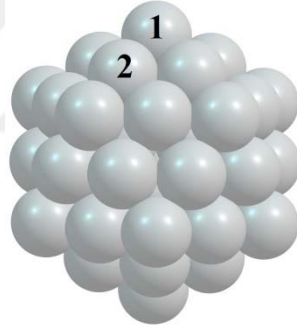
Çizelge 3.5 (devam ediyor).

Cu ₆ Ag ₁₂ Au ₂₀	-121.4688385	D6h
Cu ₆ Ag ₁₃ Au ₁₉	-120.6044875	C6v
Cu ₆ Ag ₁₄ Au ₁₈	-119.7355864	D6h
Cu ₆ Ag ₁₅ Au ₁₇	-118.8033294	Cs
Cu ₆ Ag ₁₆ Au ₁₆	-117.8749679	C2
Cu ₆ Ag ₁₇ Au ₁₅	-116.9417483	C1
Cu ₆ Ag ₁₈ Au ₁₄	-116.0124016	D2
Cu ₆ Ag ₁₉ Au ₁₃	-115.0316220	C1
Cu ₆ Ag ₂₀ Au ₁₂	-114.1065927	D3d
Cu ₆ Ag ₂₁ Au ₁₁	-113.0639218	Cs
Cu ₆ Ag ₂₂ Au ₁₀	-112.0380664	D2
Cu ₆ Ag ₂₃ Au ₉	-110.9784660	C1
Cu ₆ Ag ₂₄ Au ₈	-109.9192429	C2
Cu ₆ Ag ₂₅ Au ₇	-108.8576460	Cs
Cu ₆ Ag ₂₆ Au ₆	-107.7964362	D6h
Cu ₆ Ag ₂₇ Au ₅	-106.6286852	C2v
Cu ₆ Ag ₂₈ Au ₄	-105.4601737	D2h
Cu ₆ Ag ₂₉ Au ₃	-104.2877292	D3h
Cu ₆ Ag ₃₀ Au ₂	-103.0307098	C2v
Cu ₆ Ag ₃₁ Au ₁	-101.7706209	C2v
Cu ₆ Ag ₃₂	-100.5072347	D6h

Çizelge 3.5’de verilen enerji değerleri kullanılarak hesaplanan E_{exc} değerleri, 38 atomdan oluşan $Cu_6Ag_nAu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşımaları için Ag atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.16’da gösterilmiştir. Şekil 3.16’da görüldüğü üzere $Cu_6Ag_nAu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşımalarının en kararlı kompozisyonu $Cu_6Ag_{18}Au_{14}$ kompozisyonudur. $Cu_6Ag_{18}Au_{14}$ kompozisyonunda 18 Ag atomunun Şekil 3.13 ile verilen 1, 3 ve 4 konumlarına simetrik olarak yerleştiği görülmüştür. 14 Au atomu, 2 ve 3 konumlarına yerleşmişlerdir. 6 Cu atomu ise iç kabuğa yerleşmişlerdir.

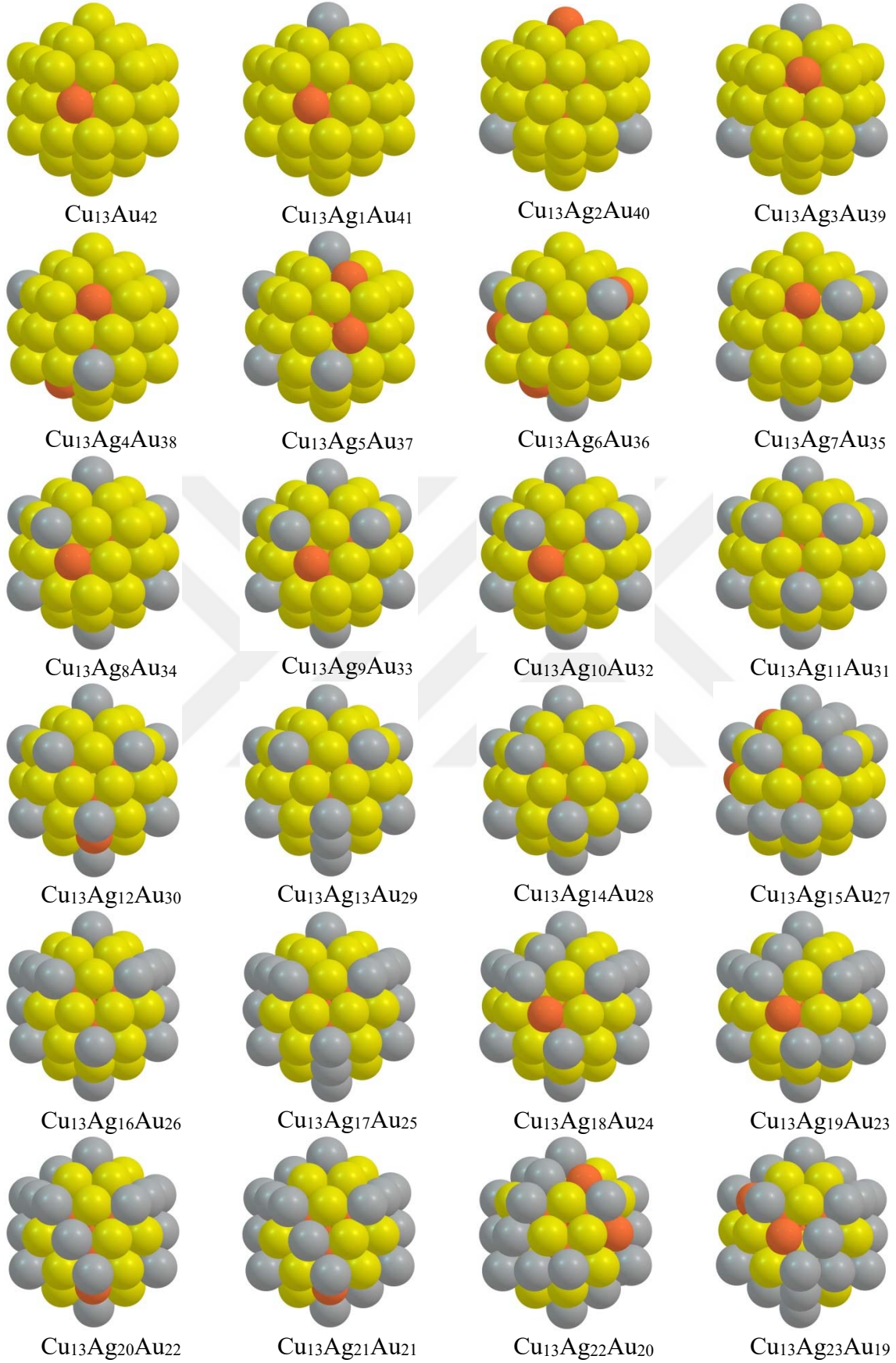


Şekil 3.16 $\text{Cu}_6\text{Ag}_n\text{Au}_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.

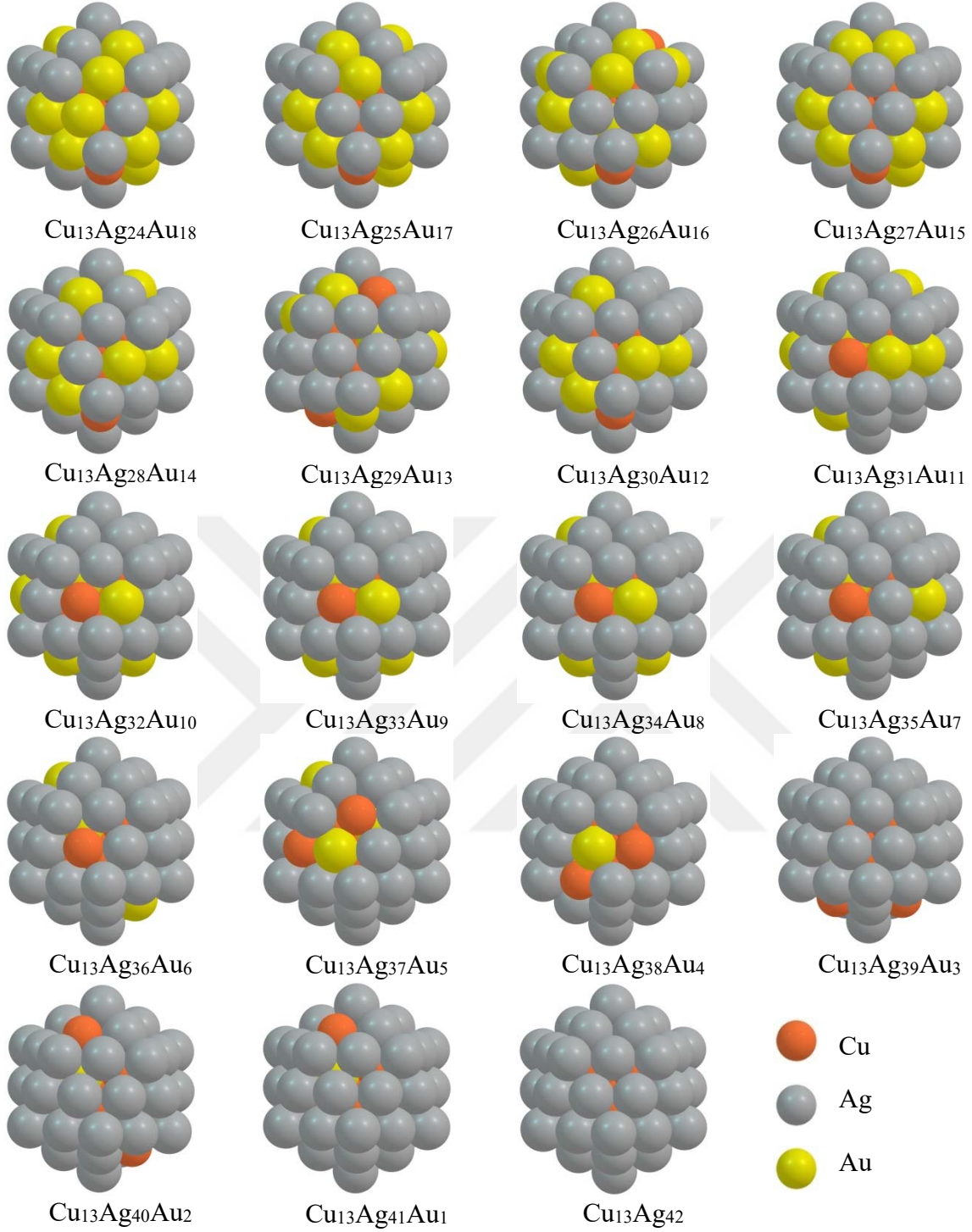


Şekil 3.17 55 atomlu bir nanoalaşımın şematik gösterimi.

55 atomdan oluşan $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_n\text{Au}_{(42-n)}$ ($n=0-42$) üçlü nanoalaşımaların optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri Şekil 3.18’de verilmiştir. 55 atomlu bir nanoalaşımında 19, 23, 26 ve 38 atom sayılı nanoalaşımardan farklı olarak denklem 2.1’e göre 3 katman bulunmaktadır. Bunlar, dış yüzey, alt kabuk ve çekirdektir. Çekirdeğe 1 atom, çekirdeği saran alt kabuğa 12 atom ve en dış yüzeye ise 42 atom yerleşmektedir. $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_n\text{Au}_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşımalarının dış yüzeyindeki 42 atom Şekil 3.17 ile gösterildiği gibi iki atom tipine ayrılır. Bunlar 1 konumu ile gösterilen köşe atomları ve 2 konumu ile gösterilen köşe atomları arasındaki atomlardır. $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_n\text{Au}_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşımalarının $n=1-12$ değerlerini aldığı kompozisyonlarında Ag atomlarının 1 konumlarına yerleştiği görülmüştür. $n=13-42$ değerlerini aldığı kompozisyonlarda ise Ag atomları 2 konumlarına yerleşmişlerdir.



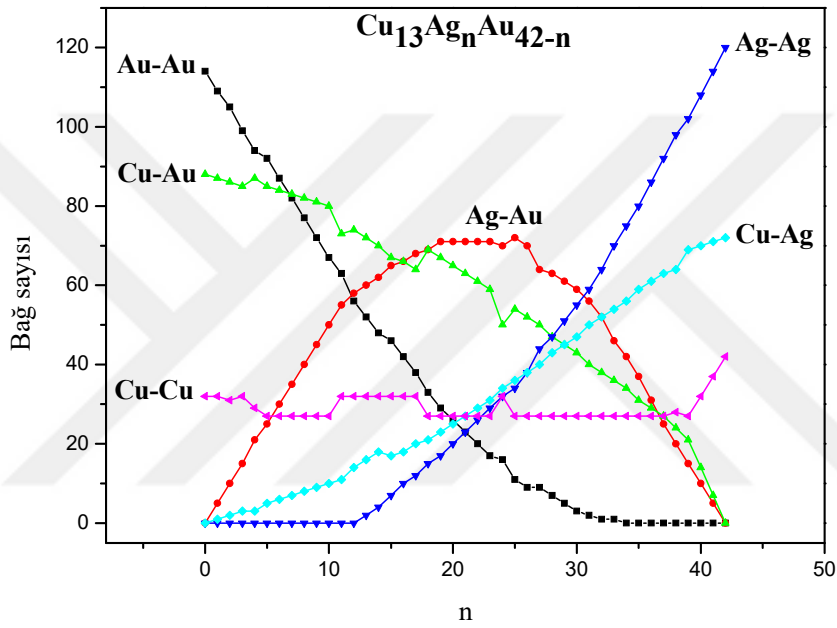
Şekil 3.18 $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_n\text{Au}_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşımalarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.



Şekil 3.18 (devam ediyor).

$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_n\text{Au}_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşımalarının $n=0-41$ değerlerini aldığı kompozisyonlarında Cu atomlarının en dış yüzeye de yerleştiği görülmüştür. 13 Cu atomunun tamamen iç kabuklara yerleştiği kompozisyon sadece $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{42}$ kompozisyonudur. Genel olarak Ag atomları nanoalaşımın dış yüzeyinde yerleşmişlerdir. Ara katmana Cu ve Au atomları yerleşmişlerdir. Çekirdeğe ise çoğunlukla Cu atomları yerleşmişlerdir. Bu nedenle, Ag atomlarının en dış yüzeye, Cu atomlarının ise çekirdeğe yerleşme eğiliminde oldukları sonucu elde edilmiştir.

$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_n\text{Au}_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşımlarının Şekil 3.18’de verilen tüm global minimum geometrilerinde atom türleri arasındaki bağ sayılarının değişimi Ag atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.19’da gsterilmiştir. Cu atomları Şekil 3.18 ile verilen global minimum geometrilerde dış yüzeye de yerleştiği için Cu-Cu atomları arasındaki bağ sayısının $N=19, 23, 26$ ve 38 atomlarından oluşan Cu-Ag-Au nanoalaşımlarından farklı olarak sabit kalmadığı grlmştir. Au atomlarının sayısı azaldığı için Au-Au ve Cu-Au bağ sayıları azalmıştır. Ag atomlarının sayısı arttığı için Ag-Ag ve Cu-Ag bağ sayıları artmıştır.



Şekil 3.19 $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_n\text{Au}_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşımları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.

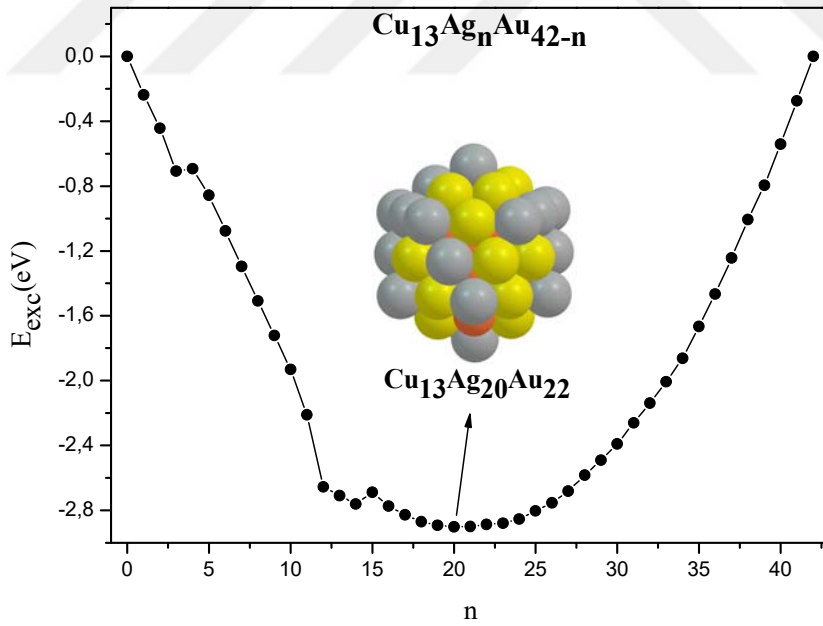
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_n\text{Au}_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşımları için global minimum enerjileri ve mevcut ise nokta grupları izelge 3.6’da verilmiştir. Çizelge 3.6’da verilen enerji değerleri kullanılarak hesaplanan E_{exc} değerleri, 55 atomdan oluşan $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_n\text{Au}_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşımları için Ag atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.20’de gsterilmiştir. Şekil 3.20’de grldği üzere $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_n\text{Au}_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşımlarının en kararlı kompozisyonu $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{20}\text{Au}_{22}$ kompozisyonudur. $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{20}\text{Au}_{22}$ kompozisyonunda Ag atomları Şekil 3.17 ile verilen en dış yüzeye de 1 ve 2 konumuna yerleşmişlerdir. 19 Au atomu en dış yüzeye, 3 Au atomu ise ara kabağa yerleşmişlerdir. 3 Cu atomunun en dış yüzeye, 9 Cu atomunun ara kabağa ve 1 Cu atomunun ise çekirdeğe yerleştiği grlmştir.

Çizelge 3.6 $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_n\text{Au}_{(42-n)}$ ($n=0-42$) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.

Kompozisyon	E (eV)	Nokta Grubu
$\text{Cu}_{13}\text{Au}_{42}$	-190.3862115	C2v
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_1\text{Au}_{41}$	-189.6727626	C1
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_2\text{Au}_{40}$	-188.9277506	Cs
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_3\text{Au}_{39}$	-188.2431474	Cs
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_4\text{Au}_{38}$	-187.2780924	Cs
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_5\text{Au}_{37}$	-186.4906494	Cs
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_6\text{Au}_{36}$	-185.7611858	C1
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_7\text{Au}_{35}$	-185.0284887	Cs
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_8\text{Au}_{34}$	-184.2919579	C1
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_9\text{Au}_{33}$	-183.5549254	Cs
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{10}\text{Au}_{32}$	-182.8134947	Cs
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{11}\text{Au}_{31}$	-182.1424792	Cs
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{12}\text{Au}_{30}$	-181.6368869	C2v
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{13}\text{Au}_{29}$	-180.7400796	Cs
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{14}\text{Au}_{28}$	-179.8430515	C2v
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{15}\text{Au}_{27}$	-178.8201284	C1
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{16}\text{Au}_{26}$	-177.9545907	Cs
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{17}\text{Au}_{25}$	-177.0578043	Cs
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{18}\text{Au}_{24}$	-176.1508639	Cs
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{19}\text{Au}_{23}$	-175.2214273	C1
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{20}\text{Au}_{22}$	-174.2812159	C1
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{21}\text{Au}_{21}$	-173.3285057	C1
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{22}\text{Au}_{20}$	-172.3657604	C1
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{23}\text{Au}_{19}$	-171.4081851	C1
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{24}\text{Au}_{18}$	-170.4315047	C2
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{25}\text{Au}_{17}$	-169.4311793	C1
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{26}\text{Au}_{16}$	-168.4300351	C1
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{27}\text{Au}_{15}$	-167.4076041	C1
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{28}\text{Au}_{14}$	-166.3600171	C1
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{29}\text{Au}_{13}$	-165.3167961	C1

Çizelge 3.6 (devam ediyor).

$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{30}\text{Au}_{12}$	-164.2657225	C1
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{31}\text{Au}_{11}$	-163.1854493	C1
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{32}\text{Au}_{10}$	-162.1142716	C1
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{33}\text{Au}_9$	-161.0323720	C1
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{34}\text{Au}_8$	-159.9358407	C1
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{35}\text{Au}_7$	-158.7893497	Cs
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{36}\text{Au}_6$	-157.6390861	Cs
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{37}\text{Au}_5$	-156.4663233	Cs
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{38}\text{Au}_4$	-155.2786719	C1
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{39}\text{Au}_3$	-154.1185568	Cs
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{40}\text{Au}_2$	-152.9138716	C2
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{41}\text{Au}_1$	-151.6957157	Cs
$\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{42}$	-150.4716583	Ih



Şekil 3.20 $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_n\text{Au}_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.

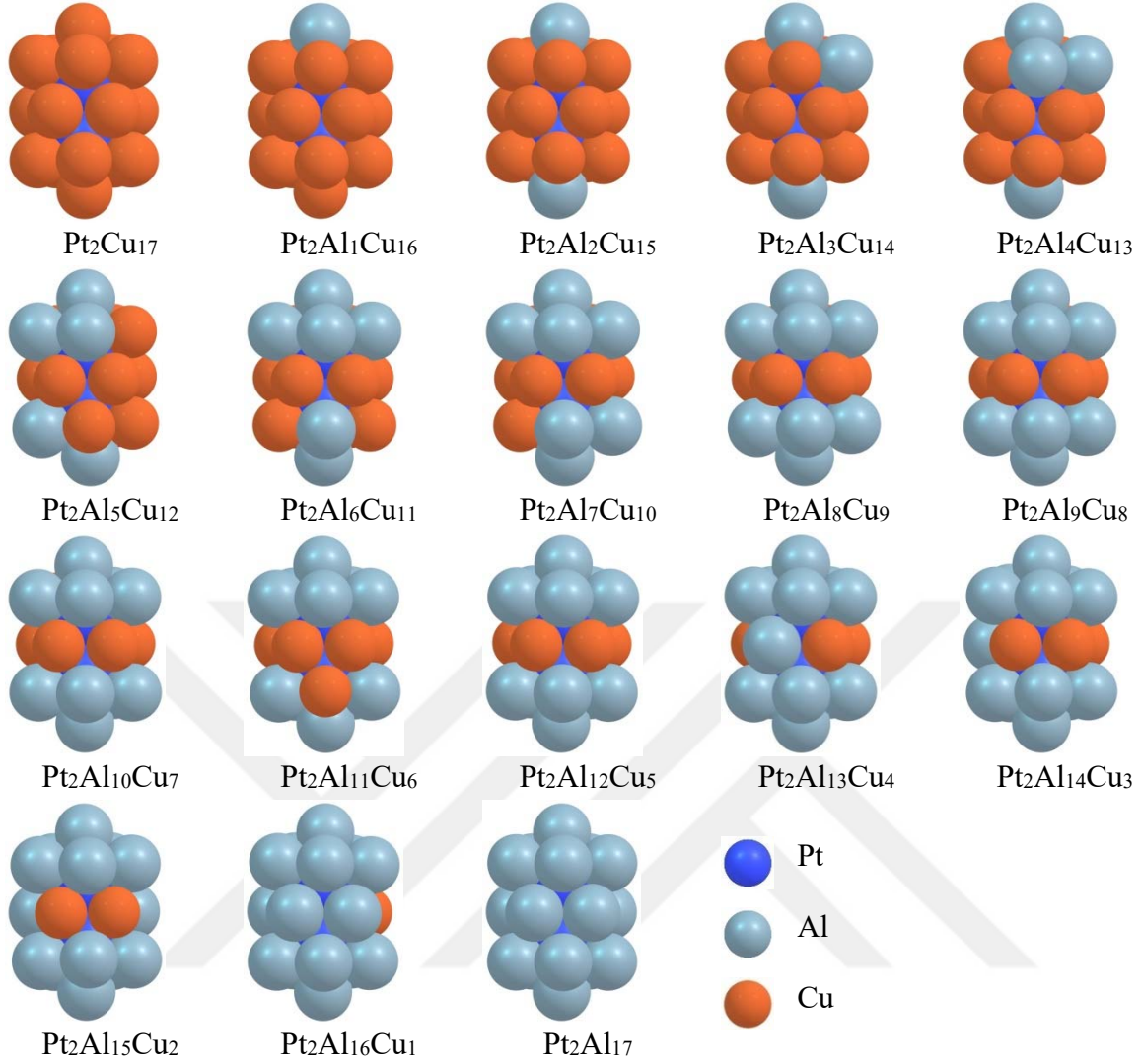
Sonuç olarak, Cu-Ag-Au nanoalaşımalarında Cu, Ag ve Au atomlarının geometrik motif içindeki yapısal davranışlarının birbirine benzediği görülmüştür. Cu atomları genellikle iç kabağa yerleşmeyi tercih ederken, Ag ve Au atomları ise yüzeye yerleşmeyi tercih

etmişlerdir. Bu nedenle, Ag ve Au atomlarının yüzeye yerleşmeyi tercih ettiği ve Cu atomlarının ise iç kabukta olma eğiliminde oldukları sonucu elde edilmiştir. Cu, Ag ve Au atomlarının geometrik motif içinde iç kabuğa veya yüzeye yerleşmesi nanoalaşımların ayrışma derecesini belirleyen parametrelere uygun bir şekilde açıklanabilmektedir. Au ($96,8 \text{ meV\AA}^{-2}$) ve Ag ($78,0 \text{ meV\AA}^{-2}$) atomu ile karşılaştırıldığında Cu ($113,9 \text{ meV\AA}^{-2}$) atomunun daha büyük yüzey enerjisine sahip olmasından dolayı Cu atomları iç kabuklara yerleşmeyi tercih etmişlerdir. Ag atomları daha küçük yüzey enerjisine sahip oldukları için daima yüzey alanlarını işgal etmeyi tercih etmişlerdir. Bununla birlikte, iç kabuk bölgeleri Cu ve Au atomları tarafından işgal edilmiştir. Bu durum, Cu ($1,28 \text{ \AA}$) ve Au ($1,44 \text{ \AA}$) atomlarının, Ag ($1,45 \text{ \AA}$) atomlarından daha küçük atomik yarıçapa sahip olması ile açıklanmaktadır. Ayrıca, Cu ($3,49 \text{ eV/Atom}$) ve Au ($3,81 \text{ eV/Atom}$) atomunun bağlanma enerjisi, Ag ($2,95 \text{ eV/Atom}$) atomundan daha büyüktür.

Cu, Ag ve Au atomlarının geometrik motif içindeki yapısal davranışlarında nanoalaşımın boyut etkisinin çok az olduğu görülmüştür. 26 ve 38 atomdan oluşan Cu-Ag-Au nanoalaşımlarda Cu atomları daima nanoalaşımın iç kabuklarına yerleşmişlerdir. 19 ve 23 atomdan oluşan nanoalaşımlarda Cu atomlarının bazı kompozisyonlarda nanoalaşımın yüzeyine yerleşmede birbirleri ile bağ yaptıkları için Cu-Cu bağ sayısının değişmediği görülmüştür. 55 atomdan oluşan Cu-Ag-Au nanoalaşımlarda ise Cu atomları $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{42}$ kompozisyonu hariç nanoalaşımın yüzeyine de yerleşmişlerdir. Bu nedenle 55 atomdan oluşan Cu-Ag-Au nanoalaşımlarında Cu-Cu bağ sayısı sabit kalmamıştır.

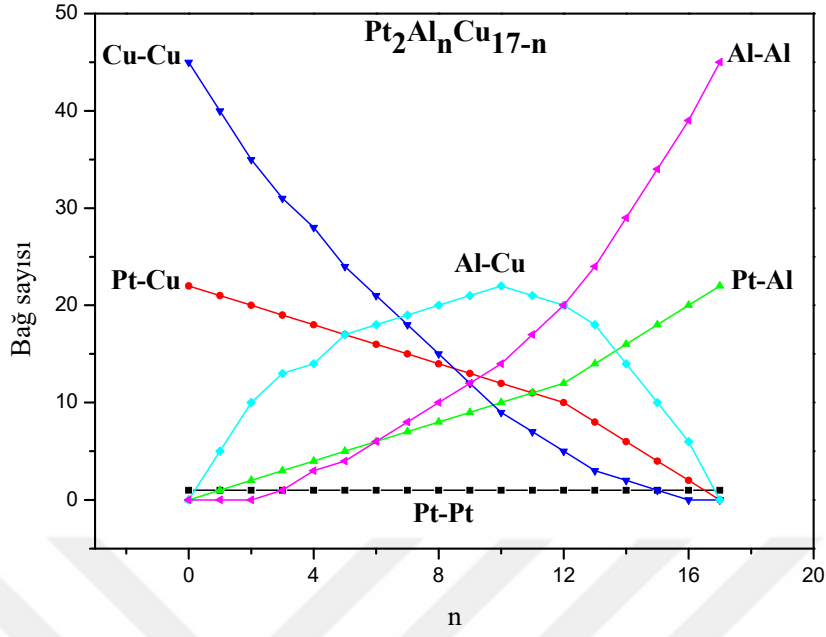
3.2 Pt-Al-Cu NANOALAŞIMLARININ OPTİMİZASYON ANALİZLERİ

19 atomdan oluşan $\text{Pt}_2\text{Al}_n\text{Cu}_{(17-n)}$ ($n=0-17$) üçlü nanoalaşımların optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri Şekil 3.21'de verilmiştir. 3.21'de verilen tüm global minimum geometrilerde, Al ve Cu atomları yapının yüzeyinde bulunur, iç kabuk atomları Pt'dir. Bu nedenle, Al ve Cu atomlarının yüzeye yerleşmeyi tercih ettiği ve Pt atomlarının ise iç kabukta olma eğiliminde oldukları sonucu elde edilmiştir. $\text{Pt}_2\text{Al}_n\text{Cu}_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımlarında Al atomları öncelikle $n=1, 2$ değerini aldığı kompozisyonlarda Şekil 3.1 ile verilen 2 konumuna yerleşmişlerdir. $n=3-12$ değerini aldığı kompozisyonlarda ise Al atomları 1 konumuna yerleşmişlerdir. $\text{Pt}_2\text{Al}_{12}\text{Cu}_5$ kompozisyonunda yüzeyin üst ve alt kısmındaki beşgen piramitte Al sayıları eşit olmaktadır. $n=13-17$ değerini aldığı kompozisyonlarda Al atomları üst ve alt beşgen piramitin arasındaki 3 konumunda Cu atomları yerine sırayla yerleşmişlerdir.



Şekil 3.21 $Pt_2Al_nCu_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımalarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri. Pt mavi, Al buz mavisi ve Cu kırmızı renkli küreler ile gösterilmiştir.

$Pt_2Al_nCu_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımalarının Şekil 3.21’de verilen tüm global minimum geometrilerinde atom türleri arasındaki bağ sayılarının değişimi Al atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.22’de gösterilmiştir. Pt atomları Şekil 3.21 ile verilen tüm global minimum geometrilerde iç kabukta yer aldığı için Pt-Pt atomları arasındaki bağ sayısının daima sabit kaldığı görülmüştür. Kompozisyonlarda n sayısı arttıkça Cu atomlarının sayısı azaldığı için Cu-Cu ve Pt-Cu bağ sayıları azalmıştır. Kompozisyonlarda n sayısı arttıkça Al atomlarının sayısı arttığı için Al-Al ve Pt-Al bağ sayıları artmıştır.



Şekil 3.22 Pt₂Al_nCu_(17-n) (n=0-17) nanoalaşmaları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.

Pt₂Al_nCu_(17-n) (n=0-17) nanoalaşmaları için global minimum enerjileri ve mevcut ise nokta grupları Çizelge 3.7’de verilmiştir.

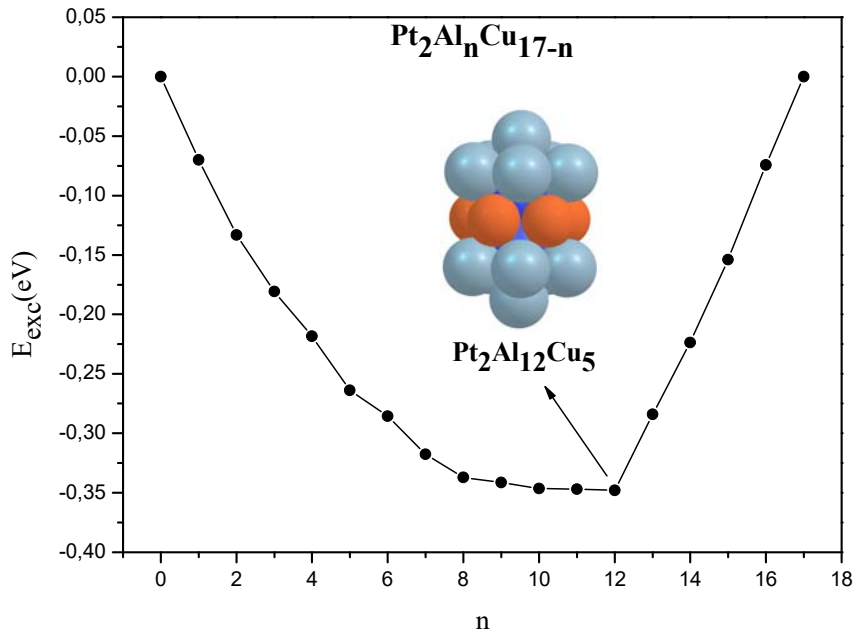
Çizelge 3.7 Pt₂Al_nCu_(17-n) (n=0-17) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.

Kompozisyon	E (eV)	Nokta Grubu
Pt ₂ Cu ₁₇	-58.44423301	D5h
Pt ₂ Al ₁ Cu ₁₆	-58.59328805	C5v
Pt ₂ Al ₂ Cu ₁₅	-58.73550657	D5h
Pt ₂ Al ₃ Cu ₁₄	-58.86189961	Cs
Pt ₂ Al ₄ Cu ₁₃	-58.97863461	Cs
Pt ₂ Al ₅ Cu ₁₂	-59.10299285	C1
Pt ₂ Al ₆ Cu ₁₁	-59.20361638	Cs
Pt ₂ Al ₇ Cu ₁₀	-59.31476955	C1
Pt ₂ Al ₈ Cu ₉	-59.41316031	C2v
Pt ₂ Al ₉ Cu ₈	-59.49648635	C1
Pt ₂ Al ₁₀ Cu ₇	-59.58055791	C2v
Pt ₂ Al ₁₁ Cu ₆	-59.66007534	Cs

Çizelge 3.7 (devam ediyor).

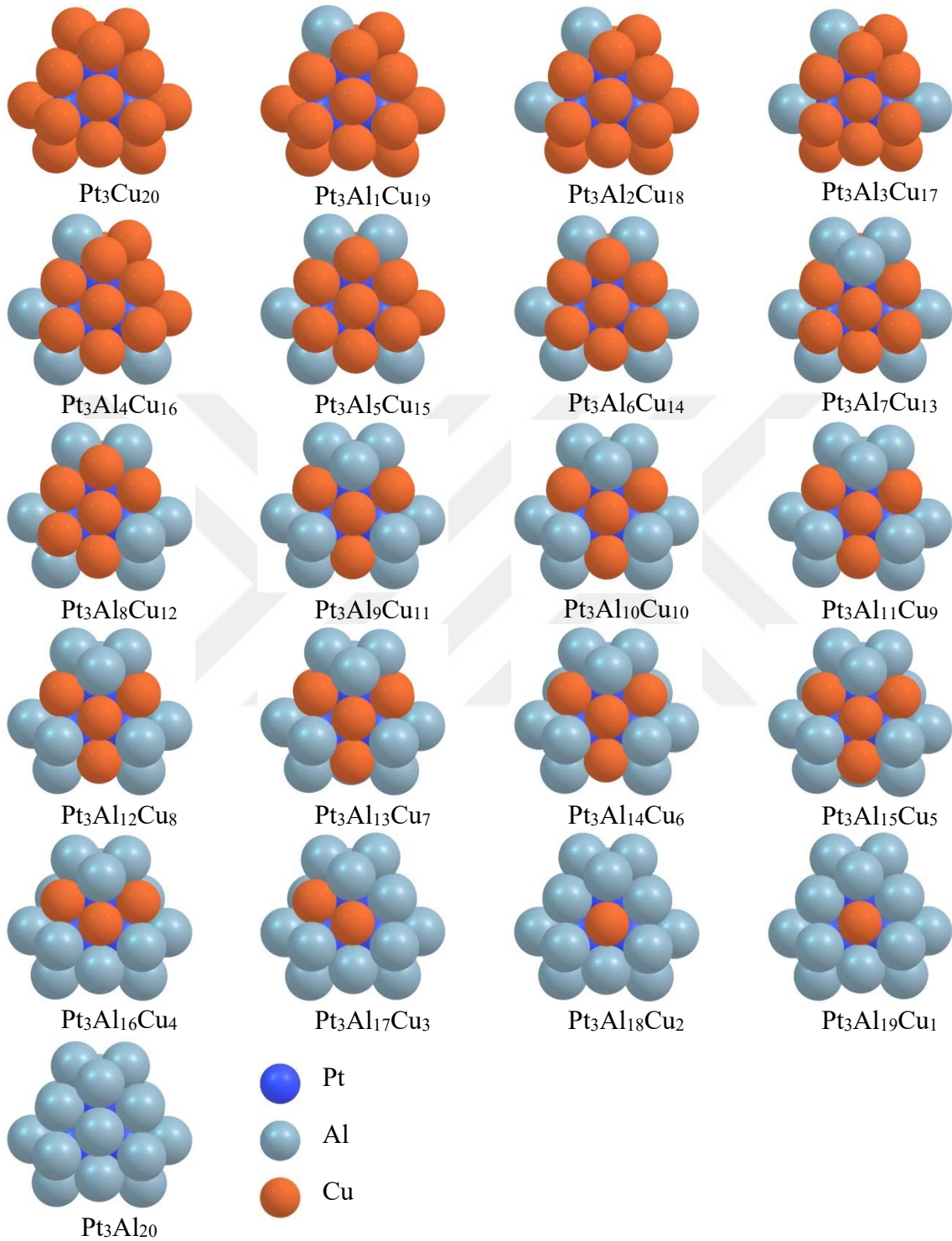
Pt ₂ Al ₁₂ Cu ₅	-59.73998528	D5h
Pt ₂ Al ₁₃ Cu ₄	-59.75523179	C2v
Pt ₂ Al ₁₄ Cu ₃	-59.77382587	C2v
Pt ₂ Al ₁₅ Cu ₂	-59.78291365	C2v
Pt ₂ Al ₁₆ Cu ₁	-59.78228350	C2v
Pt ₂ Al ₁₇	-59.78704572	D5h

Çizelge 3.7’de verilen enerji değerleri kullanılarak hesaplanan E_{exc} değerleri, 19 atomdan oluşan Pt₂Al_nCu_(17-n) (n=0-17) nanoalaşımaları için Al atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.23’de gösterilmiştir. Şekil 3.23’de açıkça görüldüğü üzere Pt₂Al_nCu_(17-n) (n=0-17) nanoalaşımalarının en kararlı kompozisyonu Pt₂Al₁₂Cu₅ kompozisyonudur. Pt₂Al₁₂Cu₅ kompozisyonunda Al atomlarının Şekil 3.1 ile verilen 1 ve 2 konumlarına simetrik olarak yerleştikleri görülmüştür. Pt₂Al₁₂Cu₅ nanoalaşımının yüzeyinde Al ve Cu atomları katman katman yerleşmişlerdir. Üst ve alt beşgen piramite Al atomları yerleşirken, iki beşgen piramit arasına Cu atomları yerleşmişlerdir. 2 Pt atomu ise iç kabuğa yerleşmişlerdir.



Şekil 3.23 Pt₂Al_nCu_(17-n) (n=0-17) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.

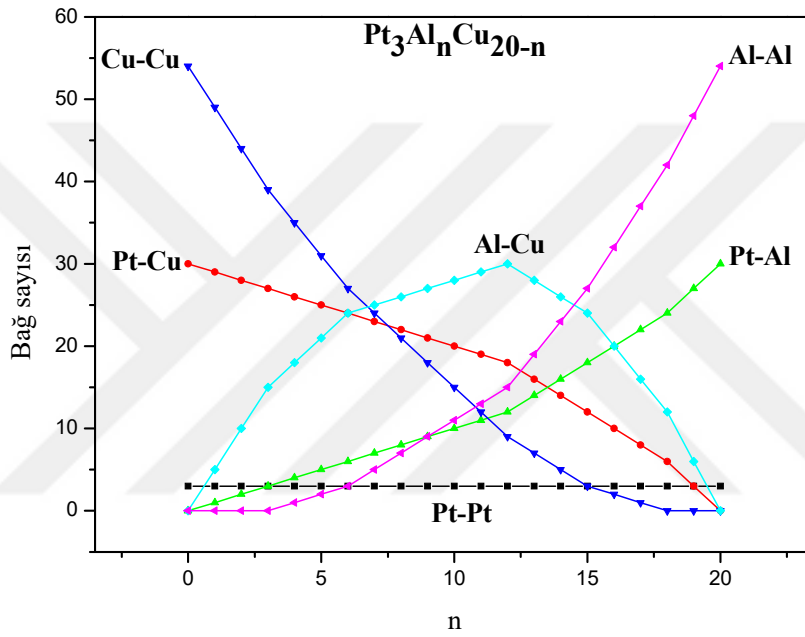
23 atomdan oluşan $Pt_3Al_nCu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) üçlü nanoalaşımın optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri Şekil 3.24’de verilmiştir.



Şekil 3.24 $Pt_3Al_nCu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.

Şekil 3.24’de verilen tüm global minimum geometrilerde, Al ve Cu atomları yapının yüzeyinde bulunur, iç kabuk atomları Pt’dir. Bu nedenle, Al ve Cu atomlarının yüzeye

yerleşmeyi tercih ettiği ve Pt atomlarının ise iç kabukta olma eğiliminde oldukları sonucu elde edilmiştir. $Pt_3Al_nCu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımalarında $n=1-12$ değerini aldığı kompozisyonlarda Al atomları Şekil 3.5 ile verilen 1 konumlarındaki Cu atomlarının yerine yerleşmişlerdir. Bu kompozisyondan sonra $n=13-18$ değerini aldığı kompozisyonlarda Al atomları 2 konumlarındaki Cu atomları yerine sırayla yerleşmişlerdir. Son olarak, $n=19$ ve 20 değerini aldığı kompozisyonlarda ise Al atomları 3 konumlarındaki Cu atomları yerine yerleşmişlerdir.



Şekil 3.25 $Pt_3Al_nCu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımaları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.

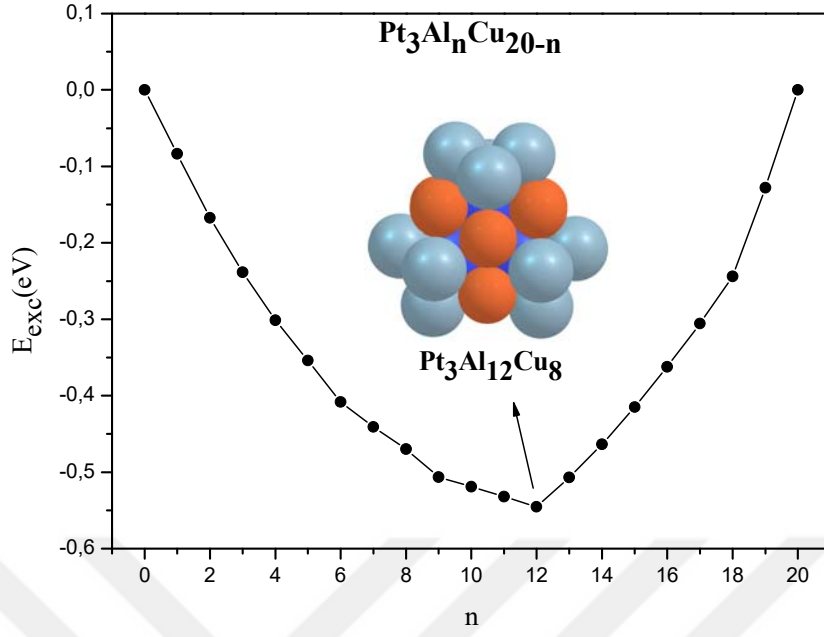
$Pt_3Al_nCu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımalarının Şekil 3.24'de verilen tüm global minimum geometrilerinde atom türleri arasındaki bağ sayılarının değişimi Al atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.25'de gösterilmiştir. Pt atomları Şekil 3.24 ile verilen tüm global minimum geometrilerde iç kabukta yer aldığı için Pt-Pt atomları arasındaki bağ sayısının daima sabit kaldığı görülmüştür. Kompozisyonlarda n sayısı arttıkça Cu atomlarının sayısı azaldığı için Cu-Cu ve Pt-Cu bağ sayıları azalmıştır. Kompozisyonlarda n sayısı arttıkça Al atomlarının sayısı arttığı için Al-Al ve Pt-Al bağ sayıları artmıştır.

$Pt_3Al_nCu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımaları için global minimum enerjileri ve mevcut ise nokta grupları Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8 $Pt_3Al_nCu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.

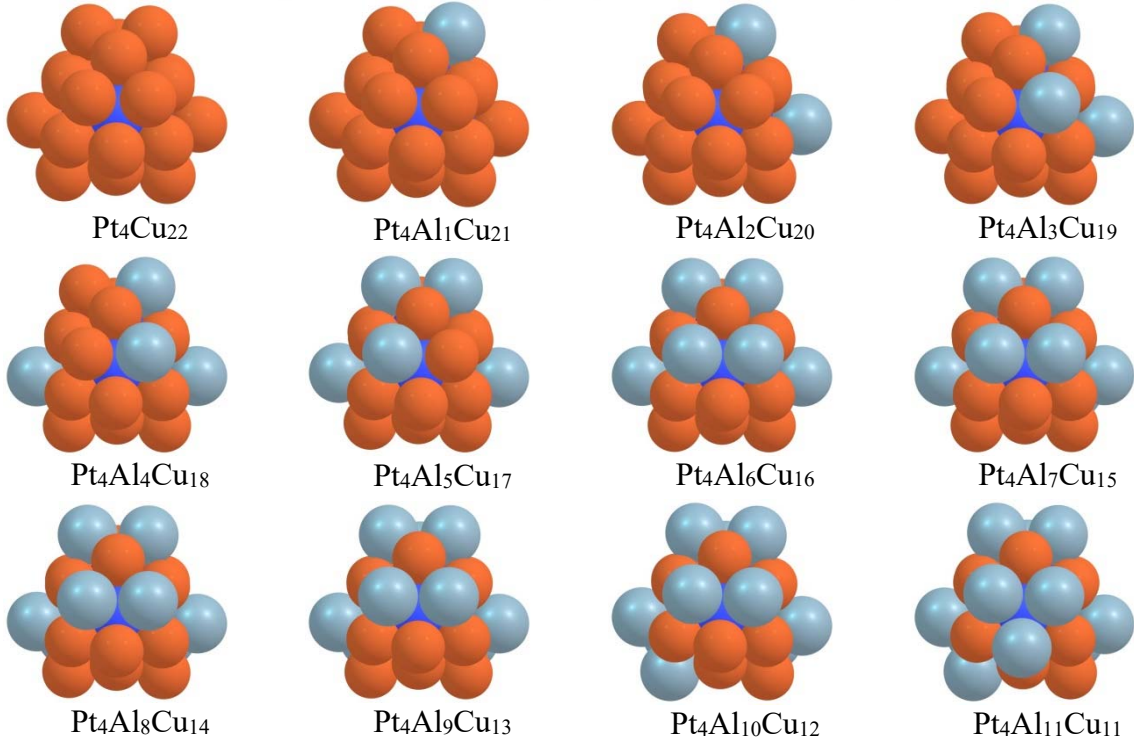
Kompozisyon	E (eV)	Nokta Grubu
Pt_3Cu_{20}	-73.17672021	D3h
$Pt_3Al_1Cu_{19}$	-73.35050881	Cs
$Pt_3Al_2Cu_{18}$	-73.52456644	C2v
$Pt_3Al_3Cu_{17}$	-73.68625723	Cs
$Pt_3Al_4Cu_{16}$	-73.83943817	C2v
$Pt_3Al_5Cu_{15}$	-73.98266791	Cs
$Pt_3Al_6Cu_{14}$	-74.12738729	D3h
$Pt_3Al_7Cu_{13}$	-74.25016940	Cs
$Pt_3Al_8Cu_{12}$	-74.36982863	C2
$Pt_3Al_9Cu_{11}$	-74.49679387	C3v
$Pt_3Al_{10}Cu_{10}$	-74.59962275	Cs
$Pt_3Al_{11}Cu_9$	-74.70295037	Cs
$Pt_3Al_{12}Cu_8$	-74.80669570	D3h
$Pt_3Al_{13}Cu_7$	-74.85871096	Cs
$Pt_3Al_{14}Cu_6$	-74.90576888	Cs
$Pt_3Al_{15}Cu_5$	-74.94739033	C3v
$Pt_3Al_{16}Cu_4$	-74.98529804	Cs
$Pt_3Al_{17}Cu_3$	-75.01877528	Cs
$Pt_3Al_{18}Cu_2$	-75.04751408	D3h
$Pt_3Al_{19}Cu_1$	-75.02199084	C3v
Pt_3Al_{20}	-74.98451044	D3h

Çizelge 3.8’de verilen enerji değerleri kullanılarak hesaplanan E_{exc} değerleri, 23 atomdan oluşan $Pt_3Al_nCu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımaları için Al atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.26’da gösterilmiştir. Şekil 3.26’da açıkça görüldüğü üzere $Pt_3Al_nCu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımalarının en kararlı kompozisyonu $Pt_3Al_{12}Cu_8$ kompozisyonudur. $Pt_3Al_{12}Cu_8$ kompozisyonunda Al atomlarının Şekil 3.5 ile verilen 1 konumlarına simetrik olarak yerleştikleri görülmüştür. Cu atomları 2 ve 3 konumlarına simetrik olarak yerleşmişlerdir. Pt atomları ise iç kabuğa yerleşmişlerdir.

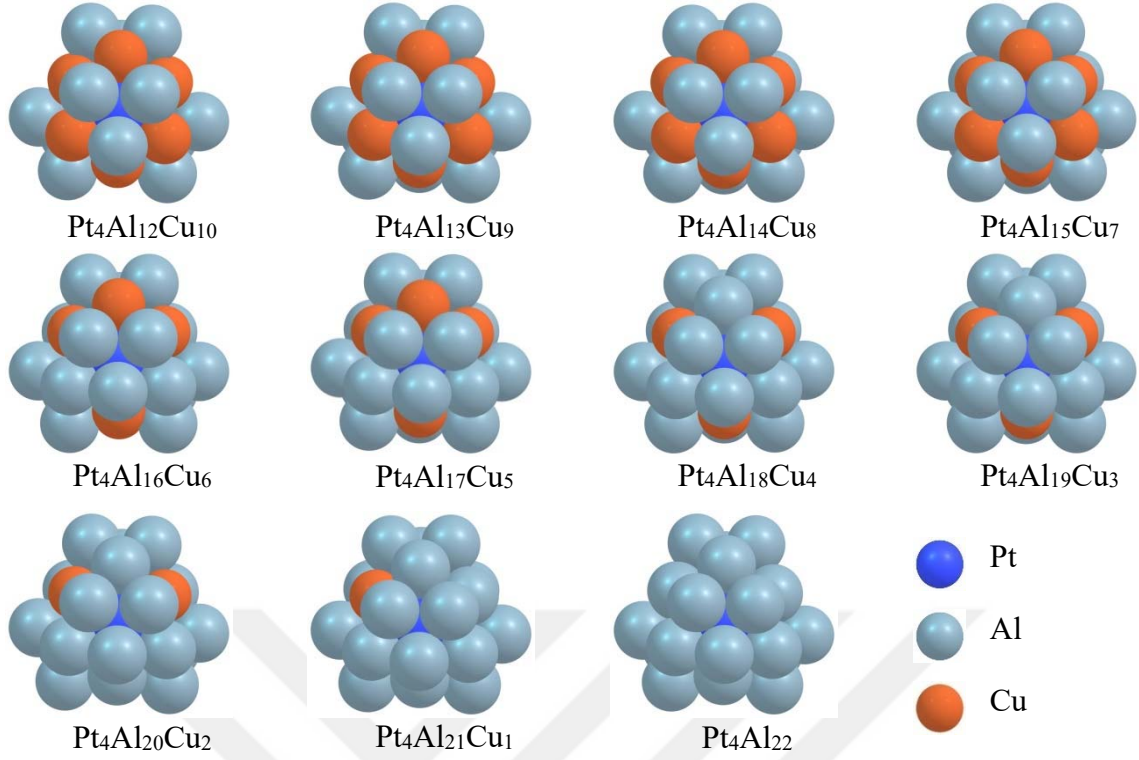


Şekil 3.26 $Pt_3Al_nCu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.

26 atomdan oluşan $Pt_4Al_nCu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) üçlü nanoalaşımalarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri Şekil 3.27’de verilmiştir.



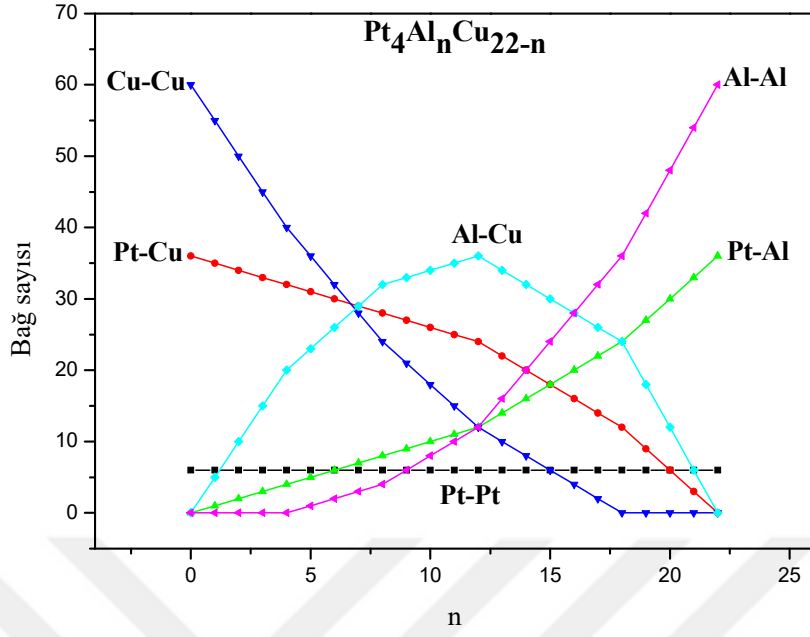
Şekil 3.27 $Pt_4Al_nCu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımalarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.



Şekil 3.27 (devam ediyor).

Şekil 3.27’de verilen tüm global minimum geometrilerde, Al ve Cu atomları yapının yüzeyinde bulunur, iç kabuk atomları Pt’dir. Bu nedenle, Al ve Cu atomlarının dış kabuk alanlarına yerleşmeyi tercih ettiği ve Pt atomlarının ise iç kabukta olma eğiliminde oldukları sonucu elde edilmiştir. $Pt_4Al_nCu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımalarında $n=1-12$ değerini aldığı kompozisyonlarda Al atomlarının Şekil 3.9 ile verilen 1 konumlarındaki Cu atomlarının yerine yerleştikleri görülmüştür. $n=13-22$ değerini aldığı kompozisyonlarda ise Al atomları 2 ve 3 konumlarındaki Cu atomlarının yerine yerleşmişlerdir.

$Pt_4Al_nCu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımalarının Şekil 3.27’de verilen tüm global minimum geometrilerinde atom türleri arasındaki bağ sayılarının değişimi Al atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.28’de gösterilmiştir. Pt atomları Şekil 3.27 ile verilen tüm global minimum geometrilerde iç kabukta yer aldığı için Pt-Pt atomları arasındaki bağ sayısının daima sabit kaldığı görülmüştür. Kompozisyonlarda n sayısı arttıkça Cu atomlarının sayısı azaldığı için Cu-Cu ve Pt-Cu bağ sayıları azalmıştır. Kompozisyonlarda n sayısı arttıkça Al atomlarının sayısı arttığı için Al-Al ve Pt-Al bağ sayıları artmıştır.



Şekil 3.28 Pt₄Al_nCu_(22-n) (n=0-22) nanoalaşmaları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.

Pt₄Al_nCu_(22-n) (n=0-22) nanoalaşmaları için global minimum enerjileri ve mevcut ise nokta grupları Çizelge 3.9’da verilmiştir.

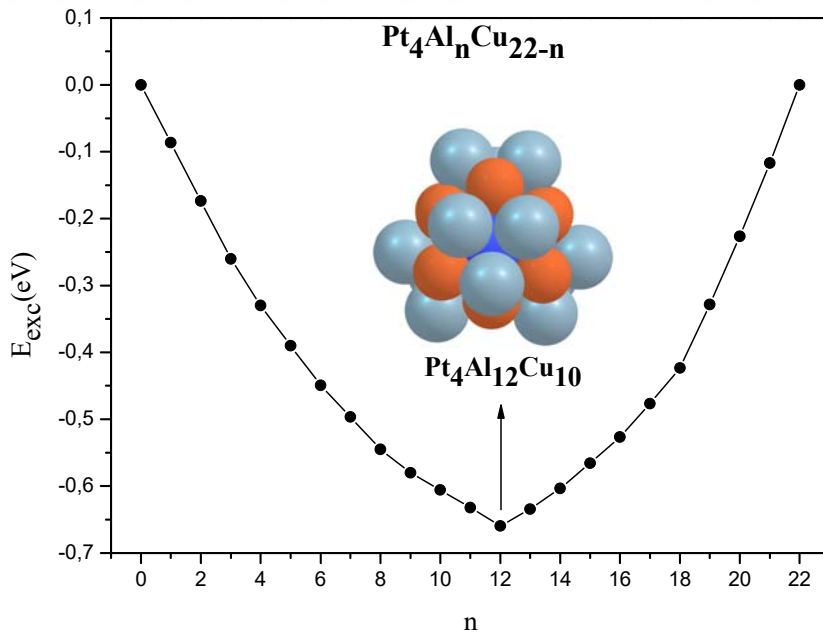
Çizelge 3.9 Pt₄Al_nCu_(22-n) (n=0-22) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.

Kompozisyon	E (eV)	Nokta Grubu
Pt ₄ Cu ₂₂	-84.81295647	Td
Pt ₄ Al ₁ Cu ₂₁	-85.00495477	Cs
Pt ₄ Al ₂ Cu ₂₀	-85.19735856	Cs
Pt ₄ Al ₃ Cu ₁₉	-85.38955013	C3v
Pt ₄ Al ₄ Cu ₁₈	-85.56509269	Cs
Pt ₄ Al ₅ Cu ₁₇	-85.73048331	C1
Pt ₄ Al ₆ Cu ₁₆	-85.89564021	C2v
Pt ₄ Al ₇ Cu ₁₅	-86.04807996	C1
Pt ₄ Al ₈ Cu ₁₄	-86.20200087	Cs
Pt ₄ Al ₉ Cu ₁₃	-86.34293890	C3v
Pt ₄ Al ₁₀ Cu ₁₂	-86.47403093	Cs
Pt ₄ Al ₁₁ Cu ₁₁	-86.60604304	Cs

Çizelge 3.9 (devam ediyor).

Pt ₄ Al ₁₂ Cu ₁₀	-86.73878819	Td
Pt ₄ Al ₁₃ Cu ₉	-86.81935088	C2v
Pt ₄ Al ₁₄ Cu ₈	-86.89378140	Cs
Pt ₄ Al ₁₅ Cu ₇	-86.96157839	C3v
Pt ₄ Al ₁₆ Cu ₆	-87.02780586	D2d
Pt ₄ Al ₁₇ Cu ₅	-87.08377872	C2v
Pt ₄ Al ₁₈ Cu ₄	-87.13554563	Td
Pt ₄ Al ₁₉ Cu ₃	-87.14638350	C3v
Pt ₄ Al ₂₀ Cu ₂	-87.14977900	C2v
Pt ₄ Al ₂₁ Cu ₁	-87.14577075	C3v
Pt ₄ Al ₂₂	-87.13445180	Td

Çizelge 3.9’da verilen enerji değerleri kullanılarak hesaplanan E_{exc} değerleri, 26 atomdan oluşan Pt₄Al_nCu_(22-n) (n=0-22) nanoalaşımaları için Al atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.29’da gösterilmiştir.

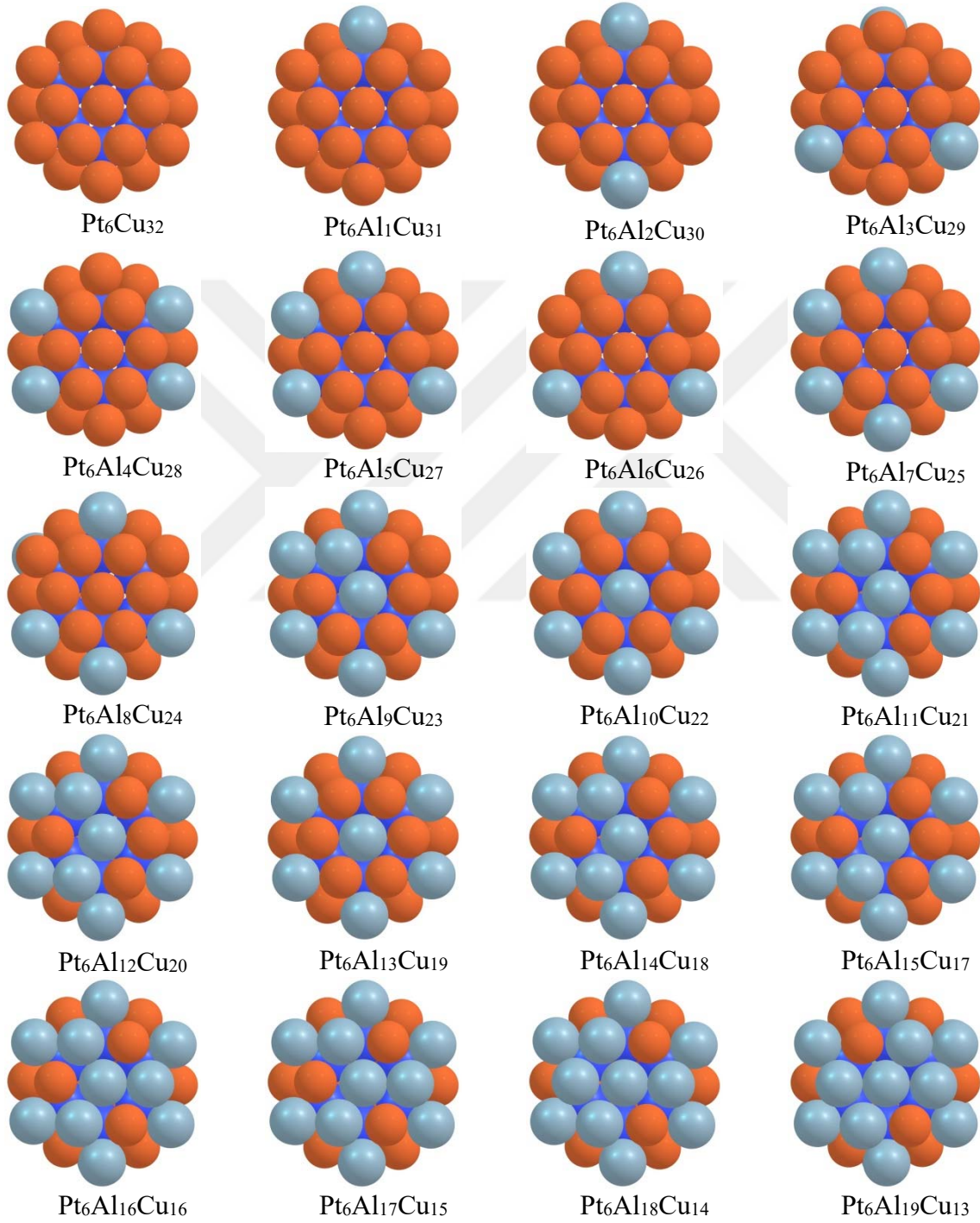


Şekil 3.29 Pt₄Al_nCu_(22-n) (n=0-22) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.

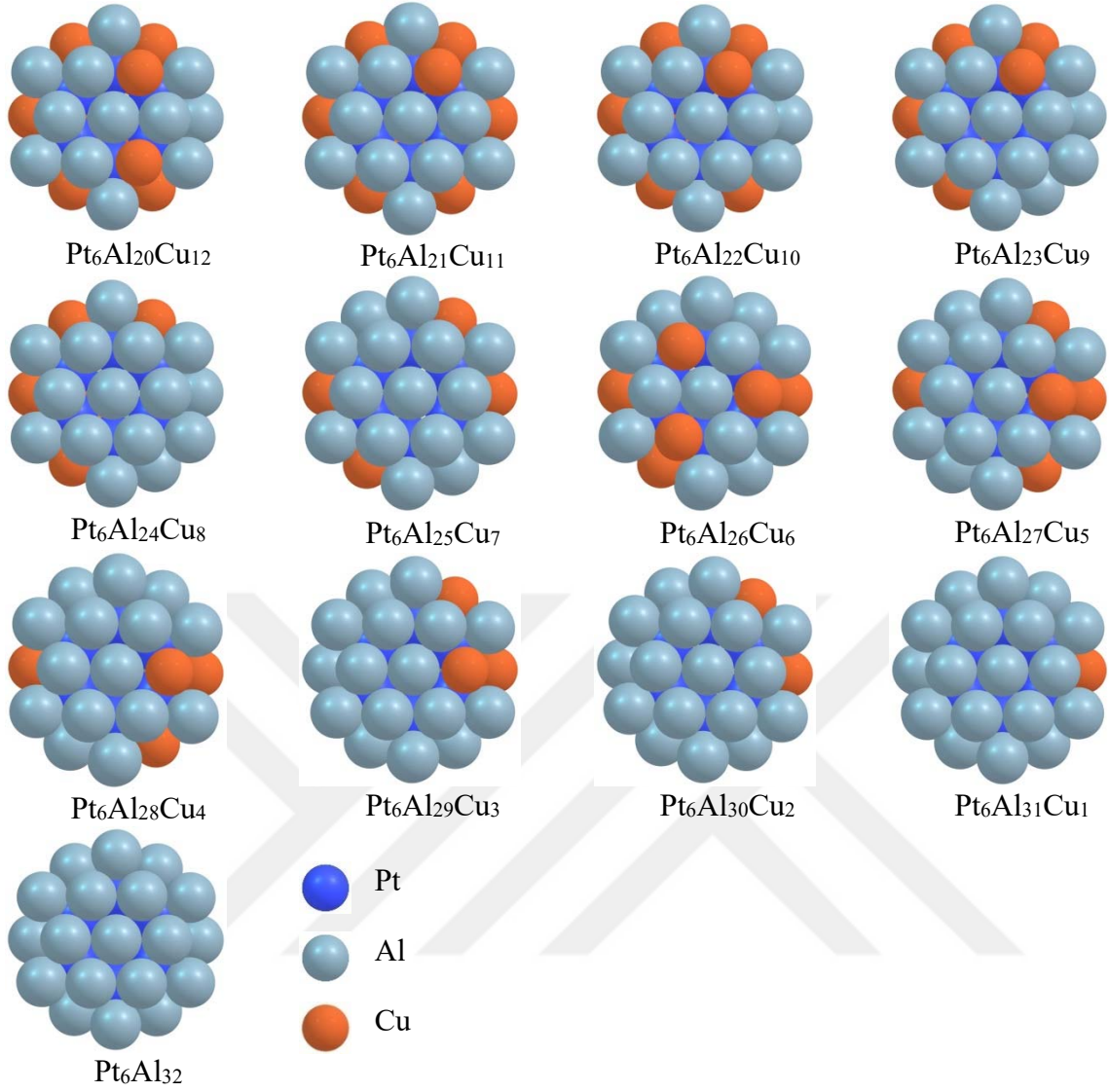
Şekil 3.29’da açıkça görüldüğü üzere Pt₄Al_nCu_(22-n) (n=0-22) nanoalaşımalarının en kararlı kompozisyonu Pt₄Al₁₂Cu₁₀ kompozisyonudur. Pt₄Al₁₂Cu₁₀ kompozisyonunda Al atomları

Şekil 3.9 ile verilen 1 ve 2 konumlarına simetrik olarak yerleştikleri görülmüştür. Cu atomları 3 konumlarına simetrik olarak yerleşmişlerdir. Pt atomları ise iç kabuğa yerleşmişlerdir.

38 atomdan oluşan $Pt_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) üçlü nanoalaşımın optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri Şekil 3.30’da verilmiştir.



Şekil 3.30 $Pt_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşımının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.

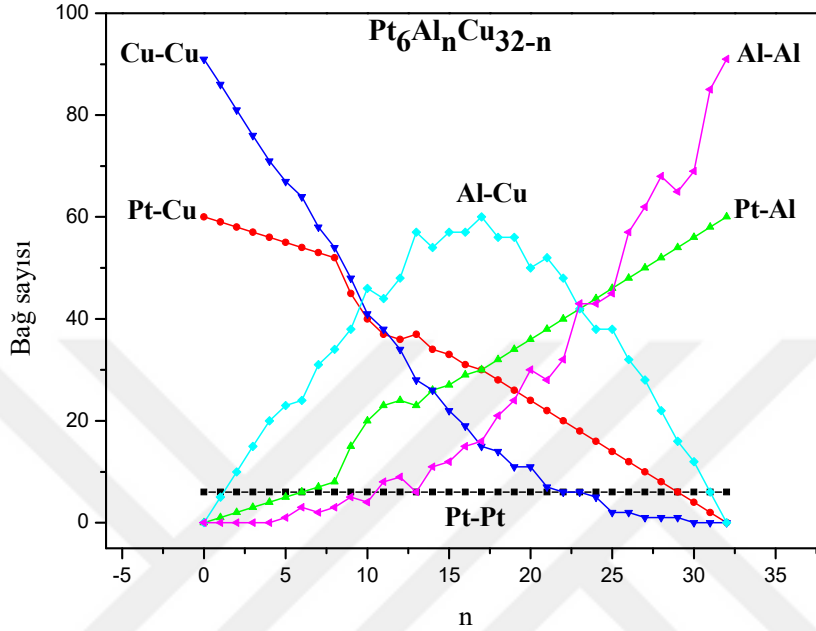


Şekil 3.30 (devam ediyor).

Şekil 3.30’da verilen tüm global minimum geometrilerde, Al ve Cu atomları yapının yüzeyinde bulunur, iç kabuk atomları Pt’dir. Bu nedenle, Al ve Cu atomlarının dış kabuk alanlarına yerleşmeyi tercih ettiği ve Pt atomlarının ise iç kabukta olma eğiliminde oldukları sonucu elde edilmiştir. $Pt_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşımalarında $n=1-19$ değerini aldığı kompozisyonlarda Al atomlarının Şekil 3.13 ile verilen 1, 3 ve 4 konumlarındaki Cu atomlarının yerine yerleştikleri görülmüştür. Bu kompozisyonlardan sonra Al atomları iki yüzey arasındaki 2 konumuna da yerleşmeye başlamışlardır.

$Pt_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşımalarının Şekil 3.30’da verilen tüm global minimum geometrilerinde atom türleri arasındaki bağ sayılarının değişimi Al atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.31’de gösterilmiştir. Pt atomları Şekil 3.30 ile verilen tüm global minimum geometrilerde iç kabukta yer aldığı için Pt-Pt atomları arasındaki bağ

sayısının daima sabit kaldığı görülmüştür. Kompozisyonlarda n sayısı arttıkça Cu atomlarının sayısı azaldığı için Cu-Cu ve Pt-Cu bağ sayıları azalmıştır. Kompozisyonlarda n sayısı arttıkça Al atomlarının sayısı arttığı için Al-Al ve Pt-Al bağ sayıları artmıştır.



Şekil 3.31 $Pt_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşmaları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.

$Pt_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşmaları için global minimum enerjileri ve mevcut ise nokta grupları Çizelge 3.10’da verilmiştir.

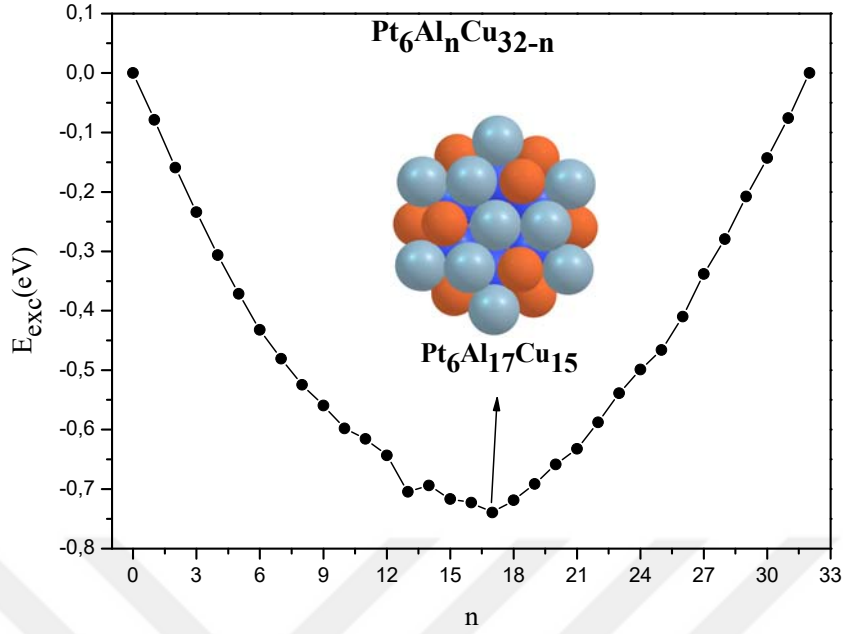
Çizelge 3.10 $Pt_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.

Kompozisyon	E (eV)	Nokta Grubu
Pt_6Cu_{32}	-126.7828863	D6h
$Pt_6Al_1Cu_{31}$	-126.9490580	Cs
$Pt_6Al_2Cu_{30}$	-127.1168526	C2v
$Pt_6Al_3Cu_{29}$	-127.2792233	Cs
$Pt_6Al_4Cu_{28}$	-127.4388795	C2v
$Pt_6Al_5Cu_{27}$	-127.5915289	Cs
$Pt_6Al_6Cu_{26}$	-127.7396111	D3h
$Pt_6Al_7Cu_{25}$	-127.8751787	Cs

Çizelge 3.10 (devam ediyor).

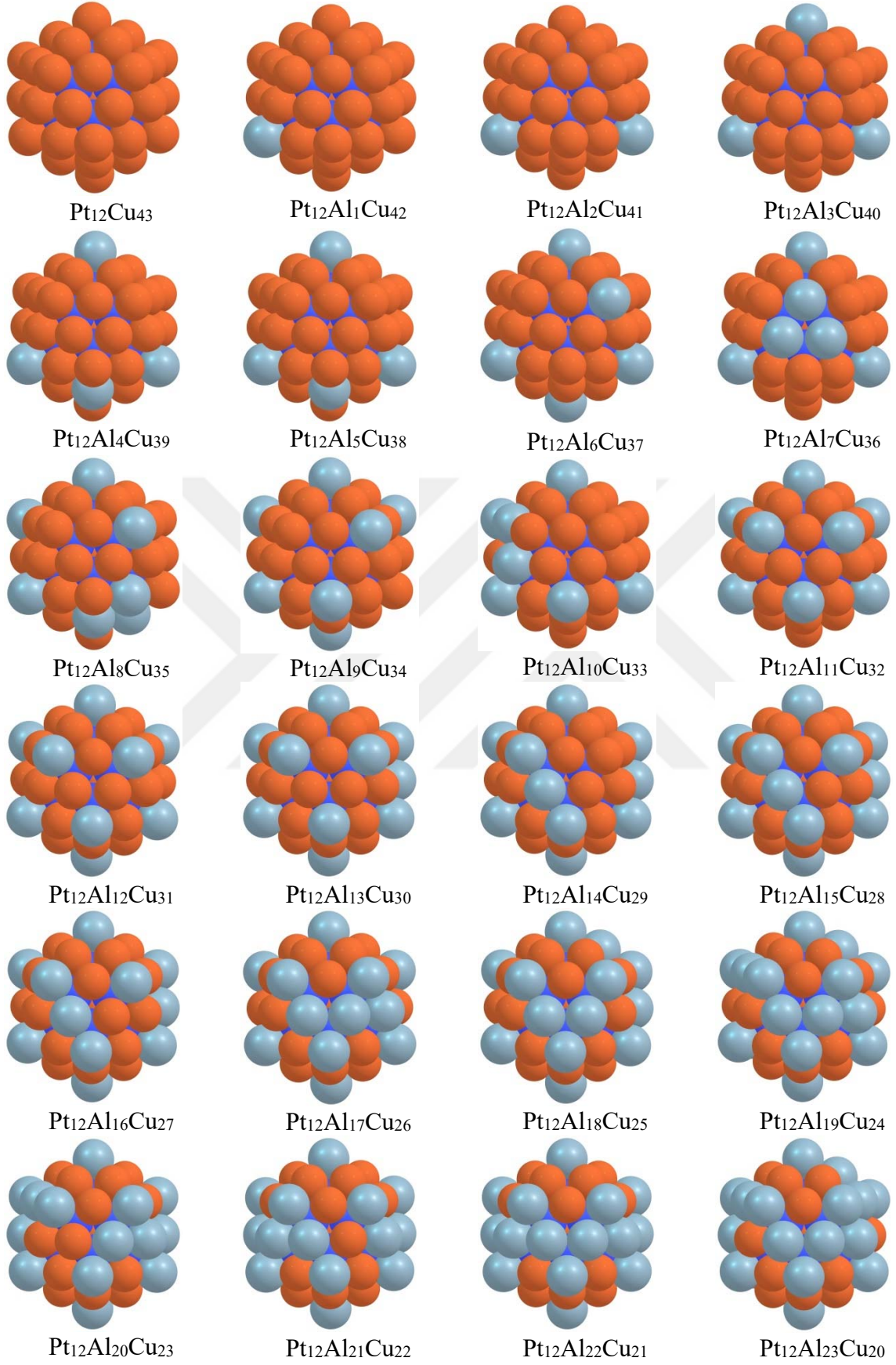
Pt ₆ Al ₈ Cu ₂₄	-128.0065147	C2
Pt ₆ Al ₉ Cu ₂₃	-128.1289605	C1
Pt ₆ Al ₁₀ Cu ₂₂	-128.2547922	Cs
Pt ₆ Al ₁₁ Cu ₂₁	-128.3599917	C1
Pt ₆ Al ₁₂ Cu ₂₀	-128.4750206	C1
Pt ₆ Al ₁₃ Cu ₁₉	-128.6237354	Cs
Pt ₆ Al ₁₄ Cu ₁₈	-128.7001722	Cs
Pt ₆ Al ₁₅ Cu ₁₇	-128.8105180	C1
Pt ₆ Al ₁₆ Cu ₁₆	-128.9038456	C1
Pt ₆ Al ₁₇ Cu ₁₅	-129.0081273	C3v
Pt ₆ Al ₁₈ Cu ₁₄	-129.0745392	Cs
Pt ₆ Al ₁₉ Cu ₁₃	-129.1345092	Cs
Pt ₆ Al ₂₀ Cu ₁₂	-129.1890500	Cs
Pt ₆ Al ₂₁ Cu ₁₁	-129.2502636	C1
Pt ₆ Al ₂₂ Cu ₁₀	-129.2934147	C1
Pt ₆ Al ₂₃ Cu ₉	-129.3317443	C1
Pt ₆ Al ₂₄ Cu ₈	-129.3793397	C1
Pt ₆ Al ₂₅ Cu ₇	-129.4336431	Cs
Pt ₆ Al ₂₆ Cu ₆	-129.4650157	C1
Pt ₆ Al ₂₇ Cu ₅	-129.4807275	Cs
Pt ₆ Al ₂₈ Cu ₄	-129.5094953	C1
Pt ₆ Al ₂₉ Cu ₃	-129.5249323	C1
Pt ₆ Al ₃₀ Cu ₂	-129.5479845	C2v
Pt ₆ Al ₃₁ Cu ₁	-129.5680174	C2v
Pt ₆ Al ₃₂	-129.5795079	D6h

Çizelge 3.10’da verilen enerji değerleri kullanılarak hesaplanan E_{exc} değerleri, 38 atomdan oluşan Pt₆Al_nCu_(32-n) (n=0-32) nanoalaşımaları için Al atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.32’de gösterilmiştir. Şekil 3.32’de açıkça görüldüğü üzere Pt₆Al_nCu_(32-n) (n=0-32) nanoalaşımalarının en kararlı kompozisyonu Pt₆Al₁₇Cu₁₅ kompozisyonudur. Pt₆Al₁₇Cu₁₅ kompozisyonunda Al atomlarının Şekil 3.13 ile verilen 1, 3 ve 4 konumlarına yerleştikleri görülmüştür. İki yüzey arasındaki 2 konumuna Cu atomları yerleşmişlerdir. Pt atomları ise iç kabuğa yerleşmişlerdir.

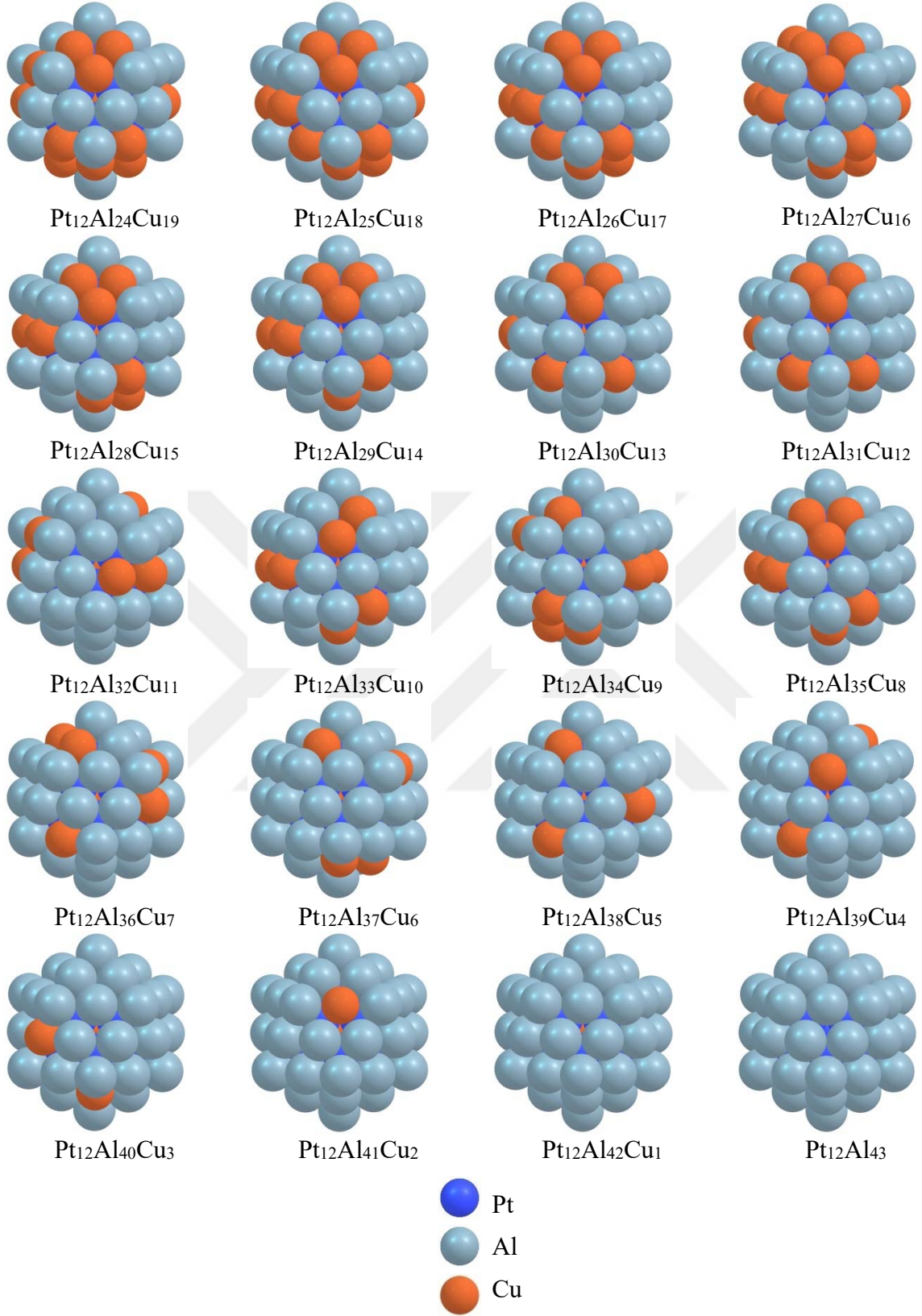


Şekil 3.32 $Pt_6Al_nCu_{32-n}$ ($n=0-32$) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.

İh motifde ele alınan ve 55 atomdan oluşan $Pt_{12}Al_nCu_{43-n}$ ($n=0-43$) üçlü nanoalaşımaların optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri Şekil 3.33'de verilmiştir. Şekil 3.33'de verilen tüm global minimum geometrilerde, Al ve Cu atomları çoğunlukla nanoalaşımın yüzeyinde bulunur. Alt kabuk atomları Pt'dir. Bu nedenle, Al ve Cu atomlarının çoğunlukla en dış yüzeye yerleşmeyi tercih ettiği ve Pt atomlarının ise iç kabuklara yerleşmeyi tercih ettiği sonucu elde edilmiştir. $Pt_{12}Al_nCu_{43-n}$ ($n=0-43$) nanoalaşımaların dış yüzeyindeki 42 atom Şekil 3.17 ile gösterildiği gibi iki atom tipine ayrılır. Bunlar 1 konumu ile gösterilen köşe atomları ve 2 konumu ile gösterilen köşe atomları arasındaki atomlardır. $Pt_{12}Al_nCu_{43-n}$ ($n=0-43$) nanoalaşımalarında $n=1-42$ değerini aldığı kompozisyonlarda Al atomlarının 1 ve 2 konumlarındaki Cu atomlarının yerine karışık olarak yerleştikleri ve bu kompozisyonlarda 1 Cu atomunun daima çekirdekte bulunduğu görülmüştür. $Pt_{12}Al_{43}$ kompozisyonunda ise 1 Pt atomu çekirdekteki 1 Cu atomunun yerine yerleşmiştir.



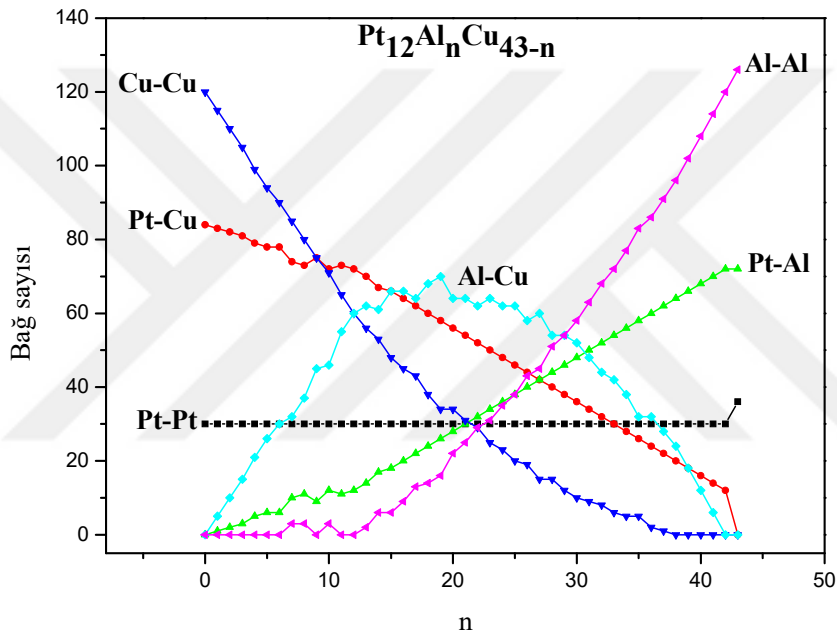
Şekil 3.33 $Pt_{12}Al_nCu_{(43-n)}$ ($n=0-43$) nanoalaşımalarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.



Şekil 3.33 (devam ediyor).

$Pt_{12}Al_nCu_{(43-n)}$ ($n=0-43$) nanoalaşımalarının Şekil 3.33’de verilen tüm global minimum geometrilerinde atom türleri arasındaki bağ sayılarının değişimi Al atomlarının sayısının (n)

bir fonksiyonu olarak Şekil 3.34’de gösterilmiştir. 1 Cu atomu, Şekil 3.33 ile verilen global minimum geometrilerde $n=0-42$ olduğu kompozisyonlarda çekirdekte bulunduğu için Pt atomlarının hepsi birbiriyle bağ yapamamışlardır. Bu nedenle Pt-Pt atomları arasındaki bağ sayısının $n=43$ olduğu kompozisyondan az ve sabit olduğu görülmüştür. $n=43$ olduğu kompozisyonda ise çekirdekteki Cu atomunun yerine Pt atomu yerleştiği için Pt atomlarının hepsi birbiriyle bağ yapmışlardır ve bu nedenle bu kompozisyonda Pt-Pt atomları arasındaki bağ sayısı artmıştır. Cu atomlarının sayısı azaldığı için Cu-Cu ve Pt-Cu bağ sayıları azalmıştır. Al atomlarının sayısı arttığı için Al-Al ve Pt-Al bağ sayıları artmıştır.



Şekil 3.34 $Pt_{12}Al_nCu_{(43-n)}$ ($n=0-43$) nanoalaşımaları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.

$Pt_{12}Al_nCu_{(43-n)}$ ($n=0-43$) nanoalaşımaları için global minimum enerjileri ve mevcut ise nokta grupları Çizelge 3.11’de verilmiştir.

Çizelge 3.11 $Pt_{12}Al_nCu_{(43-n)}$ ($n=0-43$) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.

Kompozisyon	E (eV)	Nokta Grubu
$Pt_{12}Cu_{43}$	-197.4353415	Ih
$Pt_{12}Al_1Cu_{42}$	-197.5505406	C5v
$Pt_{12}Al_2Cu_{41}$	-197.6642414	C2v

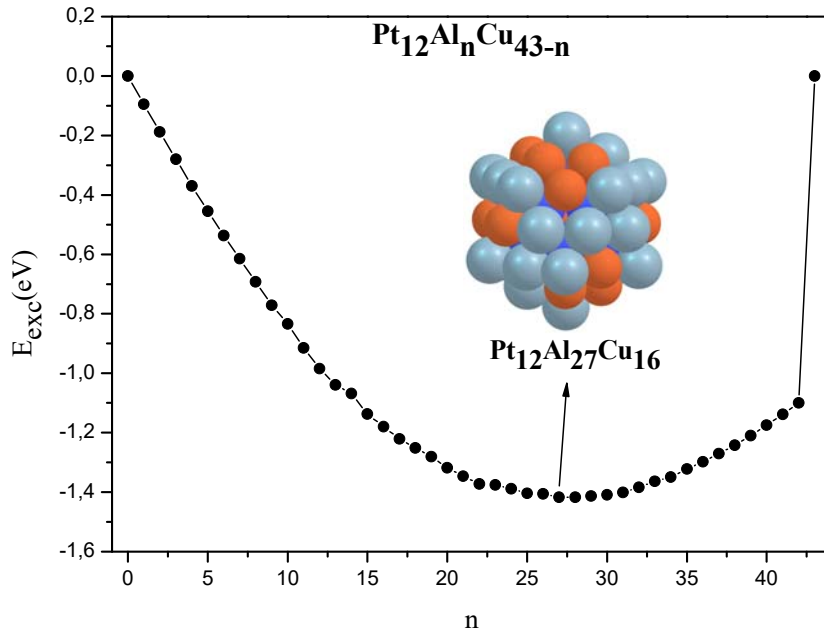
Çizelge 3.11 (devam ediyor).

Pt ₁₂ Al ₃ Cu ₄₀	-197.7764802	C3v
Pt ₁₂ Al ₄ Cu ₃₉	-197.8866734	Cs
Pt ₁₂ Al ₅ Cu ₃₈	-197.9920070	C1
Pt ₁₂ Al ₆ Cu ₃₇	-198.0942037	C2
Pt ₁₂ Al ₇ Cu ₃₆	-198.1917275	Cs
Pt ₁₂ Al ₈ Cu ₃₅	-198.2899274	Cs
Pt ₁₂ Al ₉ Cu ₃₄	-198.3896639	C3v
Pt ₁₂ Al ₁₀ Cu ₃₃	-198.4719514	C1
Pt ₁₂ Al ₁₁ Cu ₃₂	-198.5739793	C5v
Pt ₁₂ Al ₁₂ Cu ₃₁	-198.6640481	Ih
Pt ₁₂ Al ₁₃ Cu ₃₀	-198.7390418	C2v
Pt ₁₂ Al ₁₄ Cu ₂₉	-198.7884960	C1
Pt ₁₂ Al ₁₅ Cu ₂₈	-198.8767882	C1
Pt ₁₂ Al ₁₆ Cu ₂₇	-198.9403532	C1
Pt ₁₂ Al ₁₇ Cu ₂₆	-199.0021638	C1
Pt ₁₂ Al ₁₈ Cu ₂₅	-199.0519150	C1
Pt ₁₂ Al ₁₉ Cu ₂₄	-199.1024391	C1
Pt ₁₂ Al ₂₀ Cu ₂₃	-199.1598568	C1
Pt ₁₂ Al ₂₁ Cu ₂₂	-199.2084550	C1
Pt ₁₂ Al ₂₂ Cu ₂₁	-199.2550186	C1
Pt ₁₂ Al ₂₃ Cu ₂₀	-199.2780976	C1
Pt ₁₂ Al ₂₄ Cu ₁₉	-199.3113024	C1
Pt ₁₂ Al ₂₅ Cu ₁₈	-199.3471219	C1
Pt ₁₂ Al ₂₆ Cu ₁₇	-199.3695269	C1
Pt ₁₂ Al ₂₇ Cu ₁₆	-199.4011892	C1
Pt ₁₂ Al ₂₈ Cu ₁₅	-199.4213494	C1
Pt ₁₂ Al ₂₉ Cu ₁₄	-199.4373070	C1
Pt ₁₂ Al ₃₀ Cu ₁₃	-199.4541571	C1
Pt ₁₂ Al ₃₁ Cu ₁₂	-199.4662440	C1
Pt ₁₂ Al ₃₂ Cu ₁₁	-199.4693661	C1
Pt ₁₂ Al ₃₃ Cu ₁₀	-199.4693909	C1
Pt ₁₂ Al ₃₄ Cu ₉	-199.4753274	C1

Çizelge 3.11 (devam ediyor).

Pt ₁₂ Al ₃₅ Cu ₈	-199.4687233	C1
Pt ₁₂ Al ₃₆ Cu ₇	-199.4645377	C2
Pt ₁₂ Al ₃₇ Cu ₆	-199.4578005	C1
Pt ₁₂ Al ₃₈ Cu ₅	-199.4497320	Cs
Pt ₁₂ Al ₃₉ Cu ₄	-199.4371371	C2
Pt ₁₂ Al ₄₀ Cu ₃	-199.4228038	C2
Pt ₁₂ Al ₄₁ Cu ₂	-199.4063933	C2v
Pt ₁₂ Al ₄₂ Cu ₁	-199.3884814	Ih
Pt ₁₂ Al ₄₃	-198.3089716	C5v

Çizelge 3.11’de verilen enerji değerleri kullanılarak hesaplanan E_{exc} değerleri, Ih motifde ele alınan ve 55 atomdan oluşan Pt₁₂Al_nCu_(43-n) (n=0-43) nanoalaşımaları için Al atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.35’de gösterilmiştir. Şekil 3.35’de görüldüğü üzere Pt₁₂Al_nCu_(43-n) (n=0-43) nanoalaşımalarının en kararlı kompozisyonu Pt₁₂Al₂₇Cu₁₆ kompozisyonudur. Pt₁₂Al₂₇Cu₁₆ kompozisyonunda Al atomları nanoalaşımın yüzeyine, Pt atomları ise ara katmana yerleşmişlerdir. Cu atomları genellikle nanoalaşımın yüzeyine yerleşmişlerdir fakat 1 Cu atomu çekirdeğe yerleşmiştir.



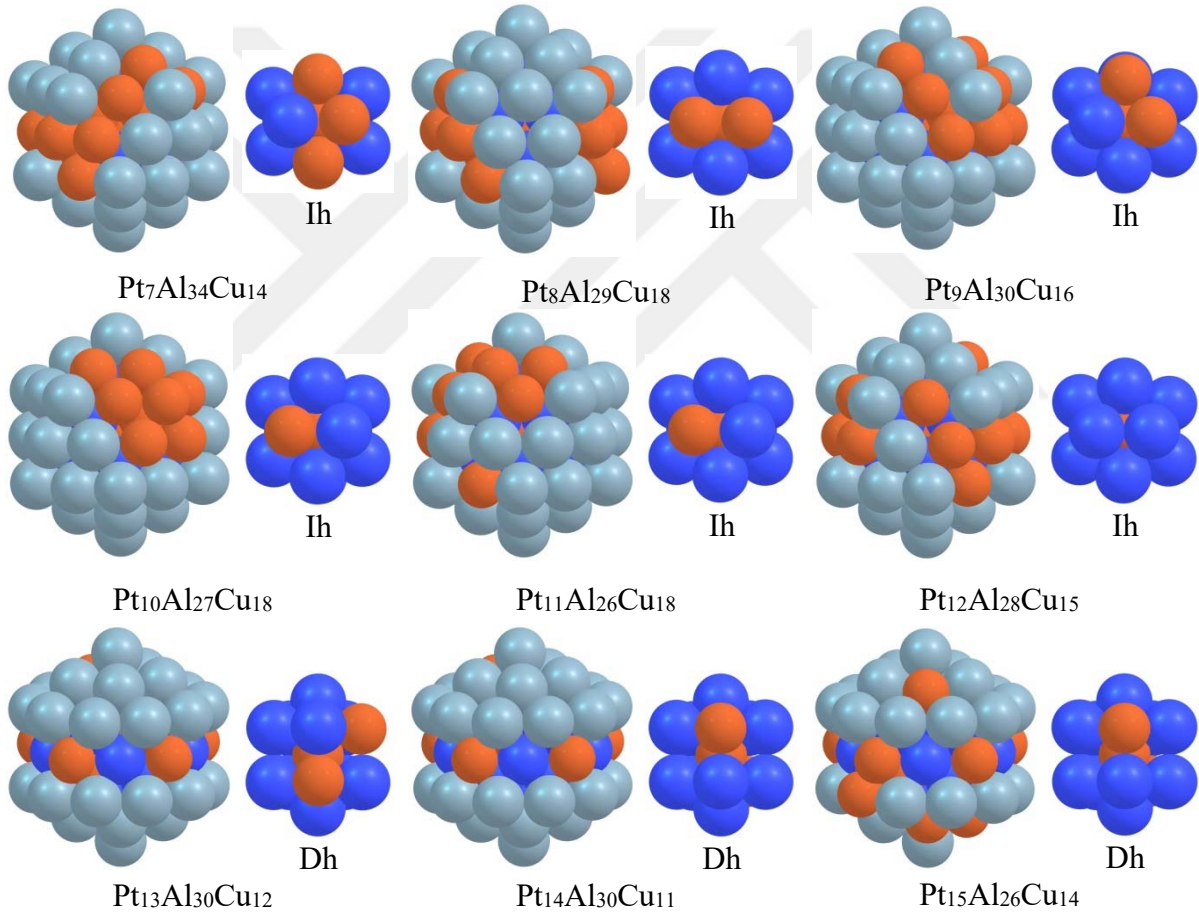
Şekil 3.35 Pt₁₂Al_nCu_(43-n) (n=0-43) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.

Sonuç olarak, Pt-Al-Cu nanoalaşımalarında Pt, Al ve Cu atomlarının geometrik motif içindeki yapısal davranışlarının birbirine benzediği görülmüştür. Pt atomları genellikle iç kabuklara yerleşmeyi tercih ederken, Al ve Cu atomları ise yüzeye yerleşmeyi tercih etmişlerdir. Bu nedenle, Al ve Cu atomlarının yüzeye yerleşmeyi tercih ettiği ve Pt atomlarının ise iç kabukta olma eğiliminde oldukları sonucu elde edilmiştir. Pt, Al ve Cu atomlarının geometrik motif içinde iç kabuğa veya yüzeye yerleşmesi nanoalaşımaların ayrışma derecesini belirleyen parametrelere uygun bir şekilde açıklanabilmektedir. Cu ($113,9 \text{ meV\AA}^{-2}$) ve Al ($71,4\text{-}72,5 \text{ meV\AA}^{-2}$) atomu ile karşılaştırıldığında Pt (159 meV\AA^{-2}) atomunun daha büyük yüzey enerjisine sahip olmasından dolayı Pt atomları iç kabuğa yerleşmeyi tercih etmişlerdir. Al atomları ise nispeten daha küçük yüzey enerjisine sahiptir ve yüzey alanlarını işgal etmeyi tercih etmişlerdir. Bununla birlikte, Pt-Al-Cu nanoalaşımalarında iç kabuk Pt ve Cu atomları tarafından işgal edilmiştir. Bu durum, Pt ($1,39 \text{ \AA}$) ve Cu ($1,28 \text{ \AA}$) atomlarının, Al ($1,43 \text{ \AA}$) atomlarından daha küçük atomik yarıçapa sahip olması ile açıklanmaktadır. Ayrıca, Pt ($5,84 \text{ eV/atom}$) ve Cu ($3,49 \text{ eV/atom}$) atomunun bağlanma enerjisi, Al ($3,39 \text{ eV/atom}$) atomunun bağlanma enerjisinden daha büyüktür.

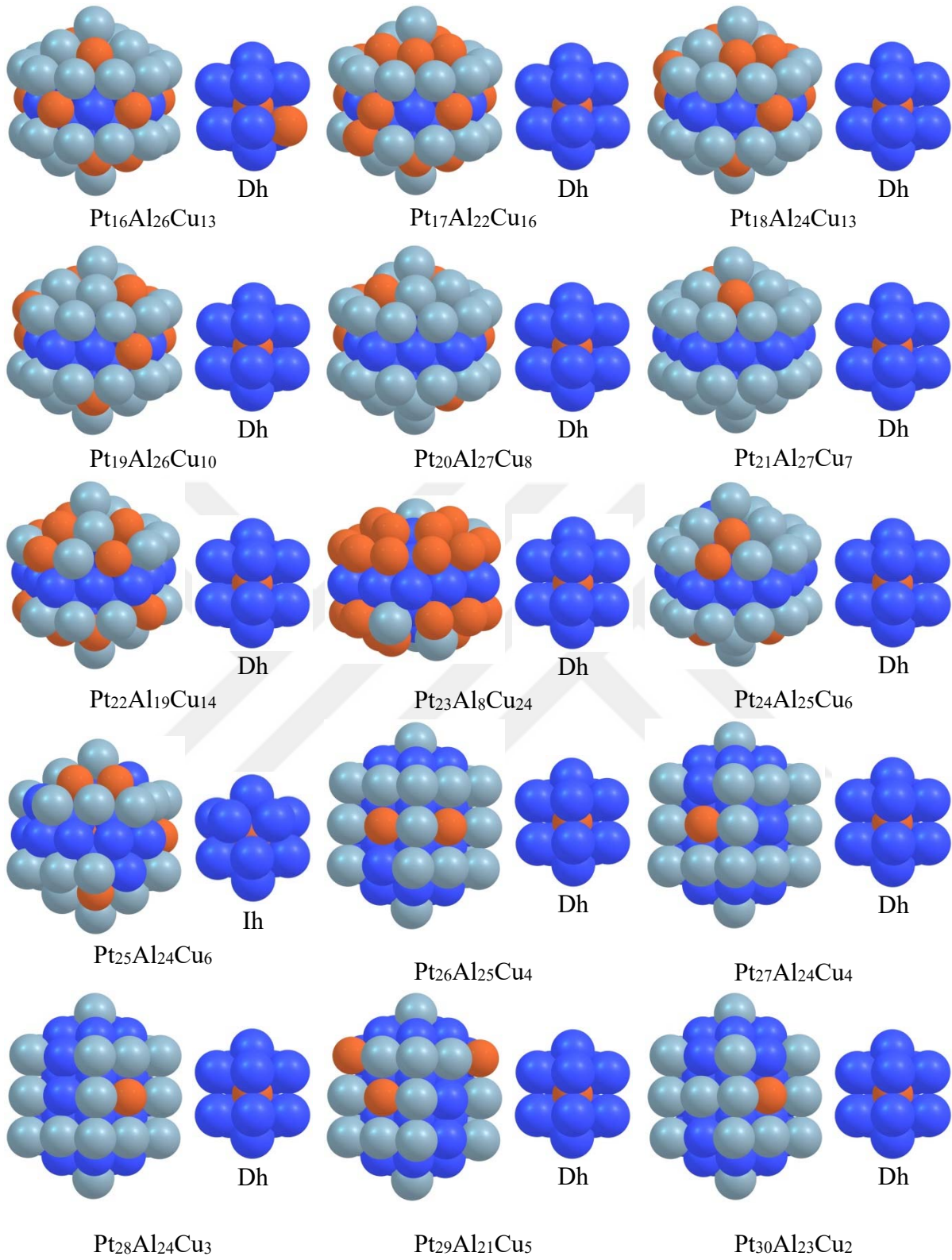
Pt, Al ve Cu atomlarının geometrik motif içindeki yapısal davranışlarında nanoalaşımın boyut etkisinin çok az olduğu görülmüştür. $N=19, 23, 26$ ve 38 atomdan oluşan Pt-Al-Cu nanoalaşımalarında Pt atomları daima nanoalaşımın iç kabuğuna yerleşmişlerdir. Bu nedenle bu Pt-Al-Cu nanoalaşımalarında Pt atomlarının kendi aralarında yaptığı Pt-Pt bağ sayısı daima sabit kalmıştır. $N=55$ atomdan oluşan Pt-Al-Cu nanoalaşımalarında $n=0\text{-}42$ olduğu kompozisyonlarda 1 Cu atomu daima çekirdeğe yerleşmiştir. $n=43$ olduğu kompozisyonlarda ise çekirdekdeki Cu atomu yerine Pt atomu yerleşmiştir. Bu nedenle $n=0\text{-}42$ olduğu kompozisyonlarda Pt atomlarının birbiriyle yaptığı Pt-Pt bağ sayısının $n=43$ olduğu kompozisyondan daha az olduğu görülmüştür.

Dh motifde ele alınan ve 55 atomdan oluşan $\text{Pt}_m\text{Al}_n\text{Cu}_{(55-n-m)}$ ($m=7\text{-}43$) ($n=48\text{-}12$) üçlü nanoalaşımaların en kararlı geometrik motifleri Şekil 3.36'da gösterilmiştir. $\text{Pt}_m\text{Al}_n\text{Cu}_{(55-n-m)}$ ($m=7\text{-}43$) ($n=48\text{-}12$) nanoalaşımalarının en kararlı kompozisyonlarının yapısal motifi Pt, Al ve Cu atomları sırasıyla mavi, buz mavisi ve kırmızı renkli küreler ile verilerek gösterilmiştir. 37 adet $\text{Pt}_m\text{Al}_n\text{Cu}_{(55-n-m)}$ ($m=7\text{-}43$) ($n=48\text{-}12$) üçlü nanoalaşımı en kararlı kompozisyonların sahip olduğu geometrik motife göre üç sınıfa ayrılmaktadır. $m=7\text{-}12$ ve 25 olduğu kompozisyonlarda en kararlı kompozisyonların geometrisi Ih motiftir. $m=13\text{-}24$ olduğu kompozisyonlarda en kararlı kompozisyonların geometrisi çekirdekte Dh motif, yüzeyde Ih motiftir. $m=26\text{-}43$ olduğu durumlarda ise en kararlı kompozisyonların geometrisi Dh motiftir.

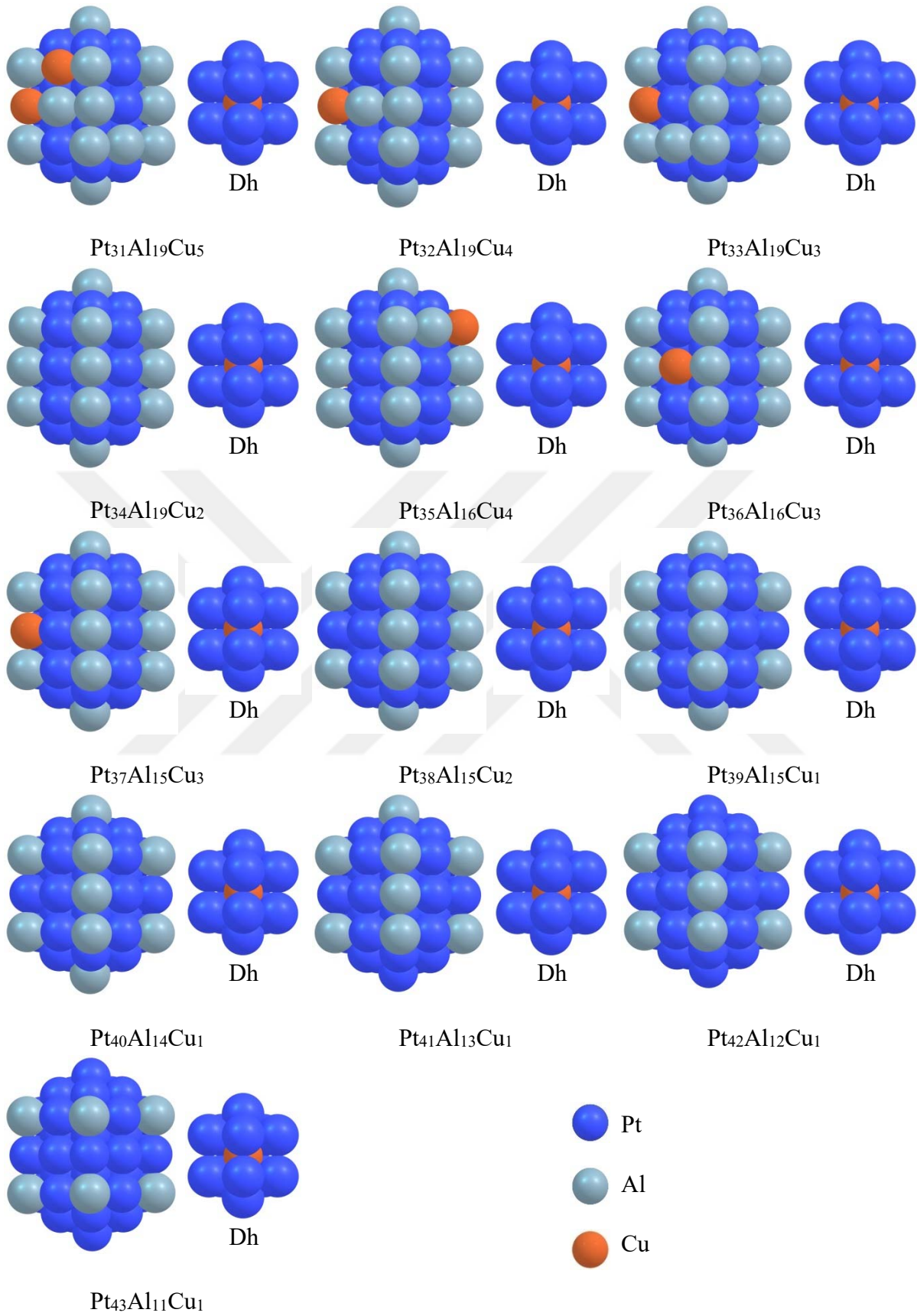
Bu nedenle, $Pt_mAl_nCu_{(55-n-m)}$ ($m=7-43$) ($n=48-12$) nanoalaşımalarının Pt bakımından zengin kompozisyonlarında, dominant motif Dh olduğu görülmüştür fakat Ih ve Dh arasında yapısal bir rekabet vardır. Ayrıca, Şekil 3.36'da gösterilen $Pt_mAl_nCu_{(55-n-m)}$ ($m=7-43$) ($n=48-12$) üçlü nanoalaşımaların en kararlı kompozisyonların geometrik motiflerinde, Al atomları nanoalaşımaların yüzeyinde bulunur, alt kabuk atomları Cu ve Pt'dir. Çekirdekte bulunan tek atom ise Cu'dur. Bu nedenle, Al atomlarının yüzey alanlarını işgal etmeyi tercih ettiği ve Pt ve Cu atomlarının iç kabukta olma eğiliminde oldukları sonucu elde edilmiştir. Bu sonuç aynı atom sayıda ve Ih motifte ele alınan Pt-Al-Cu atom kümelerindeki atomların geometrik motif içinde iç kabuğa veya dış kabuğa yerleşme davranışı ile aynıdır ve bu çalışmada ileri sürülen $Pt_{\text{çekirdek}}(AlCu)_{\text{kabuk}}$ geometrisini desteklemektedir.



Şekil 3.36 $Pt_mAl_nCu_{(55-n-m)}$ ($m=7-43$) ($n=48-12$) nanoalaşımalarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.



Şekil 3.36 (devam ediyor).



Şekil 3.36 (devam ediyor).

$Pt_mAl_nCu_{(55-n-m)}$ ($m=7-43$) ($n=48-12$) nanoalaşımlarının her bir kompozisyonu için global minimum enerji değerleri kullanılarak E_{exc} enerji analizi yardımıyla bulunan ve geometrik motifleri Şekil 3.36 ile gösterilen en kararlı kompozisyonlar izelge 3.12’de verilmiştir.

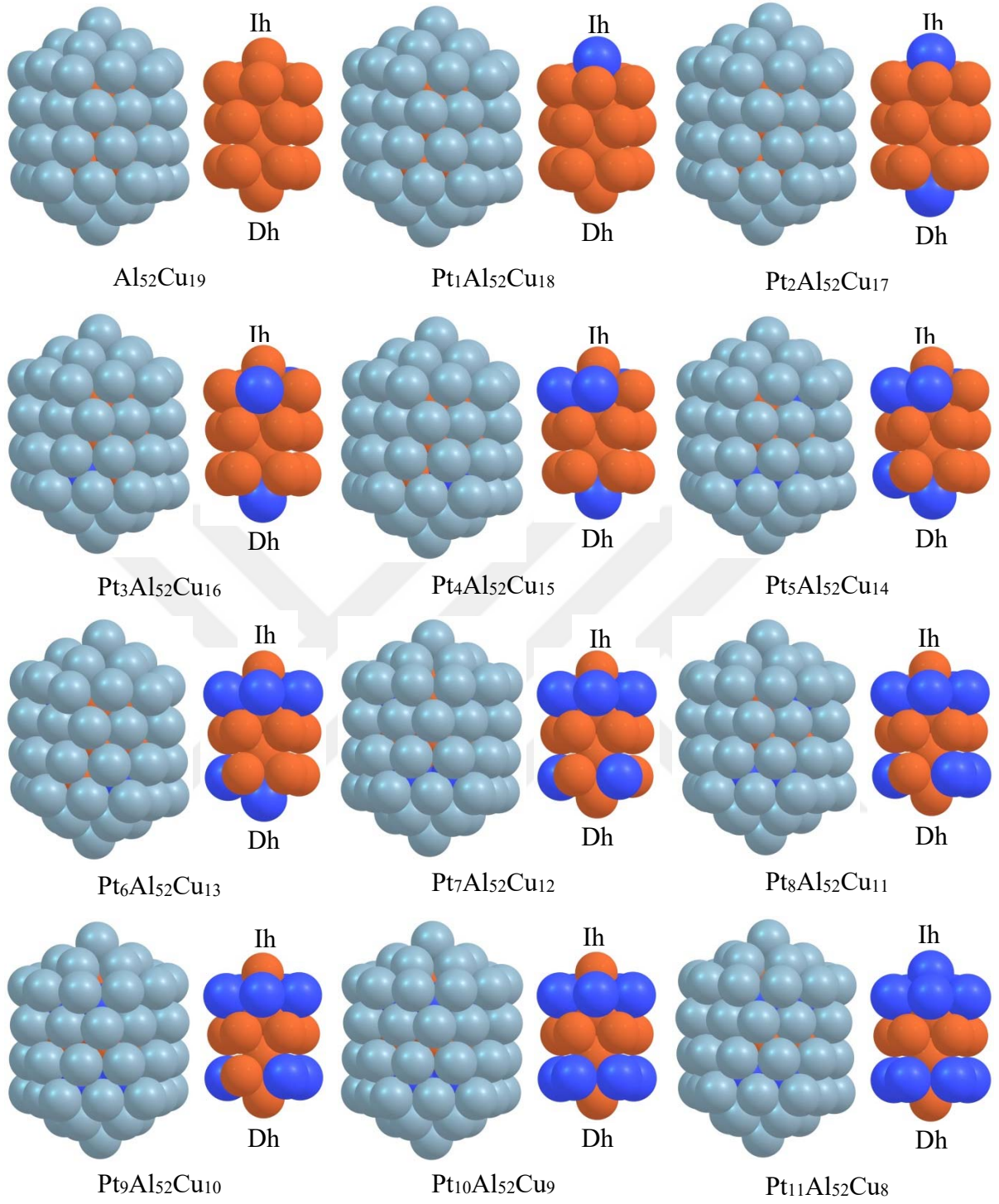
izelge 3.12 $Pt_mAl_nCu_{(55-n-m)}$ ($m=7-43$) ($n=48-12$) nanoalaşımlarının en kararlı kompozisyonları.

m	Kompozisyon	En kararlı kompozisyon
7	$Pt_7Al_nCu_{(48-n)}$	$Pt_7Al_{34}Cu_{14}$
8	$Pt_8Al_nCu_{(47-n)}$	$Pt_8Al_{29}Cu_{18}$
9	$Pt_9Al_nCu_{(46-n)}$	$Pt_9Al_{30}Cu_{16}$
10	$Pt_{10}Al_nCu_{(45-n)}$	$Pt_{10}Al_{27}Cu_{18}$
11	$Pt_{11}Al_nCu_{(44-n)}$	$Pt_{11}Al_{26}Cu_{18}$
12	$Pt_{12}Al_nCu_{(43-n)}$	$Pt_{12}Al_{28}Cu_{15}$
13	$Pt_{13}Al_nCu_{(42-n)}$	$Pt_{13}Al_{30}Cu_{12}$
14	$Pt_{14}Al_nCu_{(41-n)}$	$Pt_{14}Al_{30}Cu_{11}$
15	$Pt_{15}Al_nCu_{(40-n)}$	$Pt_{15}Al_{26}Cu_{14}$
16	$Pt_{16}Al_nCu_{(39-n)}$	$Pt_{16}Al_{26}Cu_{13}$
17	$Pt_{17}Al_nCu_{(38-n)}$	$Pt_{17}Al_{22}Cu_{16}$
18	$Pt_{18}Al_nCu_{(37-n)}$	$Pt_{18}Al_{24}Cu_{13}$
19	$Pt_{19}Al_nCu_{(36-n)}$	$Pt_{19}Al_{26}Cu_{10}$
20	$Pt_{20}Al_nCu_{(35-n)}$	$Pt_{20}Al_{27}Cu_8$
21	$Pt_{21}Al_nCu_{(34-n)}$	$Pt_{21}Al_{27}Cu_7$
22	$Pt_{22}Al_nCu_{(33-n)}$	$Pt_{22}Al_{19}Cu_{14}$
23	$Pt_{23}Al_nCu_{(32-n)}$	$Pt_{23}Al_8Cu_{24}$
24	$Pt_{24}Al_nCu_{(31-n)}$	$Pt_{24}Al_{25}Cu_6$
25	$Pt_{25}Al_nCu_{(30-n)}$	$Pt_{25}Al_{24}Cu_6$
26	$Pt_{26}Al_nCu_{(29-n)}$	$Pt_{26}Al_{25}Cu_4$
27	$Pt_{27}Al_nCu_{(28-n)}$	$Pt_{27}Al_{24}Cu_4$
28	$Pt_{28}Al_nCu_{(27-n)}$	$Pt_{28}Al_{24}Cu_3$
29	$Pt_{29}Al_nCu_{(26-n)}$	$Pt_{29}Al_{21}Cu_5$
30	$Pt_{30}Al_nCu_{(25-n)}$	$Pt_{30}Al_{23}Cu_2$
31	$Pt_{31}Al_nCu_{(24-n)}$	$Pt_{31}Al_{19}Cu_5$
32	$Pt_{32}Al_nCu_{(23-n)}$	$Pt_{32}Al_{19}Cu_4$
33	$Pt_{33}Al_nCu_{(22-n)}$	$Pt_{33}Al_{19}Cu_3$

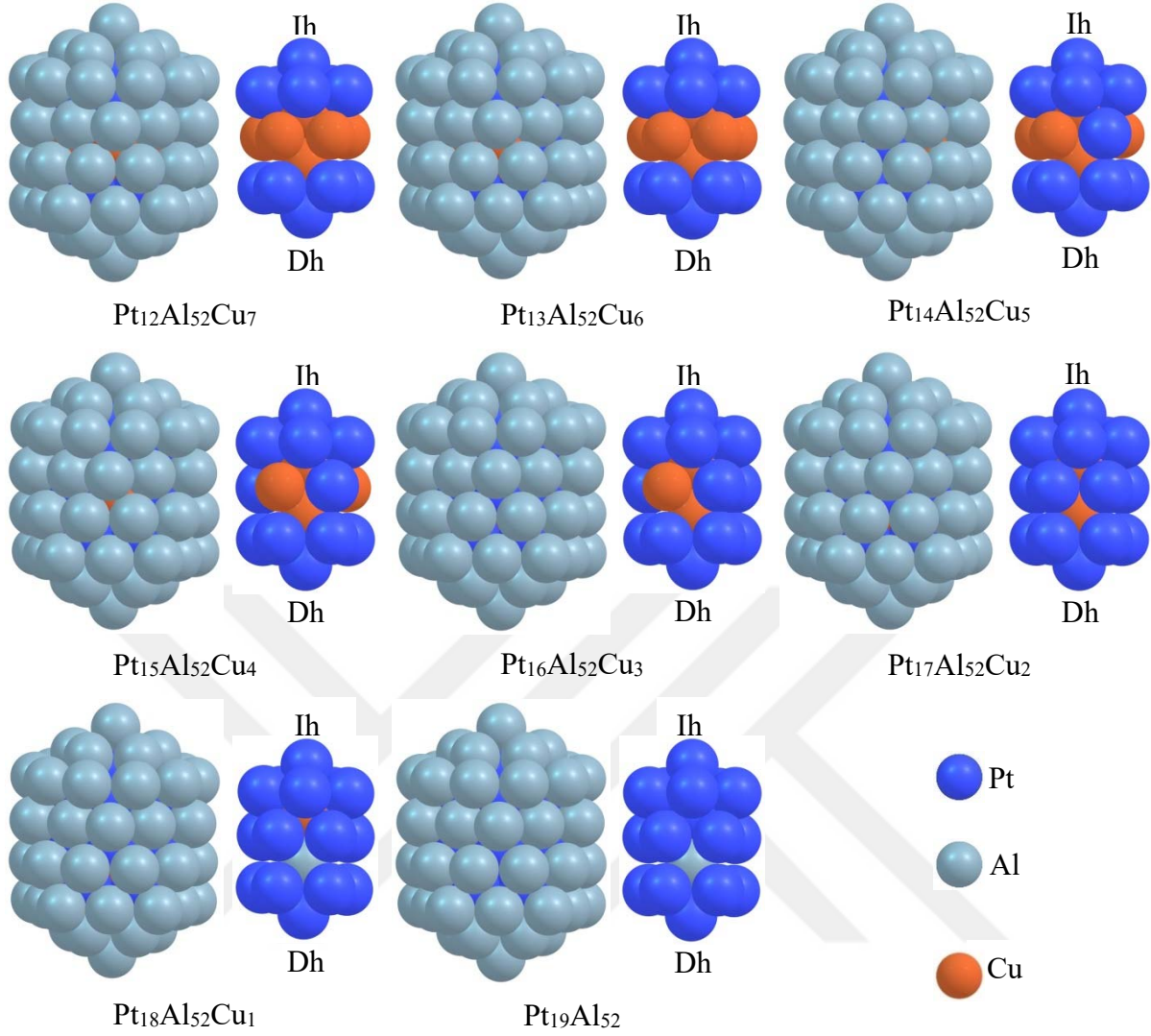
Çizelge 3.12 (devam ediyor).

34	$Pt_{34}Al_nCu_{(21-n)}$	$Pt_{34}Al_{19}Cu_2$
35	$Pt_{35}Al_nCu_{(20-n)}$	$Pt_{35}Al_{16}Cu_4$
36	$Pt_{36}Al_nCu_{(19-n)}$	$Pt_{36}Al_{16}Cu_3$
37	$Pt_{37}Al_nCu_{(18-n)}$	$Pt_{37}Al_{15}Cu_3$
38	$Pt_{38}Al_nCu_{(17-n)}$	$Pt_{38}Al_{15}Cu_2$
39	$Pt_{39}Al_nCu_{(16-n)}$	$Pt_{39}Al_{15}Cu_1$
40	$Pt_{40}Al_nCu_{(15-n)}$	$Pt_{40}Al_{14}Cu_1$
41	$Pt_{41}Al_nCu_{(14-n)}$	$Pt_{41}Al_{13}Cu_1$
42	$Pt_{42}Al_nCu_{(13-n)}$	$Pt_{42}Al_{12}Cu_1$
43	$Pt_{43}Al_nCu_{(12-n)}$	$Pt_{43}Al_{11}Cu_1$

$Pt_mAl_nCu_{(55-n-m)}$ ($m=7-43$) ($n=48-12$) nanoalaşımalarında alt kabuk ve çekirdek Pt ve Cu atomlarından oluştuğu için Dh motifde ele alınan ve 71 atomdan oluşan Pt-Al-Cu nanoalaşımaları $Pt_nAl_{52}Cu_{(19-n)}$ ($n=0-19$) kompozisyonları için optimize edilmiştir. $Pt_nAl_{52}Cu_{(19-n)}$ ($n=0-19$) üçlü nanoalaşımaların optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri Şekil 3.37’de verilmiştir. $Al_{52}Cu_{19}$ kompozisyonunda, Al atomlarının yapının yüzeyinde olduğu görülmüştür. Cu atomları ise alt kabuğa ve çekirdeğe yerleşmişlerdir. $Pt_nAl_{52}Cu_{(19-n)}$ ($n=0-19$) nanoalaşımalarında $n=1-17$ değerini aldığı kompozisyonlarda Pt atomları nanoalaşımın alt kabuğundaki Cu atomları yerine yerleşmişlerdir. $Pt_{18}Al_{52}Cu_1$ ve $Pt_{19}Al_{52}$ kompozisyonlarında ise nanoalaşımın yüzeyine 1 Pt atomu ve çekirdeğine 1 Al atomu yerleşir. Bu nedenle, Al atomlarının çoğunlukla en dış yüzeye yerleşmeyi tercih ettiği ve Cu ve Pt atomlarının ise çoğunlukla iç kabuklara yerleşmeyi tercih ettiği sonucu elde edilmiştir. Optimizasyon sonucunda atomların geometrik motif içinde iç kabuklara veya yüzeye yerleşme davranışının yukarıda ele aldığımız Ih ve Dh motifteki Pt-Al-Cu nanoalaşımaları ile aynı olduğu görülmüştür. $Pt_nAl_{52}Cu_{(19-n)}$ ($n=0-19$) üçlü nanoalaşımalarının global minimum geometrileri yüzeyde Dh motiftir. Alt kabuk ve çekirdekteki 19’lu atom grubu ise çift ikosahedron motiftir fakat bir tanesi Ih, diğeri Dh motifde oluşmuştur.



Şekil 3.37 $\text{Pt}_n\text{Al}_5\text{Cu}_{(19-n)}$ ($n=0-19$) nanoalaşımalarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.



Şekil 3.37 (devam ediyor).

Pt_nAl₅₂Cu_(19-n) (n=0-19) nanoalaşımları için global minimum enerjileri ve mevcut ise nokta grupları Çizelge 3.13’de verilmiştir.

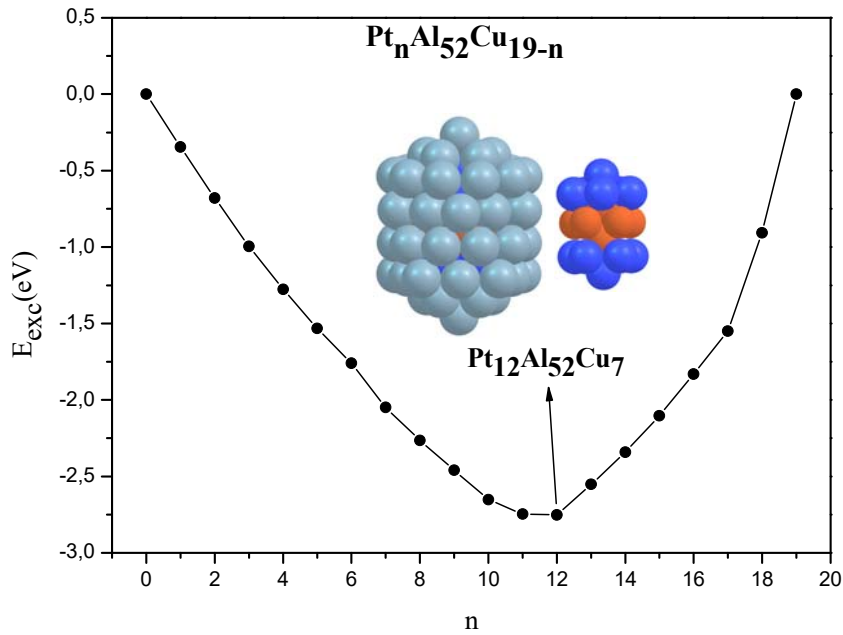
Çizelge 3.13 Pt_nAl₅₂Cu_(19-n) (n=0-19) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.

Kompozisyon	E (eV)	Nokta Grubu
Al ₅₂ Cu ₁₉	-212.7233311	C5
Pt ₁ Al ₅₂ Cu ₁₈	-215.9512692	C5
Pt ₂ Al ₅₂ Cu ₁₇	-219.1658109	C5
Pt ₃ Al ₅₂ Cu ₁₆	-222.3642466	C1
Pt ₄ Al ₅₂ Cu ₁₅	-225.5282832	C1
Pt ₅ Al ₅₂ Cu ₁₄	-228.6642044	C1

Çizelge 3.13 (devam ediyor).

Pt ₆ Al ₅₂ Cu ₁₃	-231.7749180	C1
Pt ₇ Al ₅₂ Cu ₁₂	-234.9449170	Cs
Pt ₈ Al ₅₂ Cu ₁₁	-238.0435312	C1
Pt ₉ Al ₅₂ Cu ₁₀	-241.1194945	Cs
Pt ₁₀ Al ₅₂ Cu ₉	-244.1954700	C5v
Pt ₁₁ Al ₅₂ Cu ₈	-247.1717042	C5v
Pt ₁₂ Al ₅₂ Cu ₇	-250.0593508	C5v
Pt ₁₃ Al ₅₂ Cu ₆	-252.7404501	Cs
Pt ₁₄ Al ₅₂ Cu ₅	-255.4116421	Cs
Pt ₁₅ Al ₅₂ Cu ₄	-258.0555067	Cs
Pt ₁₆ Al ₅₂ Cu ₃	-260.6658641	Cs
Pt ₁₇ Al ₅₂ Cu ₂	-263.2652792	C5v
Pt ₁₈ Al ₅₂ Cu ₁	-265.5045274	Cs
Pt ₁₉ Al ₅₂	-267.4803009	Cs

Çizelge 3.13’de verilen enerji değerleri kullanılarak hesaplanan E_{exc} değerleri, Pt_nAl₅₂Cu_(19-n) (n=0-19) nanoalaşımaları için Pt atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.38’de gösterilmiştir.

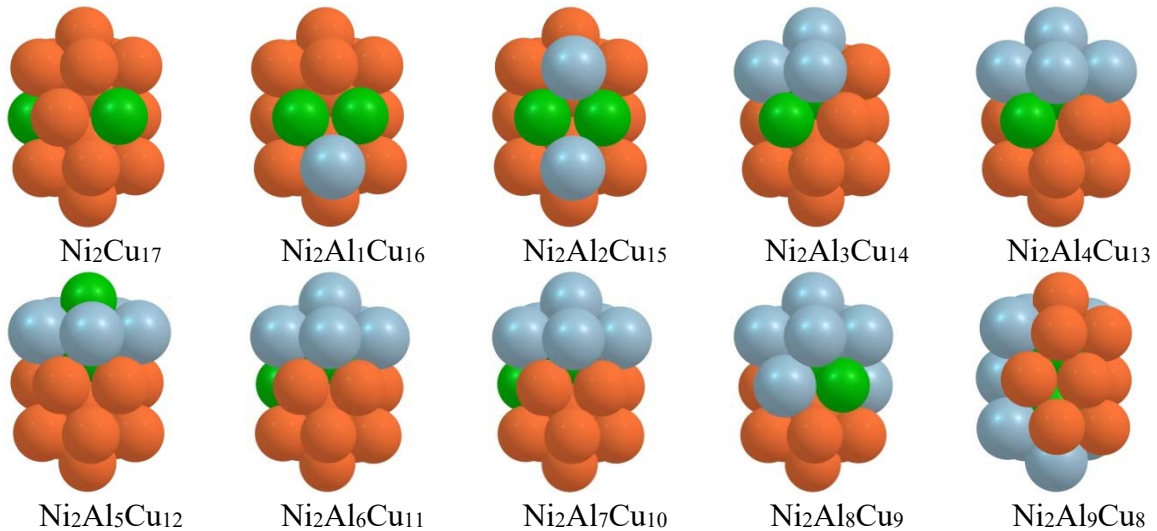


Şekil 3.38 Pt_nAl₅₂Cu_(19-n) (n=0-19) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.

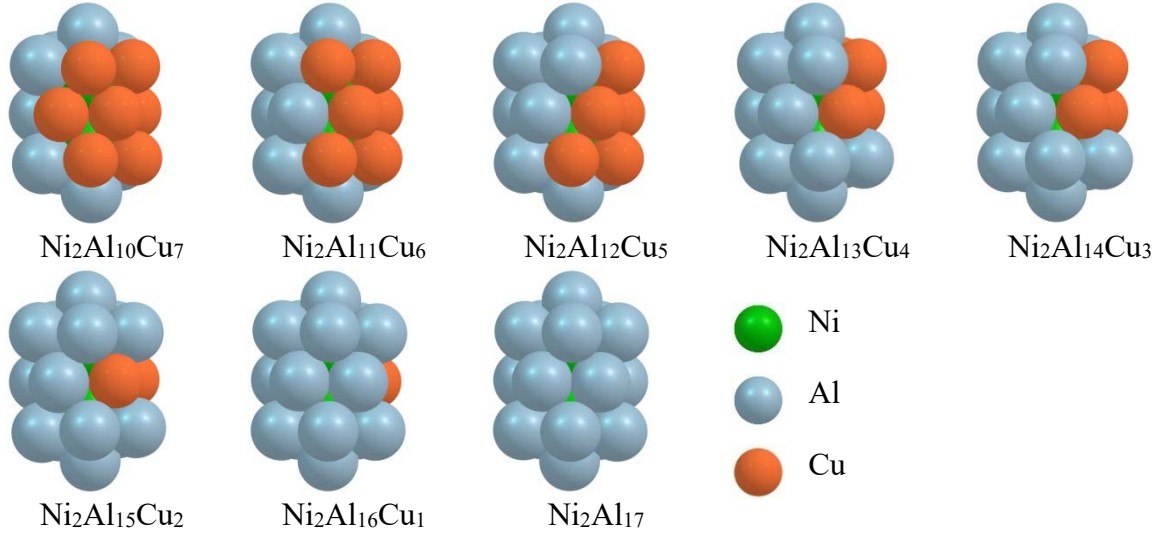
Şekil 3.38’de görüldüğü üzere $Pt_nAl_{52}Cu_{(19-n)}$ ($n=0-19$) nanoalaşımının en kararlı kompozisyonu $Pt_{12}Al_{52}Cu_7$ kompozisyonudur. $Pt_{12}Al_{52}Cu_7$ kompozisyonunda Al atomları nanoalaşımın yüzeyine yerleşmişlerdir. Pt ve Cu atomları ise iç kabuklara katman katman yerleşmişlerdir. $Pt_{12}Al_{52}Cu_7$ kompozisyonunun yapısal motifi Dh’dur. Alt kabuk ve çekirdekteki 19’lu atom grubu ise çift ikosahedron motiftir fakat bir tanesi Ih, diğeri Dh motifden oluşmuştur.

3.3 Ni-Al-Cu NANOALAŞIMLARININ OPTİMİZASYON ANALİZLERİ

19 atomdan oluşan $Ni_2Al_nCu_{(17-n)}$ ($n=0-17$) üçlü nanoalaşımın optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri Şekil 3.39’da verilmiştir. Şekil 3.39’da verilen tüm global minimum geometrilerde, Al ve Cu atomları çoğunlukla nanoalaşımın yüzeyine yerleşmişlerdir. Ni atomlarının ise kompozisyondaki Al sayısı arttıkça yüzeyden çekirdeğe doğru yerleştikleri görülmüştür. Şekil 3.39’da verilen global minimum geometrileri Ni atomlarının yerleşme tercihine göre üç gruba ayırmak mümkündür. $Ni_2Al_nCu_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımında $n=0-2$ değerini aldığı kompozisyonlarda 2 Ni atomu da yüzeye yerleşmiştir. $n=3-8$ değerini aldığı kompozisyonlarda 2 Ni atomundan biri yüzeye, diğeri çekirdeğe yerleşmiştir. $n=9-17$ değerini aldığı kompozisyonlarda ise 2 Ni atomu da çekirdeğe yerleşmiştir. Sonuç olarak, Al ve Cu atomlarının yüzeye yerleşmeyi tercih ettiği ve Ni atomlarının ise çoğunlukla iç kabuğa yerleşme eğiliminde oldukları sonucu elde edilmiştir.

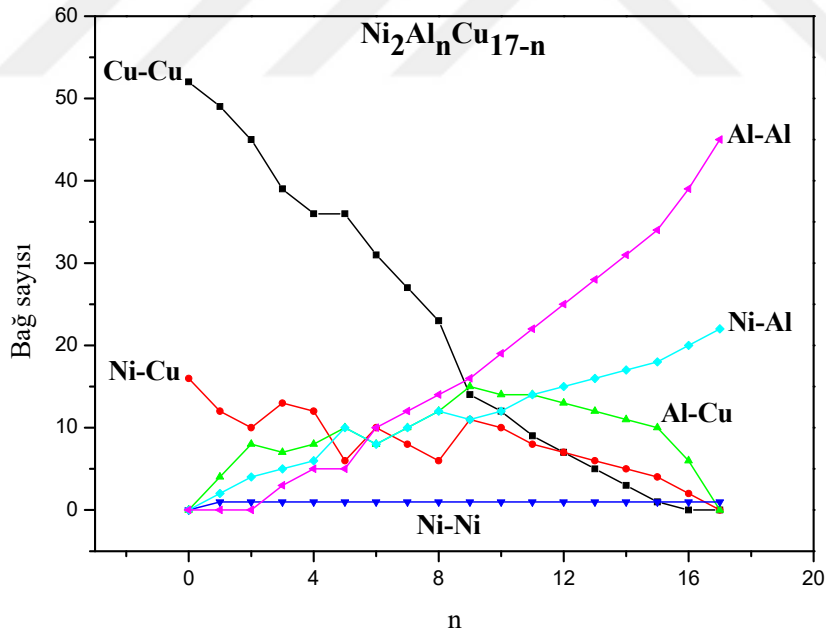


Şekil 3.39 $Ni_2Al_nCu_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri. Ni yeşil, Al buz mavisi ve Cu kırmızı renkli küreler ile gösterilmiştir.



Şekil 3.39 (devam ediyor).

$Ni_2Al_nCu_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımalarının Şekil 3.39’da verilen tüm global minimum geometrilerinde atom türleri arasındaki bağ sayılarının değişimi Al atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.40’da gösterilmiştir.



Şekil 3.40 $Ni_2Al_nCu_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımaları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.

Ni atomları Şekil 3.39 ile verilen global minimum geometrilerde $n=0$ olduğu kompozisyonda birbirlerine uzak yerleştikleri için Ni atomlarının birbirleri ile yaptıkları Ni-Ni bağ sayısı sıfırdır. $n= 1-17$ olduğu kompozisyonlarda Ni atomları daima birbiriyle bağ yapacak şekilde

yerleşmişlerdir. Bu nedenle $n=1-17$ olduğu kompozisyonlarda Ni-Ni bağ sayısının daima sabit olduğu görülmüştür. Kompozisyonlarda n sayısı arttıkça Cu atomlarının sayısı azaldığı için Cu-Cu ve Ni-Cu bağ sayıları azalmıştır. Kompozisyonlarda n sayısı arttıkça Al atomlarının sayısı arttığı için Al-Al ve Ni-Al bağ sayıları artmıştır.

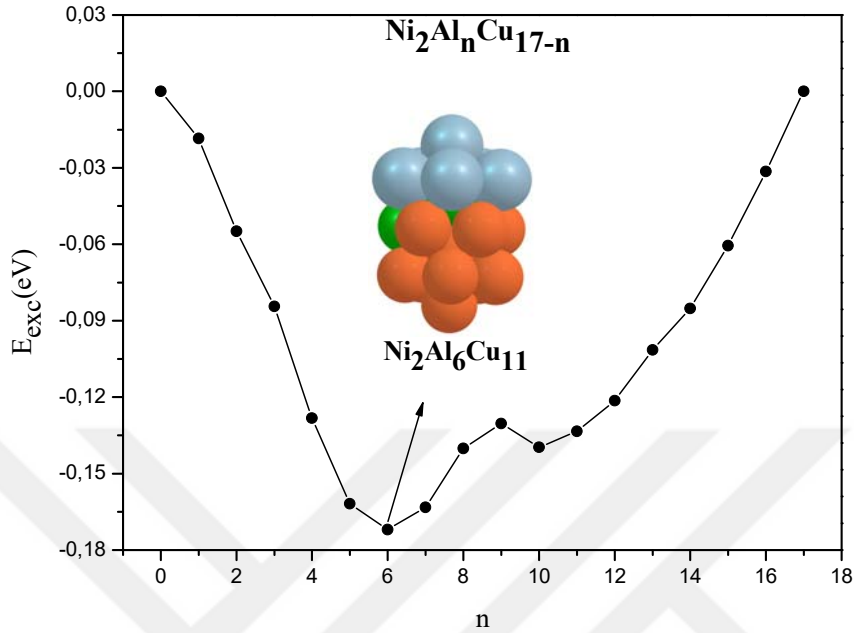
$Ni_2Al_nCu_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşmaları için global minimum enerjileri ve mevcut ise nokta grupları Çizelge 3.14’de verilmiştir.

Çizelge 3.14 $Ni_2Al_nCu_{(17-n)}$ ($n=0-17$) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.

Kompozisyon	E (eV)	Nokta Grubu
Ni_2Cu_{17}	-51.55985520	C2v
$Ni_2Al_1Cu_{16}$	-51.74984201	Cs
$Ni_2Al_2Cu_{15}$	-51.95768278	C2v
$Ni_2Al_3Cu_{14}$	-52.15867674	Cs
$Ni_2Al_4Cu_{13}$	-52.37397053	C1
$Ni_2Al_5Cu_{12}$	-52.57910833	C5v
$Ni_2Al_6Cu_{11}$	-52.76070403	Cs
$Ni_2Al_7Cu_{10}$	-52.92346509	C1
$Ni_2Al_8Cu_9$	-53.07182313	Cs
$Ni_2Al_9Cu_8$	-53.23344715	Cs
$Ni_2Al_{10}Cu_7$	-53.41431359	C2v
$Ni_2Al_{11}Cu_6$	-53.57956893	Cs
$Ni_2Al_{12}Cu_5$	-53.73894487	C1
$Ni_2Al_{13}Cu_4$	-53.89050357	C1
$Ni_2Al_{14}Cu_3$	-54.04577407	Cs
$Ni_2Al_{15}Cu_2$	-54.19254607	C2v
$Ni_2Al_{16}Cu_1$	-54.33494905	C2v
Ni_2Al_{17}	-54.47494932	D5h

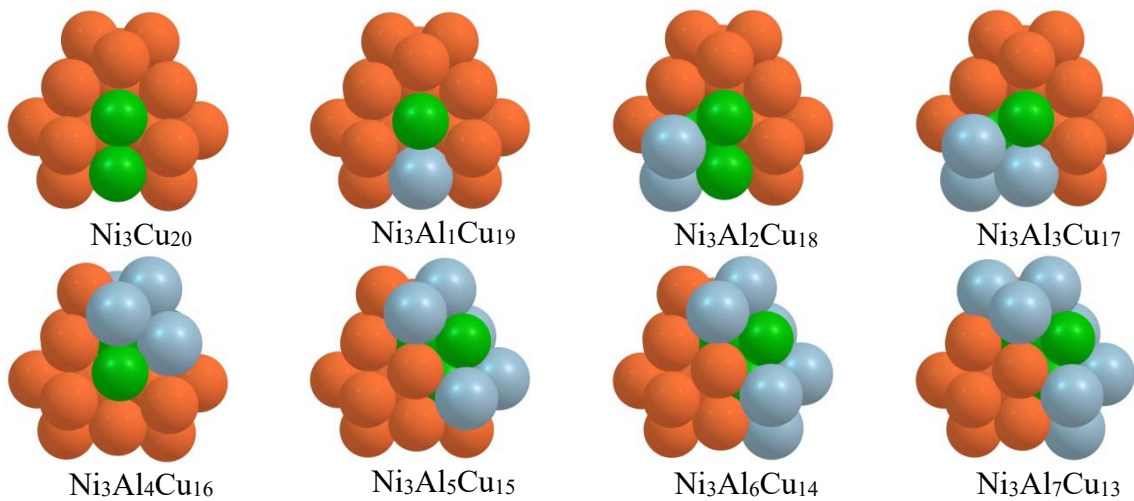
Çizelge 3.14’de verilen enerji değerleri kullanılarak hesaplanan E_{exc} değerleri, 19 atomdan oluşan $Ni_2Al_nCu_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşmaları için Al atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.41’de gösterilmiştir. Şekil 3.41’de açıkça görüldüğü üzere $Ni_2Al_nCu_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşmalarının en kararlı kompozisyonu $Ni_2Al_6Cu_{11}$ kompozisyonudur. $Ni_2Al_6Cu_{11}$ kompozisyonunda Ni atomlarının biri yüzeye biri çekirdeğe

yerleşmiştir. Al ve Cu atomları ise birbirlerinden ayırarak nanoalaşımın çekirdeğine ve yüzeyine yerleşmişlerdir.

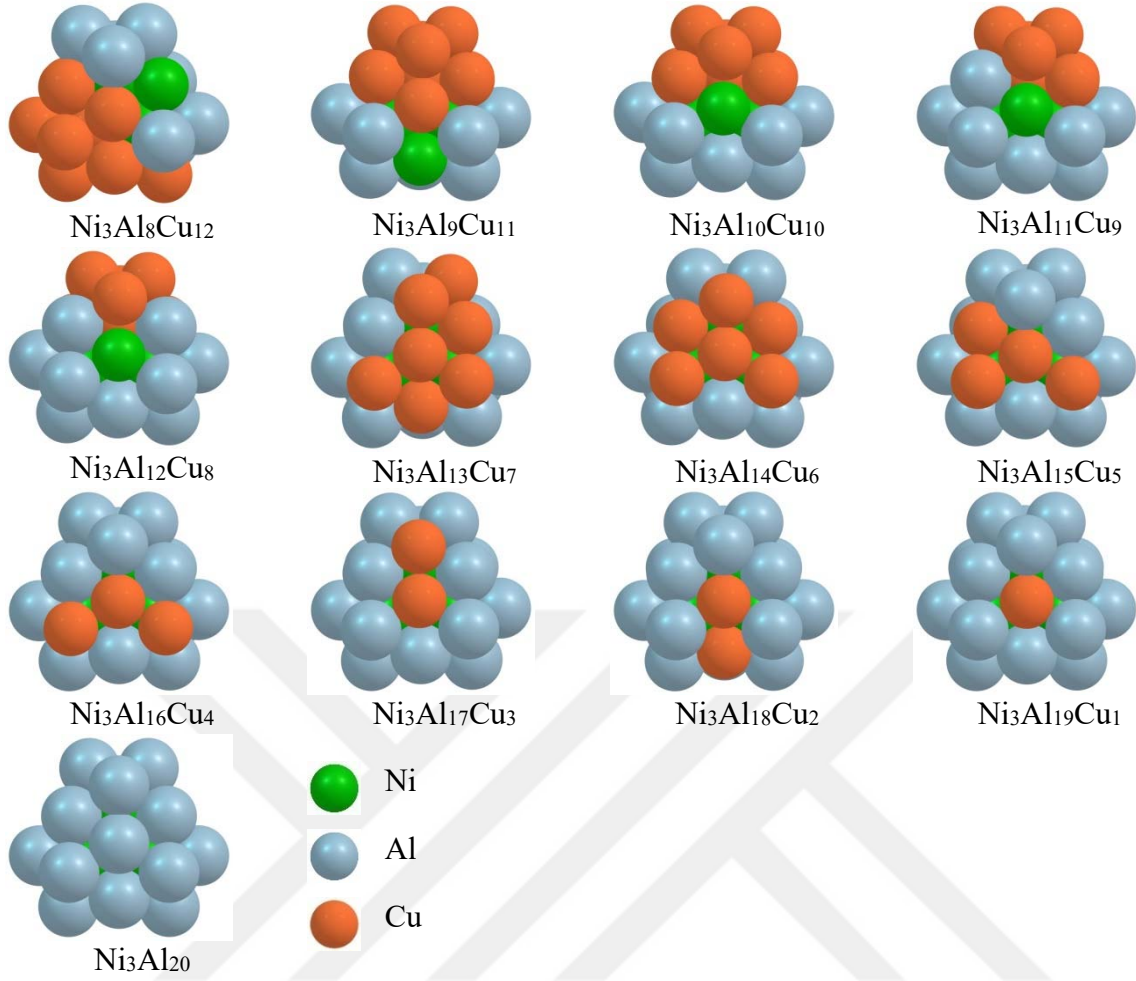


Şekil 3.41 $Ni_2Al_nCu_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.

23 atomdan oluşan $Ni_3Al_nCu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) üçlü nanoalaşımaların optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri Şekil 3.42’de verilmiştir. Şekil 3.42’de verilen tüm global minimum geometrilerde, Al ve Cu atomları çoğunlukla nanoalaşımın yüzeyine yerleşmişlerdir. Ni atomları ise kompozisyonundaki Al sayısı arttıkça yüzeyden çekirdeğe doğru yerleşmişlerdir.



Şekil 3.42 $Ni_3Al_nCu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımalarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.

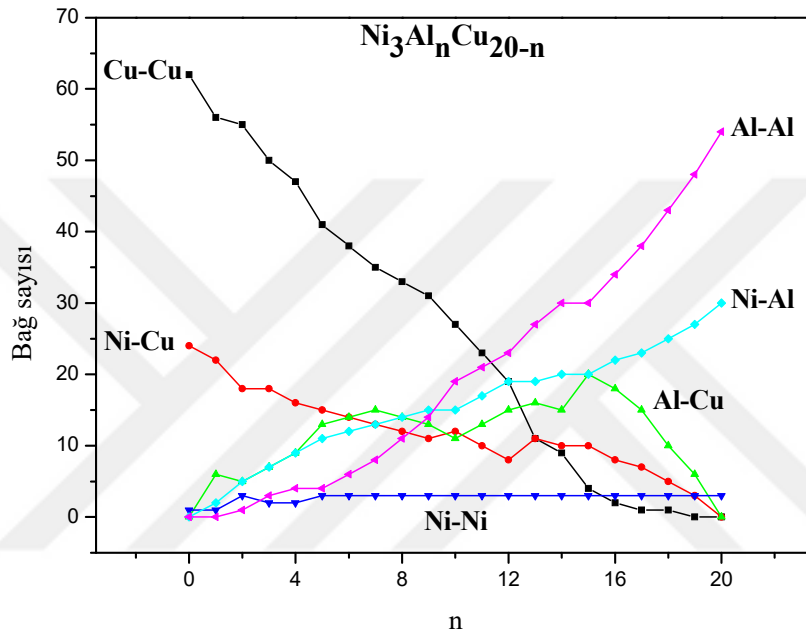


Şekil 3.42 (devam ediyor).

Şekil 3.42’de verilen global minimum geometrileri Ni atomlarının yerleşme tercihine göre dört gruba ayırmak mümkündür. $Ni_3Al_nCu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımalarında $n=0$ ve 1 değerini aldığı kompozisyonlarda 3 Ni atomu da yüzeye yerleşmiştir. $n=2-4$ değerini aldığı kompozisyonlarda 3 Ni atomundan ikisi yüzeye, biri çekirdeğe yerleşmiştir. $n=5-12$ değerini aldığı kompozisyonlarda 3 Ni atomundan biri yüzeye, ikisi çekirdeğe yerleşmiştir. $n=13-20$ değerini aldığı kompozisyonlarda ise 3 Ni atomu da çekirdeğe yerleşmiştir. Sonuç olarak, Al ve Cu atomlarının yüzeye yerleşmeyi tercih ettiği ve Ni atomlarının ise çoğunlukla iç kabuğa yerleşme eğiliminde oldukları sonucu elde edilmiştir.

$Ni_3Al_nCu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımalarının Şekil 3.42’de verilen tüm global minimum geometrilerinde atom türleri arasındaki bağ sayılarının değişimi Al atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.43’de gösterilmiştir. Ni atomları Şekil 3.42 ile verilen global minimum geometrilerde $n=0-1$ ve $n=3-4$ olduğu kompozisyonlarda Ni atomlarının bazıları yüzeye bazıları çekirdeğe yerleştikleri için Ni atomlarının birbirleri ile yaptıkları Ni-Ni bağ

sayısının diğer kompozisyonlarına göre az olduğu görülmüştür. $n= 5-20$ olduğu kompozisyonlarda Ni atomları daima birbiriyle bağ yapacak şekilde yerleşmişlerdir. Bu nedenle $n=5-20$ olduğu kompozisyonlarda Ni-Ni bağ sayısı daima sabittir. Kompozisyonlarda n sayısı arttıkça Cu atomlarının sayısı azaldığı için Cu-Cu ve Ni-Cu bağ sayıları azalmıştır. Kompozisyonlarda n sayısı arttıkça Al atomlarının sayısı arttığı için Al-Al ve Ni-Al bağ sayıları artmıştır.



Şekil 3.43 Ni₃Al_nCu_(20-n) (n=0-20) nanoalaşmaları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.

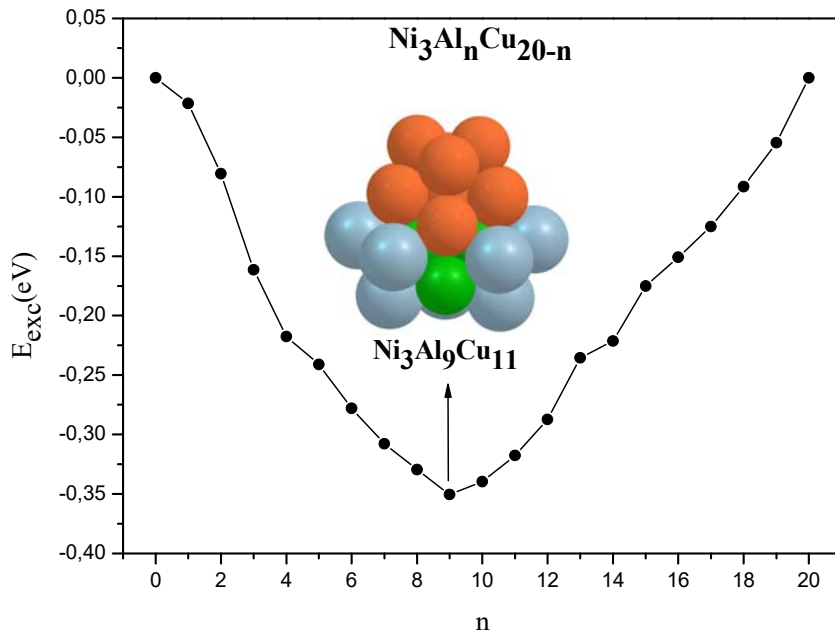
Ni₃Al_nCu_(20-n) (n=0-20) nanoalaşmaları için global minimum enerjileri ve mevcut ise nokta grupları Çizelge 3.15’de verilmiştir.

Çizelge 3.15 Ni₃Al_nCu_(20-n) (n=0-20) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.

Kompozisyon	E (eV)	Nokta Grubu
Ni ₃ Cu ₂₀	-63.73697732	Cs
Ni ₃ Al ₁ Cu ₁₉	-63.97426068	Cs
Ni ₃ Al ₂ Cu ₁₈	-64.24898873	C1
Ni ₃ Al ₃ Cu ₁₇	-64.54572216	C1
Ni ₃ Al ₄ Cu ₁₆	-64.81757498	C1

Çizelge 3.15 (devam ediyor).

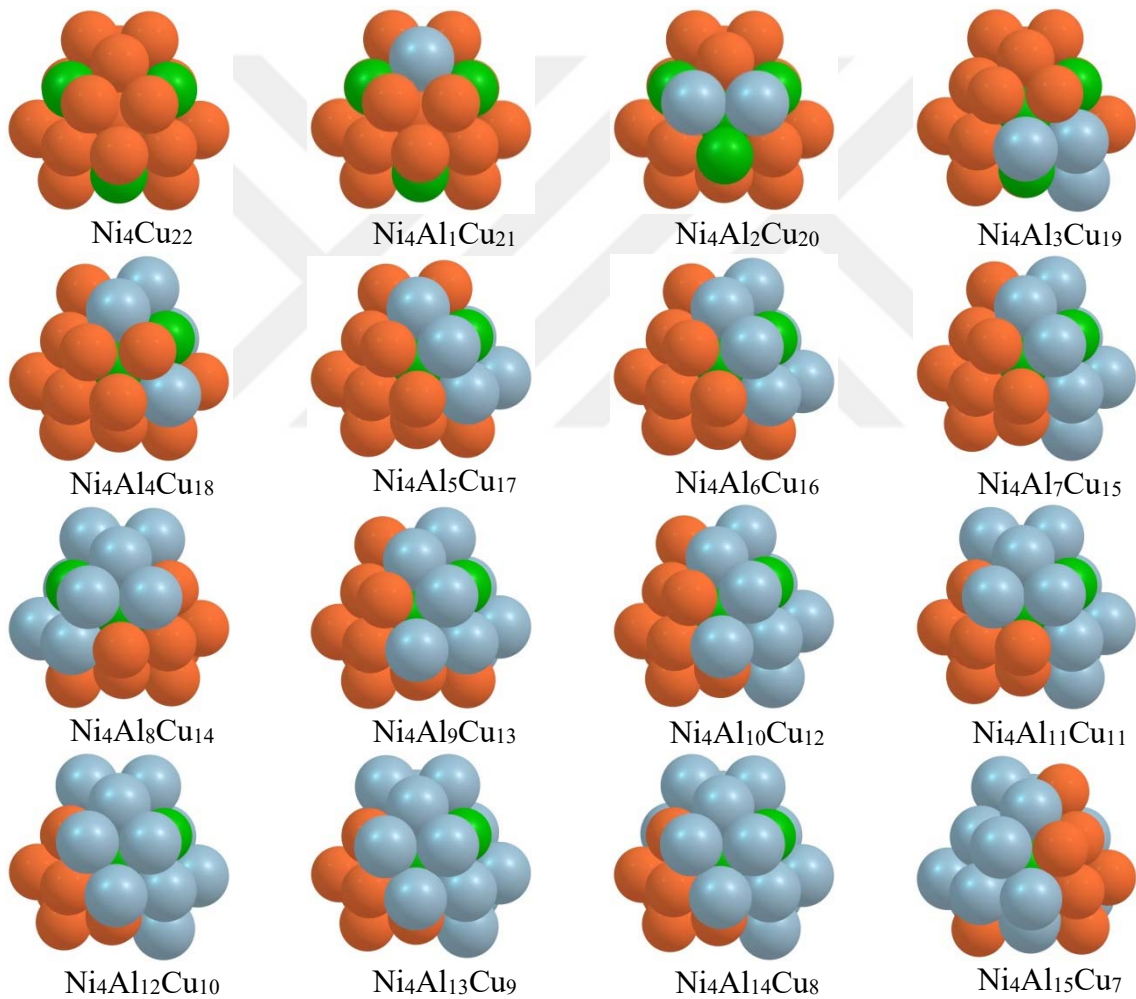
Ni ₃ Al ₅ Cu ₁₅	-65.05669176	Cs
Ni ₃ Al ₆ Cu ₁₄	-65.30936347	C1
Ni ₃ Al ₇ Cu ₁₃	-65.55483390	Cs
Ni ₃ Al ₈ Cu ₁₂	-65.79243194	C1
Ni ₃ Al ₉ Cu ₁₁	-66.02916714	Cs
Ni ₃ Al ₁₀ Cu ₁₀	-66.23399289	Cs
Ni ₃ Al ₁₁ Cu ₉	-66.42773331	C1
Ni ₃ Al ₁₂ Cu ₈	-66.61318860	Cs
Ni ₃ Al ₁₃ Cu ₇	-66.77711624	C1
Ni ₃ Al ₁₄ Cu ₆	-66.97863379	Cs
Ni ₃ Al ₁₅ Cu ₅	-67.14817444	C1
Ni ₃ Al ₁₆ Cu ₄	-67.33973325	Cs
Ni ₃ Al ₁₇ Cu ₃	-67.52971169	Cs
Ni ₃ Al ₁₈ Cu ₂	-67.71178042	Cs
Ni ₃ Al ₁₉ Cu ₁	-67.89071194	C3v
Ni ₃ Al ₂₀	-68.05175119	D3h



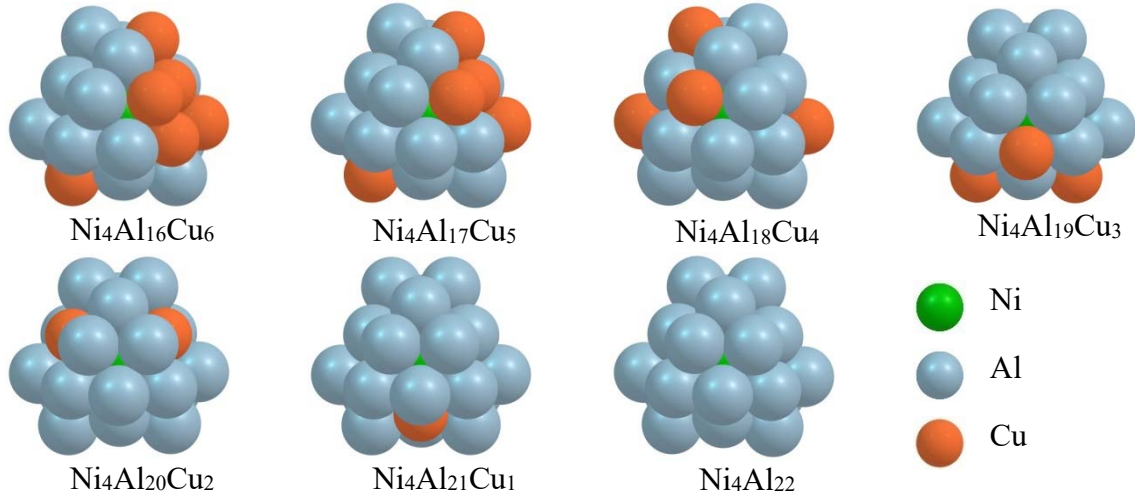
Şekil 3.44 Ni₃Al_nCu_(20-n) (n=0-20) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.

Çizelge 3.15’de verilen enerji değerleri kullanılarak hesaplanan E_{exc} değerleri, 23 atomdan oluşan $Ni_3Al_nCu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımaları için Al atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.44’de gösterilmiştir. Şekil 3.44’de açıkça görüldüğü üzere $Ni_3Al_nCu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımalarının en kararlı kompozisyonu $Ni_3Al_9Cu_{11}$ kompozisyonudur. $Ni_3Al_9Cu_{11}$ kompozisyonunda 2 Ni atomu çekirdeğe, 1 Ni atomu yüzeye yerleşmiştir. Al ve Cu atomları ise birbirlerinden ayrılarak nanoalaşımın çekirdeğine ve yüzeyine yerleşmişlerdir.

26 atomdan oluşan $Ni_4Al_nCu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) üçlü nanoalaşımaların optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri Şekil 3.45’de verilmiştir.



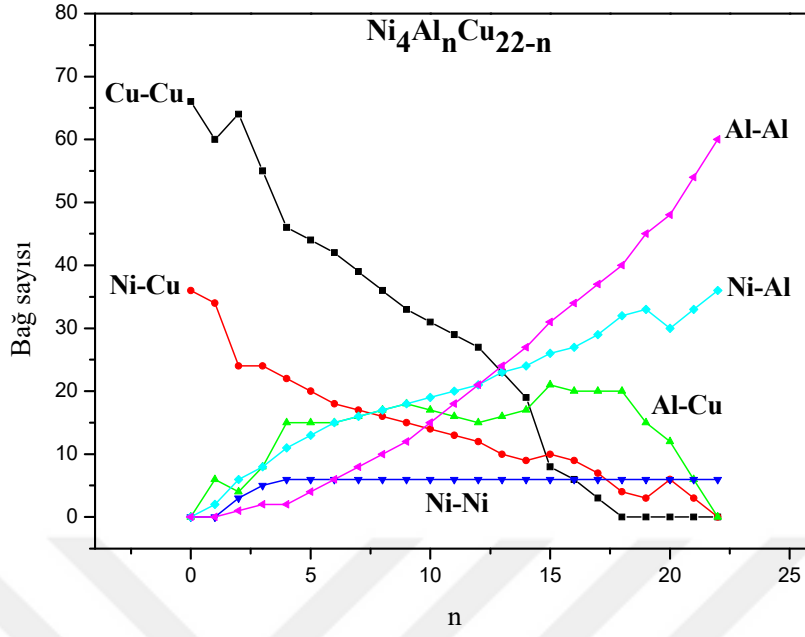
Şekil 3.45 $Ni_4Al_nCu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımalarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.



Şekil 3.45 (devam ediyor).

Şekil 3.45’de verilen tüm global minimum geometrilerde, Al ve Cu atomları çoğunlukla nanoalaşımın yüzeyine yerleşmişlerdir. Ni atomlarının ise kompozisyonundaki Al sayısı arttıkça yüzeyden çekirdeğe doğru yerleştiği görülmüştür. Ni atomlarının tamamen çekirdeğe yerleştiği kompozisyon $Ni_4Al_{15}Cu_7$ kompozisyonudur. $Ni_4Al_nCu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımalarında $n= 15-22$ değerini aldığı kompozisyonlarda 4 Ni atomu da çekirdeğe yerleşmiştir. Bu kompozisyondan sonraki kompozisyonlarda Al atomları yüzeydeki Cu atomları yerine yerleşmişlerdir. Sonuç olarak, Al ve Cu atomlarının yüzeye yerleşmeyi tercih ettiği ve Ni atomlarının ise çoğunlukla iç kabuğa yerleşme eğiliminde oldukları sonucu elde edilmiştir.

$Ni_4Al_nCu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımalarının Şekil 3.45’de verilen tüm global minimum geometrilerinde atom türleri arasındaki bağ sayılarının değişimi Al atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.46’da gösterilmiştir. Ni atomları Şekil 3.45 ile verilen global minimum geometrilerde $n=0-1$ olduğu kompozisyonlarda yüzeyin farklı noktalarına yerleştikleri için bağ yapamazlar. Bu nedenle $n=0-1$ olduğu kompozisyonlarda Ni atomlarının birbirleriyle yaptıkları Ni-Ni bağ sayısının sıfır olduğu görülmüştür. $n=2-3$ olduğu kompozisyonlarda Ni atomlarının bazıları yüzeye diğer Ni atomlarıyla bağ yapamayacak şekilde yerleştikleri için Ni-Ni bağ sayısı $n=4-22$ olduğu kompozisyonlara göre azdır. $n= 4-22$ olduğu kompozisyonlarda Ni atomları daima birbiriyle bağ yapacak şekilde yerleşmişlerdir. Bu nedenle $n=4-22$ olduğu kompozisyonlarda Ni-Ni bağ sayısının daima sabit ve $n=0-3$ olduğu kompozisyonlara göre fazla olduğu görülmüştür. Kompozisyonlarda n sayısı arttıkça Cu atomlarının sayısı azaldığı için Cu-Cu ve Ni-Cu bağ sayıları azalmıştır. Kompozisyonlarda n sayısı arttıkça Al atomlarının sayısı arttığı için Al-Al ve Ni-Al bağ sayıları artmıştır.



Şekil 3.46 $Ni_4Al_nCu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşmaları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.

$Ni_4Al_nCu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşmaları için global minimum enerjileri ve mevcut ise nokta grupları Çizelge 3.16’da verilmiştir.

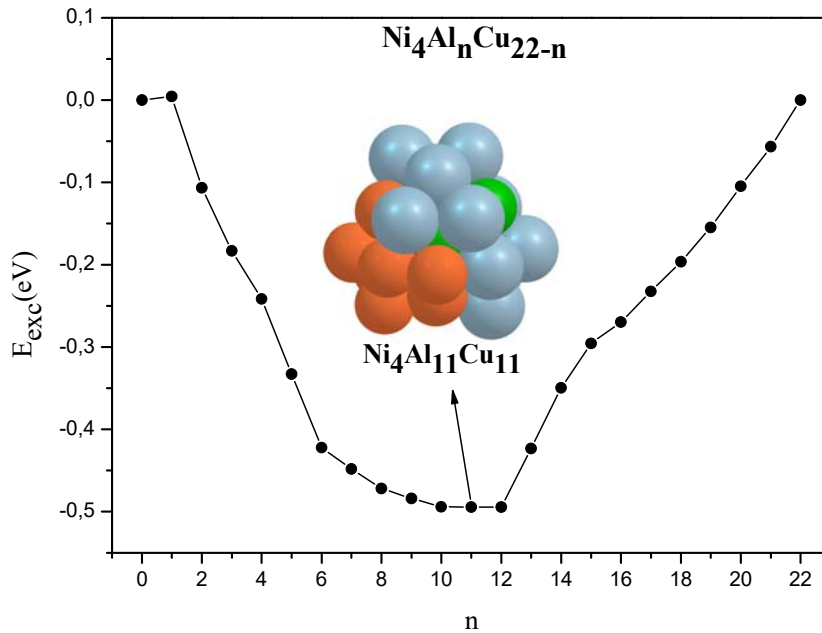
Çizelge 3.16 $Ni_4Al_nCu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.

Kompozisyon	E (eV)	Nokta Grubu
Ni_4Cu_{22}	-72.99440198	Td
$Ni_4Al_1Cu_{21}$	-73.25253100	C2v
$Ni_4Al_2Cu_{20}$	-73.62575828	Cs
$Ni_4Al_3Cu_{19}$	-73.96467174	Cs
$Ni_4Al_4Cu_{18}$	-74.28516696	Cs
$Ni_4Al_5Cu_{17}$	-74.63903635	Cs
$Ni_4Al_6Cu_{16}$	-74.99079068	C3v
$Ni_4Al_7Cu_{15}$	-75.27887108	C1
$Ni_4Al_8Cu_{14}$	-75.56492644	Cs
$Ni_4Al_9Cu_{13}$	-75.83938823	C1
$Ni_4Al_{10}Cu_{12}$	-76.11166218	Cs
$Ni_4Al_{11}Cu_{11}$	-76.37447042	C1

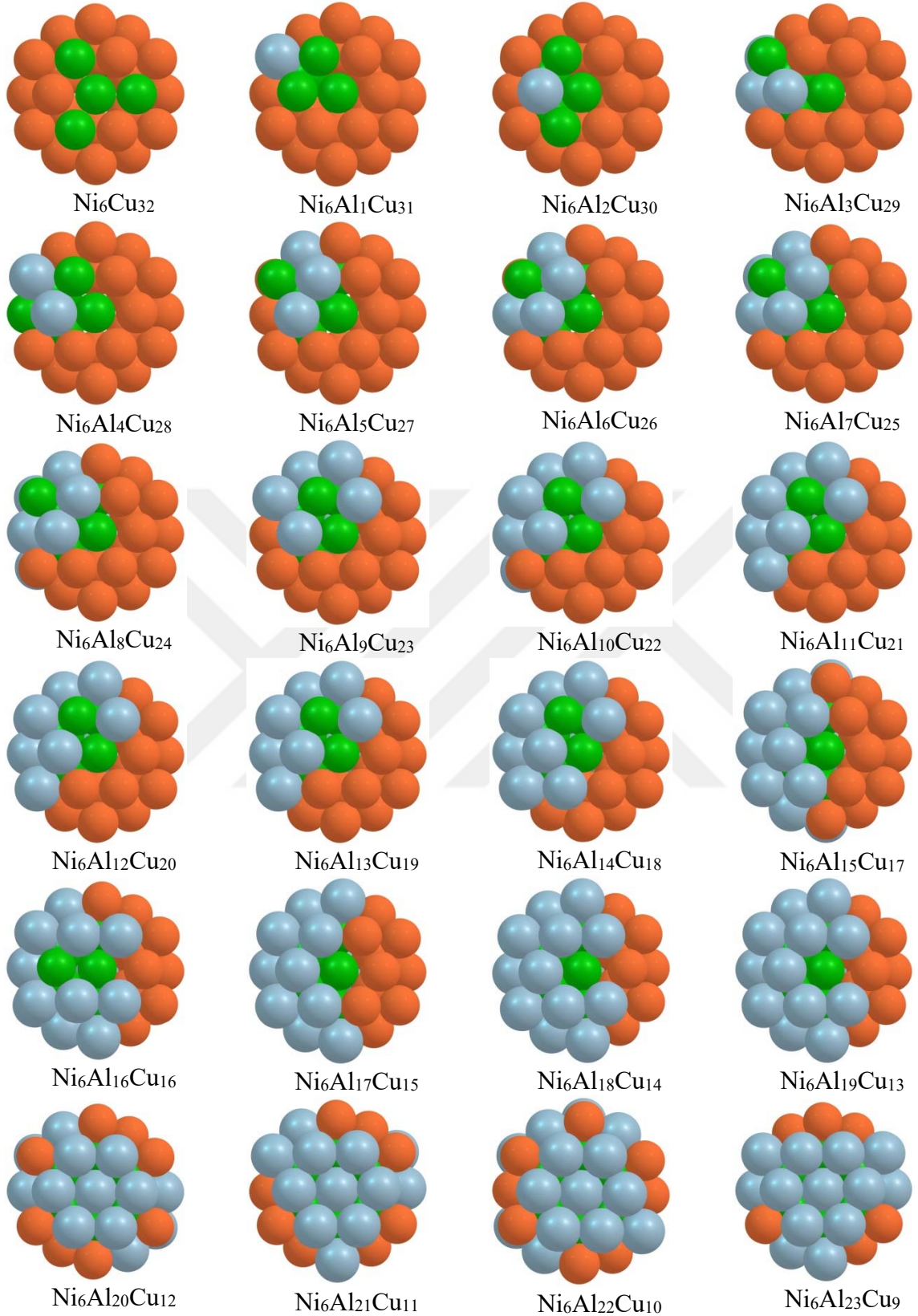
Çizelge 3.16 (devam ediyor).

Ni ₄ Al ₁₂ Cu ₁₀	-76.63665220	C3v
Ni ₄ Al ₁₃ Cu ₉	-76.82798216	Cs
Ni ₄ Al ₁₄ Cu ₈	-77.01670845	C1
Ni ₄ Al ₁₅ Cu ₇	-77.22489393	C1
Ni ₄ Al ₁₆ Cu ₆	-77.46140390	Cs
Ni ₄ Al ₁₇ Cu ₅	-77.68643383	Cs
Ni ₄ Al ₁₈ Cu ₄	-77.91268379	Cs
Ni ₄ Al ₁₉ Cu ₃	-78.13332118	C3v
Ni ₄ Al ₂₀ Cu ₂	-78.34576431	C2v
Ni ₄ Al ₂₁ Cu ₁	-78.55972519	C3v
Ni ₄ Al ₂₂	-78.76554773	Td

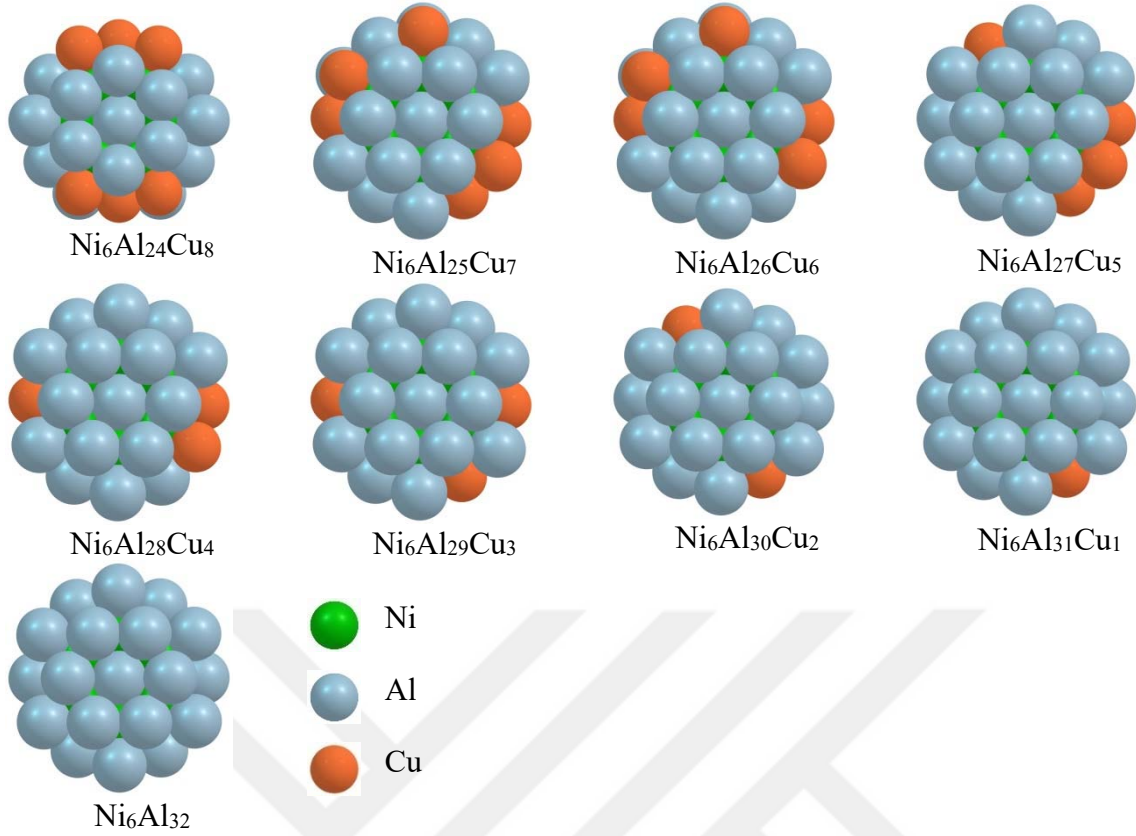
Çizelge 3.16’da verilen enerji değerleri kullanılarak hesaplanan E_{exc} değerleri, 26 atomdan oluşan Ni₄Al_nCu_(22-n) (n=0-22) nanoalaşımaları için Al atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.47’de gösterilmiştir. Şekil 3.47’de görüldüğü üzere Ni₄Al_nCu_(22-n) (n=0-22) nanoalaşımalarının en kararlı kompozisyonu Ni₄Al₁₁Cu₁₁ kompozisyonudur. Ni₄Al₁₁Cu₁₁ kompozisyonunda 1 Ni atomu yüzeye, 3 Ni atomu çekirdeğe yerleşmiştir. Al ve Cu atomları ise birbirlerinden ayrışarak nanoalaşımın çekirdeğine ve yüzeyine yerleşmişlerdir.



Şekil 3.47 Ni₄Al_nCu_(22-n) (n=0-22) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.



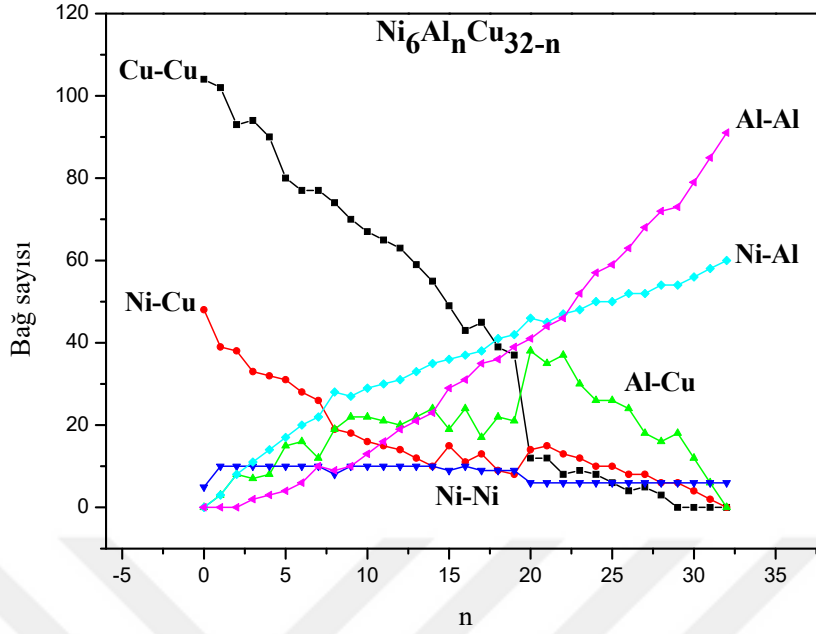
Şekil 3.48 $Ni_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşımalarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.



Şekil 3.48 (devam ediyor).

38 atomdan oluşan $Ni_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) üçlü nanoalaşımın optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri Şekil 3.48’de verilmiştir. Şekil 3.48’de verilen tüm global minimum geometrilerde, Al ve Cu atomları çoğunlukla nanoalaşımın yüzeyine yerleşmişlerdir. Ni atomları ise kompozisyondaki Al sayısı arttıkça yüzeyden çekirdeğe doğru yerleşmişlerdir. Ni atomlarının tamamen çekirdeğe yerleştiği kompozisyon $Ni_6Al_{20}Cu_{12}$ kompozisyonudur. $Ni_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşımında $n= 20-32$ değerini aldığı kompozisyonlarda 6 Ni atomu da çekirdeğe yerleşmiştir. Bu kompozisyondan sonraki kompozisyonlarda Al atomlarının yüzeydeki Cu atomları yerine yerleştikleri görülmüştür. Sonuç olarak, Al ve Cu atomlarının yüzeye yerleşmeyi tercih ettiği ve Ni atomlarının ise çoğunlukla iç kabuğa yerleşme eğiliminde oldukları sonucu elde edilmiştir.

$Ni_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşımının Şekil 3.48’de verilen tüm global minimum geometrilerinde atom türleri arasındaki bağ sayılarının değişimi Al atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.49’da gösterilmiştir.



Şekil 3.49 $Ni_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşmaları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.

Ni atomları Şekil 3.48 ile verilen global minimum geometrilerde $n= 0-19$ olduğu kompozisyonlarda yüzeyin farklı noktalarına ve çekirdeğe yerleştikleri için Ni atomlarının birbirleriyle yaptıkları Ni-Ni bağ sayısı sabit kalmamıştır. $n= 20-32$ olduğu kompozisyonlarda ise Ni atomlarının hepsi çekirdeğe yerleşmişlerdir. Bu nedenle $n=20-32$ olduğu kompozisyonlarda Ni-Ni bağ sayısının daima sabit olduğu görülmüştür. Kompozisyonlarda n sayısı arttıkça Cu atomlarının sayısı azaldığı için Cu-Cu ve Ni-Cu bağ sayıları azalmıştır. Kompozisyonlarda n sayısı arttıkça Al atomlarının sayısı arttığı için Al-Al ve Ni-Al bağ sayıları artmıştır.

$Ni_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşmaları için global minimum enerjileri ve mevcut ise nokta grupları Çizelge 3.17’de verilmiştir.

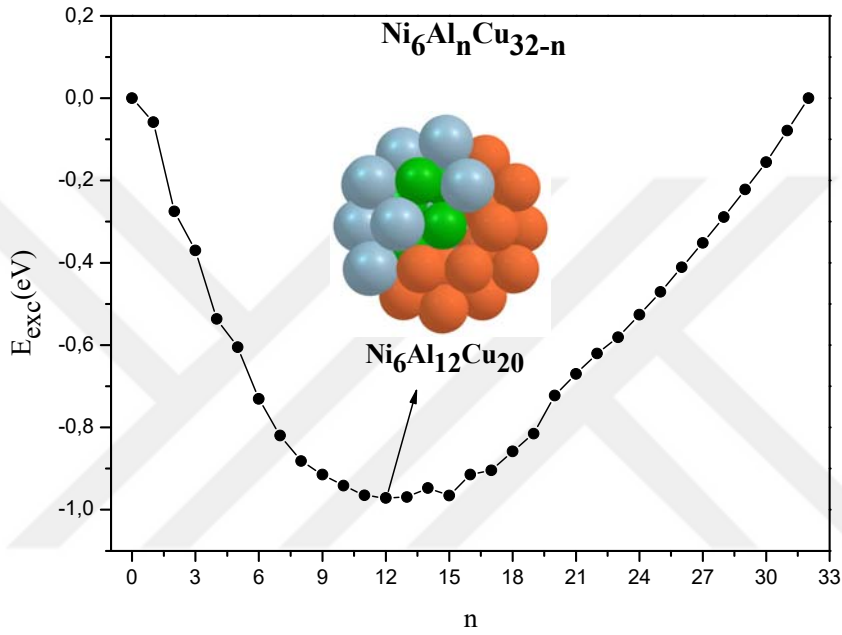
Çizelge 3.17 $Ni_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.

Kompozisyon	E (eV)	Nokta Grubu
Ni_6Cu_{32}	-110.2285416	Cs
$Ni_6Al_1Cu_{31}$	-110.5314287	C1
$Ni_6Al_2Cu_{30}$	-110.9923084	Cs

Çizelge 3.17 (devam ediyor).

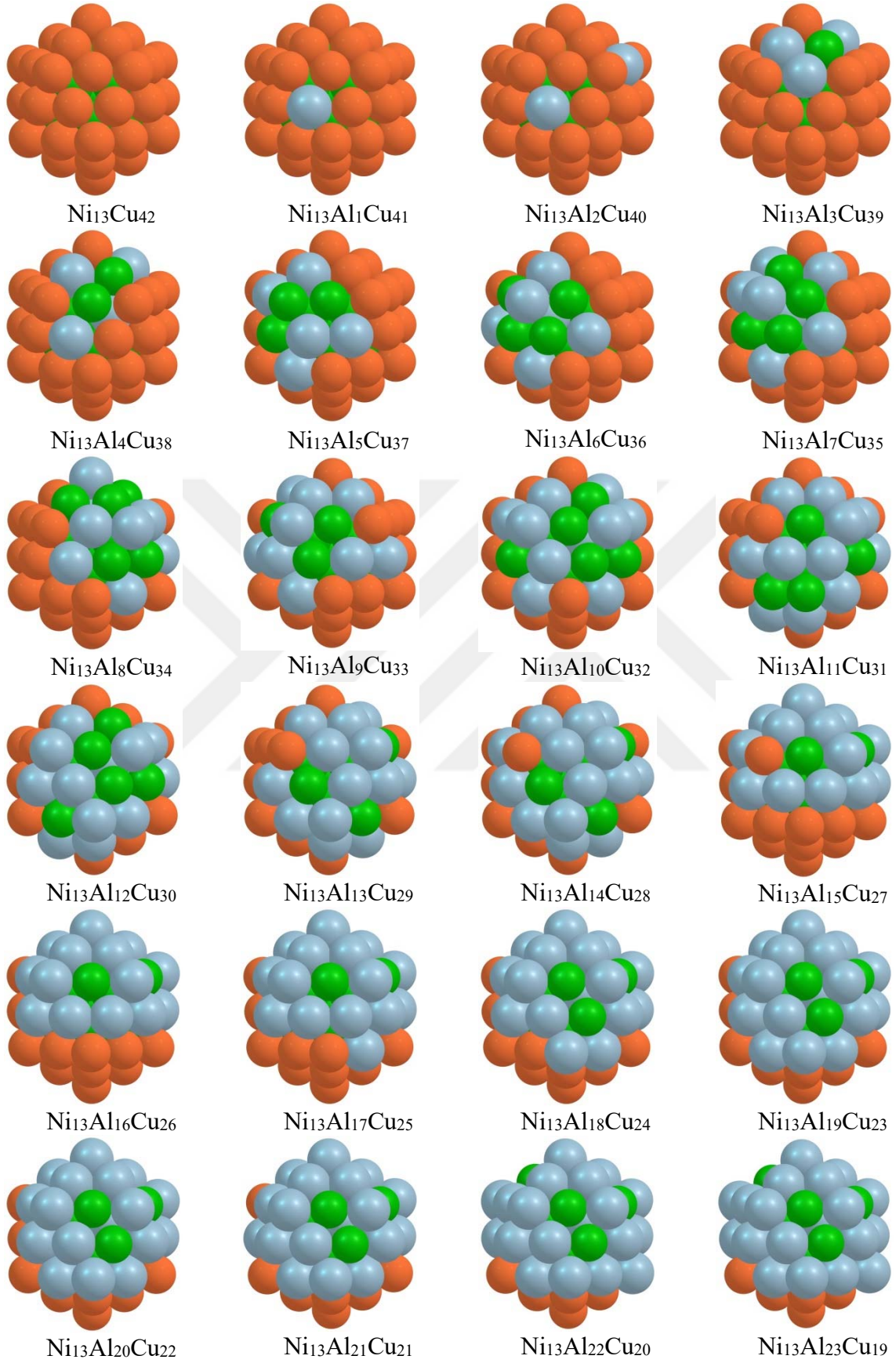
Ni ₆ Al ₃ Cu ₂₉	-111.3310521	C1
Ni ₆ Al ₄ Cu ₂₈	-111.7415589	C1
Ni ₆ Al ₅ Cu ₂₇	-112.0550840	C1
Ni ₆ Al ₆ Cu ₂₆	-112.4247524	Cs
Ni ₆ Al ₇ Cu ₂₅	-112.7580782	Cs
Ni ₆ Al ₈ Cu ₂₄	-113.0640095	C1
Ni ₆ Al ₉ Cu ₂₃	-113.3414152	C1
Ni ₆ Al ₁₀ Cu ₂₂	-113.6126415	C1
Ni ₆ Al ₁₁ Cu ₂₁	-113.8799397	C1
Ni ₆ Al ₁₂ Cu ₂₀	-114.1303958	C1
Ni ₆ Al ₁₃ Cu ₁₉	-114.3727943	C1
Ni ₆ Al ₁₄ Cu ₁₈	-114.5951326	C1
Ni ₆ Al ₁₅ Cu ₁₇	-114.8578552	Cs
Ni ₆ Al ₁₆ Cu ₁₆	-115.0508924	C1
Ni ₆ Al ₁₇ Cu ₁₅	-115.2843284	Cs
Ni ₆ Al ₁₈ Cu ₁₄	-115.4830095	C1
Ni ₆ Al ₁₉ Cu ₁₃	-115.6839731	Cs
Ni ₆ Al ₂₀ Cu ₁₂	-115.8357960	C2v
Ni ₆ Al ₂₁ Cu ₁₁	-116.0274779	C1
Ni ₆ Al ₂₂ Cu ₁₀	-116.2215249	C1
Ni ₆ Al ₂₃ Cu ₉	-116.4266039	Cs
Ni ₆ Al ₂₄ Cu ₈	-116.6157772	Cs
Ni ₆ Al ₂₅ Cu ₇	-116.8049434	C1
Ni ₆ Al ₂₆ Cu ₆	-116.9895295	C1
Ni ₆ Al ₂₇ Cu ₅	-117.1745972	Cs
Ni ₆ Al ₂₈ Cu ₄	-117.3560100	Cs
Ni ₆ Al ₂₉ Cu ₃	-117.5331834	Cs
Ni ₆ Al ₃₀ Cu ₂	-117.7104379	D2h
Ni ₆ Al ₃₁ Cu ₁	-117.8778724	C2v
Ni ₆ Al ₃₂	-118.0435807	D6h

Çizelge 3.17’de verilen enerji değerleri kullanılarak hesaplanan E_{exc} değerleri, 38 atomdan oluşan $Ni_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşmaları için Al atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.50’de gösterilmiştir. Şekil 3.50’de görüldüğü üzere $Ni_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşmalarının en kararlı kompozisyonu $Ni_6Al_{12}Cu_{20}$ kompozisyonudur. $Ni_6Al_{12}Cu_{20}$ kompozisyonunda Ni atomları yüzeye ve çekirdeğe eşit sayıda yerleşmişlerdir. Al ve Cu atomları ise birbirlerinden ayrılarak nanoalaşımın çekirdeğine ve yüzeyine yerleşmişlerdir.

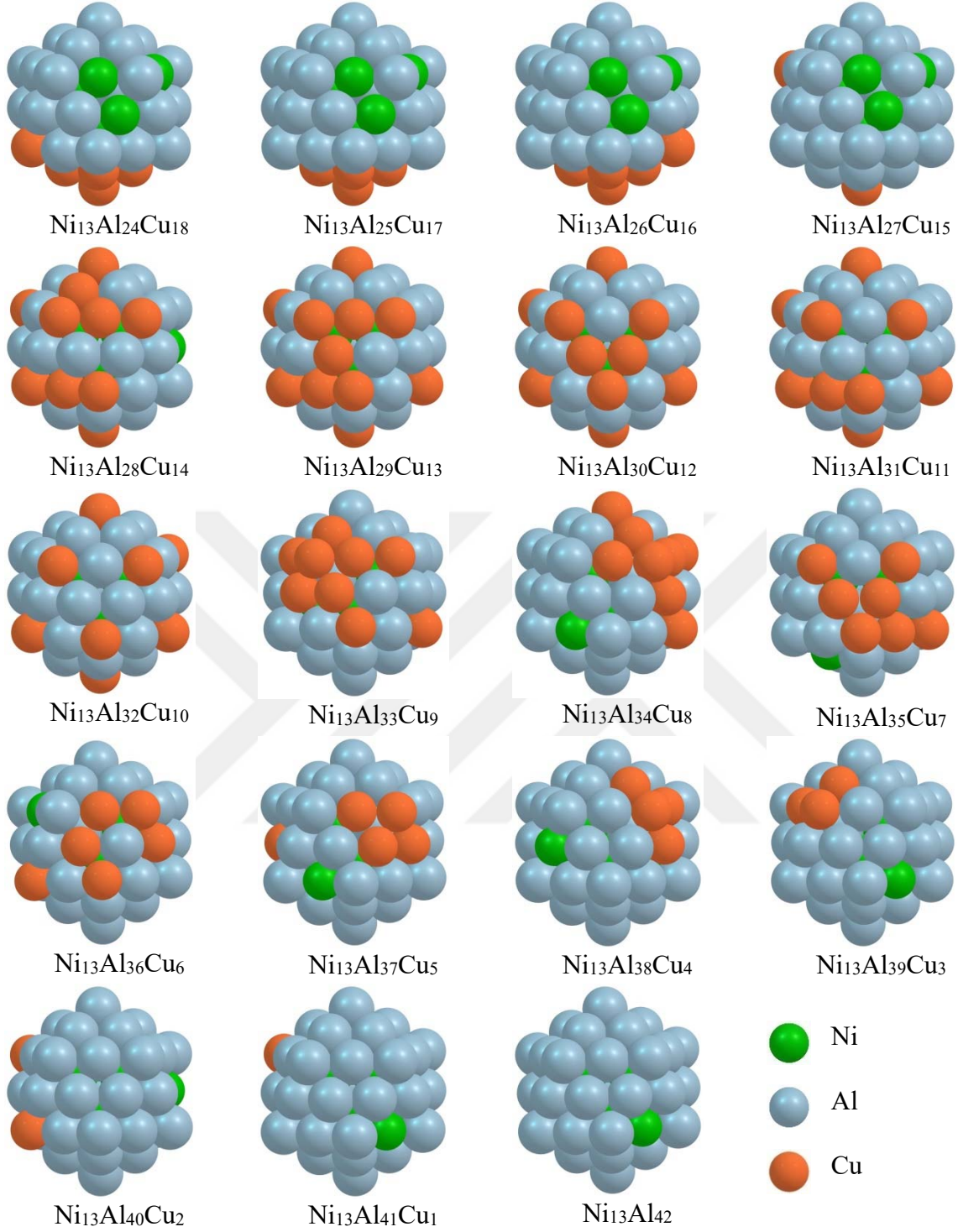


Şekil 3.50 $Ni_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşmalarının fazlalık enerji değişimi.

55 atomdan oluşan $Ni_{13}Al_nCu_{(42-n)}$ ($n=0-42$) üçlü nanoalaşmaların optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri Şekil 3.51’de verilmiştir. Şekil 3.51’de verilen tüm global minimum geometrilerde, Al ve Cu atomları çoğunlukla nanoalaşımın yüzeyine yerleşmişlerdir. Ni atomları ise $Ni_{13}Al_nCu_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşmalarında $n=0-2$ değerini aldığı kompozisyonlar hariç diğer tüm kompozisyonlarda üç katmana da yerleşmişlerdir. Sonuç olarak, Al ve Cu atomlarının çoğunlukla yüzeye yerleşmeyi tercih ettiği ve Ni atomlarının ise çoğunlukla iç kabuğa yerleşme eğiliminde oldukları sonucu elde edilmiştir.

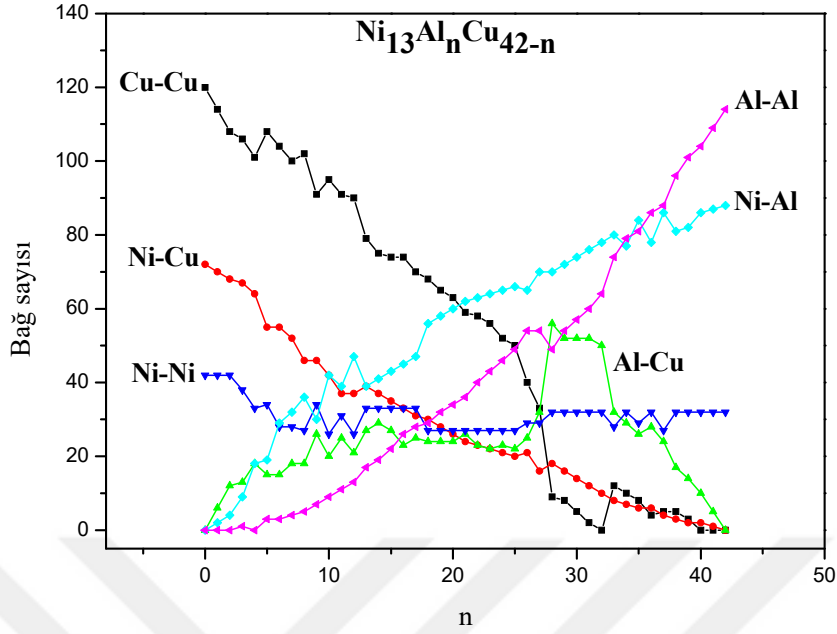


Şekil 3.51 $Ni_{13}Al_nCu_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşımalarının optimizasyon sonucu elde edilen global minimum geometrileri.



Şekil 3.51 (devam ediyor).

$Ni_{13}Al_nCu_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşımalarının Şekil 3.51’de verilen tüm global minimum geometrilerinde atom türleri arasındaki bağ sayılarının değişimi Al atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.52’de gösterilmiştir.



Şekil 3.52 $Ni_{13}Al_nCu_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşmaları için bağ sayılarının kompozisyona bağlı değişimi.

Ni atomları Şekil 3.51 ile verilen global minimum geometrielerde $n= 0-2$ olduğu kompozisyonlarda alt kabuğa ve çekirdeğe yerleştikleri için Ni atomlarının birbirleriyle yaptıkları Ni-Ni bağ sayısının sabit ve diğer kompozisyonlara göre fazla olduğu görülmüştür. $n= 3-42$ olduğu kompozisyonlarda ise Ni atomları üç katmana da yerleşmişlerdir. Dolayısıyla bazı Ni atomları arasında Ni-Ni bağı oluşmamıştır. Bu nedenle $n=3-42$ olduğu kompozisyonlarda Ni-Ni bağları az oluşmuştur ve Ni-Ni bağ sayısı sabit kalmamıştır. Kompozisyonlarda n sayısı arttıkça Cu atomlarının sayısı azaldığı için Cu-Cu ve Ni-Cu bağ sayıları azalmıştır. Kompozisyonlarda n sayısı arttıkça Al atomlarının sayısı arttığı için Al-Al ve Ni-Al bağ sayıları artmıştır.

$Ni_{13}Al_nCu_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşmaları için global minimum enerjileri ve mevcut ise nokta grupları Çizelge 3.18’de verilmiştir.

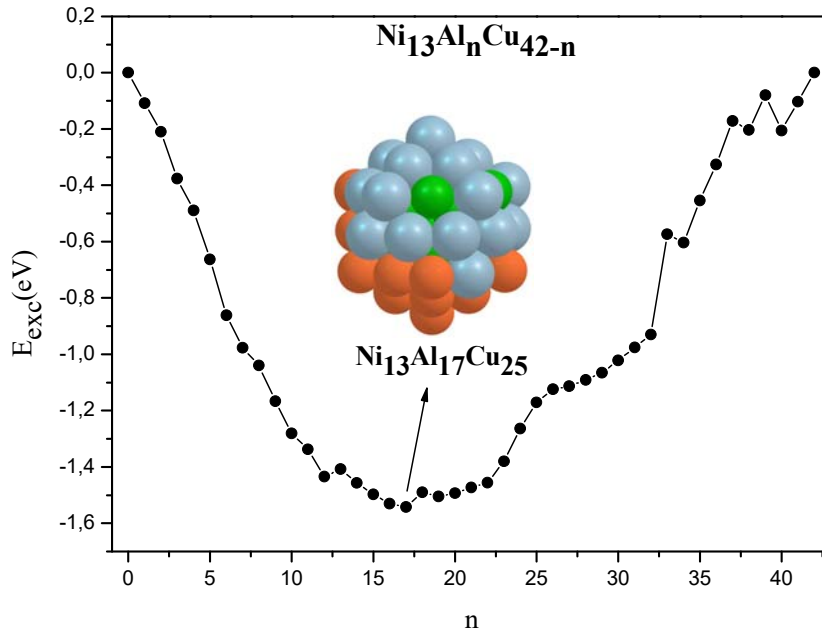
Çizelge 3.18 $Ni_{13}Al_nCu_{(42-n)}$ ($n=0-42$) kompozisyonlarının nokta grupları ve global minimum enerjileri.

Kompozisyon	E (eV)	Nokta Grubu
$Ni_{13}Cu_{42}$	-169.3690893	Ih
$Ni_{13}Al_1Cu_{41}$	-169.7751605	C2v
$Ni_{13}Al_2Cu_{40}$	-170.1743427	Cs
$Ni_{13}Al_3Cu_{39}$	-170.6382941	C1
$Ni_{13}Al_4Cu_{38}$	-171.0483426	Cs
$Ni_{13}Al_5Cu_{37}$	-171.5202119	C1
$Ni_{13}Al_6Cu_{36}$	-172.0158110	Cs
$Ni_{13}Al_7Cu_{35}$	-172.4288354	C1
$Ni_{13}Al_8Cu_{34}$	-172.7887385	Cs
$Ni_{13}Al_9Cu_{33}$	-173.2132258	C1
$Ni_{13}Al_{10}Cu_{32}$	-173.6255703	C1
$Ni_{13}Al_{11}Cu_{31}$	-173.9796664	C1
$Ni_{13}Al_{12}Cu_{30}$	-174.3742270	C1
$Ni_{13}Al_{13}Cu_{29}$	-174.6448478	C1
$Ni_{13}Al_{14}Cu_{28}$	-174.9911545	C1
$Ni_{13}Al_{15}Cu_{27}$	-175.3296302	C1
$Ni_{13}Al_{16}Cu_{26}$	-175.6606555	C1
$Ni_{13}Al_{17}Cu_{25}$	-175.9700698	C1
$Ni_{13}Al_{18}Cu_{24}$	-176.2151896	C1
$Ni_{13}Al_{19}Cu_{23}$	-176.5269824	C1
$Ni_{13}Al_{20}Cu_{22}$	-176.8130812	C1
$Ni_{13}Al_{21}Cu_{21}$	-177.0902181	C1
$Ni_{13}Al_{22}Cu_{20}$	-177.3715902	C1
$Ni_{13}Al_{23}Cu_{19}$	-177.5931914	C1
$Ni_{13}Al_{24}Cu_{18}$	-177.7736982	C1
$Ni_{13}Al_{25}Cu_{17}$	-177.9786049	C1
$Ni_{13}Al_{26}Cu_{16}$	-178.2296039	C1
$Ni_{13}Al_{27}Cu_{15}$	-178.5159222	C1
$Ni_{13}Al_{28}Cu_{14}$	-178.7911343	C1
$Ni_{13}Al_{29}Cu_{13}$	-179.0635180	C1

Çizelge 3.18 (devam ediyor).

$Ni_{13}Al_{30}Cu_{12}$	-179.3173069	C1
$Ni_{13}Al_{31}Cu_{11}$	-179.5689512	C2v
$Ni_{13}Al_{32}Cu_{10}$	-179.8203662	C2v
$Ni_{13}Al_{33}Cu_9$	-179.7617720	C1
$Ni_{13}Al_{34}Cu_8$	-180.0892065	C1
$Ni_{13}Al_{35}Cu_7$	-180.2375034	Cs
$Ni_{13}Al_{36}Cu_6$	-180.4073765	C1
$Ni_{13}Al_{37}Cu_5$	-180.5499836	C1
$Ni_{13}Al_{38}Cu_4$	-180.8799925	C1
$Ni_{13}Al_{39}Cu_3$	-181.0538628	C1
$Ni_{13}Al_{40}Cu_2$	-181.4767437	C2v
$Ni_{13}Al_{41}Cu_1$	-181.6722110	Cs
$Ni_{13}Al_{42}$	-181.8665125	C2v

Çizelge 3.18’de verilen enerji değerleri kullanılarak hesaplanan E_{exc} değerleri, 55 atomdan oluşan $Ni_{13}Al_nCu_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşımaları için Al atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak Şekil 3.53’de gösterilmiştir.



Şekil 3.53 $Ni_{13}Al_nCu_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşımalarının fazlalık enerji değişimi.

Şekil 3.53’de görüldüğü üzere $Ni_{13}Al_nCu_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşımının en kararlı kompozisyonu $Ni_{13}Al_{17}Cu_{25}$ kompozisyonudur. $Ni_{13}Al_{17}Cu_{25}$ kompozisyonunda Ni atomları çoğunlukla iç kabuklara yerleşmişlerdir. Al ve Cu atomları ise birbirlerinden ayrılarak nanoalaşımın alt kabuğuna ve yüzeyine yerleşmişlerdir.

Sonuç olarak, Ni-Al-Cu nanoalaşımında Ni, Al ve Cu atomlarının geometrik motif içindeki yapısal davranışlarının birbirine benzediği görülmüştür. Ni atomları genellikle iç kabuklara yerleşmeyi tercih ederken, Al ve Cu atomları ise yüzeye yerleşmeyi tercih etmişlerdir. Bu nedenle, Al ve Cu atomlarının yüzeye yerleşmeyi tercih ettiği ve Ni atomlarının ise iç kabukta olma eğiliminde oldukları sonucu elde edilmiştir. Ni, Al ve Cu atomlarının geometrik motif içinde iç kabuğa veya dış kabuğa yerleşmesi nanoalaşımın ayrışma derecesini belirleyen parametrelere uygun bir şekilde açıklanabilmektedir. Cu atomu ($113,9 \text{ meV}\text{\AA}^{-2}$) ve Al atomu ($71,4-72,5 \text{ meV}\text{\AA}^{-2}$) ile karşılaştırıldığında Ni atomunun ($149 \text{ meV}\text{\AA}^{-2}$) daha büyük yüzey enerjisine sahip olmasından dolayı Ni atomları iç kabuğa yerleşmeyi tercih etmişlerdir. Al atomları ise nispeten daha küçük yüzey enerjisine sahiptir ve yüzey alanlarını işgal etmeyi tercih etmişlerdir. Bununla birlikte, Ni-Al-Cu nanoalaşımında, iç kabuk bölgeleri çoğunlukla Ni atomları tarafından işgal edilmiştir. Bu durum, Ni ($1,25 \text{ \AA}$) atomlarının Al ($1,43 \text{ \AA}$) ve Cu ($1,28 \text{ \AA}$) atomlarından daha küçük atomik yarıçapa sahip olması ile açıklanmaktadır. Ayrıca, Ni atomunun ($4,44 \text{ eV/atom}$) bağlanma enerjisi, Al atomunun ($3,39 \text{ eV/atom}$) ve Cu atomunun ($3,49 \text{ eV/atom}$) bağlanma enerjisinden daha büyüktür.

Ni, Al ve Cu atomlarının geometrik motif içindeki yapısal davranışlarında nanoalaşımın boyut etkisinin olduğu görülmüştür. $N=19, 23, 26$ ve 38 atomdan oluşan Ni-Al-Cu nanoalaşımında Ni atomları kompozisyondaki Pt sayısı arttıkça iç kabuğa yerleşirken, $N=55$ atomdan oluşan Ni-Al-Cu nanoalaşımında ise Ni atomları neredeyse her kompozisyonda yüzeye yerleşmişlerdir. Ayrıca, $N=19, 23, 26$ ve 38 atomdan oluşan Ni-Al-Cu nanoalaşımının tüm kompozisyonlarında atomlar geometrik motif içinde atom cinsi bakımından ayrışırken, $N=55$ atomdan oluşan Ni-Al-Cu nanoalaşımında atomların geometrik motif içinde ayrışmadığı kompozisyonların mevcut olduğu görülmüştür. Ek olarak, Ni-Al-Cu nanoalaşımında Al atomlarının iç kabuklara yerleştiği tek nanoalaşımın 55 atomdan oluşan Ni-Al-Cu nanoalaşımı olduğu elde edilmiştir.

Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımını karşılaştırıldığında Pt-Al-Cu nanoalaşımında Pt, Al ve Cu atomlarının karıştığı, Ni-Al-Cu nanoalaşımında ise Ni, Al, Cu atomlarının atom kümesi içinde ayrıştığı görülmüştür. Ayrıca, Pt-Al-Cu nanoalaşımında Pt atomu her zaman iç

kabuklara yerleşirken, Ni-Al-Cu nanoalaşımalarında Ni atomları yüzeye de yerleşmişlerdir. Ni atomunun bağlanma enerjisi (4,44 eV/atom) Pt atomuna (5,84 eV/atom) göre, nanoalaşımdaki diğer atomların bağlanma enerjisine büyüklük olarak yakın olduğu için Ni atomları yüzeye de yerleşmeyi tercih etmişlerdir.

İç içe geçmiş 13 atomlu temel ikosahedronlar, poliikosahedron (pIh) yapı ailesini oluşturmaktadırlar [30, 33, 138]. Bu iç içe geçmiş ikosahedron yapılar, bazı atomlarını birbirleriyle paylaşmaktadırlar. Bir poliikosahedron yapı, 13 atomlu temel ikosahedronun merkezindeki atom ikosahedron atomu olarak isimlendirilmek üzere, poliikosahedron içerisinde kaç adet ikosahedron atomu grubu olduğuna göre sınıflandırılmaktadır. Yani nanoalaşımın içerdiği temel ikosahedron yapı sayısına göre bir isimlendirme yapılmaktadır. Örneğin üç adet ikosahedron atomu mevcut ise yapı üçlü ikosahedron (pIh³) olarak sınıflandırılmaktadır [90]. Bu çalışmada Ih motifte ele alınan ve erime analizleri yapılan Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımalarının en kararlı kompozisyonları ve sahip oldukları pIh yapılar Çizelge 3.19’da verilmiştir.

Çizelge 3.19 Ih motifte ele alınan Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımalarının en kararlı kompozisyonları.

Kompozisyon	En Kararlı Kompozisyon	pIh yapı
Cu ₂ Ag _n Au _{17-n} (n=0-17)	Cu ₂ Ag ₁₀ Au ₇	pIh ²
Cu ₃ Ag _n Au _{20-n} (n=0-20)	Cu ₃ Ag ₁₂ Au ₈	pIh ³
Cu ₄ Ag _n Au _{22-n} (n=0-22)	Cu ₄ Ag ₁₂ Au ₁₀	pIh ⁴
Cu ₆ Ag _n Au _{32-n} (n=0-32)	Cu ₆ Ag ₁₈ Au ₁₄	pIh ⁶
Cu ₁₃ Ag _n Au _{42-n} (n=0-42)	Cu ₁₃ Ag ₂₀ Au ₂₂	pIh ¹³
Pt ₂ Al _n Cu _{17-n} (n=0-17)	Pt ₂ Al ₁₂ Cu ₅	pIh ²
Pt ₃ Al _n Cu _{20-n} (n=0-20)	Pt ₃ Al ₁₂ Cu ₈	pIh ³
Pt ₄ Al _n Cu _{22-n} (n=0-22)	Pt ₄ Al ₁₂ Cu ₁₀	pIh ⁴
Pt ₆ Al _n Cu _{32-n} (n=0-32)	Pt ₆ Al ₁₇ Cu ₁₅	pIh ⁶
Pt ₁₂ Al _n Cu _{43-n} (n=0-43)	Pt ₁₂ Al ₂₇ Cu ₁₆	pIh ¹³
Ni ₂ Al _n Cu _{17-n} (n=0-17)	Ni ₂ Al ₆ Cu ₁₁	pIh ²
Ni ₃ Al _n Cu _{20-n} (n=0-20)	Ni ₃ Al ₉ Cu ₁₁	pIh ³
Ni ₄ Al _n Cu _{22-n} (n=0-22)	Ni ₄ Al ₁₁ Cu ₁₁	pIh ⁴
Ni ₆ Al _n Cu _{32-n} (n=0-32)	Ni ₆ Al ₁₂ Cu ₂₀	pIh ⁶
Ni ₁₃ Al _n Cu _{42-n} (n=0-42)	Ni ₁₃ Al ₁₇ Cu ₂₅	pIh ¹³

Sonuç olarak, Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımlarının optimizasyon analizleri sonucunda elde edilen verilerin, bu çalışmada ileri sürülen $\text{Cu}_{\text{çekirdek}}(\text{AgAu})_{\text{kabuk}}$, $\text{Pt}_{\text{çekirdek}}(\text{AlCu})_{\text{kabuk}}$ ve $\text{Ni}_{\text{çekirdek}}(\text{AlCu})_{\text{kabuk}}$ geometrilerini desteklediği görülmüştür.





BÖLÜM 4

Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu NANOALAŞIMLARININ ERİME ANALİZLERİ

Nanoalaşımın erime davranışını tam olarak belirlemek çok önemlidir. Çünkü erime davranışları herhangi bir malzemeden elde edilen cihazlarda optimum performans elde etmek ve cihazların termodinamik ve diğer özelliklerini ayarlamak için yani kısaca, malzemelerin tasarımları ve endüstriyel uygulamaları için rehberlik sağlamaktadır.

Nanoalaşımın erime davranışını anlamak için katı-sıvı faz geçişleri literatürde önemli bir yere sahiptir. Nanoalaşımın katı-sıvı faz geçişi sırasındaki termodinamik özellikleri ve bu özelliklerin nanoalaşımın büyüklüğüne göre farklılık göstermesi çok geniş bir çalışma alanıdır. Katı-sıvı faz geçişinin olduğu sıcaklık erime sıcaklığı olarak tanımlanmaktadır. Son yıllarda, araştırmacılar erime sıcaklığının nanoalaşım büyüklüğü ile değişimini araştırmış ve yapılan deneysel ve teorik çalışmalarda nanoalaşımın erime sıcaklığının nanoalaşımın büyüklüğüne bağlı olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmada, Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımının erime davranışı ve erime sıcaklığının nanoalaşımın büyüklüğüne göre değişimi Kanonik Moleküler Dinamik simülasyonları ile incelenmiştir. Atomlar arası etkileşimler Gupta potansiyel enerji fonksiyonu ile tanımlanmıştır. BH algoritması kullanılarak elde edilen en kararlı kompozisyonlardan başlanarak 5 K'lık artışlarla adım adım ısıtılmış ve nanoalaşımın erime davranışlarına ait veriler elde edilmiştir. Sistemin sıcaklığı Anderson termometresiyle kontrol edilmiştir. Newton hareket denklemleri Hız Verlet algoritması kullanılarak 5 fs ve 400000 zaman adımıyla çözülmüştür.

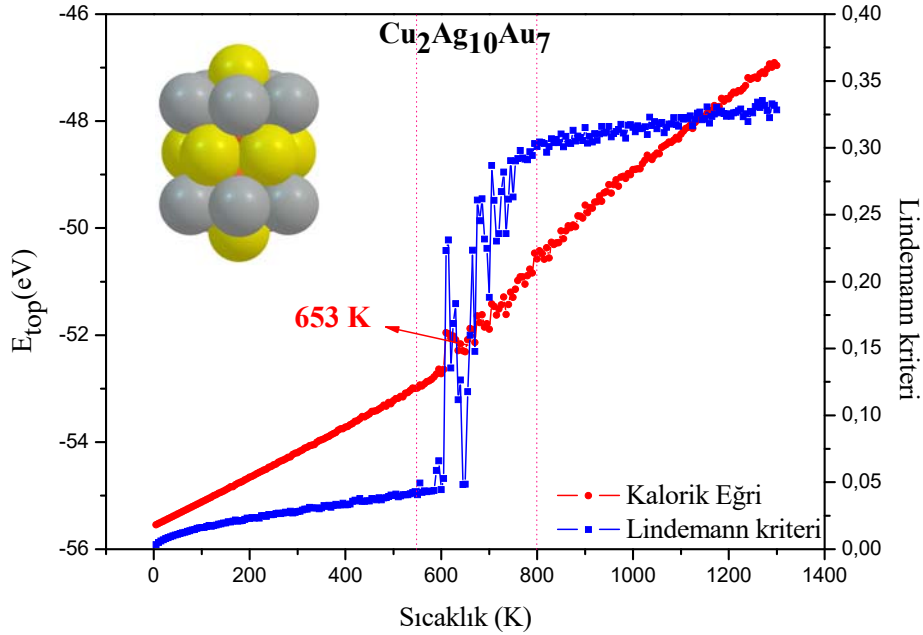
Isıtma simülasyonları sonucunda her bir sıcaklıkta çıkış dosyaları elde edilmiştir. Bu çıkış dosyalarından elde edilen verilerle her bir nanoalaşımın erime davranışı ve erime sıcaklığı kalorik eğri, Lindemann kriteri, radyal dağılım fonksiyonu, RMSD ve PTM gibi fiziksel özelliklerin sıcaklıkla değişimi incelenerek irdelenmiştir.

4.1 KALORİK EĞRİ VE LINDEMANN KRİTERİ

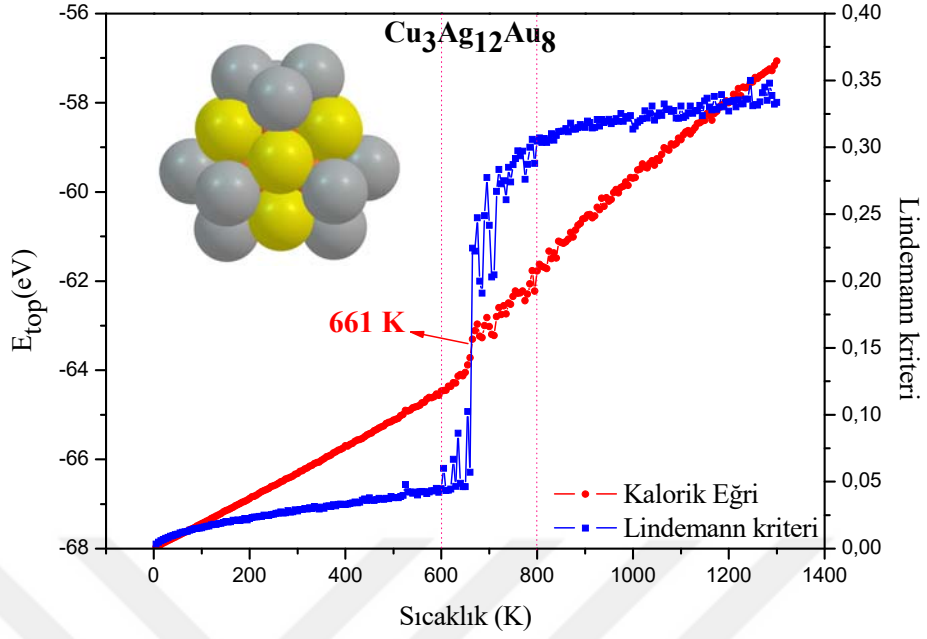
Nanoalaşımların erime sıcaklığını belirlemenin çeşitli yolları bulunmaktadır. MD simülasyon yönteminde kullanılan en yaygın yöntemler, kalorik eğri ve Lindemann kriteridir.

Kalorik eğri, çeşitli sıcaklıklarda model sistemin toplam enerjisini belirleyerek sıcaklığın fonksiyonu olarak çizmekten ibarettir. Böylece toplam enerjinin süreksiz olduğu sıcaklık, erime sıcaklığını göstermektedir ve böylece incelenen model sistemin erime sıcaklık bölgesi bir aralık olarak gösterilebilmektedir [115, 116]. Lindemann kriteri ise, atom kümelerinin erimeye geçiş detaylarını karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan bir analiz yöntemidir. Lindemann kriteri katı maddenin erimesi sırasında, sıcaklıktaki artışla birlikte termal titreşimlerin ortalama genliğinin arttığını ve erimenin ortaya çıktığını belirtmektedir.

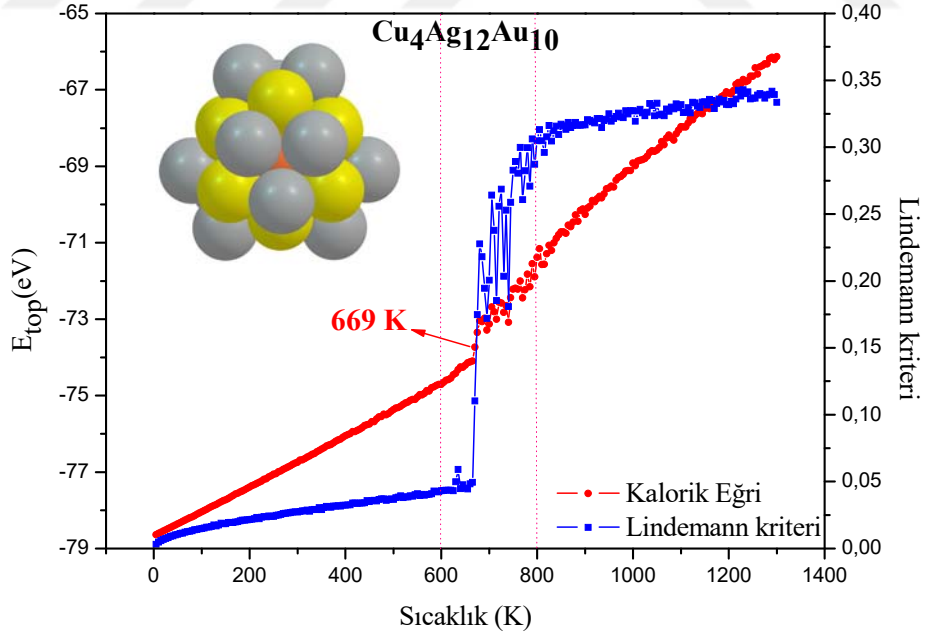
Cu-Ag-Au nanoalaşımlarının kalorik eğrileri ve Lindemann kriterleri Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de, Pt-Al-Cu nanoalaşımlarının kalorik eğrileri ve Lindemann kriterleri Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da, Ni-Al-Cu nanoalaşımlarının kalorik eğrileri ve Lindemann kriterleri ise Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilmiştir.



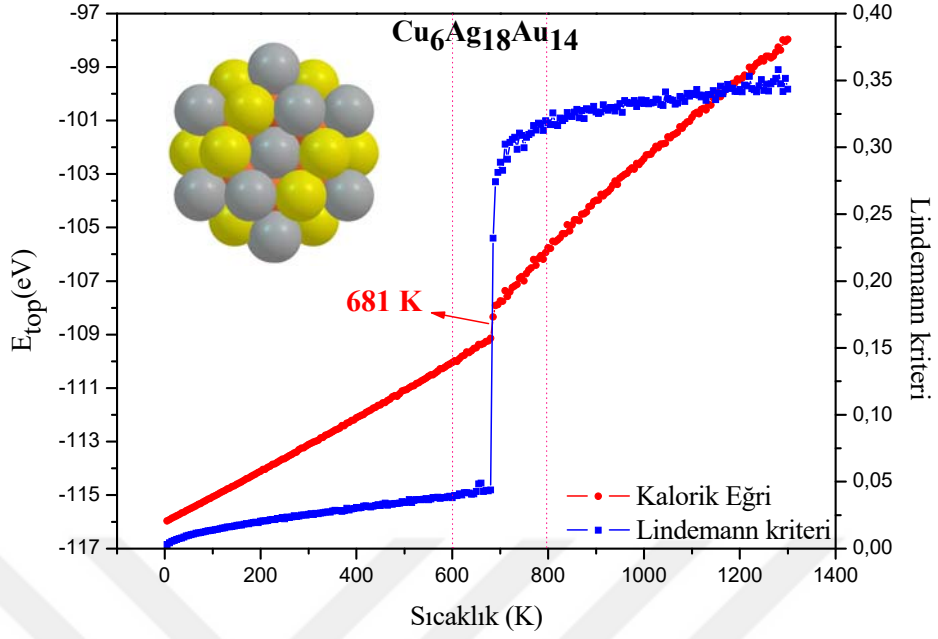
Şekil 4.1 $\text{Cu}_2\text{Ag}_{10}\text{Au}_7$ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.



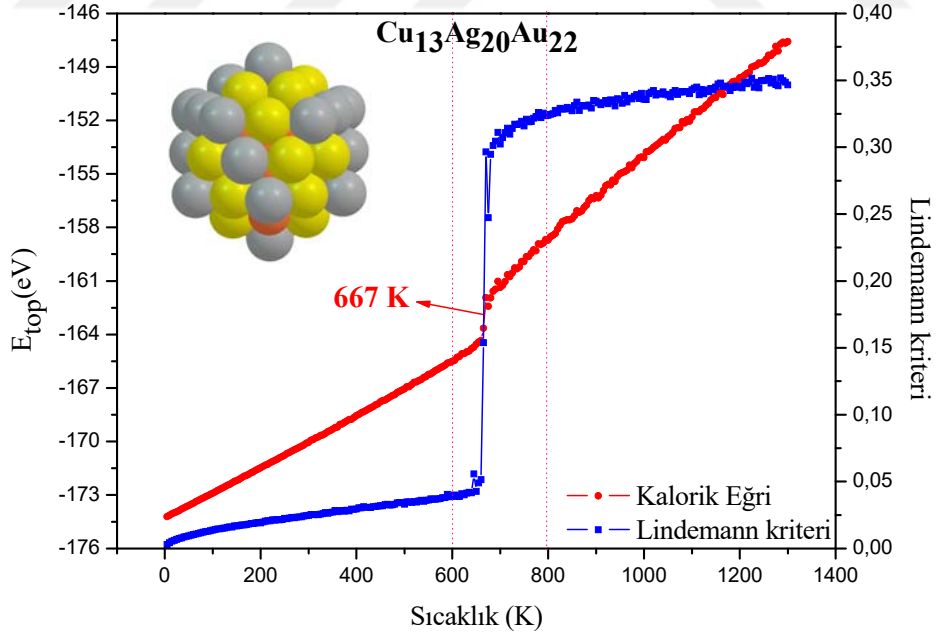
Şekil 4.2 Cu₃Ag₁₂Au₈ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.



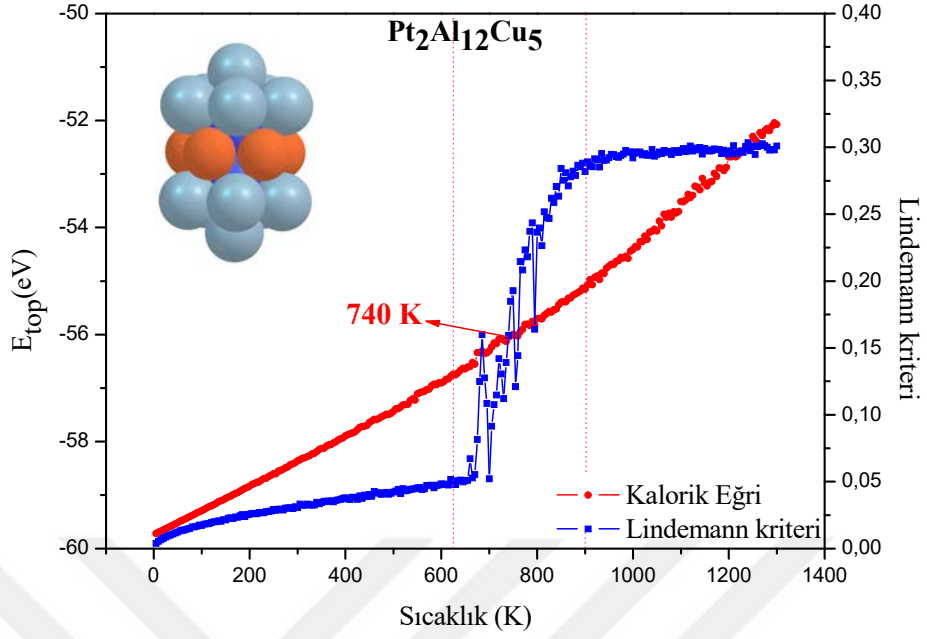
Şekil 4.3 Cu₄Ag₁₂Au₁₀ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.



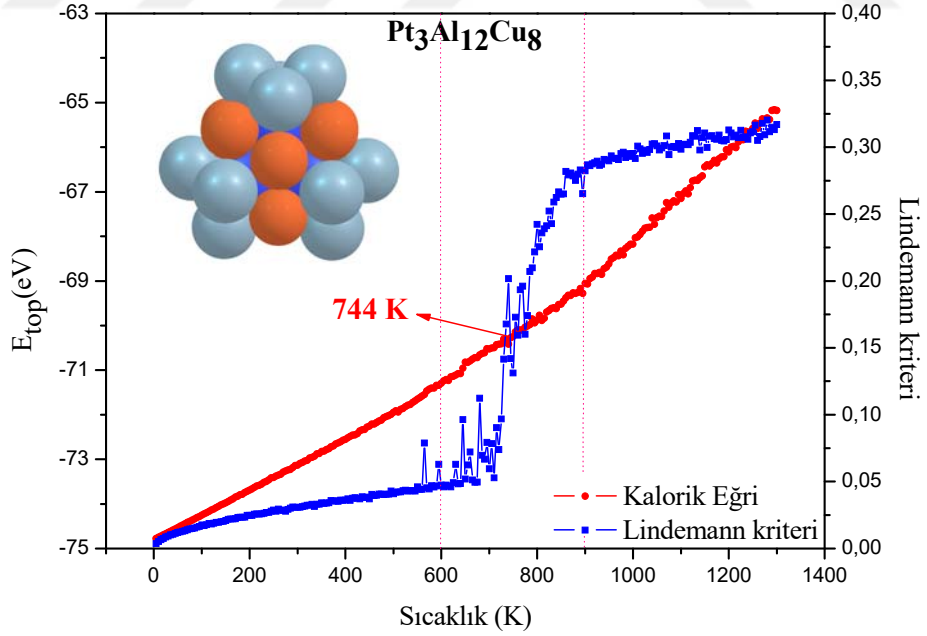
Şekil 4.4 $\text{Cu}_6\text{Ag}_{18}\text{Au}_{14}$ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.



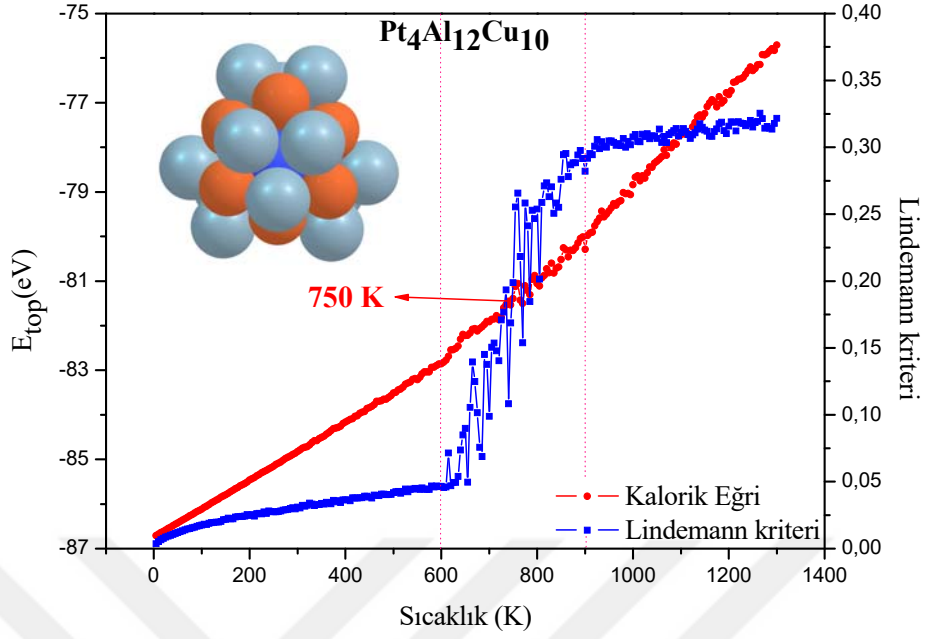
Şekil 4.5 $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{20}\text{Au}_{22}$ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.



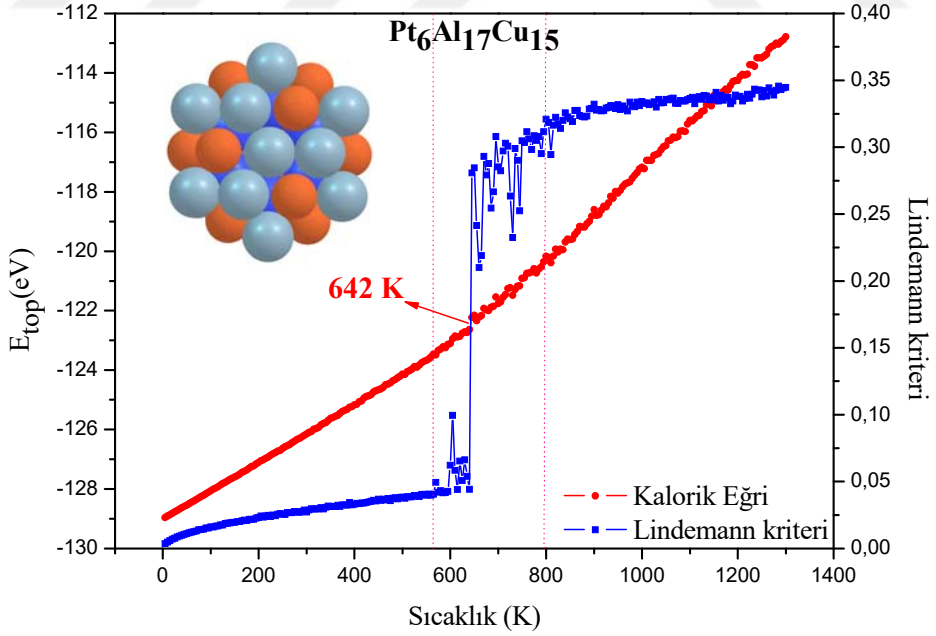
Şekil 4.6 Pt₂Al₁₂Cu₅ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.



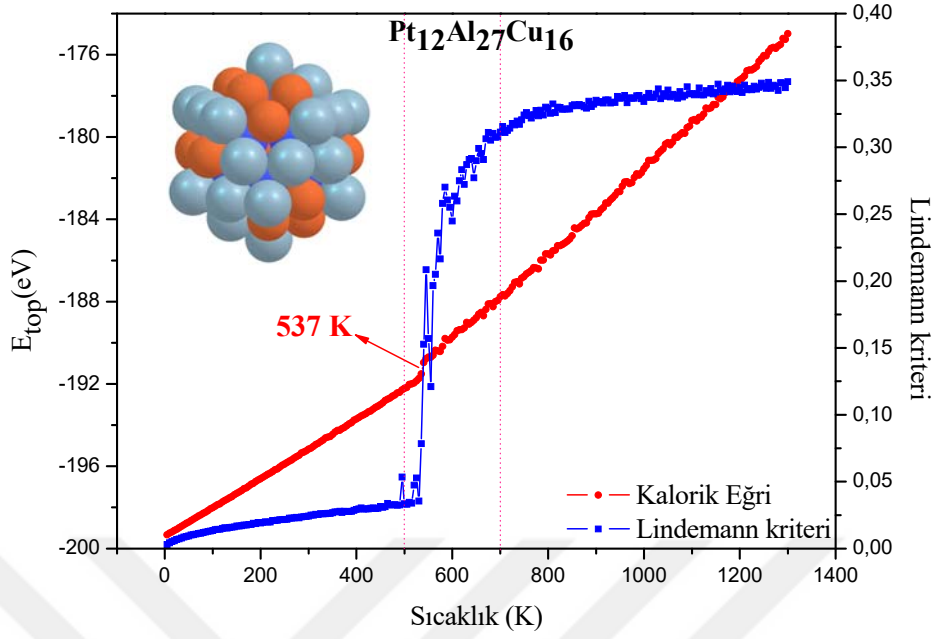
Şekil 4.7 Pt₃Al₁₂Cu₈ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.



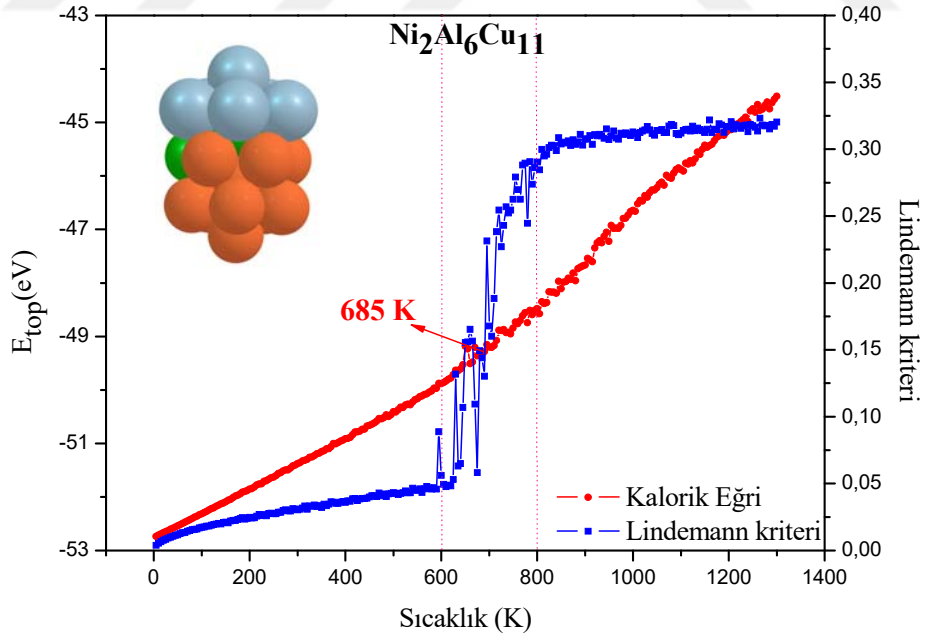
Şekil 4.8 Pt₄Al₁₂Cu₁₀ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.



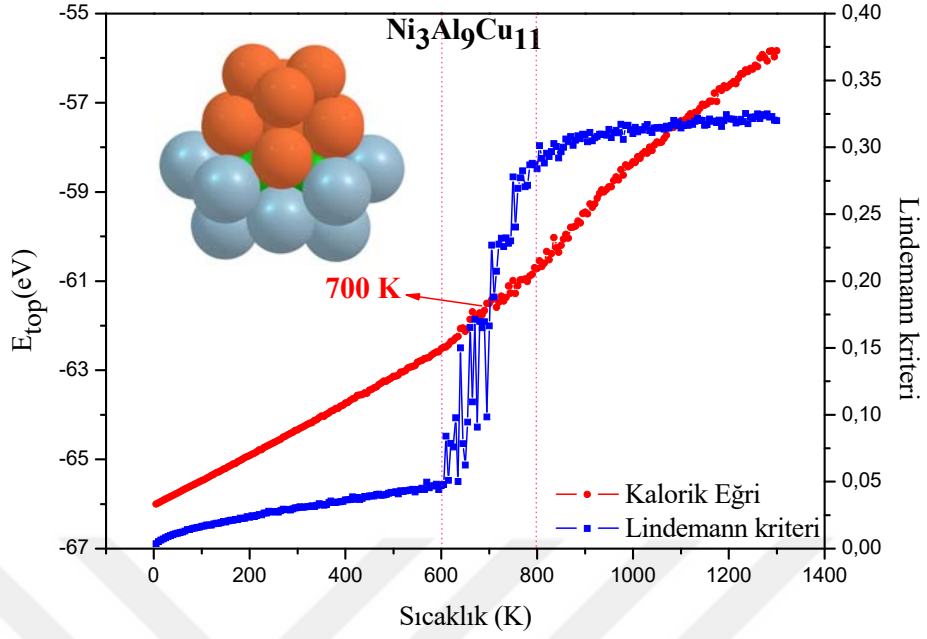
Şekil 4.9 Pt₆Al₁₇Cu₁₅ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.



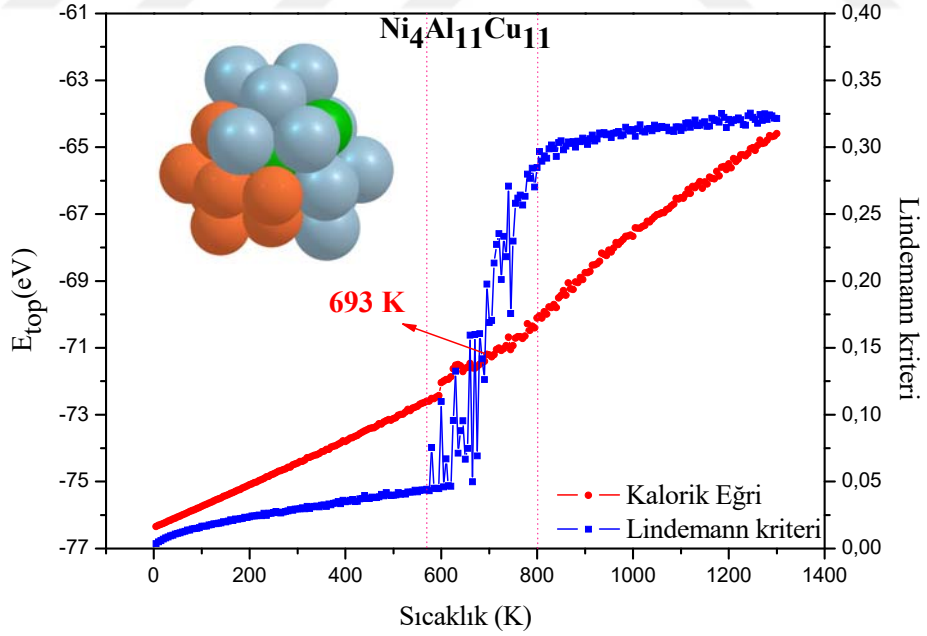
Şekil 4.10 Pt₁₂Al₂₇Cu₁₆ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.



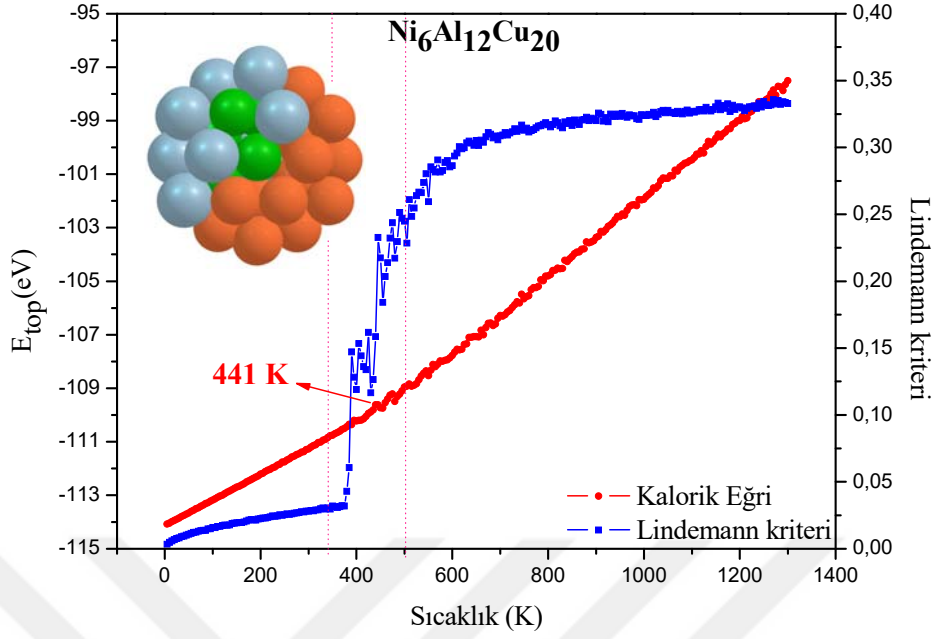
Şekil 4.11 Ni₂Al₆Cu₁₁ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.



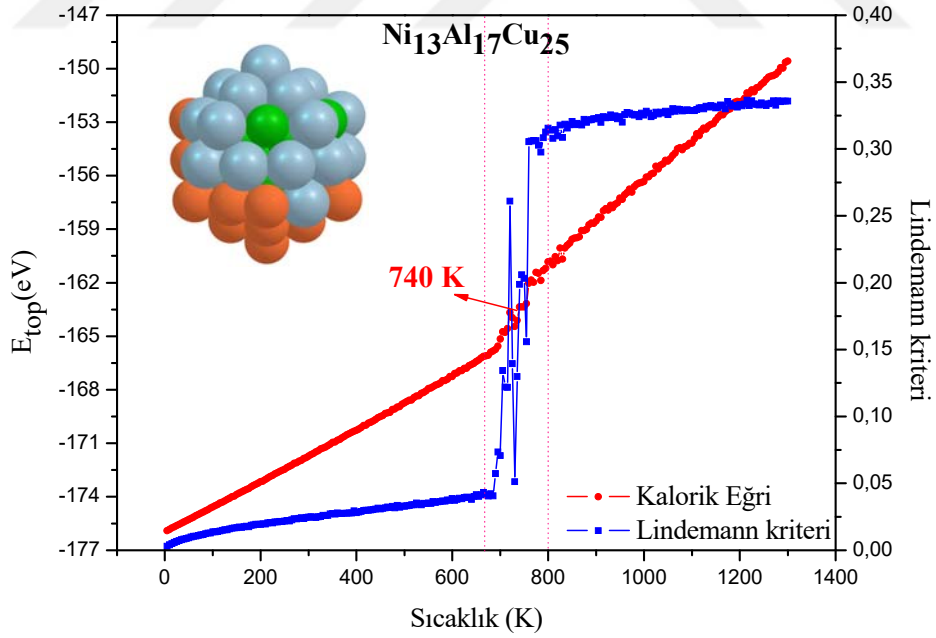
Şekil 4.12 Ni₃Al₉Cu₁₁ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.



Şekil 4.13 Ni₄Al₁₁Cu₁₁ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.



Şekil 4.14 $Ni_6Al_{12}Cu_{20}$ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.



Şekil 4.15 $Ni_{13}Al_{17}Cu_{25}$ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.

Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımalarının kalorik eğri grafikleri incelendiğinde, nanoalaşımaların her bir kompozisyonu için toplam enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi

görülmektedir. Bu grafiklerde, artan sıcaklıklarda sistemin toplam enerjisinin arttığı ve erime sıcaklığı civarında toplam enerji değerinde bir artış olduğu görülmüştür. Bu artış, belli bir erime sıcaklığında sistemin alabileceği maksimum enerjiyi alarak erimeye geçmiş olduğunu göstermektedir. Keskin artıştan önceki lineer eğri üzerinde nanoalaşım katı fazda bulunmaktadır. Keskin artıştan sonraki lineer eğri üzerinde ise nanoalaşım sıvı fazda bulunmaktadır. Kalorik eğri grafiklerinden elde edilen nanoalaşımın erime sıcaklıkları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.1 incelendiğinde, Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımının erime sıcaklığının nanoalaşımın büyüklüğüne göre değiştiği görülmüştür. Ayrıca, Cu-Ag-Au nanoalaşımının erime sıcaklıkları ortalama 666 K, Pt-Al-Cu nanoalaşımının erime sıcaklıkları ortalama 682 K, Ni₆Al₁₂Cu₂₀ nanoalaşımının erime sıcaklığını ihmal ettiğimizde, Ni-Al-Cu nanoalaşımının erime sıcaklıkları ortalama 704 K olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1 Nanoalaşımın erime sıcaklıkları.

Nanoalaşım	Kararlı kompozisyon	Erime sıcaklığı
Cu-Ag-Au	Cu ₂ Ag ₁₀ Au ₇	653 K
	Cu ₃ Ag ₁₂ Au ₈	661 K
	Cu ₄ Ag ₁₂ Au ₁₀	669 K
	Cu ₆ Ag ₁₈ Au ₁₄	681 K
	Cu ₁₃ Ag ₂₀ Au ₂₂	667 K
Pt-Al-Cu	Pt ₂ Al ₁₂ Cu ₅	740 K
	Pt ₃ Al ₁₂ Cu ₈	744 K
	Pt ₄ Al ₁₂ Cu ₁₀	750 K
	Pt ₆ Al ₁₇ Cu ₁₅	642 K
	Pt ₁₂ Al ₂₇ Cu ₁₆	537 K
Ni-Al-Cu	Ni ₂ Al ₆ Cu ₁₁	685 K
	Ni ₃ Al ₉ Cu ₁₁	700 K
	Ni ₄ Al ₁₁ Cu ₁₁	693 K
	Ni ₆ Al ₁₂ Cu ₂₀	441 K
	Ni ₁₃ Al ₁₇ Cu ₂₅	740 K

Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımının Lindemann kriteri grafikleri incelendiğinde, bu grafikleri üç parçaya ayırmanın mümkün olduğu görülmüştür. Birinci

bölgede (erime öncesi) Lindemann kriteri sıcaklıkla yavaş ve lineer bir şekilde artmıştır. İkinci bölgede (erime bölgesi) ise Lindemann kriterindeki artış, hızlı ve lineer değildir. Üçüncü bölge (erime sonrası) Lindemann kriterinin 0,35'e ulaştığı yüksek sıcaklık bölgesidir ve bu bölgede nanoalaşım tamamen erimiştir.

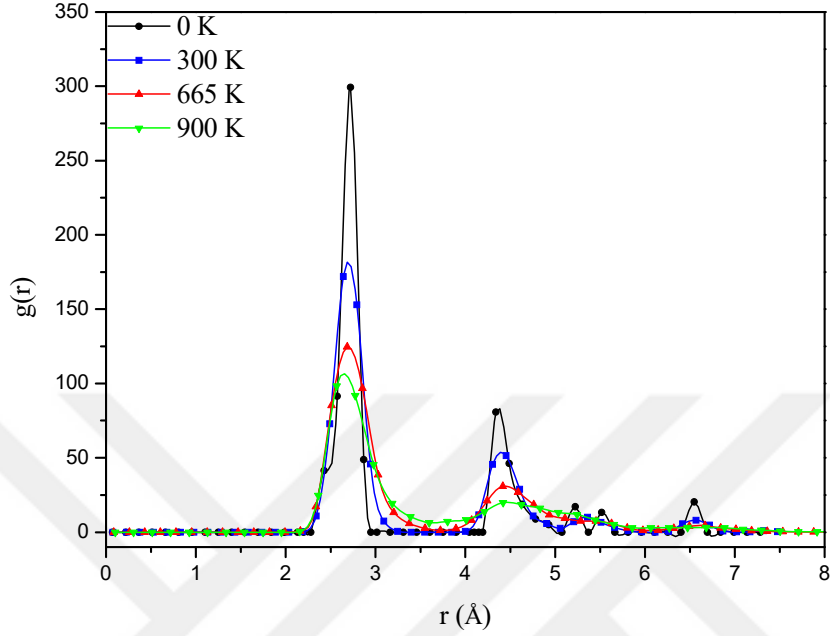
İlk bölgede Lindemann kriterindeki lineer artış, sıcaklıkla birlikte atomik kinetik enerjideki lineer artışa bağlıdır. Bu bölgede nanoalaşım katı halde olduğu için nanoalaşımdaki atomlar sadece sahip oldukları örgü pozisyonları etrafında titreşirler ve büyük genlikli harekete sahip değildirler. Bu nedenle, Lindemann kriterinin değeri nanoalaşımın yüzeyleri ve merkez kısmı da dâhil olmak üzere çoğu nanoalaşım atomu için çok küçüktür. Yüzey erimesi ikinci bölgenin başlangıç kısımlarında meydana gelmektedir. Bu bölgede yüzey atomları sahip oldukları başlangıç konumlarından uzağa yayılmaktadırlar. Sıvı ve katı faz arasındaki bu bölgede dinamik birlikteliğin başlamasıyla Lindemann kriterinin değeri sıvı fazdan gelen katılardan dolayı artmaktadır. Bu nedenle, üçüncü bölgede yüzey atomları bağlanma enerjisinin üstesinden gelmek için yeterli kinetik enerjiye sahip olmaktadır ve yüzey boyunca difüze olabilmektedirler. Bu yüzden, nanoalaşımların Lindemann kriterinde büyük bir artış olmaktadır [123, 139-143].

4.2 RADYAL DAĞILIM FONKSİYONU

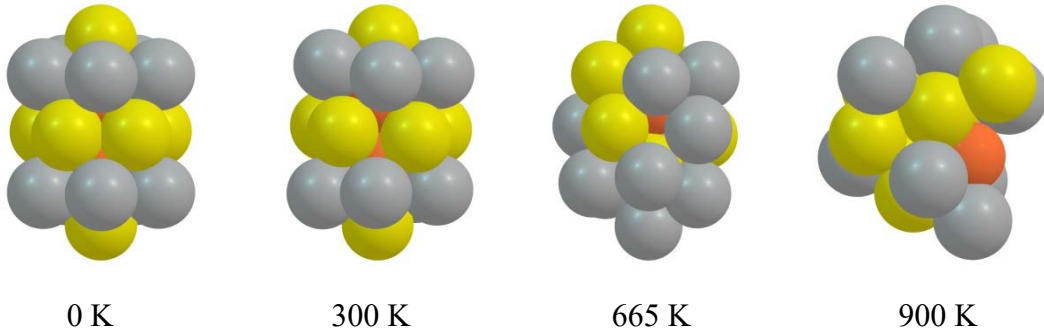
Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımlarının yapısı ve erime davranışlarını daha detaylı ele almak için radyal dağılım fonksiyonları incelenmiştir. Radyal dağılım fonksiyonu, $g(r)$ MD simülasyonları için çok faydalı bir analiz yöntemidir. $g(r)$, atomların sistem içindeki herhangi bir atomun etrafındaki ortalama dağılımını temsil etmektedir ve bu bilgiler koordinasyon sayısı, kristallenme vb. gibi özellikleri hesaplamak için kullanılmaktadır.

Cu-Ag-Au nanoalaşımlarının radyal dağılım fonksiyonlarının sıcaklıkla değişimi Şekil 4.16, Şekil 4.18, Şekil 4.20, Şekil 4.22 ve Şekil 4.24'de, Cu-Ag-Au nanoalaşımlarının radyal dağılım fonksiyonları gösterilen sıcaklıklara ait anlık konfigürasyonlar Şekil 4.17, Şekil 4.19, Şekil 4.21, Şekil 4.23 ve Şekil 4.25'de gösterilmiştir. Pt-Al-Cu nanoalaşımlarının radyal dağılım fonksiyonlarının sıcaklıkla değişimi Şekil 4.26, Şekil 4.28, Şekil 4.30, Şekil 4.32 ve Şekil 4.34'de, Pt-Al-Cu nanoalaşımlarının radyal dağılım fonksiyonları gösterilen sıcaklıklara ait anlık konfigürasyonlar Şekil 4.27, Şekil 4.29, Şekil 4.31, Şekil 4.33 ve Şekil 4.35'de gösterilmiştir. Ni-Al-Cu nanoalaşımlarının radyal dağılım fonksiyonlarının sıcaklıkla değişimi ise Şekil 4.36, Şekil 4.38, Şekil 4.40, Şekil 4.42 ve Şekil 4.44'de, Ni-Al-Cu nanoalaşımlarının

radyal dağılım fonksiyonları gösterilen sıcaklıklara ait anlık konfigürasyonlar Şekil 4.37, Şekil 4.39, Şekil 4.41, Şekil 4.43 ve Şekil 4.45’de gösterilmiştir.



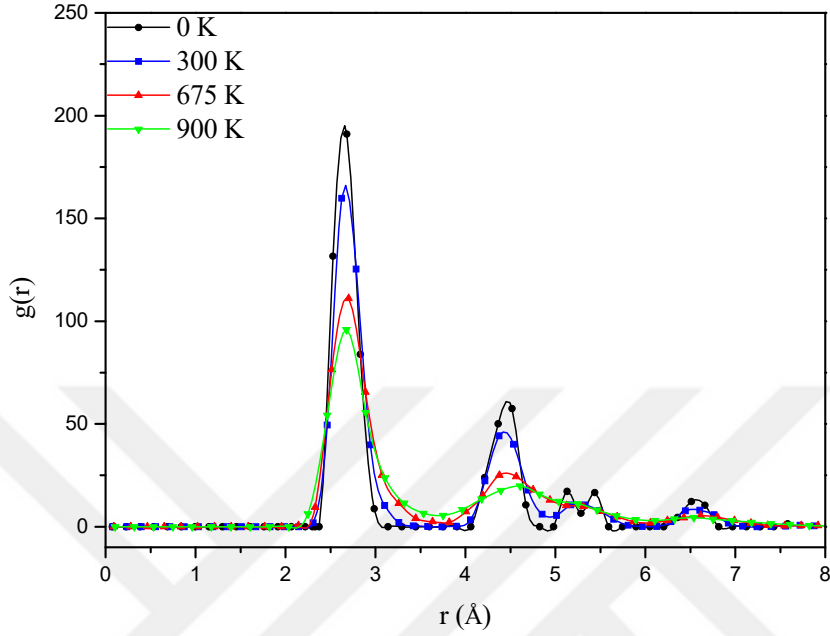
Şekil 4.16 $\text{Cu}_2\text{Ag}_{10}\text{Au}_7$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonunun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.



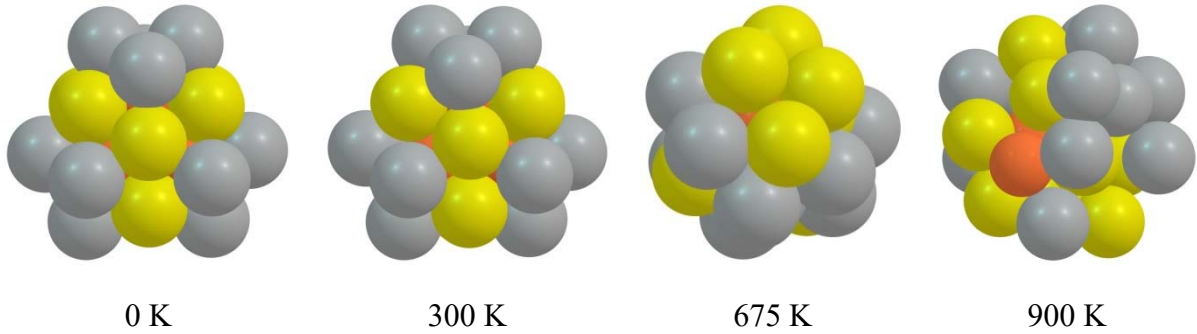
Şekil 4.17 $\text{Cu}_2\text{Ag}_{10}\text{Au}_7$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.

Şekil 4.16’da radyal dağılım fonksiyonları gösterilen $\text{Cu}_2\text{Ag}_{10}\text{Au}_7$ nanoalaşımına ait farklı sıcaklıkların anlık yapıları Şekil 4.17’de gösterilmiştir. $T=300$ K sıcaklığında nanoalaşımın yapısında $T=0$ K sıcaklığına göre çok fazla değişiklik olmadığı görülmüştür. Bu nedenle, bu sıcaklıkta $\text{Cu}_2\text{Ag}_{10}\text{Au}_7$ nanoalaşımı hala katı haldedir. $T=665$ K sıcaklığında nanoalaşımın yüzeyinde bulunan Ag ve Au atomlarının hareketliliğinin arttığı ve yüzeyin 1h motifinin bozulduğu görülmüştür. Ayrıca, $T=665$ K sıcaklığında nanoalaşımın iç kabuğunda bulunan iki

Cu atomundan birinin yüzeye doğru hareket ettiği görülmüştür. Erime sıcaklığından daha yüksek T=900 K sıcaklığında yüzeydeki atomların hareketliliğinin daha da arttığı ve düzenli yapının tamamen bozulduğu görülmüştür.



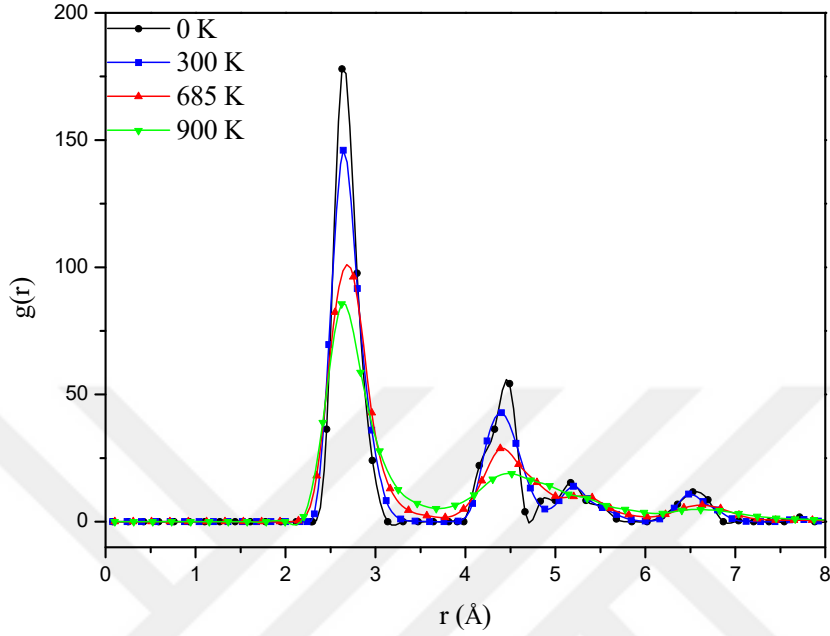
Şekil 4.18 Cu₃Ag₁₂Au₈ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonunun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.



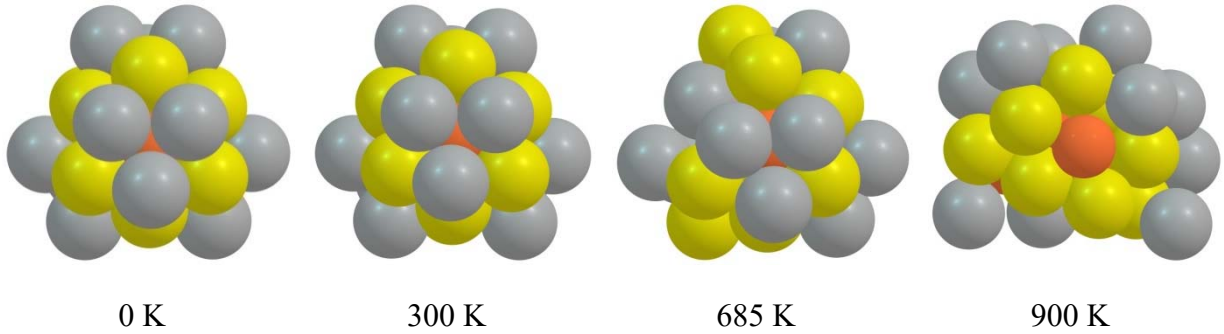
Şekil 4.19 Cu₃Ag₁₂Au₈ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.

Şekil 4.18’de radyal dağılım fonksiyonları gösterilen Cu₃Ag₁₂Au₈ nanoalaşımına ait farklı sıcaklıkların anlık yapıları Şekil 4.19’da gösterilmiştir. T=300 K sıcaklığında nanoalaşımın yapısında T=0 K sıcaklığına göre değişiklik olmadığı görülmüştür. Bu nedenle, bu sıcaklıkta Cu₃Ag₁₂Au₈ nanoalaşımı hala katı haldedir. T=675 K sıcaklığında nanoalaşımın iç kabuğunda bulunan üç Cu atomundan birinin yüzeye doğru hareket ettiği görülmüştür. Ayrıca, T=675 K sıcaklığında yüzeyin 1h motifi bozulmuştur ve yüzeyde bulunan Ag ve Au atomlarının

nanoalaşımın yüzeyine dağılımı düzensizleşmiştir. Erime sıcaklığından daha yüksek T=900 K sıcaklığında yüzeydeki atomların hareketliliğinin daha da arttığı ve düzenli yapının tamamen bozulduğu görülmüştür.



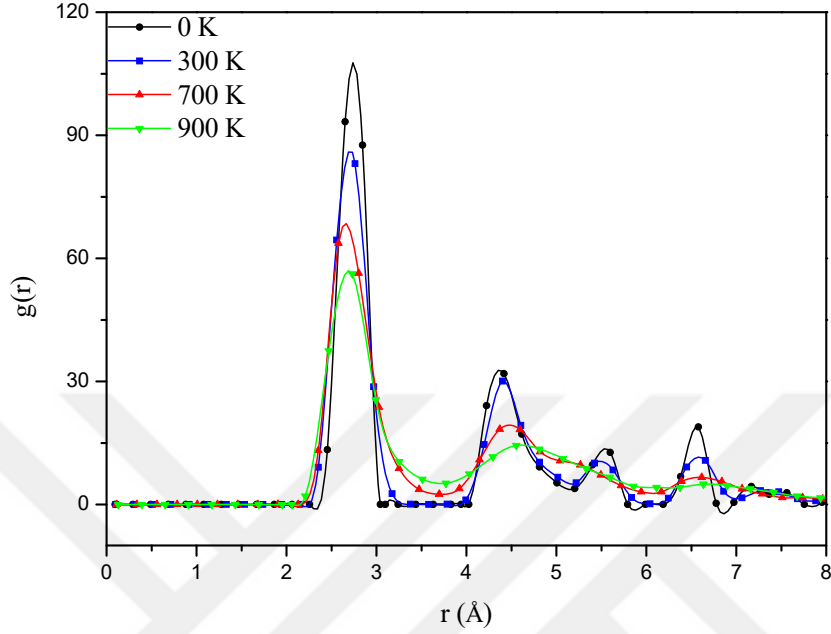
Şekil 4.20 $\text{Cu}_4\text{Ag}_{12}\text{Au}_{10}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonunun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.



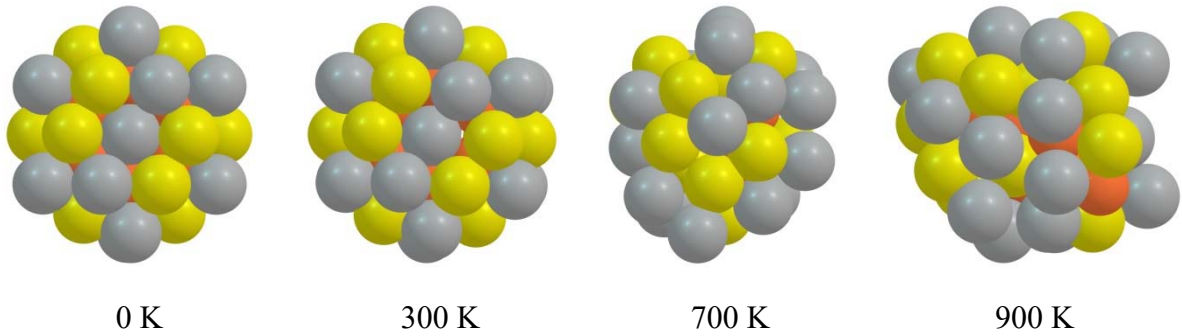
Şekil 4.21 $\text{Cu}_4\text{Ag}_{12}\text{Au}_{10}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.

Şekil 4.20’de radyal dağılım fonksiyonları gösterilen $\text{Cu}_4\text{Ag}_{12}\text{Au}_{10}$ nanoalaşımına ait farklı sıcaklıkların anlık yapıları Şekil 4.21’de gösterilmiştir. T=300 K sıcaklığında nanoalaşımın yapısında T=0 K sıcaklığına göre değişiklik olmadığı görülmüştür. Bu nedenle, bu sıcaklıkta $\text{Cu}_4\text{Ag}_{12}\text{Au}_{10}$ nanoalaşımı hala katı haldedir. T=685 K sıcaklığında nanoalaşımın global minimum geometrisinde (0 K) nanoalaşımın iç kabuğunda bulunan Cu atomlarının yüzeye doğru, yüzeyde bulunan Au atomlarının iç kabuğa doğru hareket ettiği görülmüştür ve

yüzeyin 1h motifi bozulmuştur. Erime sıcaklığından daha yüksek $T=900$ K sıcaklığında yüzeydeki atomların hareketliliğinin daha da arttığı ve düzenli yapının tamamen bozulduğu görülmüştür.



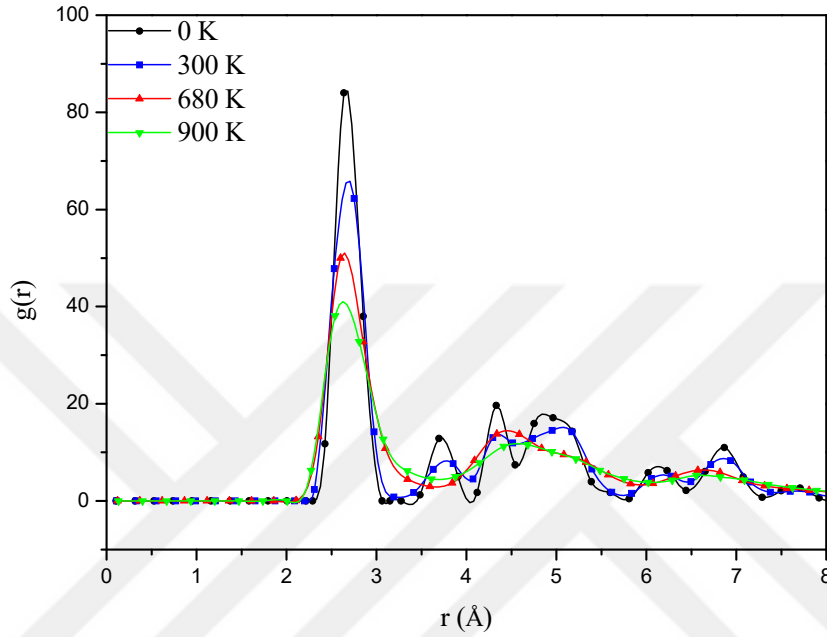
Şekil 4.22 $\text{Cu}_6\text{Ag}_{18}\text{Au}_{14}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonunun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.



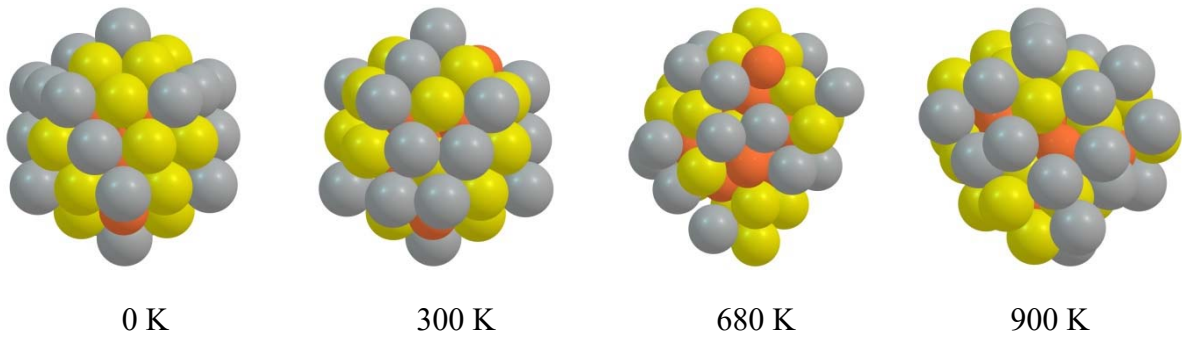
Şekil 4.23 $\text{Cu}_6\text{Ag}_{18}\text{Au}_{14}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.

Şekil 4.22’de radyal dağılım fonksiyonları gösterilen $\text{Cu}_6\text{Ag}_{18}\text{Au}_{14}$ nanoalaşımına ait farklı sıcaklıkların anlık yapıları Şekil 4.23’de gösterilmiştir. $T=300$ K sıcaklığında nanoalaşımın yapısında $T=0$ K sıcaklığına göre değişiklik olmadığı için, bu sıcaklıkta $\text{Cu}_6\text{Ag}_{18}\text{Au}_{14}$ nanoalaşımı hala katı haldedir. $T=700$ K sıcaklığında nanoalaşımın iç kabuğunda bulunan Cu atomlarının yüzeye doğru, yüzeyde bulunan Au atomlarının iç kabuğa doğru hareket ettiği

görülmüştür. Ayrıca, $T=700$ K sıcaklığında yüzeyde bulunan Ag atomlarının nanoalaşımın yüzeyine dağılımı düzensizleşmiştir. Cu, Ag ve Au atomlarının hareketliliği sonucunda nanoalaşımın Ih motifi bozulmuştur. Erime sıcaklığından daha yüksek $T=900$ K sıcaklığında yüzeydeki atomların hareketliliğinin daha da arttığı ve düzenli yapının tamamen bozulduğu görülmüştür.



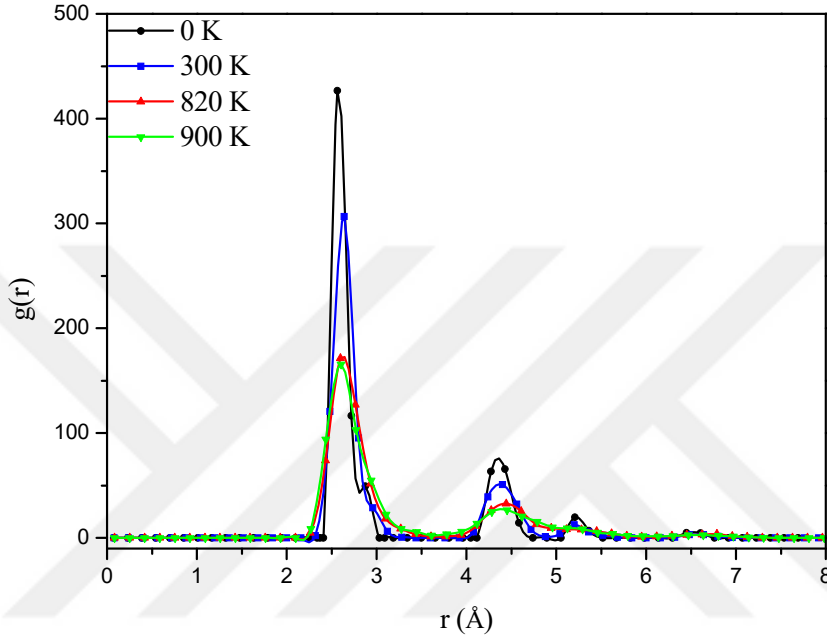
Şekil 4.24 $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{20}\text{Au}_{22}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonunun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.



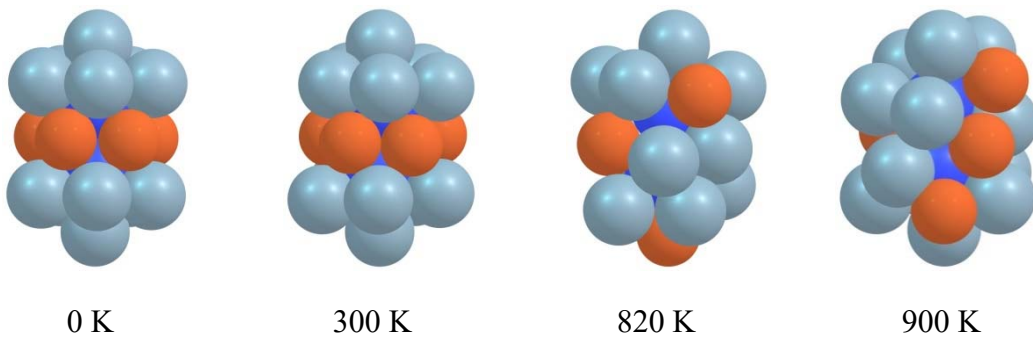
Şekil 4.25 $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{20}\text{Au}_{22}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.

Şekil 4.24’de radyal dağılım fonksiyonları gösterilen $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{20}\text{Au}_{22}$ nanoalaşımına ait farklı sıcaklıkların anlık yapıları Şekil 4.25’de gösterilmiştir. $T=300$ K sıcaklığında nanoalaşımın yapısında $T=0$ K sıcaklığına göre değişiklik olmadığı için, bu sıcaklıkta $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{20}\text{Au}_{22}$ nanoalaşımı hala katı haldedir. $T=680$ K sıcaklığında nanoalaşımın iç kabuğunda bulunan Cu

atomlarının yüzeye doğru, yüzeyde bulunan Au atomlarının iç kabuğa doğru hareket ettiği görülmüştür. Ayrıca, T=700 K sıcaklığında yüzeyde bulunan Ag atomlarının nanoalaşımın yüzeyine dağılımı düzensizleşmiştir. Cu, Ag ve Au atomlarının hareketliliği sonucunda nanoalaşımın Ih motifi bozulmuştur. T=900 K sıcaklığında ise, yüzeydeki atomların hareketliliğinin daha da arttığı ve düzenli yapının tamamen bozulduğu görülmüştür.



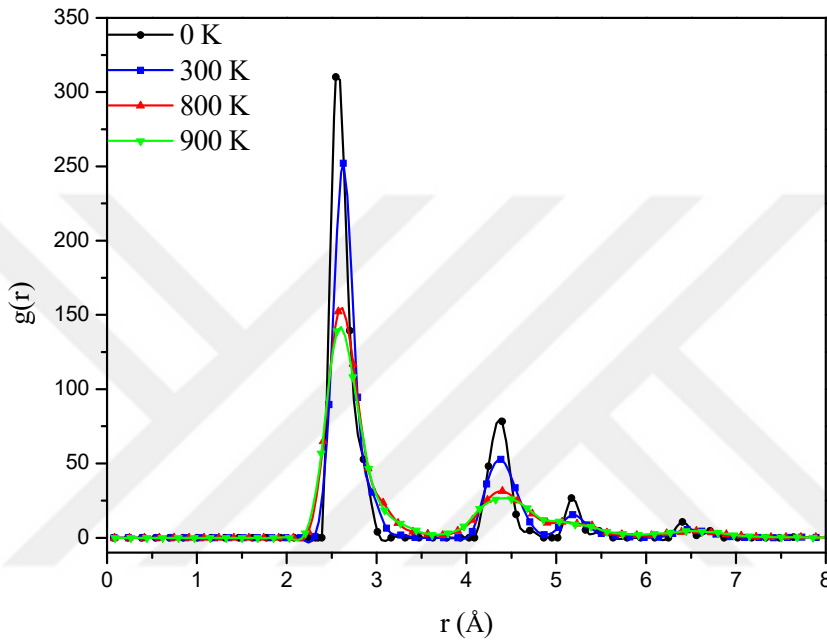
Şekil 4.26 $Pt_2Al_{12}Cu_5$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonunun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.



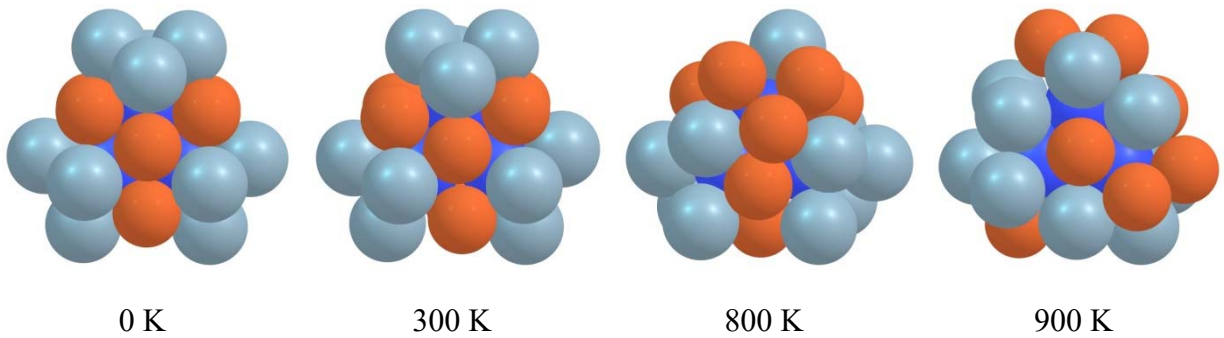
Şekil 4.27 $Pt_2Al_{12}Cu_5$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.

Şekil 4.26’da radyal dağılım fonksiyonları gösterilen $Pt_2Al_{12}Cu_5$ nanoalaşımına ait farklı sıcaklıkların anlık yapıları Şekil 4.27’de gösterilmiştir. T=300 K sıcaklığında nanoalaşımın yapısında T=0 K sıcaklığına göre çok fazla değişiklik olmadığı görülmüştür. Bu nedenle, bu

sıcaklıkta $Pt_3Al_{12}Cu_8$ nanoalaşımı hala katı haldedir. $T=820$ K sıcaklığında nanoalaşımın iç kabuğunda bulunan Pt atomlarının konumlarını koruduğu ve nanoalaşımın yüzeyinde bulunan Al ve Cu atomlarının nanoalaşımın yüzeyine dağılımlarının düzensizleştiği görülmüştür. Ayrıca $T=820$ K sıcaklığında yüzeyin 1h motifinin bozulduğu görülmüştür. Erime sıcaklığından daha yüksek $T=900$ K sıcaklığında yüzeydeki atomların hareketliliğinin daha da arttığı ve düzenli yapının tamamen bozulduğu görülmüştür.



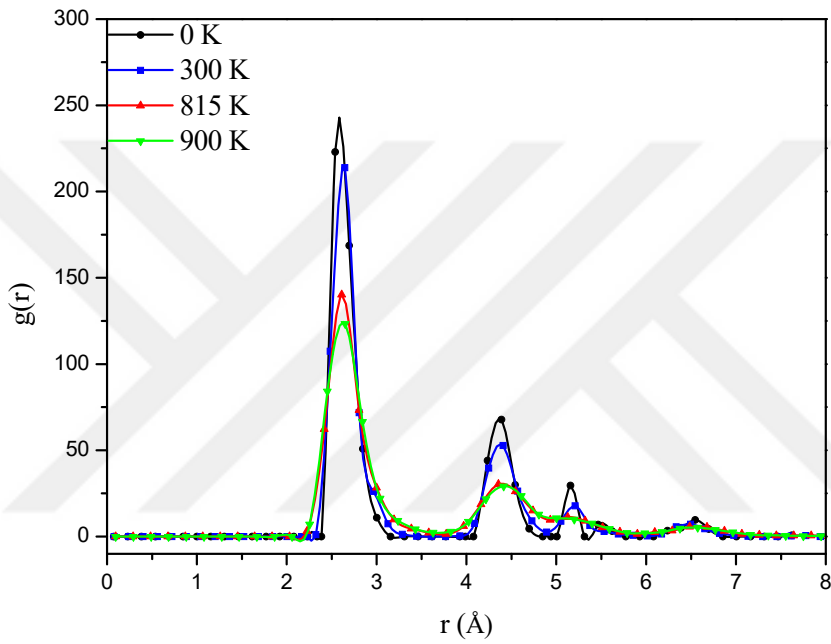
Şekil 4.28 $Pt_3Al_{12}Cu_8$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonunun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.



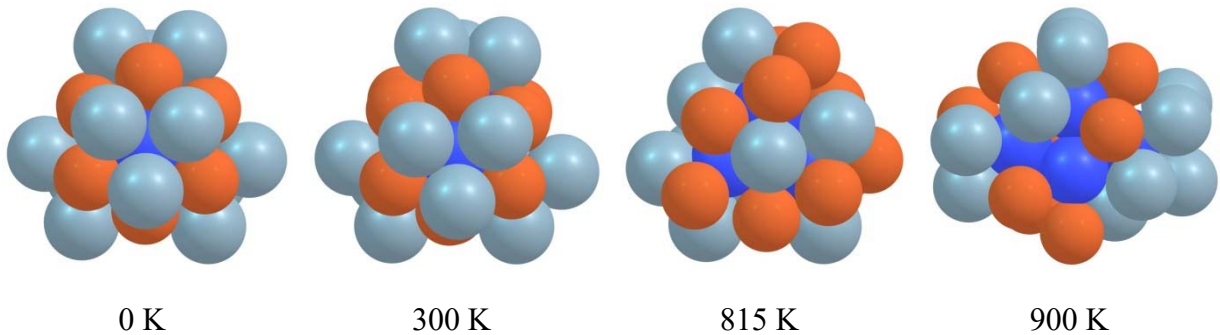
Şekil 4.29 $Pt_3Al_{12}Cu_8$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.

Şekil 4.28’de radyal dağılım fonksiyonları gösterilen $Pt_3Al_{12}Cu_8$ nanoalaşımına ait farklı sıcaklıkların anlık yapıları Şekil 4.29’da gösterilmiştir. $T=300$ K sıcaklığında nanoalaşımın

yapısında $T=0$ K sıcaklığına göre çok fazla değişiklik olmadığı görülmüştür. Bu nedenle, bu sıcaklıkta $Pt_3Al_{12}Cu_8$ nanoalaşımı hala katı haldedir. $T=800$ K sıcaklığında, nanoalaşımın global minimum geometrisinde (0 K) nanoalaşımın iç kabuğunda bulunan Pt atomlarının konumlarını koruduğu görülmüştür. Ayrıca, nanoalaşımın yüzeyinde bulunan Al ve Cu atomlarının hareketliliğinin arttığı ve yüzeyin Ih motifinin bozulduğu görülmüştür. Erime sıcaklığından daha yüksek $T=900$ K sıcaklığında yüzeydeki atomların hareketliliğinin daha da arttığı ve düzenli yapının tamamen bozulduğu görülmüştür.

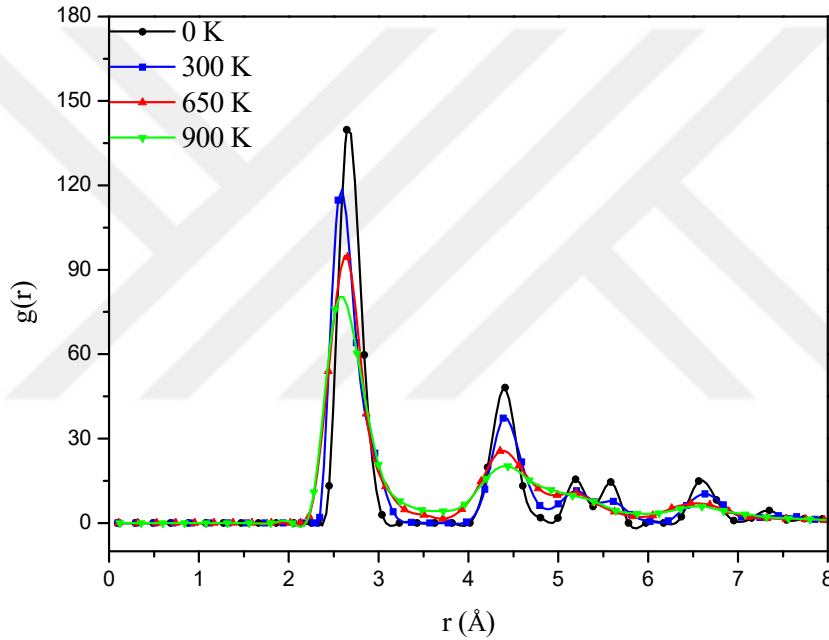


Şekil 4.30 $Pt_4Al_{12}Cu_{10}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonunun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.

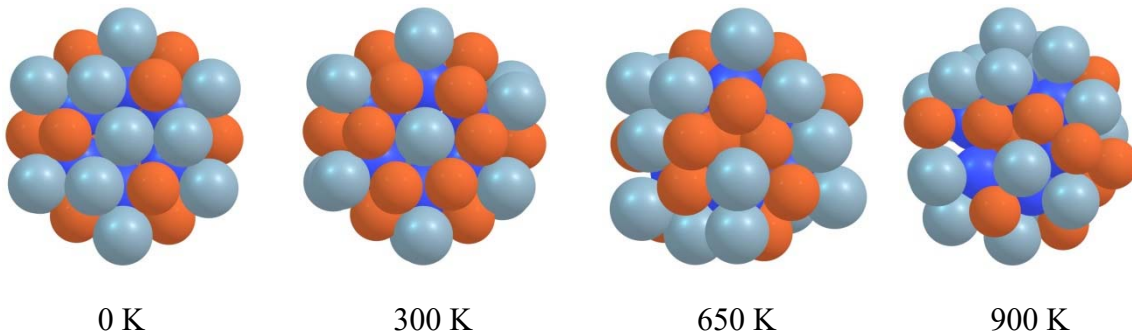


Şekil 4.31 $Pt_4Al_{12}Cu_{10}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.

Şekil 4.30'da radyal dağılım fonksiyonları gösterilen $Pt_4Al_{12}Cu_{10}$ nanoalaşımına ait farklı sıcaklıkların anlık yapıları Şekil 4.31'de gösterilmiştir. $T=300$ K sıcaklığında nanoalaşımın yapısında $T=0$ K sıcaklığına göre çok fazla değişiklik olmadığı görülmüştür. Bu nedenle, bu sıcaklıkta $Pt_4Al_{12}Cu_{10}$ nanoalaşımı hala katı haldedir. $T=815$ K sıcaklığında, nanoalaşımın global minimum geometrisinde (0 K) nanoalaşımın iç kabuğunda bulunan Pt atomlarının hala iç kabukta olduğu görülmüştür. Ayrıca, nanoalaşımın yüzeyinde 1h motifinin bozulduğu görülmüştür. $T=900$ K sıcaklığında ise, yüzeydeki atomların hareketliliğinin daha da arttığı ve iç kabuktaki Pt atomlarının yüzeye doğru hareket ettiği görülmüştür. Bu nedenle, $T=900$ K sıcaklığında düzenli yapı tamamen bozulmuştur.

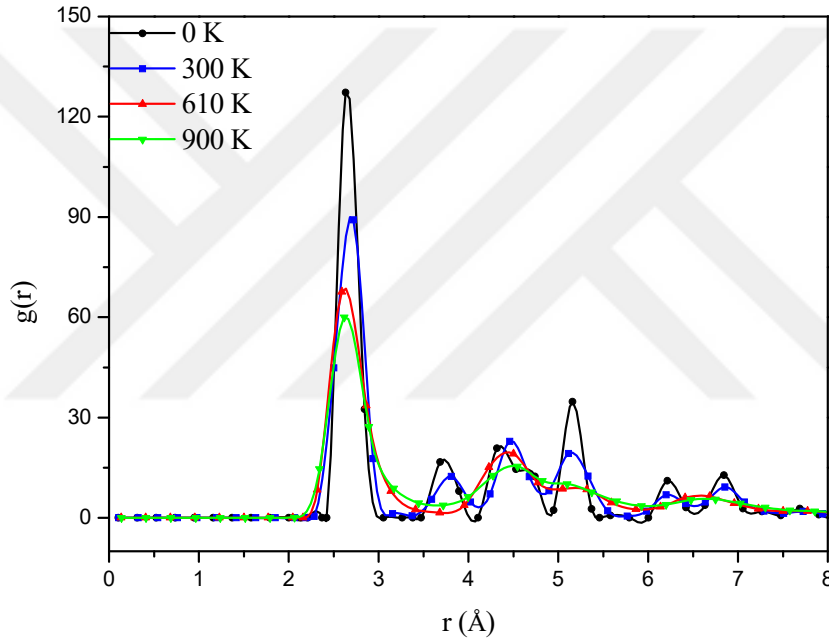


Şekil 4.32 $Pt_6Al_{17}Cu_{15}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonunun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.

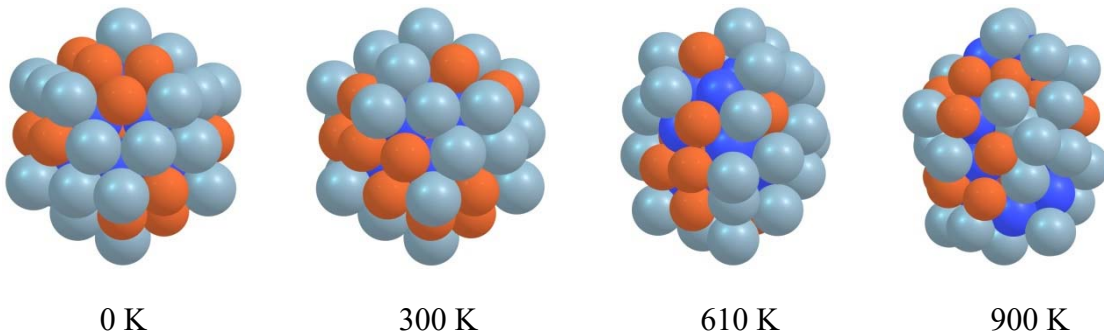


Şekil 4.33 $Pt_6Al_{17}Cu_{15}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.

Şekil 4.32’de radyal dağılım fonksiyonları gösterilen $Pt_6Al_{17}Cu_{15}$ nanoalaşımına ait farklı sıcaklıkların anlık yapıları Şekil 4.33’de gösterilmiştir. $T=300$ K sıcaklığında nanoalaşımın yapısında $T=0$ K sıcaklığına göre değişiklik olmadığı için bu sıcaklıkta $Pt_6Al_{17}Cu_{15}$ nanoalaşımı hala katı haldedir. $T=650$ K sıcaklığında, nanoalaşımın iç kabuğunda bulunan Pt atomlarının konumlarını koruduğu ve nanoalaşımın yüzeyinde bulunan Al ve Cu atomlarının nanoalaşımın yüzeyine dağılımlarının düzensizleştiği görülmüştür. Al ve Cu atomlarının bu hareketliliği sonucunda nanoalaşımın 1h motifi bozulmuştur. Erime sıcaklığından daha yüksek $T=900$ K sıcaklığında yüzeydeki atomlarının hareketliliğinin daha da arttığı ve nanoalaşımın düzenli yapısının tamamen bozulduğu görülmüştür.

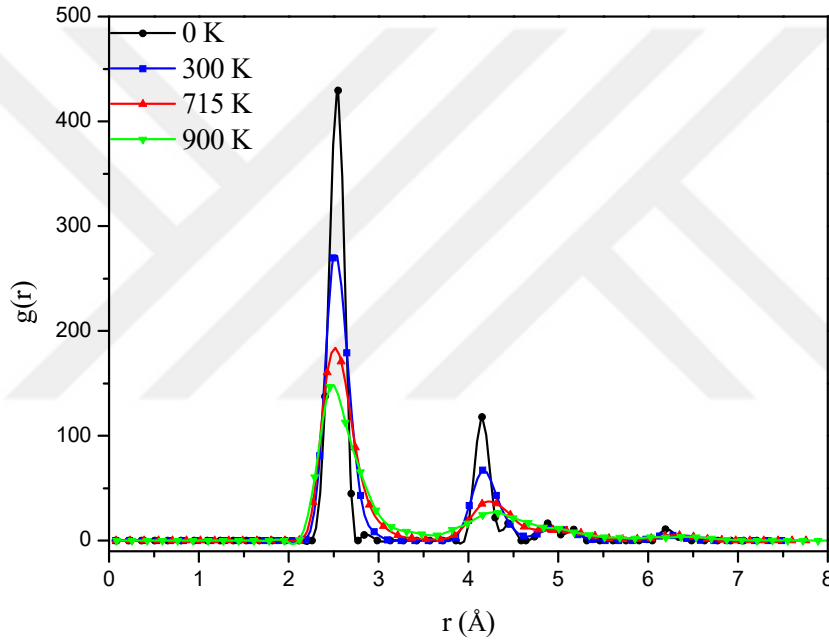


Şekil 4.34 $Pt_{12}Al_{27}Cu_{16}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonunun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.

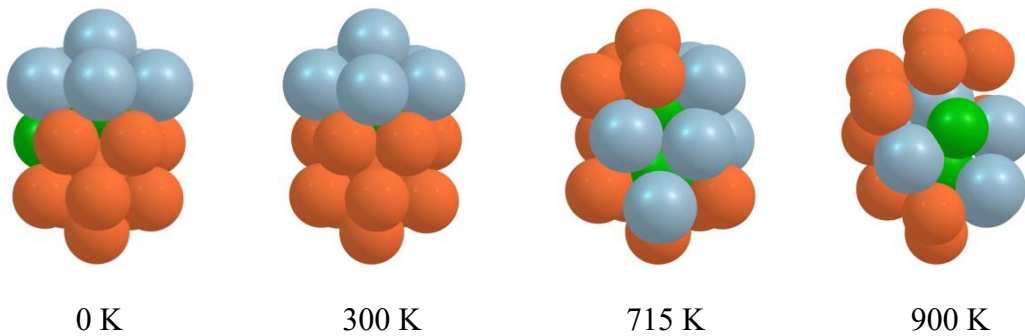


Şekil 4.35 $Pt_{12}Al_{27}Cu_{16}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.

Şekil 4.34’de radyal dağılım fonksiyonları gösterilen $Pt_{12}Al_{27}Cu_{16}$ nanoalaşımına ait farklı sıcaklıkların anlık yapıları Şekil 4.35’de gösterilmiştir. $T=300$ K sıcaklığında nanoalaşımın yapısında $T=0$ K sıcaklığına göre değişiklik olmadığı için bu sıcaklıkta $Pt_{12}Al_{27}Cu_{16}$ nanoalaşımı hala katı haldedir. $T=610$ K sıcaklığında nanoalaşımın global minimum geometrisinde (0 K) nanoalaşımın iç kabuğunda bulunan Pt atomlarının konumlarını koruduğu, yüzeyde bulunan Al ve Cu atomlarının nanoalaşımın yüzeyine dağılımlarının düzensizleştiği görülmüştür. Al ve Cu atomlarının bu hareketliliği sonucunda nanoalaşımın Ih motifi bozulmuştur. Erime sıcaklığından daha yüksek $T=900$ K sıcaklığında yüzeydeki atomların hareketliliğinin daha da arttığı ve düzenli yapının tamamen bozulduğu görülmüştür.

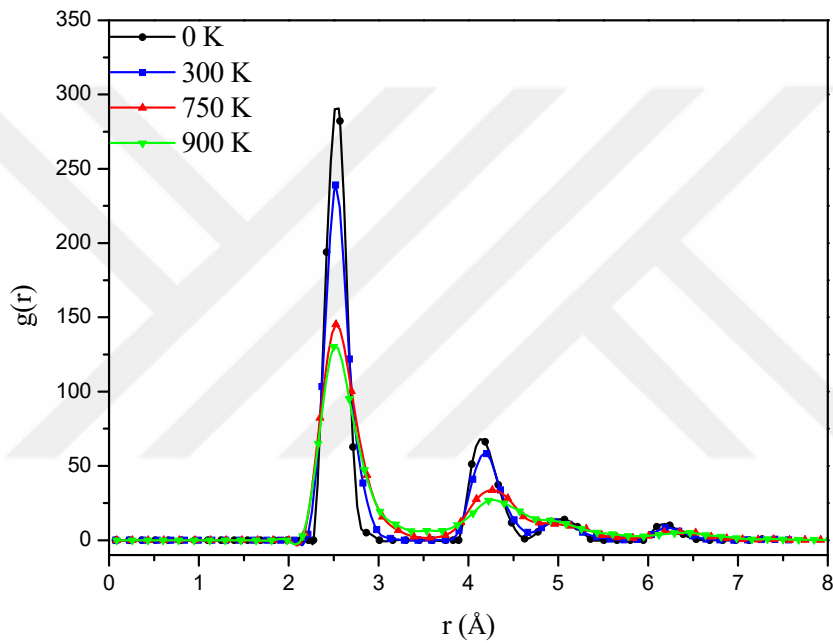


Şekil 4.36 $Ni_2Al_6Cu_{11}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonunun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.

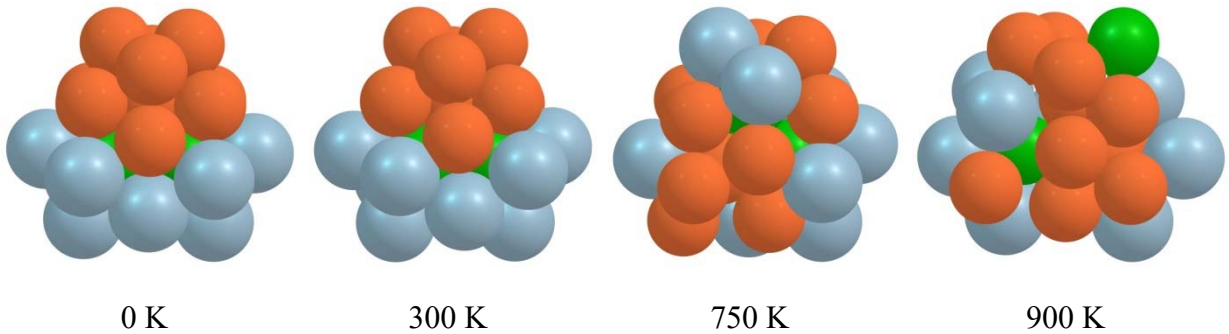


Şekil 4.37 $Ni_2Al_6Cu_{11}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.

Şekil 4.36’da radyal dağılım fonksiyonları gösterilen $\text{Ni}_2\text{Al}_6\text{Cu}_{11}$ nanoalaşımına ait farklı sıcaklıkların anlık yapıları Şekil 4.37’de gösterilmiştir. $T=300$ K sıcaklığında nanoalaşımın yapısında $T=0$ K sıcaklığına göre değişiklik olmadığı için, bu sıcaklıkta $\text{Ni}_2\text{Al}_6\text{Cu}_{11}$ nanoalaşımı hala katı haldedir. $T=715$ K sıcaklığında nanoalaşımın iç kabuğunda bulunan Ni atomlarının konumlarını koruduğu ve nanoalaşımın yüzeyinde bulunan Al ve Cu atomlarının nanoalaşımın yüzeyine dağılımlarının düzensizleştiği görülmüştür. Erime sıcaklığından daha yüksek $T=900$ K sıcaklığında yüzeydeki atomların hareketliliğinin daha da arttığı ve düzenli yapının tamamen bozulduğu görülmüştür.

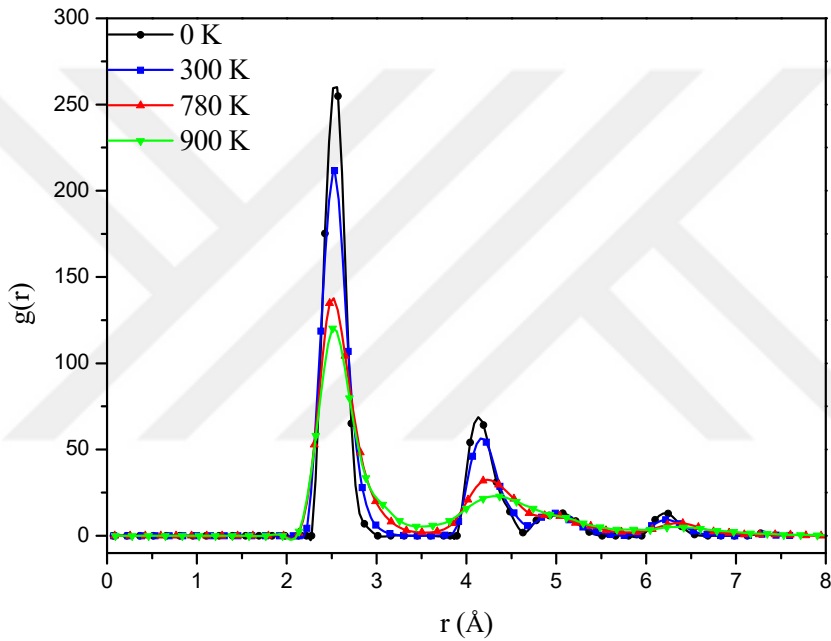


Şekil 4.38 $\text{Ni}_3\text{Al}_9\text{Cu}_{11}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonunun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.

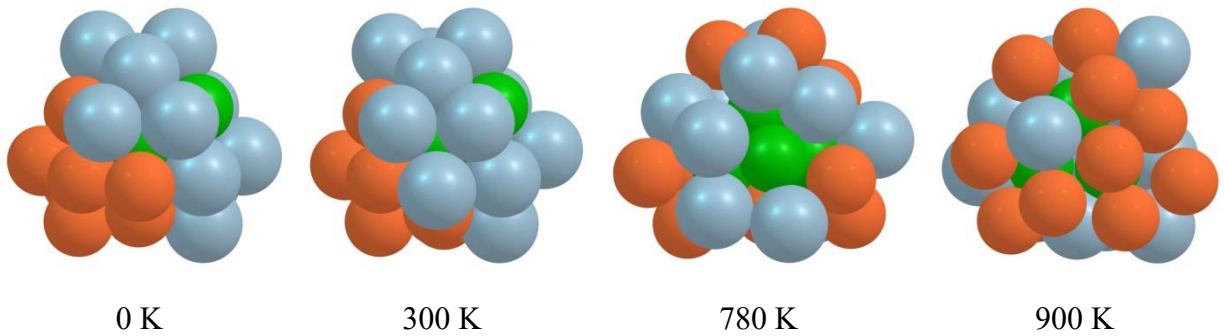


Şekil 4.39 $\text{Ni}_3\text{Al}_9\text{Cu}_{11}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.

Şekil 4.38’de radyal dağılım fonksiyonları gösterilen $\text{Ni}_3\text{Al}_9\text{Cu}_{11}$ nanoalaşımına ait farklı sıcaklıkların anlık yapıları Şekil 4.39’da gösterilmiştir. $T=300$ K sıcaklığında nanoalaşımın yapısında $T=0$ K sıcaklığına göre çok fazla değişiklik olmadığı için, bu sıcaklıkta $\text{Ni}_3\text{Al}_9\text{Cu}_{11}$ nanoalaşımı hala katı haldedir. $T=750$ K sıcaklığında, Ni atomlarının konumlarını koruduğu görülmüştür. Ayrıca, nanoalaşımın yüzeyinde bulunan Al ve Cu atomlarının hareketliliğinin arttığı ve yüzeyin 1h motifinin bozulduğu görülmüştür. Erime sıcaklığından daha yüksek $T=900$ K sıcaklığında yüzeydeki atomların hareketliliğinin daha da arttığı ve düzenli yapının tamamen bozulduğu görülmüştür.

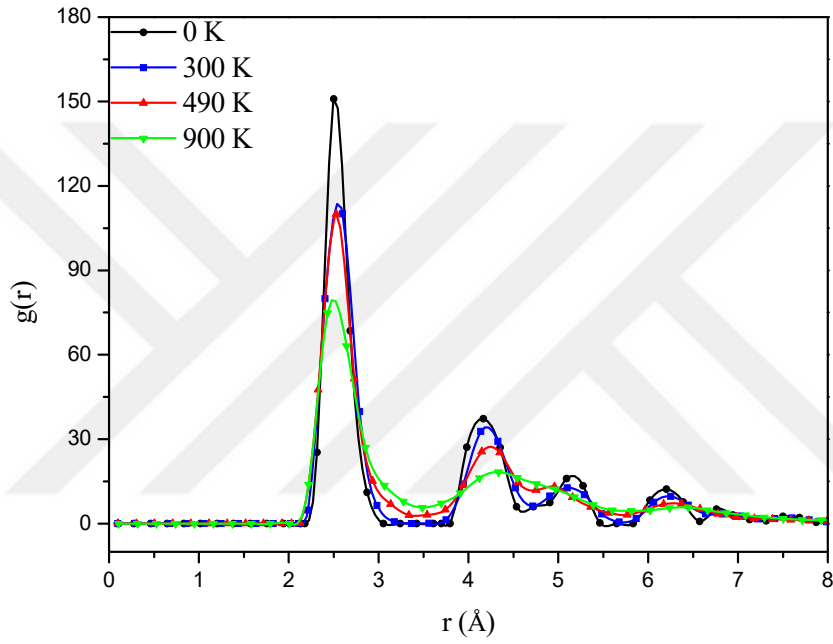


Şekil 4.40 $\text{Ni}_4\text{Al}_{11}\text{Cu}_{11}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonunun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.

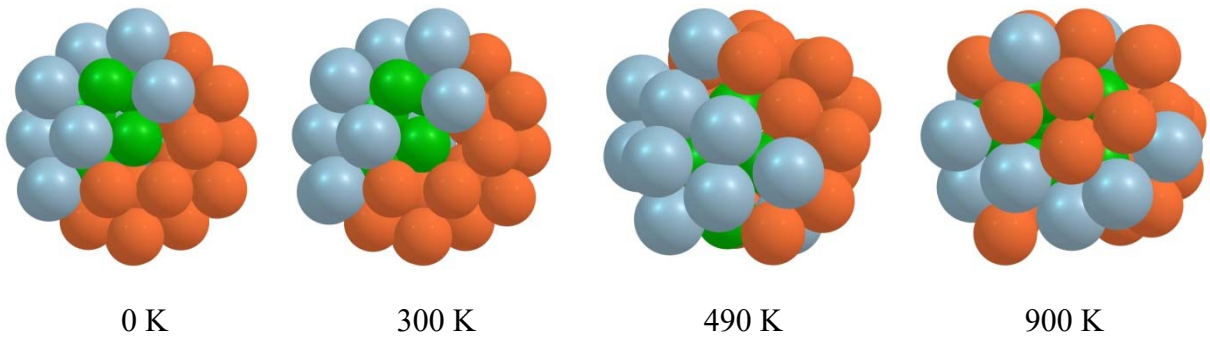


Şekil 4.41 $\text{Ni}_4\text{Al}_{11}\text{Cu}_{11}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.

Şekil 4.40'da radyal dağılım fonksiyonları gösterilen $Ni_4Al_{11}Cu_{11}$ nanoalaşımına ait farklı sıcaklıkların anlık yapıları Şekil 4.41'de gösterilmiştir. $T=300$ K sıcaklığında nanoalaşımın yapısında $T=0$ K sıcaklığına göre değişiklik olmadığı için, bu sıcaklıkta $Ni_4Al_{11}Cu_{11}$ nanoalaşımı hala katı haldedir. $T=780$ K sıcaklığında, Ni atomlarının konumlarını koruduğu görülmüştür. Ayrıca, nanoalaşımın yüzeyinde bulunan Al ve Cu atomlarının hareketliliğinin arttığı ve yüzeyin 1h motifinin bozulduğu görülmüştür. $T=900$ K sıcaklığında ise, yüzeydeki atomların hareketliliğinin daha da arttığı ve düzenli yapı tamamen bozulduğu görülmüştür.

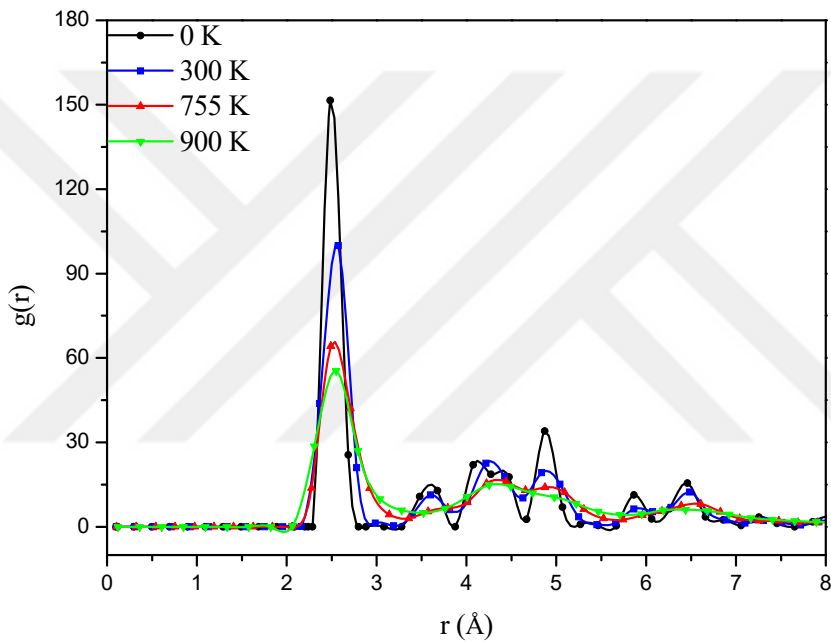


Şekil 4.42 $Ni_6Al_{12}Cu_{20}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonunun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.

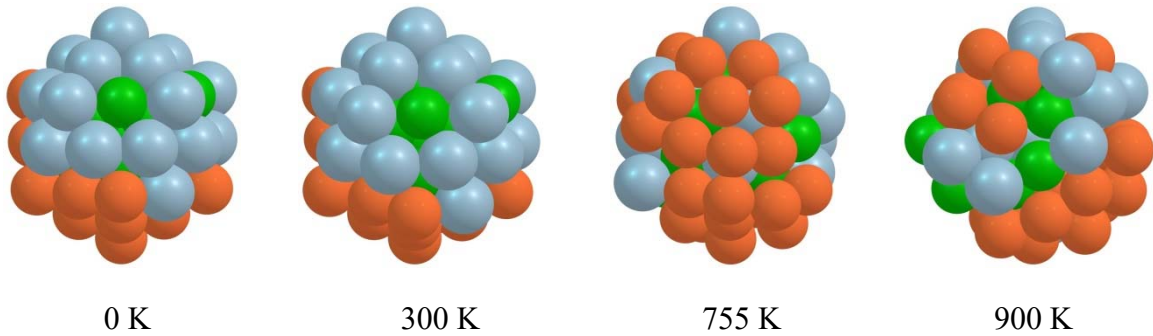


Şekil 4.43 $Ni_6Al_{12}Cu_{20}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.

Şekil 4.42’de radyal dağılım fonksiyonları gösterilen $Ni_6Al_{12}Cu_{20}$ nanoalaşımına ait farklı sıcaklıkların anlık yapıları Şekil 4.43’de gösterilmiştir. $T=300$ K sıcaklığında nanoalaşımın yapısında $T=0$ K sıcaklığına göre değişiklik olmadığı için bu sıcaklıkta $Ni_6Al_{12}Cu_{20}$ nanoalaşımı hala katı haldedir. $T=490$ K sıcaklığında, nanoalaşımın yüzeyinde bulunan Ni atomlarının iç kabuğa doğru hareket ettiği, nanoalaşımın yüzeyinde bulunan Al ve Cu atomlarının nanoalaşımın yüzeyine dağılımlarının düzensizleştiği görülmüştür. Erime sıcaklığından daha yüksek $T=900$ K sıcaklığında yüzeydeki atomlarının hareketliliğinin daha da arttığı ve nanoalaşımın düzenli yapısının tamamen bozulduğu görülmüştür.



Şekil 4.44 $Ni_{13}Al_{17}Cu_{25}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonunun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.



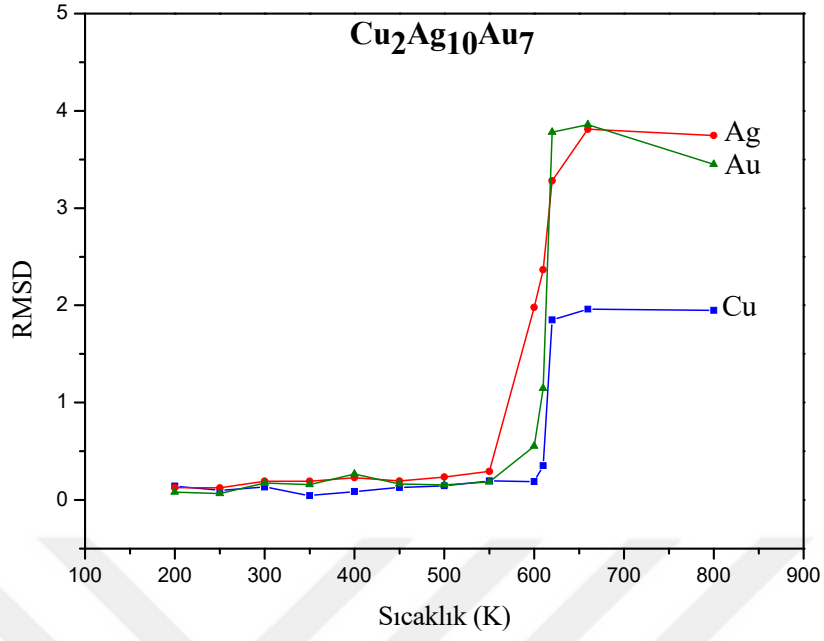
Şekil 4.45 $Ni_{13}Al_{17}Cu_{25}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonu grafiği üzerinde verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.

Şekil 4.44’de radyal dağılım fonksiyonları gösterilen $Ni_{13}Al_{17}Cu_{25}$ nanoalaşımına ait farklı sıcaklıkların anlık yapıları Şekil 4.45’de gösterilmiştir. $T=300$ K sıcaklığında nanoalaşımın yapısında $T=0$ K sıcaklığına göre değişiklik olmadığı için bu sıcaklıkta $Ni_{13}Al_{17}Cu_{25}$ nanoalaşımı hala katı haldedir. $T=755$ K sıcaklığında nanoalaşımın iç kabuğunda bulunan Ni atomlarının yüzeye doğru hareket ettiği, yüzeyde bulunan Al ve Cu atomlarının nanoalaşımın yüzeyine dağılımlarının düzensizleştiği görülmüştür. Ni, Al ve Cu atomlarının bu hareketliliği sonucunda nanoalaşımın Ih motifi bozulmuştur. Erime sıcaklığından daha yüksek $T=900$ K sıcaklığında yüzeydeki atomların hareketliliğinin daha da arttığı ve düzenli yapının tamamen bozulduğu görülmüştür.

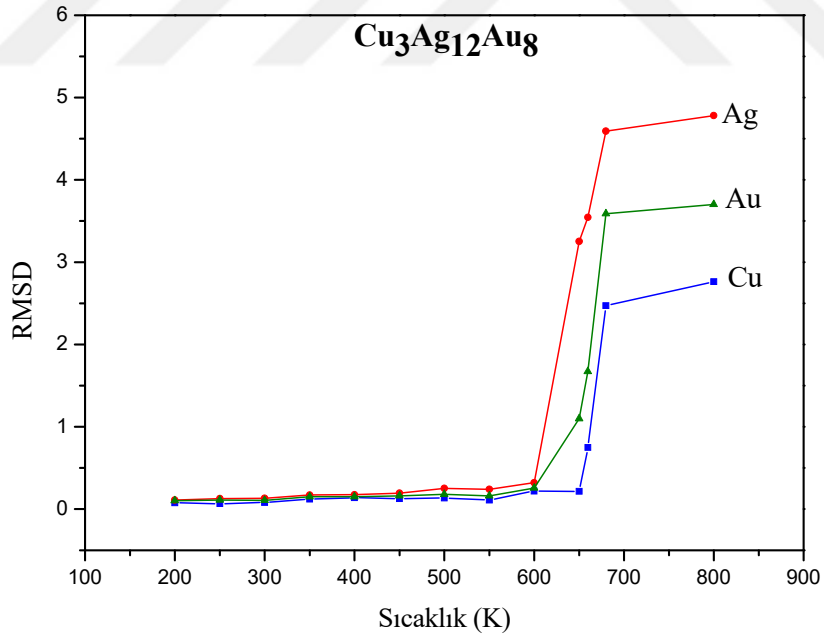
Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımalarının radyal dağılım fonksiyonu grafikleri birlikte incelendiğinde radyal dağılım fonksiyonunun, küçük r mesafelerinde sıfır olduğu görülmüştür. Bu durum atomların birbirlerine bu mesafeden daha fazla yaklaşamayacakları gerçeğinden kaynaklanmaktadır. Düşük sıcaklıkta (0 K ve 300 K) radyal dağılım fonksiyonlarında keskin pikler görülmüştür. Görülen bu keskin pikler atomların buldukları konuma sıkı sıkıya bağlı olduğunu ve komşularının kabuklarında birbirlerinin etrafında yerleştiğini göstermektedir. Daha yüksek sıcaklıkta ise piklerin genişlediği ve boylarının azaldığı görülmüştür. Bu durum, termal hareketliliğinin söz konusu olduğunu ve sıvı dinamiğinin başladığını göstermektedir. Bir başka deyişle, atomlar buldukları nokta etrafında daha geniş genliklerle titreşim hareketi yaparlar. Genliğin artması malzemenin hal değiştirmesinin bir habercisi olarak görülmektedir. Son olarak, düşük sıcaklıkta (0 K ve 300 K’de) gözlenen üçüncü ve dördüncü piklerin nanoalaşımaların sıvı davranışını temsil eden sıcaklıkta (900 K) atomlar arasındaki ilgi ve komşuluk sayıları azalacağı için yayvanlaşarak kaybolduğu görülmüştür. Nanoalaşımarda sıcaklıkla birlikte gözlenen bu davranış radyal dağılım fonksiyonunun genel karakteristiğidir [143-145].

4.3 KARE ORTALAMA YER DEĞİŞTİRMELERİN KAREKÖKÜ (RMSD)

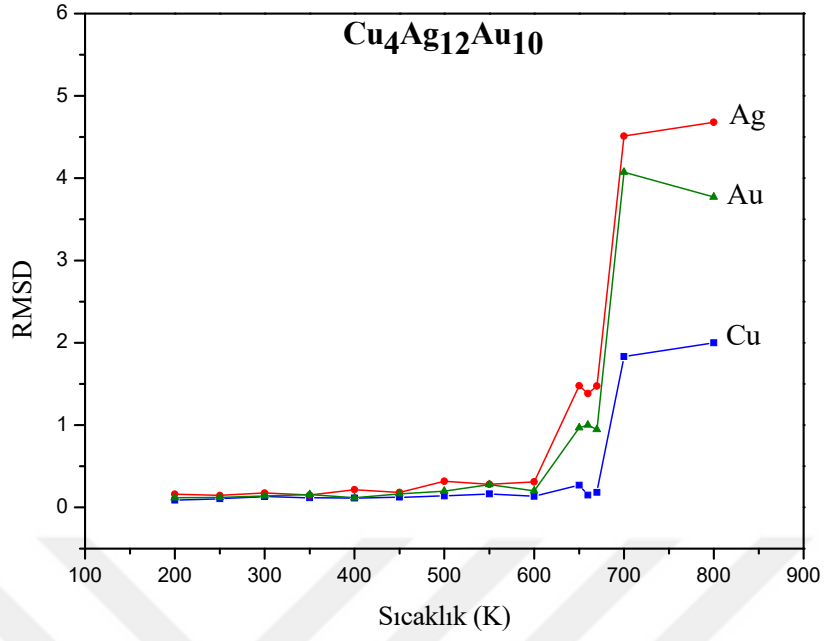
RMSD, atom kümelerinin erime sıcaklığından önce ve sonra atom hareketlerini analiz etmek için kullanılan bir bağıntıdır ve özellikle sistemin dinamik yapısı hakkında bilgi vermektedir. Herhangi bir sıcaklıktaki RMSD değeri hesaplanırken o sıcaklıktaki konfigürasyon global minimum yapıdaki konfigürasyonla karşılaştırılmaktadır. RMSD atomların hareketli ya da durgun olduğunu göstermektedir Cu-Ag-Au nanoalaşımalarının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.46, Şekil 4.47, Şekil 4.48, Şekil 4.49 ve Şekil 4.50’de gösterilmiştir.



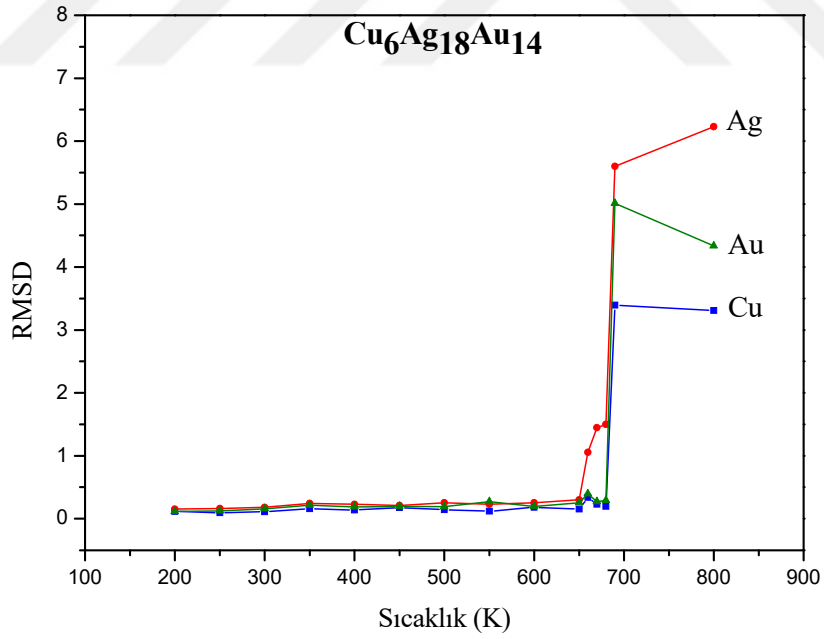
Şekil 4.46 $\text{Cu}_2\text{Ag}_{10}\text{Au}_7$ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.



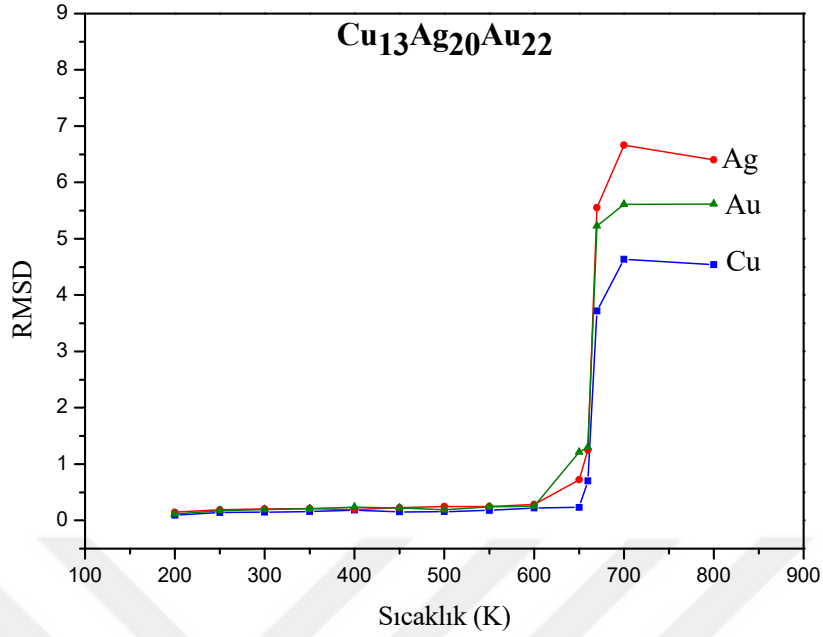
Şekil 4.47 $\text{Cu}_3\text{Ag}_{12}\text{Au}_8$ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.



Şekil 4.48 $\text{Cu}_4\text{Ag}_{12}\text{Au}_{10}$ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.



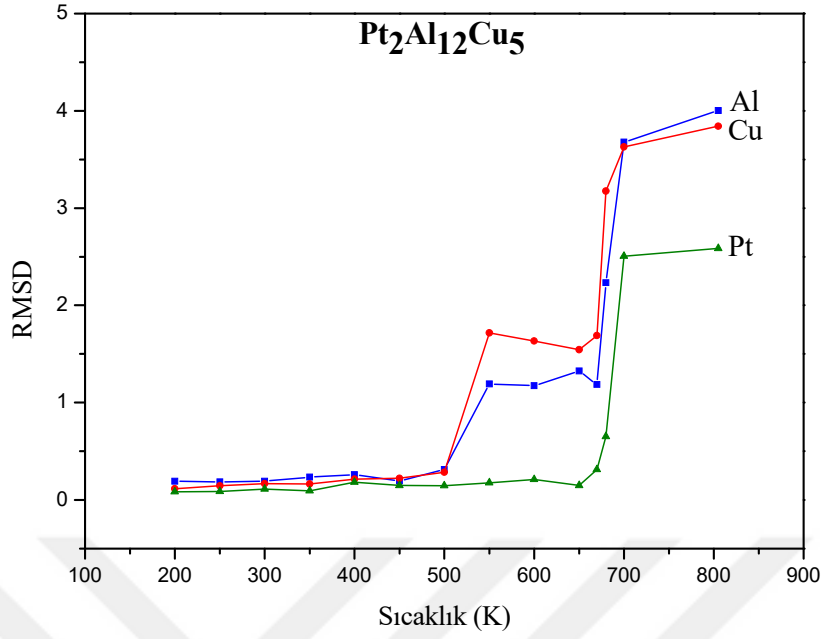
Şekil 4.49 $\text{Cu}_6\text{Ag}_{18}\text{Au}_{14}$ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.



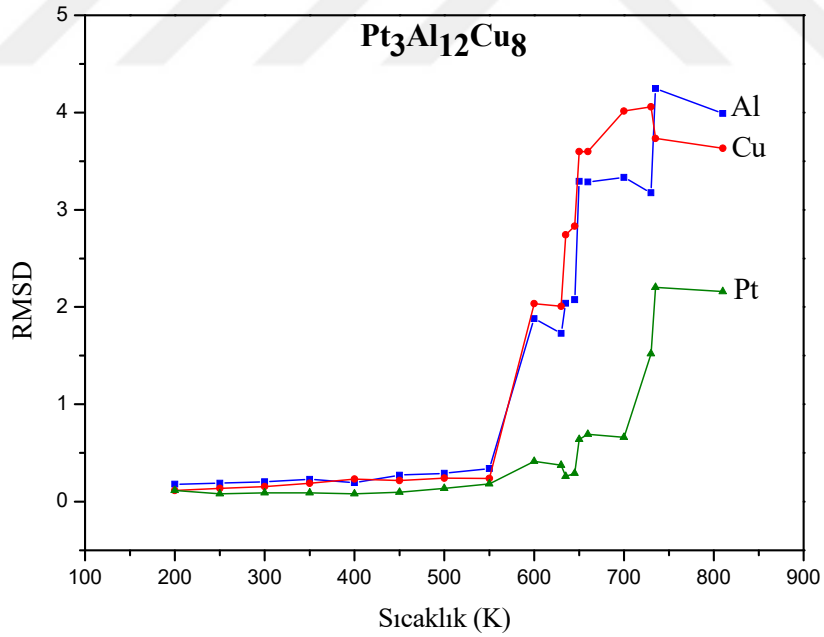
Şekil 4.50 $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{20}\text{Au}_{22}$ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.

Cu-Ag-Au nanoalaşımının RMSD grafikleri Cu, Ag ve Au atomlarının ayrı ayrı sıcaklığa bağlı olarak kare ortalama yer değiştirmelerinin karekökünü vermektedir. Cu-Ag-Au nanoalaşımının kalorik eğri grafiklerindeki değişimin olduğu bölgeye kadar Cu, Ag ve Au atomlarının hareketliliğinin az olduğu görülmüştür. Erime öncesi sıcaklıklarda Cu, Ag ve Au atomlarının hareketliliği artmaya başlamıştır. Atomların hareketliliğindeki bu artışların iç kabukta bulunan Cu atomlarına göre, yüzeyde bulunan Ag ve Au atomlarında daha fazla olduğu görülmüştür. Ayrıca, atomların hareketliliğindeki bu artış farklarının $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{20}\text{Au}_{22}$ nanoalaşımında Cu atomlarının yüzeye de yerleştiği için diğer nanoalaşımlara göre daha az olduğu görülmüştür. Katı-sıvı faz geçişi olduğu anda atomlardaki hareketliliğin daha fazla arttığı görülmüştür. Cu-Ag-Au nanoalaşımının RMSD grafiklerinde görüldüğü üzere erime geçişinin olduğu sıcaklıkta her üç atomda da hareketlilik artışı olmuştur. Yüzeyde bulunan Ag atomlarındaki hareketliliğin iç kabukta bulunan Cu atomlarına göre daha fazla olduğu görülmüştür.

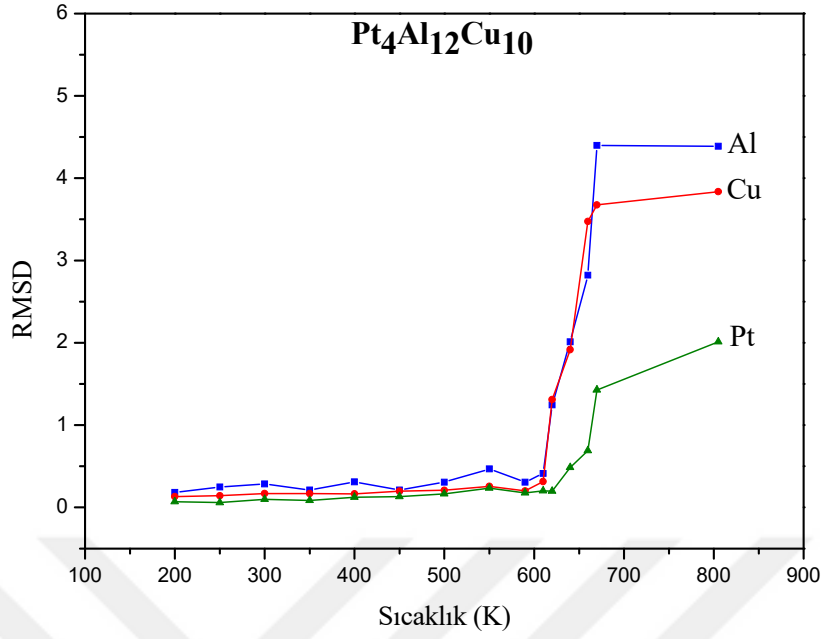
Pt-Al-Cu nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.51, Şekil 4.52, Şekil 4.53, Şekil 4.54 ve Şekil 4.55’de gösterilmiştir.



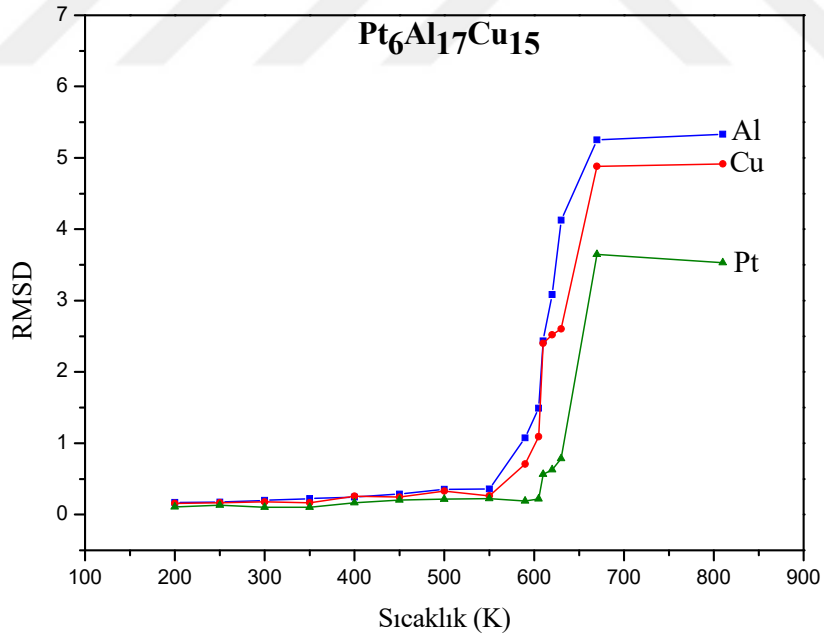
Şekil 4.51 Pt₂Al₁₂Cu₅ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.



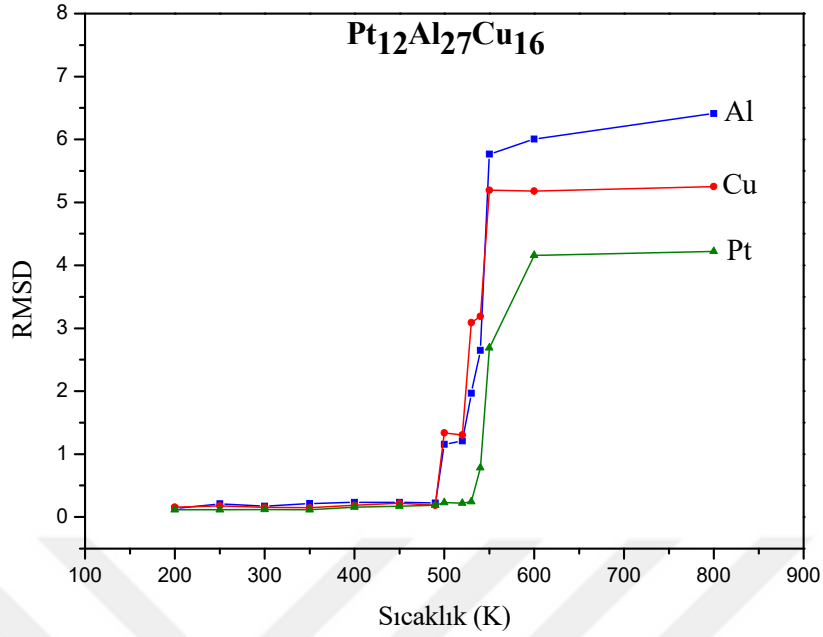
Şekil 4.52 Pt₃Al₁₂Cu₈ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.



Şekil 4.53 Pt₄Al₁₂Cu₁₀ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.



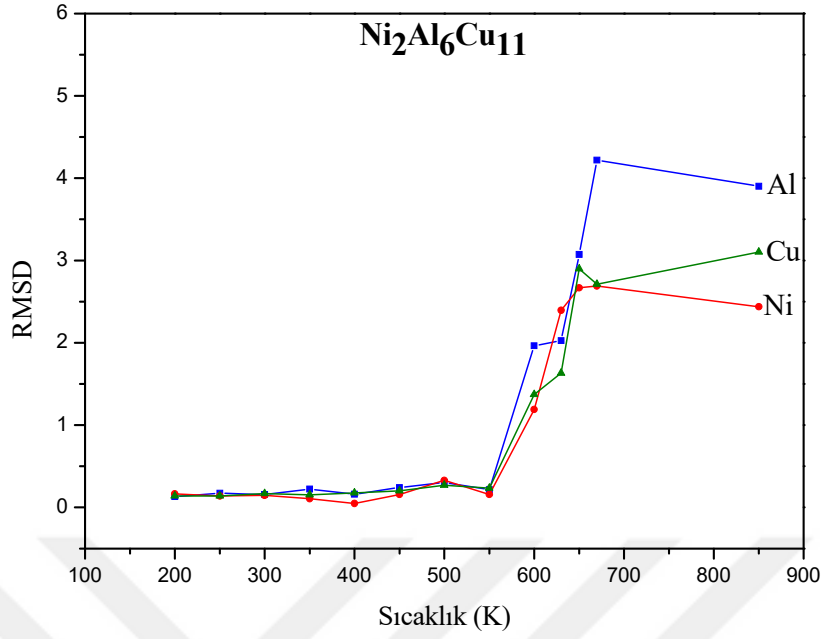
Şekil 4.54 Pt₆Al₁₇Cu₁₅ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.



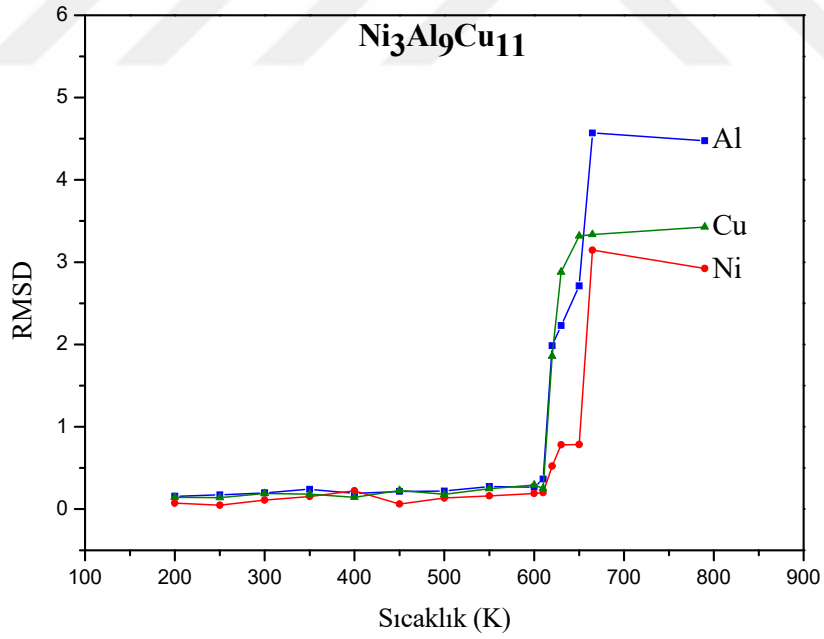
Şekil 4.55 Pt₁₂Al₂₇Cu₁₆ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.

Pt-Al-Cu nanoalaşımının RMSD grafikleri Pt, Al ve Cu atomlarının ayrı ayrı sıcaklığa bağlı olarak kare ortalama yer değiştirmelerinin karekökünü vermektedir. Pt-Al-Cu nanoalaşımının kalorik eğri grafiklerindeki değişimin olduğu bölgeye kadar Pt, Al ve Cu atomlarının hareketliliğinin az olduğu görülmüştür. Erime öncesi sıcaklıklarda Pt, Al ve Cu atomlarının hareketliliği artmaya başlamıştır. Atomların hareketliliğindeki bu artışlar iç kabukta bulunan Pt atomlarına göre, yüzeyde bulunan Al ve Cu atomlarında daha fazla olduğu görülmüştür. Katı-sıvı faz geçişi olduğu anda atomlardaki hareketliliğin daha fazla arttığı görülmüştür. Pt-Al-Cu nanoalaşımının RMSD grafiklerinde görüldüğü üzere erime geçişinin olduğu sıcaklıkta her üç atomda da hareketlilik artışı olmuştur. Yüzeyde bulunan Al atomlarındaki hareketliliğin iç kabukta bulunan Pt atomlarına göre daha fazla olduğu görülmüştür.

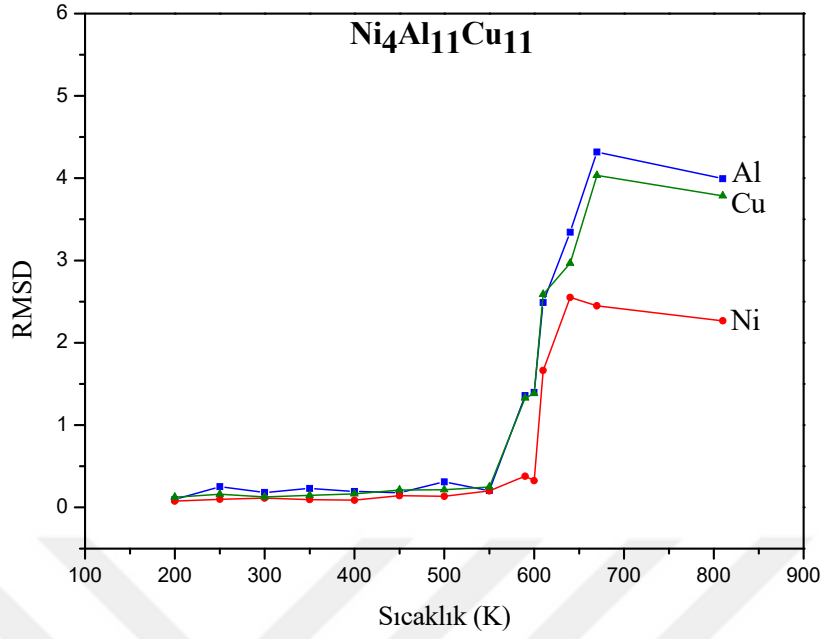
Ni-Al-Cu nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.56, Şekil 4.57, Şekil 4.58, Şekil 4.59 ve Şekil 4.60'da gösterilmiştir.



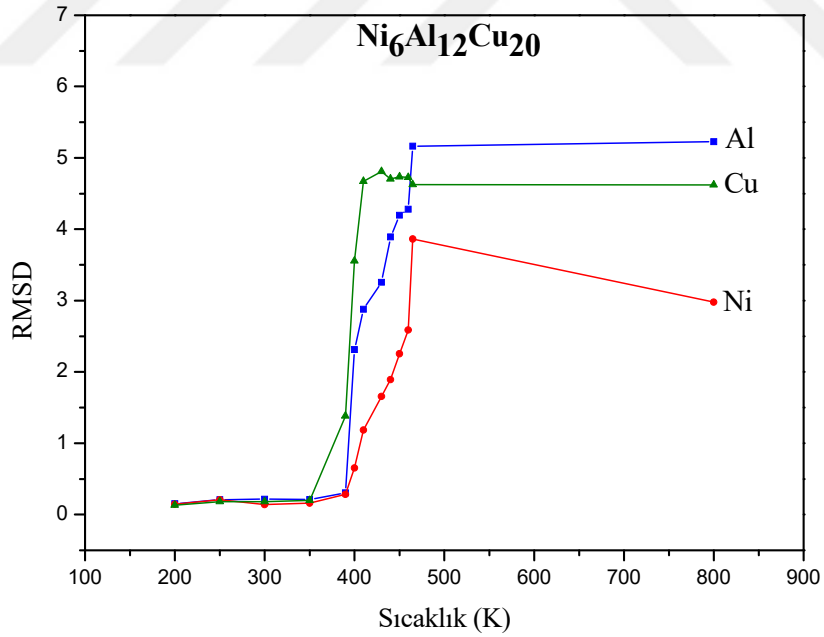
Şekil 4.56 Ni₂Al₆Cu₁₁ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.



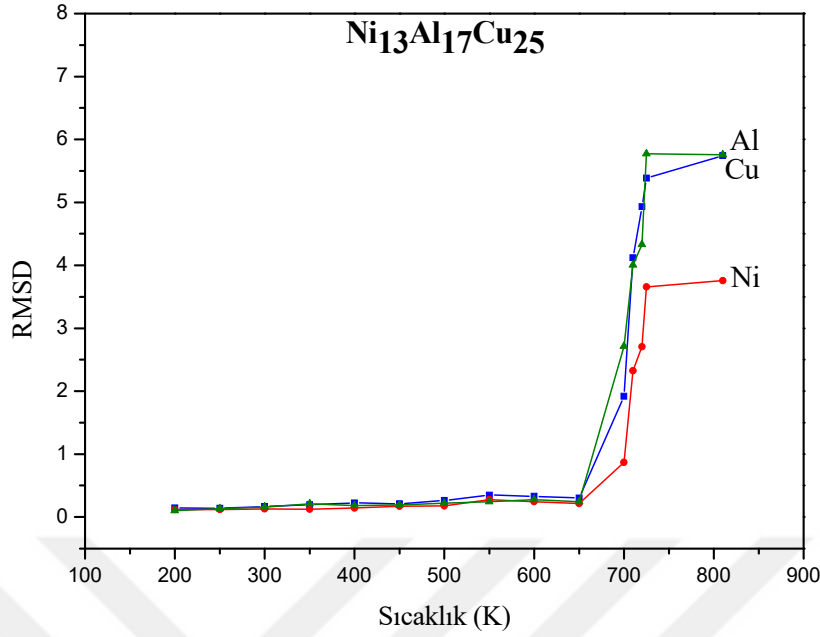
Şekil 4.57 Ni₃Al₉Cu₁₁ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.



Şekil 4.58 Ni₄Al₁₁Cu₁₁ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.



Şekil 4.59 Ni₆Al₁₂Cu₂₀ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.



Şekil 4.60 Ni₁₃Al₁₇Cu₂₅ nanoalaşımının RMSD değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.

Ni-Al-Cu nanoalaşımının RMSD grafikleri Ni, Al ve Cu atomlarının ayrı ayrı sıcaklığa bağlı olarak kare ortalama yer değiştirmelerinin karekökünü vermektedir. Ni-Al-Cu nanoalaşımının kalorik eğri grafiklerindeki değişimin olduğu bölgeye kadar Ni, Al ve Cu atomlarının hareketliliğinin az olduğu görülmüştür. Erime öncesi sıcaklıklarda Ni, Al ve Cu atomlarının hareketliliği artmaya başlamıştır. Atomların hareketliliğindeki bu artışlar iç kabukta bulunan Ni atomlarına göre, yüzeyde bulunan Al ve Cu atomlarında daha fazla olduğu görülmüştür. Katı-sıvı faz geçişi olduğu anda atomlardaki hareketliliğin daha fazla arttığı görülmüştür. Ni-Al-Cu nanoalaşımının RMSD grafiklerinde görüldüğü üzere erime geçişinin olduğu sıcaklıkta her üç atomda da hareketlilik artışı olmuştur. Yüzeyde bulunan Al atomlarındaki hareketliliğin iç kabukta bulunan Ni atomlarına göre daha fazla olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımının RMSD grafikleri birlikte incelendiğinde, erime bölgesinden önce nanoalaşımındaki atomların RMSD'lerinin küçük değerlere sahip olduğu görülmüştür. Bunun sebebi düşük sıcaklıklarda atomların konumlarına sıkı sıkıya bağlı olmasıdır. Erime bölgesinde ise nanoalaşım erimeye başladığı için nanoalaşımı oluşturan atomların düzgün hızlarla ve daha fazla birbirlerinden uzaklaşmaya başladığı ve RMSD değerlerinin hızlıca arttığı görülmüştür. RMSD değerlerinin artması aynı zamanda difüzyonun da sürekli arttığını göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda her bir atom,

yakın komşulukları tarafından oluşturulan kafesin etkisinde olup atom bu bölgeden kurtulup difüzyona maruz kalmaz. Yüksek sıcaklıklarda ise atomlar arası mesafe arttığı için, kafes etkisi zayıflamakta ve kolaylıkla bir atom bir bölgeden başka bir bölgeye taşınabilmekte ve difüzyon yapabilmektedir.

Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımalarının RMSD grafikleri birlikte incelendiğinde, erime bölgesinden önceki sıcaklıklarda merkezdeki atomlar yaklaşık olarak başlangıç konumlarını korurken, yüzeydeki atomların başlangıç konumlarından uzağa büyük genlikli difüzyona uğradıkları için nanoalaşımaların yüzeyindeki atomların merkezdeki atomlara göre daha büyük RMSD değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Sıcaklık arttıkça merkezdeki atomlar da başlangıç konumlarından uzağa difüze olduğu için yüzey atomlarının sayısı artmaktadır. Genel olarak bakıldığında ise, Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımalarının beklendiği üzere yüzeyden iç kabuklara doğru eridiği sonucu elde edilmiştir [143].

4.4 ÇOKYÜZLÜ ŞABLON EŞLEŞTİRME ANALİZİ (PTM)

Ortak Komşu Analizi, nanoalaşımaların mekanik deformasyon ve ısıtma işlemi altındaki yapısal değişimlerini incelemek için sıkça kullanılmaktadır. Bu çalışmada nanoalaşımaların erime geçişleri sırasındaki yapısal değişiklikleri görmek için Ortak Komşu Analizi temeline dayanan PTM analizi kullanılmıştır. PTM analizi, güçlü termal dalgalanmalar ve zorlanmaların olduğu bir durumda Ortak Komşu analizinden daha güvenilir bir yaklaşımdır. Ayrıca, PTM analizi ile bir nanoalaşımdaki her bir atom lokal kristal yapısına göre sınıflandırılabilmekte ve elastik deformasyon, zorlanma doğrudan hesaplanabilmektedir [146-148].

PTM analizi, her bir nanoalaşım için yerel komşuluğunun bir haritasını belirlemeye çalışmaktadır. Bunun için, ideal yapı şablonundan (eşleşmenin kalitesi) uzaysal sapmanın bir ölçüsü olan RMSD (Root Mean Square Deviation) değeri hesaplanmaktadır ve en düşük RMSD değerine sahip yapısal tür parçacıklara atanmaktadır. PTM analizi, yapısal türlerin bir RMSD değer aralığına atanmasını sınırlayan RMSD kesme (cut-off) ayarına izin vermektedir. RMSD eşliğini aşan parçacıklar diğer yapı türüne atanmaktadır. Böylece, RMSD kesme değerini ayarlayarak, sağlamlık seviyesi ayarlanabilmektedir. [148, 149].

Cu-Ag-Au nanoalaşımlarının PTM analizi ile bulunan kristal yapılarının sayısının sıcaklıkla değişimi izelge 4.2, izelge 4.3, izelge 4.4, izelge 4.5 ve izelge 4.6’da, Pt-Al-Cu nanoalaşımlarının PTM analizi ile bulunan kristal yapılarının sayısının sıcaklıkla değişimi izelge 4.7, izelge 4.8, izelge 4.9, izelge 4.10 ve izelge 4.11’de ve Ni-Al-Cu nanoalaşımlarının PTM analizi ile bulunan kristal yapılarının sayısının sıcaklıkla değişimi izelge 4.12, izelge 4.13, izelge 4.14, izelge 4.15 ve izelge 4.16’da verilmiştir.

Çizelge 4.2 Cu₂Ag₁₀Au₇ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.

T(K)	FCC	HCP	BCC	İkosahedron	SC	DÜZENSİZ (DİĞER)
0	0	0	0	2	0	17
600	0	0	0	2	0	17
610	0	1	0	1	0	17
620	0	0	0	2	0	17
640	0	1	0	1	1	16
650	0	0	0	2	0	17
750	0	0	0	0	2	17
800	0	0	0	2	0	17
850	0	2	0	0	0	17
900	0	1	0	0	2	16

izelge 4.3 Cu₃Ag₁₂Au₈ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.

T(K)	FCC	HCP	BCC	İkosahedron	SC	DÜZENSİZ (DİĞER)
0	0	0	0	3	2	18
550	0	0	0	3	1	19
650	0	0	0	3	0	20
660	0	0	0	3	1	19
670	0	0	0	2	1	20
690	0	1	0	2	0	20
700	0	0	0	2	1	20
800	0	0	0	1	1	21
900	0	3	0	0	1	19

Çizelge 4.4 Cu₄Ag₁₂Au₁₀ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.

T(K)	FCC	HCP	BCC	İkosahedron	SC	DÜZENSİZ (DİĞER)
0	0	0	0	4	4	18
500	0	0	0	4	2	20
670	0	0	0	4	2	20
680	0	0	0	3	1	22
690	0	0	0	3	1	22
700	0	0	0	4	3	19
750	0	1	0	3	0	22
800	0	0	0	3	1	22
850	0	1	1	1	0	23
900	0	3	0	1	0	22

Çizelge 4.5 Cu₆Ag₁₈Au₁₄ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.

T(K)	FCC	HCP	BCC	İkosahedron	SC	DÜZENSİZ (DİĞER)
0	0	0	0	6	0	32
500	0	1	0	6	0	31
600	0	1	0	6	0	31
650	0	0	0	6	1	31
660	0	2	0	5	1	30
670	0	0	0	6	1	31
680	0	0	0	6	0	32
690	0	1	0	8	1	28
700	0	0	0	7	1	30
750	0	1	0	7	1	29
800	0	1	0	6	1	30
850	2	3	0	2	2	29
900	2	2	0	1	4	29

Çizelge 4.6 Cu₁₃Ag₂₀Au₂₂ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.

T(K)	FCC	HCP	BCC	İkosahedron	SC	DÜZENSİZ (DİĞER)
0	0	5	7	1	0	42
500	0	6	4	1	2	42
600	0	3	5	2	3	42
650	0	5	4	3	1	42
660	0	4	4	2	4	41
670	2	8	0	5	2	38
680	0	5	1	7	1	41
690	1	2	1	10	3	38
700	1	6	1	7	4	36
750	1	2	0	12	5	35
800	0	9	1	4	0	41
900	2	5	1	6	3	38

Çizelge 4.7 Pt₂Al₁₂Cu₅ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.

T(K)	FCC	HCP	BCC	İkosahedron	SC	DÜZENSİZ (DİĞER)
0	0	0	0	2	0	17
600	0	0	0	2	0	17
650	0	0	0	2	0	17
700	0	0	0	2	0	17
710	0	0	0	2	0	17
720	0	0	0	2	0	17
730	0	0	0	2	0	17
740	0	0	0	2	0	17
750	0	0	0	2	0	17
800	0	0	0	2	0	17
850	0	0	0	2	0	17
900	0	0	0	2	0	17

Çizelge 4.8 Pt₃Al₁₂Cu₈ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.

T(K)	FCC	HCP	BCC	İkosahedron	SC	DÜZENSİZ (DİĞER)
0	0	0	0	3	2	18
500	1	0	0	3	0	19
600	0	0	0	3	1	19
700	0	0	0	3	1	19
710	0	0	0	3	1	19
720	0	0	0	3	0	20
730	0	0	0	3	0	20
740	0	0	0	3	2	18
750	0	0	0	3	1	19
800	0	0	0	3	0	20
850	0	0	0	3	1	19
900	0	0	0	3	1	19

Çizelge 4.9 Pt₄Al₁₂Cu₁₀ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.

T(K)	FCC	HCP	BCC	İkosahedron	SC	DÜZENSİZ (DİĞER)
0	0	0	0	4	4	18
500	0	0	0	4	3	19
550	0	0	0	4	2	20
650	0	0	0	4	1	21
710	0	0	0	4	1	21
720	0	0	0	4	2	20
740	0	0	0	4	1	21
750	0	0	0	4	0	22
800	0	1	0	3	1	21
850	0	0	0	4	2	20
900	0	0	0	3	0	23

Çizelge 4.10 Pt₆Al₁₇Cu₁₅ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.

T(K)	FCC	HCP	BCC	İkosahedron	SC	DÜZENSİZ (DİĞER)
0	0	2	0	6	0	30
500	0	0	0	6	0	32
600	0	1	0	6	0	31
610	0	2	0	6	0	30
620	0	1	0	6	1	30
630	0	0	0	6	0	32
640	0	1	0	6	0	31
650	0	0	0	8	2	28
700	2	2	0	6	1	27
750	0	1	0	7	3	27
800	1	2	0	4	1	30
900	0	2	0	6	0	30

Çizelge 4.11 Pt₁₂Al₂₇Cu₁₆ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.

T(K)	FCC	HCP	BCC	İkosahedron	SC	DÜZENSİZ (DİĞER)
0	0	9	3	1	0	42
490	0	5	6	2	0	42
500	0	5	5	2	1	42
520	0	9	1	3	0	42
530	0	6	3	3	1	42
540	0	6	5	2	0	42
600	0	2	1	11	1	40
700	0	2	1	13	3	36
750	0	5	0	11	1	38
800	1	7	1	6	1	39
850	2	6	1	4	4	38
900	2	8	1	4	2	38

Çizelge 4.12 Ni₂Al₆Cu₁₁ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.

T(K)	FCC	HCP	BCC	İkosahedron	SC	DÜZENSİZ (DİĞER)
0	0	0	0	2	0	17
500	0	0	0	2	0	17
600	0	0	0	2	0	17
650	0	0	0	2	0	17
660	0	0	0	2	0	17
670	0	0	0	2	0	17
680	0	0	0	2	0	17
690	0	0	0	2	0	17
700	0	0	0	2	0	17
800	0	0	0	2	0	17
900	0	2	0	0	0	17

Çizelge 4.13 Ni₃Al₉Cu₁₁ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.

T(K)	FCC	HCP	BCC	İkosahedron	SC	DÜZENSİZ (DİĞER)
0	0	0	0	3	1	19
500	0	0	0	3	1	19
600	0	0	0	3	0	20
650	0	0	0	3	2	18
660	0	0	0	3	0	20
670	0	0	0	3	1	19
680	0	0	0	3	0	20
700	0	0	0	3	0	20
750	0	0	0	3	0	20
800	1	0	2	0	0	20
850	0	0	0	3	0	20
900	0	0	0	3	0	20

Çizelge 4.14 Ni₄Al₁₁Cu₁₁ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.

T(K)	FCC	HCP	BCC	İkosahedron	SC	DÜZENSİZ (DİĞER)
0	0	0	0	4	1	21
400	0	0	0	4	1	21
500	0	0	0	4	3	19
600	0	0	0	4	2	20
650	0	0	0	4	1	21
660	0	0	0	4	1	21
670	0	0	1	2	0	23
680	0	0	0	4	0	22
690	0	0	0	4	1	21
700	0	0	0	4	0	22
800	0	0	0	4	2	20
900	0	3	0	1	1	21

Çizelge 4.15 Ni₆Al₁₂Cu₂₀ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.

T(K)	FCC	HCP	BCC	İkosahedron	SC	DÜZENSİZ (DİĞER)
0	0	1	0	6	0	31
390	0	1	0	5	2	30
400	0	2	0	5	3	28
410	1	0	0	6	2	29
420	0	1	0	6	3	28
430	0	2	0	6	2	28
440	0	3	0	4	2	29
500	2	0	0	6	0	30
650	0	1	0	6	1	30
700	0	4	1	2	0	31
750	0	2	0	4	1	31
900	1	5	0	1	0	31

Çizelge 4.16 Ni₁₃Al₁₇Cu₂₅ nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimi.

T(K)	FCC	HCP	BCC	İkosahedron	SC	DÜZENSİZ (DİĞER)
0	0	8	4	1	0	42
400	0	4	4	4	1	42
500	0	5	4	4	0	42
600	0	6	5	1	1	42
650	0	4	4	3	2	42
700	0	6	5	2	1	41
710	0	3	6	3	2	41
720	0	5	2	5	1	42
730	0	6	5	1	1	42
740	0	7	3	1	2	42
750	0	7	3	3	0	42
800	1	6	0	6	3	39
900	3	6	0	7	1	38

Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımının sıcaklıkla yapısal değişimini gösteren yukarıdaki çizelgeler incelediğinde, sıcaklığın artmasıyla birlikte nanoalaşımın yapısal değişikliğe uğradıkları için HCP, BCC, FCC, İkosahedron ve SC yapılarına sahip atomların sayısında değişiklikler olduğu görülmüştür. Nanoalaşımın erimesiyle birlikte yapısal değişiklikler artmaktadır. HCP yapıya sahip atomların bir kısmının, yerel yapılarını BCC, FCC ve SC yapısına değiştirdiğini ve düzensiz atomların sayısında önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür. FCC yapıya sahip atom sayısının erimeden önce ve sonra çok az değiştiği görülmüştür. Ayrıca, HCP yapıya sahip atomların erime geçişlerinden sonra da nanoalaşımın yapısında çoğunlukta olduğu görülmüştür. Ayrıca, erimeden önceki sıcaklıklarda Ih yapısının nanoalaşımı oluşturan atom sayısına göre çok büyük bir yüzde ile bulunmasının sebebi atomların büyük oranda Ih örgü noktalarına yerleşmesidir.

Sonuç olarak, kalorik eğri ve Lindemann kriterinden bulunan ve Çizelge 4.1’de verilen Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımının erime sıcaklığı değerlerinin radyal dağılım fonksiyonu, RMSD ve PTM analizleri ile uyumlu olduğu sonucu elde edilmiştir.



BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Bu çalışmada başlangıç geometrisi Ih motif olan N=19, 23, 26, 38 ve 55 atomdan oluşan Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu üçlü nanoalaşımın yapısal ve dinamik özellikleri ile başlangıç geometrisi Dh motif olan N=55, 71 atomdan oluşan Pt-Al-Cu üçlü nanoalaşımın yapısal özellikleri simülasyon yöntemleri ile teorik olarak incelenmiştir.

Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu üçlü nanoalaşımının her bir büyüklükteki ve kompozisyondaki global minimum yapıları Global Optimizasyon yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Optimizasyonlar atomlar arası etkileşimler Gupta potansiyeli ile tanımlanarak literatürde yaygın olarak kullanılan BH algoritması kullanılarak yapılmıştır. Optimizasyonlar sonucunda, global minimum geometrilerini oluşturan atomların ayrışma özellikleri ve bağ sayıları incelenmiştir. Ayrıca, optimizasyonlar sonucunda elde edilen global minimum geometrilerin enerjileri kullanılarak fazlalık enerji analizi yardımıyla global minimum geometrilerinin en kararlı olanı bulunmuştur.

Ih motifte ele alınan Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu üçlü nanoalaşımının en kararlı kompozisyonlarının dinamik özelliklerinin araştırılması için MD simülasyonu kullanılarak erime işlemi gerçekleştirilmiştir. Nanoalaşım 5 K'lık artışlarla 1300 K'e kadar ısıtılmıştır. Isıtma işlemi atomlar arasındaki etkileşimleri Gupta çok cisim potansiyeli ile modellenerek NVT koşullarında gerçekleştirilmiştir. Isıtma işlemi boyunca sıcaklık Andersen termostadı ile kontrol edilmiştir. Her bir nanoalaşım için gerçekleştirilen ısıtma simülasyonları sonucunda 5 K'lık artışlara karşılık gelen çıkış dosyaları elde edilmiştir. Bu çıkış dosyalarından elde edilen verilerle kalorik eğri, radyal dağılım fonksiyonu, Lindemann kriteri, RMSD ve PTM gibi fiziksel özellikler incelenmiştir. İncelenen bu fiziksel özellikler yardımıyla nanoalaşımın erime davranışları analiz edilmiştir.

Cu-Ag-Au nanoalaşımlarında Cu, Ag ve Au atomlarının geometrik motif içindeki yapısal davranışlarının birbirine benzediği görülmüştür. Cu-Ag-Au nanoalaşımlarının optimizasyonu sonucunda elde edilen global minimum yapılarda, boyut olarak küçük, yüzey enerjisi olarak büyük olan Cu atomlarının i kabuğa, boyut olarak büyük, yüzey enerjisi olarak küçük olan Ag ve Au atomlarının ise yüzeye yerleşmeyi tercih ettiği görülmüştür.

Cu, Ag ve Au atomlarının geometrik motif içindeki yapısal davranışlarında nanoalaşımın büyüklüğünün etkisinin olduğu görülmüştür. N=26 ve 38 atomdan oluşan Cu-Ag-Au nanoalaşımlarında Cu atomları daima nanoalaşımın i kabuklarına yerleşirken, N=19, 23 ve 55 atomdan oluşan nanoalaşımlarda Cu atomlarının nanoalaşımın yüzeyine de yerleştikleri görülmüştür. Ayrıca, N=19, 23, 26 ve 38 atomdan oluşan Cu-Ag-Au nanoalaşımlarında Cu atomlarının birbirleriyle yaptıkları Cu-Cu bağ sayısının sabit kalırken, N=55 atomdan oluşan Cu-Ag-Au nanoalaşımlarında Cu-Cu bağ sayısının sabit kalmadığı görülmüştür.

Pt-Al-Cu nanoalaşımlarında Pt, Al ve Cu atomlarının geometrik motif içindeki yapısal davranışlarının birbirine benzediği görülmüştür. Pt-Al-Cu nanoalaşımlarının optimizasyonu sonucunda elde edilen global minimum yapılarda, bağlanma enerjisi ve yüzey enerjisi olarak büyük olan Pt atomlarının i kabuğa, bağlanma enerjisi ve yüzey enerjisi olarak küçük Al ve Cu atomlarının ise yüzeye yerleşmeyi tercih ettiği görülmüştür.

Pt, Al ve Cu atomlarının geometrik motif içindeki yapısal davranışlarında nanoalaşımın büyüklüğünün etkisinin olduğu görülmüştür. N=19, 23, 26 ve 38 atomdan oluşan Pt-Al-Cu nanoalaşımlarında Pt atomları daima nanoalaşımın i kabuklarına yerleşirken, N=55 atomdan oluşan nanoalaşımlarda Pt atomlarının nanoalaşımın yüzeyine de yerleştikleri görülmüştür. Ayrıca, N=19, 23, 26 ve 38 atomdan oluşan Pt-Al-Cu nanoalaşımlarında Pt atomlarının birbirleriyle yaptıkları Pt-Pt bağ sayısının sabit kalırken, N=55 atomdan oluşan Pt-Al-Cu nanoalaşımlarında Pt-Pt bağ sayısının sabit kalmadığı görülmüştür.

Ni-Al-Cu nanoalaşımlarında Ni, Al ve Cu atomlarının geometrik motif içindeki yapısal davranışlarının birbirine benzediği görülmüştür. Ni-Al-Cu nanoalaşımlarının optimizasyonu sonucunda elde edilen global minimum yapılarda, boyut olarak küçük, bağlanma enerjisi ve yüzey enerjisi olarak büyük olan Ni atomlarının i kabuğa, boyut olarak büyük, bağlanma enerjisi ve yüzey enerjisi olarak küçük Al ve Cu atomlarının ise yüzeye yerleştiği görülmüştür.

Ni, Al ve Cu atomlarının geometrik motif içindeki yapısal davranışlarında nanoalaşımın büyüklüğünün etkisinin olduğu görülmüştür. N=19, 23, 26 ve 38 atomdan oluşan Ni-Al-Cu nanoalaşımalarında Ni atomları kompozisyondaki Pt sayısı arttıkça iç kabuğa yerleşirken, N=55 atomdan oluşan Ni-Al-Cu nanoalaşımalarında Ni atomlarının neredeyse her kompozisyonda yüzeye yerleştikleri görülmüştür. Ayrıca, Ni-Al-Cu nanoalaşımaları içinde Al atomlarının iç kabuklara yerleştiği tek nanoalaşımın N=55 atomdan oluşan Ni-Al-Cu nanoalaşımı olduğu görülmüştür.

Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımaları karşılaştırıldığında Pt-Al-Cu nanoalaşımında Pt, Al ve Cu atomlarının karıştığı, Ni-Al-Cu nanoalaşımında ise Ni, Al, Cu atomlarının atom kümesi içinde ayrıştığı görülmüştür. Ayrıca, Ni-Al-Cu ve Pt-Al-Cu nanoalaşımalarında Ni atomunun bağlanma enerjisi Pt atomuna göre, nanoalaşımdaki diğer atomların bağlanma enerjisine büyüklük olarak yakın olduğu için, Ni-Al-Cu nanoalaşımalarında Ni atomları yüzeye de yerleşirken, Pt-Al-Cu nanoalaşımalarında Pt atomlarının her zaman iç kabuklara yerleştiği görülmüştür.

N=55 atomdan oluşan ve Dh motifde ele alınan $Pt_mAl_nCu_{(55-n-m)}$ ($m=7-43$) ($n=48-12$) nanoalaşımalarının optimizasyonlar sonucunda elde edilen en kararlı kompozisyonlarının sahip oldukları geometrik motiflere göre üç sınıfa ayrıldığı görülmüştür. $m=7-12$ ve 25 olduğu kompozisyonlarda en kararlı kompozisyonların geometrisinin Ih motif, $m=13-24$ olduğu kompozisyonlarda en kararlı kompozisyonların geometrisinin çekirdekte Dh motif, yüzeyde Ih motif ve $m=26-43$ olduğu durumlarda ise en kararlı kompozisyonların geometrisinin Dh motif olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, 55 atomdan oluşan Pt-Al-Cu nanoalaşımaların Pt bakımından zengin kompozisyonlarında dominant motifin Dh olduğu ve Ih ve Dh arasında yapısal bir rekabet olduğu görülmüştür.

N=71 atomdan oluşan ve Dh motifde ele alınan $Pt_nAl_{52}Cu_{(19-n)}$ ($n=0-19$) nanoalaşımalarının optimizasyonlar sonucunda elde edilen global minimum geometrilerinin yüzeyde Dh motif, alt kabuk ve çekirdekteki 19'lu atom grubunun ise çift ikosahedron motifde olduğu görülmüştür. Fakat çift ikosahedron motife sahip 19'lu atom grubunun bir tanesi Ih, diğeri Dh motifde oluşmuştur. Ayrıca 71 atomdan oluşan $Pt_nAl_{52}Cu_{(19-n)}$ ($n=0-19$) nanoalaşımaları için yapılan fazlalık enerji hesaplaması sonucunda tüm kompozisyonlar arasında en kararlı kompozisyonun $Pt_{12}Al_{52}Cu_7$ kompozisyonu olduğu görülmüştür.

Dh motifde ele alınan Pt-Al-Cu nanoalaşımalarında Pt, Al ve Cu atomlarının geometrik motif içindeki yüzeye veya iç kabuğa yerleşme davranışlarının Ih motifde ele alınan Pt-Al-Cu nanoalaşımalarına benzediği görülmüştür.

Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımalarının optimizasyon analizleri sonucunda elde edilen verilerin, bu çalışmada ileri sürülen $Cu_{\text{çekirdek}}(AgAu)_{\text{kabuk}}$, $Pt_{\text{çekirdek}}(AlCu)_{\text{kabuk}}$ ve $Ni_{\text{çekirdek}}(AlCu)_{\text{kabuk}}$ geometrilerini desteklediği görülmüştür.

19 atomdan oluşan $Cu_2Ag_nAu_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımaları için yapılan fazlalık enerji analizi sonucunda tüm kompozisyonlar arasında en kararlı kompozisyonun $Cu_2Ag_{10}Au_7$ kompozisyonu olduğu bulunmuştur. $Cu_2Ag_{10}Au_7$ kompozisyonunda atomların iç ve dış kabuğa oldukça simetrik yerleştiği görülmüştür. Dış kabukta Au ve Ag atomları katman katman yerleşirken, iç kabuğa 2 tane Cu atomu yerleşmiştir. $Cu_2Ag_{10}Au_7$ nanoalaşımının erime analizi sonucunda elde edilen kalorik eğri ve Lindemann kriteri grafiğinden nanoalaşımın erime sıcaklığı 653 K olarak bulunmuştur. Radyal dağılım fonksiyonunda görülen en yüksek birinci pikin nanoalaşımın global minimum geometrisine (0 K) ait olduğu, sıcaklık artıkça birinci piklerin boylarının kısaldığı görülmüştür. Radyal dağılım fonksiyonunun genel sonuçlarıyla teoriye uygun olduğu görülmüştür. $Cu_2Ag_{10}Au_7$ nanoalaşımının RMSD grafiğinde açık bir şekilde gösterildiği gibi, yüzeyde bulunan Ag ve Au atomlarındaki hareketliliğin iç kabukta bulunan Cu atomlarının hareketliliğinden fazla olduğu için nanoalaşımın erime mekanizmasının yüzeyden başladığı görülmüştür. PTM analizi ile erime sürecinde nanoalaşımın yapısında çok az da olsa yapısal değişiklikler olduğu görülmüştür.

23 atomdan oluşan $Cu_3Ag_nAu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımaları için yapılan fazlalık enerji analizi sonucunda tüm kompozisyonlar arasında en kararlı kompozisyonun $Cu_3Ag_{12}Au_8$ kompozisyonu olduğu bulunmuştur. $Cu_3Ag_{12}Au_8$ kompozisyonunda Ag atomlarının Şekil 3.5 ile verilen 1 konumlarına, Au atomlarının 2 ve 3 konumlarına ve Cu atomlarının iç kabuğa simetrik olarak yerleştikleri görülmüştür. $Cu_3Ag_{12}Au_8$ nanoalaşımının erime analizi sonucunda elde edilen kalorik eğri ve Lindemann kriteri grafiğinden nanoalaşımın erime sıcaklığı 661 K olarak bulunmuştur. Radyal dağılım fonksiyonunda görülen en yüksek birinci pikin nanoalaşımın global minimum geometrisine (0 K) ait olduğu, sıcaklık artıkça birinci piklerin boylarının kısaldığı görülmüştür. Radyal dağılım fonksiyonunun genel sonuçlarıyla teoriye uygun olduğu görülmüştür. $Cu_3Ag_{12}Au_8$ nanoalaşımının RMSD grafiğinde açık bir şekilde gösterildiği gibi, yüzeyde bulunan Ag ve Au atomlarındaki hareketliliğin iç kabukta

bulunan Cu atomlarının hareketliliğinden fazla olduğu için nanoalaşımın erime mekanizmasının yüzeyden başladığı görülmüştür. PTM analizi ile erime bölgesinden önce nanoalaşımın yapısında yapısal değişiklikler olmadığı, erime bölgesinden sonra ise yapısal değişiklikler olduğu görülmüştür.

26 atomdan oluşan $Cu_4Ag_nAu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımları için yapılan fazlalık enerji analizi sonucunda tüm kompozisyonlar arasında en kararlı kompozisyonun $Cu_4Ag_{12}Au_{10}$ kompozisyonu olduğu bulunmuştur. $Cu_4Ag_{12}Au_{10}$ kompozisyonunda Ag atomlarının Şekil 3.9 ile verilen 1 ve 2 konumlarına, Au atomlarının 3 konumlarına ve Cu atomlarının iç kabuğa simetrik olarak yerleştikleri görülmüştür. $Cu_4Ag_{12}Au_{10}$ nanoalaşımının erime analizi sonucunda elde edilen kalorik eğri ve Lindemann kriteri grafiğinden nanoalaşımın erime sıcaklığı 669 K olarak bulunmuştur. Radyal dağılım fonksiyonunda görülen en yüksek birinci pikin nanoalaşımın global minimum geometrisine (0 K) ait olduğu, sıcaklık artıkça birinci piklerin boylarının kısaldığı görülmüştür. Radyal dağılım fonksiyonunun genel sonuçlarıyla teoriye uygun olduğu görülmüştür. $Cu_4Ag_{12}Au_{10}$ nanoalaşımının RMSD grafiğinde açık bir şekilde gösterildiği gibi, yüzeyde bulunan Ag ve Au atomlarındaki hareketliliğin iç kabukta bulunan Cu atomlarının hareketliliğinden fazla olduğu için nanoalaşımın erime mekanizmasının yüzeyden başladığı görülmüştür. PTM analizi ile erime bölgesinden önce nanoalaşımın yapısında yapısal değişiklikler olmadığı, erime bölgesinden sonra ise yapısal değişiklikler olduğu görülmüştür.

38 atomdan oluşan $Cu_6Ag_nAu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşımları için yapılan fazlalık enerji analizi sonucunda tüm kompozisyonlar arasında en kararlı kompozisyonun $Cu_6Ag_{18}Au_{14}$ kompozisyonu olduğu bulunmuştur. $Cu_6Ag_{18}Au_{14}$ kompozisyonunda Ag atomlarının Şekil 3.13 ile verilen 1, 3 ve 4 konumlarına, Au atomlarının 2 ve 3 konumlarına ve Cu atomlarının iç kabuğa simetrik olarak yerleştikleri görülmüştür. $Cu_6Ag_{18}Au_{14}$ nanoalaşımının erime analizi sonucunda elde edilen kalorik eğri ve Lindemann kriteri grafiğinden nanoalaşımın erime sıcaklığı 681 K olarak bulunmuştur. Radyal dağılım fonksiyonunda görülen en yüksek birinci pikin nanoalaşımın global minimum geometrisine (0 K) ait olduğu, sıcaklık artıkça birinci piklerin boylarının kısaldığı görülmüştür. Radyal dağılım fonksiyonunun genel sonuçlarıyla teoriye uygun olduğu görülmüştür. $Cu_6Ag_{18}Au_{14}$ nanoalaşımının RMSD grafiğinde açık bir şekilde gösterildiği gibi, yüzeyde bulunan Ag ve Au atomlarındaki hareketliliğin iç kabukta bulunan Cu atomlarının hareketliliğinden fazla olduğu için nanoalaşımın erime mekanizmasının yüzeyden başladığı görülmüştür. PTM analizi ile erime

bölgesinden önce nanoalaşımın yapısında yapısal değişikliklerin çok az olduğu, erime bölgesinden sonra ise yapısal değişikliklerin arttığı görülmüştür.

55 atomdan oluşan $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_n\text{Au}_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşımaları için yapılan fazlalık enerji analizi sonucunda tüm kompozisyonlar arasında en kararlı kompozisyonun $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{20}\text{Au}_{22}$ kompozisyonu olduğu bulunmuştur. $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{20}\text{Au}_{22}$ kompozisyonunda Ag atomlarının Şekil 3.17 ile verilen yüzeydeki 1 ve 2 konumlarına, Au atomlarının yüzeye ve ara kabuğa ve Cu atomlarının yüzey, ara kabuk ve çekirdek olmak üzere üç katmana da yerleştikleri görülmüştür. $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{20}\text{Au}_{22}$ nanoalaşımının erime analizi sonucunda elde edilen kalorik eğri ve Lindemann kriteri grafiğinden nanoalaşımın erime sıcaklığı 667 K olarak bulunmuştur. Radyal dağılım fonksiyonunda görülen en yüksek birinci pikin nanoalaşımın global minimum geometrisine (0 K) ait olduğu, sıcaklık artıkça birinci piklerin boylarının kısaldığı görülmüştür. Radyal dağılım fonksiyonunun genel sonuçlarıyla teoriye uygun olduğu görülmüştür. $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{20}\text{Au}_{22}$ nanoalaşımının RMSD grafiğinde açık bir şekilde gösterildiği gibi, yüzeyde bulunan Ag ve Au atomlarındaki hareketliliğin iç kabukta bulunan Cu atomlarının hareketliliğinden fazla olduğu için nanoalaşımın erime mekanizmasının yüzeyden başladığı görülmüştür. PTM analizi ile sıcaklık arttıkça nanoalaşımın yapısında yapısal değişikliklerinin arttığı görülmüştür.

19 atomdan oluşan $\text{Pt}_2\text{Al}_n\text{Cu}_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımaları için yapılan fazlalık enerji analizi sonucunda tüm kompozisyonlar arasında en kararlı kompozisyonun $\text{Pt}_2\text{Al}_{12}\text{Cu}_5$ kompozisyonu olduğu bulunmuştur. $\text{Pt}_2\text{Al}_{12}\text{Cu}_5$ kompozisyonunda Al atomlarının Şekil 3.1 ile verilen 1 ve 2 konumlarına simetrik olarak yerleştikleri görülmüştür. $\text{Pt}_2\text{Al}_{12}\text{Cu}_5$ nanoalaşımının yüzeyinde, üst ve alt beşgen piramite Al atomları, iki beşgen piramit arasına Cu atomları olmak üzere Al ve Cu atomlarının katman katman yerleştikleri görülmüştür. Pt atomları ise iç kabuğa yerleşmişlerdir. $\text{Pt}_2\text{Al}_{12}\text{Cu}_5$ nanoalaşımının erime analizi sonucunda elde edilen kalorik eğri ve Lindemann kriteri grafiğinden nanoalaşımın erime sıcaklığı 740 K olarak bulunmuştur. Radyal dağılım fonksiyonunda görülen en yüksek birinci pikin nanoalaşımın global minimum geometrisine (0 K) ait olduğu, sıcaklık artıkça birinci piklerin boylarının kısaldığı görülmüştür. Radyal dağılım fonksiyonunun genel sonuçlarıyla teoriye uygun olduğu görülmüştür. $\text{Pt}_2\text{Al}_{12}\text{Cu}_5$ nanoalaşımının RMSD grafiğinde açık bir şekilde gösterildiği gibi, yüzeyde bulunan Al ve Cu atomlarındaki hareketliliğin iç kabukta bulunan Pt atomlarının hareketliliğinden fazla olduğu için nanoalaşımın erime mekanizmasının yüzeyden başladığı görülmüştür. PTM analizi ile sıcaklık arttıkça nanoalaşımın yapısında, yapısal değişikliklerin olmadığı görülmüştür.

23 atomdan oluşan $Pt_3Al_nCu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşmaları için yapılan fazlalık enerji analizi sonucunda tüm kompozisyonlar arasında en kararlı kompozisyonun $Pt_3Al_{12}Cu_8$ kompozisyonu olduğu bulunmuştur. $Pt_3Al_{12}Cu_8$ kompozisyonunda Al atomlarının Şekil 3.5 ile verilen 1 konumlarına, Cu atomlarının 2 ve 3 konumlarına, Pt atomlarının iç kabuğa simetrik olarak yerleştikleri görülmüştür. $Pt_3Al_{12}Cu_8$ nanoalaşımının erime analizi sonucunda elde edilen kalorik eğri ve Lindemann kriteri grafiğinden nanoalaşımın erime sıcaklığı 744 K olarak bulunmuştur. Radyal dağılım fonksiyonunda görülen en yüksek birinci pikin nanoalaşımın global minimum geometrisine (0 K) ait olduğu, sıcaklık arttıkça birinci piklerin boylarının kısaldığı görülmüştür. Radyal dağılım fonksiyonunun genel sonuçlarıyla teoriye uygun olduğu görülmüştür. $Pt_3Al_{12}Cu_8$ nanoalaşımının RMSD grafiğinde açık bir şekilde gösterildiği gibi, yüzeyde bulunan Al ve Cu atomlarındaki hareketliliğin iç kabukta bulunan Pt atomlarının hareketliliğinden fazla olduğu için nanoalaşımın erime mekanizmasının yüzeyden başladığı görülmüştür. PTM analizi ile sıcaklık arttıkça nanoalaşımın yapısında, yapısal değişikliklerin çok az olduğu görülmüştür.

26 atomdan oluşan $Pt_4Al_nCu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşmaları için yapılan fazlalık enerji analizi sonucunda tüm kompozisyonlar arasında en kararlı kompozisyonun $Pt_4Al_{12}Cu_{10}$ kompozisyonu olduğu bulunmuştur. $Pt_4Al_{12}Cu_{10}$ kompozisyonunda Al atomlarının Şekil 3.9 ile verilen 1 ve 2 konumlarına, Cu atomlarının 3 konumlarına ve Pt atomlarının iç kabuğa simetrik olarak yerleştikleri görülmüştür. $Pt_4Al_{12}Cu_{10}$ nanoalaşımının erime analizi sonucunda elde edilen kalorik eğri ve Lindemann kriteri grafiğinden nanoalaşımın erime sıcaklığı 750 K olarak bulunmuştur. Radyal dağılım fonksiyonunda görülen en yüksek birinci pikin nanoalaşımın global minimum geometrisine (0 K) ait olduğu, sıcaklık arttıkça birinci piklerin boylarının kısaldığı görülmüştür. Radyal dağılım fonksiyonunun genel sonuçlarıyla teoriye uygun olduğu görülmüştür. $Pt_4Al_{12}Cu_{10}$ nanoalaşımının RMSD grafiğinde açık bir şekilde gösterildiği gibi, yüzeyde bulunan Al ve Cu atomlarındaki hareketliliğin iç kabukta bulunan Pt atomlarının hareketliliğinden fazla olduğu için nanoalaşımın erime mekanizmasının yüzeyden başladığı görülmüştür. PTM analizi ile sıcaklık arttıkça nanoalaşımın yapısında, yapısal değişikliklerin olduğu ve düzensiz atomların sayısının arttığı görülmüştür.

38 atomdan oluşan $Pt_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşmaları için yapılan fazlalık enerji analizi sonucunda tüm kompozisyonlar arasında en kararlı kompozisyonun $Pt_6Al_{17}Cu_{15}$ kompozisyonu olduğu bulunmuştur. $Pt_6Al_{17}Cu_{15}$ kompozisyonunda Al atomlarının Şekil 3.13 ile verilen 1, 3 ve 4 konumlarına, Cu atomlarının iki yüzey arasındaki 2 konumlarına ve Pt atomlarının iç kabuğa yerleştikleri görülmüştür. $Pt_6Al_{17}Cu_{15}$ nanoalaşımının erime analizi

sonucunda elde edilen kalorik eğri ve Lindemann kriteri grafiğinden nanoalaşımın erime sıcaklığı 642 K olarak bulunmuştur. Radyal dağılım fonksiyonunda görülen en yüksek birinci pikin nanoalaşımın global minimum geometrisine (0 K) ait olduğu, sıcaklık arttıkça birinci piklerin boylarının kısaldığı görülmüştür. Radyal dağılım fonksiyonunun genel sonuçlarıyla teoriye uygun olduğu görülmüştür. $Pt_6Al_{17}Cu_{15}$ nanoalaşımının RMSD grafiğinde açık bir şekilde gösterildiği gibi, yüzeyde bulunan Al ve Cu atomlarındaki hareketliliğin iç kabukta bulunan Pt atomlarının hareketliliğinden fazla olduğu için nanoalaşımın erime mekanizmasının yüzeyden başladığı görülmüştür. PTM analizi ile sıcaklık arttıkça nanoalaşımın yapısında yapısal değişikliklerin olduğu görülmüştür.

55 atomdan oluşan $Pt_{12}Al_nCu_{(43-n)}$ ($n=0-43$) nanoalaşımaları için yapılan fazlalık enerji analizi sonucunda tüm kompozisyonlar arasında en kararlı kompozisyonun $Pt_{12}Al_{27}Cu_{16}$ kompozisyonu olduğu bulunmuştur. $Pt_{12}Al_{27}Cu_{16}$ nanoalaşımının yüzeyine Al ve Cu atomlarının, ara katmanına Pt atomlarının yerleştikleri görülmüştür. Çekirdeğe ise Cu atomu yerleşmiştir. $Pt_{12}Al_{27}Cu_{16}$ nanoalaşımının erime analizi sonucunda elde edilen kalorik eğri ve Lindemann kriteri grafiğinden nanoalaşımın erime sıcaklığı 537 K olarak bulunmuştur. Radyal dağılım fonksiyonunda görülen en yüksek birinci pikin nanoalaşımın global minimum geometrisine (0 K) ait olduğu, sıcaklık arttıkça birinci piklerin boylarının kısaldığı görülmüştür. Radyal dağılım fonksiyonunun genel sonuçlarıyla teoriye uygun olduğu görülmüştür. $Pt_{12}Al_{27}Cu_{16}$ nanoalaşımının RMSD grafiğinde açık bir şekilde gösterildiği gibi, yüzeyde bulunan Al ve Cu atomlarındaki hareketliliğin iç kabukta bulunan Pt atomlarının hareketliliğinden fazla olduğu için nanoalaşımın erime mekanizmasının yüzeyden başladığı görülmüştür. PTM analizi ile sıcaklık arttıkça nanoalaşımın yapısında yapısal değişikliklerin olduğu görülmüştür.

19 atomdan oluşan $Ni_2Al_nCu_{(17-n)}$ ($n=0-17$) nanoalaşımaları için yapılan fazlalık enerji analizi sonucunda tüm kompozisyonlar arasında en kararlı kompozisyonun $Ni_2Al_6Cu_{11}$ kompozisyonu olduğu bulunmuştur. $Ni_2Al_6Cu_{11}$ kompozisyonunda Ni atomlarının birinin yüzeye diğerinin çekirdeğe yerleştiği görülmüştür. Al ve Cu atomları ise birbirlerinden ayrışarak nanoalaşımın çekirdeğine ve yüzeyine yerleşmişlerdir. $Ni_2Al_6Cu_{11}$ nanoalaşımının erime analizi sonucunda elde edilen kalorik eğri ve Lindemann kriteri grafiğinden nanoalaşımın erime sıcaklığı 685 K olarak bulunmuştur. Radyal dağılım fonksiyonunda görülen en yüksek birinci pikin nanoalaşımın global minimum geometrisine (0 K) ait olduğu, sıcaklık arttıkça birinci piklerin boylarının kısaldığı görülmüştür. Radyal dağılım fonksiyonunun genel sonuçlarıyla teoriye uygun olduğu görülmüştür. $Ni_2Al_6Cu_{11}$

nanoalaşımının RMSD grafiğinde açık bir şekilde gösterildiği gibi, yüzeyde bulunan Al ve Cu atomlarındaki hareketliliğin iç kabukta bulunan Ni atomlarının hareketliliğinden fazla olduğu için nanoalaşımın erime mekanizmasının yüzeyden başladığı görülmüştür. PTM analizi ile sıcaklık arttıkça nanoalaşımın yapısında yapısal değişikliklerin olmadığı görülmüştür.

23 atomdan oluşan $Ni_3Al_nCu_{(20-n)}$ ($n=0-20$) nanoalaşımaları için yapılan fazlalık enerji analizi sonucunda tüm kompozisyonlar arasında en kararlı kompozisyonun $Ni_3Al_9Cu_{11}$ kompozisyonu olduğu bulunmuştur. $Ni_3Al_9Cu_{11}$ kompozisyonunda Ni atomlarının çoğunlukla çekirdeğe, Al ve Cu atomlarının ise birbirlerinden ayrılarak nanoalaşımın yüzeyine yerleştikleri görülmüştür. $Ni_3Al_9Cu_{11}$ nanoalaşımının erime analizi sonucunda elde edilen kalorik eğri ve Lindemann kriteri grafiğinden nanoalaşımın erime sıcaklığı 700 K olarak bulunmuştur. Radyal dağılım fonksiyonunda görülen en yüksek birinci pikin nanoalaşımın global minimum geometrisine (0 K) ait olduğu, sıcaklık arttıkça birinci piklerin boylarının kısaldığı görülmüştür. Radyal dağılım fonksiyonunun genel sonuçlarıyla teoriye uygun olduğu görülmüştür. $Ni_3Al_9Cu_{11}$ nanoalaşımının RMSD grafiğinde açık bir şekilde gösterildiği gibi, yüzeyde bulunan Al ve Cu atomlarındaki hareketliliğin iç kabukta bulunan Ni atomlarının hareketliliğinden fazla olduğu için nanoalaşımın erime mekanizmasının yüzeyden başladığı görülmüştür. PTM analizi ile sıcaklık arttıkça nanoalaşımın yapısında yapısal değişikliklerin çok az olduğu görülmüştür.

26 atomdan oluşan $Ni_4Al_nCu_{(22-n)}$ ($n=0-22$) nanoalaşımaları için yapılan fazlalık enerji analizi sonucunda tüm kompozisyonlar arasında en kararlı kompozisyonun $Ni_4Al_{11}Cu_{11}$ kompozisyonu olduğu bulunmuştur. $Ni_4Al_{11}Cu_{11}$ kompozisyonunda Ni atomlarının çoğunlukla çekirdeğe, Al ve Cu atomlarının ise birbirlerinden ayrılarak nanoalaşımın yüzeyine yerleştikleri görülmüştür. $Ni_4Al_{11}Cu_{11}$ nanoalaşımının erime analizi sonucunda elde edilen kalorik eğri ve Lindemann kriteri grafiğinden nanoalaşımın erime sıcaklığı 693 K olarak bulunmuştur. Radyal dağılım fonksiyonunda görülen en yüksek birinci pikin nanoalaşımın global minimum geometrisine (0 K) ait olduğu, sıcaklık arttıkça birinci piklerin boylarının kısaldığı görülmüştür. Radyal dağılım fonksiyonunun genel sonuçlarıyla teoriye uygun olduğu görülmüştür. $Ni_4Al_{11}Cu_{11}$ nanoalaşımının RMSD grafiğinde açık bir şekilde gösterildiği gibi, yüzeyde bulunan Al ve Cu atomlarındaki hareketliliğin iç kabukta bulunan Ni atomlarının hareketliliğinden fazla olduğu için nanoalaşımın erime mekanizmasının yüzeyden başladığı görülmüştür. PTM analizi ile sıcaklık arttıkça nanoalaşımın yapısında yapısal değişikliklerin olduğu görülmüştür.

38 atomdan oluşan $Ni_6Al_nCu_{(32-n)}$ ($n=0-32$) nanoalaşımaları için yapılan fazlalık enerji analizi sonucunda tüm kompozisyonlar arasında en kararlı kompozisyonun $Ni_6Al_{12}Cu_{20}$ kompozisyonu olduğu bulunmuştur. $Ni_6Al_{12}Cu_{20}$ kompozisyonunda Ni atomlarının yüzeye ve çekirdeğe eşit sayıda, Al ve Cu atomlarının ise birbirlerinden ayrılarak nanoalaşımın çekirdeğine ve yüzeyine yerleştikleri görülmüştür. $Ni_6Al_{12}Cu_{20}$ nanoalaşımının erime analizi sonucunda elde edilen kalorik eğri ve Lindemann kriteri grafiğinden nanoalaşımın erime sıcaklığı 441 K olarak bulunmuştur. Radyal dağılım fonksiyonunda görülen en yüksek birinci pikin nanoalaşımın global minimum geometrisine (0 K) ait olduğu, sıcaklık arttıkça birinci piklerin boylarının kısaldığı görülmüştür. Radyal dağılım fonksiyonunun genel sonuçlarıyla teoriye uygun olduğu görülmüştür. $Ni_6Al_{12}Cu_{20}$ nanoalaşımının RMSD grafiğinde açık bir şekilde gösterildiği gibi, yüzeyde bulunan Al ve Cu atomlarındaki hareketliliğin iç kabukta bulunan Ni atomlarının hareketliliğinden fazla olduğu için nanoalaşımın erime mekanizmasının yüzeyden başladığı görülmüştür. PTM analizi ile sıcaklık arttıkça nanoalaşımın yapısında yapısal değişikliklerin olduğu görülmüştür.

55 atomdan oluşan $Ni_{13}Al_nCu_{(42-n)}$ ($n=0-42$) nanoalaşımaları için yapılan fazlalık enerji analizi sonucunda tüm kompozisyonlar arasında en kararlı kompozisyonun $Ni_{13}Al_{17}Cu_{25}$ kompozisyonu olduğu bulunmuştur. $Ni_{13}Al_{17}Cu_{25}$ kompozisyonunda Ni atomlarının çoğunlukla iç kabuklara, Al ve Cu atomlarının ise birbirlerinden ayrılarak nanoalaşımın alt kabuğuna ve yüzeyine yerleştikleri görülmüştür. $Ni_{13}Al_{17}Cu_{25}$ nanoalaşımının erime analizi sonucunda elde edilen kalorik eğri ve Lindemann kriteri grafiğinden nanoalaşımın erime sıcaklığı 740 K olarak bulunmuştur. Radyal dağılım fonksiyonunda görülen en yüksek birinci pikin nanoalaşımın global minimum geometrisine (0 K) ait olduğu, sıcaklık arttıkça birinci piklerin boylarının kısaldığı görülmüştür. Radyal dağılım fonksiyonunun genel sonuçlarıyla teoriye uygun olduğu görülmüştür. $Ni_{13}Al_{17}Cu_{25}$ nanoalaşımının RMSD grafiğinde açık bir şekilde gösterildiği gibi, yüzeyde bulunan Al ve Cu atomlarındaki hareketliliğin iç kabukta bulunan Ni atomlarının hareketliliğinden fazla olduğu için nanoalaşımın erime mekanizmasının yüzeyden başladığı görülmüştür. PTM analizi ile sıcaklık arttıkça nanoalaşımın yapısında yapısal değişikliklerin olduğu görülmüştür.

Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu nanoalaşımalarının en kararlı kompozisyonlarının erime sıcaklıklarına genel olarak bakıldığında, kompozisyondaki atom cinsi ve atom sayısı değiştiğinde erime sıcaklığının değiştiği görülmüştür. Ayrıca bu nanoalaşımalar karşılaştırıldığında, ortalama olarak en yüksek erime sıcaklığı Ni-Al-Cu nanoalaşımına aittir.

Nanoalaşımların manyetik, optik ve katalitik özelliklerinin nanoalaşımların byklğ ve nanoalaşımları oluşturan atomların cinsine ve kompozisyonlarına bağlı olmasından dolayı, atom kümelerine halen yoğun bir ilgi vardır. Bu çalışmada elde edilen simülasyon sonuçları, Cu-Ag-Au, Pt-Al-Cu ve Ni-Al-Cu l nanoalaşımlarına ait farklı boyut ve kompozisyondaki sistemlerin istenilen belirli özelliklerin araştırılmasında, deneysel çalışmalara da bir öngörü sağlayacaktır.





KAYNAKLAR

- [1] **Yıldırım H** (2009) Bakır Metali Nanoparçacıkların Moleküler Dinamik Simülasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Denizli, 76 s.
- [2] **Aydın G** (2009) Nikel – Rodyum Alaşımının Bazı Termodinamik ve Termoelastik Özelliklerinin Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi ile İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Ankara, 118 s.
- [3] **Uğurluoğlu N** (2006) Altın ve Aliminyumun Bazı Termoelastik Özelliklerinin Moleküler Dinamik Simülasyon Tekniği ile İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Ankara, 94 s.
- [4] **Karagöz H** (2010) Ni-Au Alaşımına Paladyum Katkısının Termodinamik ve Mekanik Özelliklere Etkisinin Moleküler Dinamik İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Sakarya, 88 s.
- [5] **Çopur F** (2016) Moleküler Dinamik Simülasyon Programı Yazımı ve Paralleleştirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Kayseri, 69 s.
- [6] **Heermann D W** (1986) *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*. ISBN: 978-3-642-75448-7, Springer-Verlag, Berlin, 148 pp.
- [7] **Ferah G** (2006) Platin ve İridyum Elementlerinin Bazı Termo-Elastik Özelliklerinin Basınç ve Sıcaklığa Bağlı Olarak Moleküler Dinamik Yöntemle İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Ankara, 115 s.
- [8] **Gould H, Tobochnik J and Christian W** (2006) *An Introduction to Computer Simulation Methods: Applications to Physical Systems*. ISBN 13: 978-0805377583, Pearson Addison Wesley, Boston, 796 pp.
- [9] **Evans M W, Evans G J, Coffey W T and Grigolini P** (1982) *Molecular Dynamics and Theory of Broad Band Spectroscopy*. ISBN-13: 978-0471059776, Wiley, New York, 866 pp.
- [10] **Güçlü Ç Ş** (2012) Bazı Cu Bazlı Düzenli ve Düzensiz Metal Alaşımının Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi ile İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Burdur, 101 s.

KAYNAKLAR(devam ediyor)

- [11] **Garip A K** (2012) İkili Metal Atom Yığınlarının Yapısal ve Dinamik Özelliklerinin Monte Carlo ve Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemiyle İncelenmesi. *Doktora Tezi*, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Zonguldak, 200 s.
- [12] **Grujicic M and Dang P** (1995) Computer Simulation of Martensitic Transformation in Fe – Ni Face-Centered Cubic Alloys. *Materials Science and Engineering*, A(201), 194-204.
- [13] **Cong H R, Bian X F, Zhang J X and Li H** (2002) Structure Properties of Cu- Ni Alloys at the Rapid Cooling Rate Using Embedded-Atom Method. *Materials Science and Engineering*, A326 343-347.
- [14] **Catlow C R A, Parker S C and Allen M P** (1990) *Computer Modelling of Fluids Polymers and Solids*. ISBN: 978-94-009-2484-0, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 540 pp.
- [15] **Furio E** (1997) Introductory Molecular Dynamics. *Spring College in Computational Physics, ICTP*, 19 Mayıs-27 Haziran 1997, Trieste, Italy.
- [16] **Martonák R** (2013) *Introduction into Computer Simulation Methods - Classical Techniques*. ISBN: 978-80-8147-013-4, Knižnicné a edicné centrum, Bratislava, 122 pp.
- [17] **Haile J M** (1992) *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. ISBN-13: 978-0471819660, Wiley-Blackwell, 490 pp.
- [18] **Alder B and Wainwright T** (1957) Phase Transition for a Hard Sphere System. *Journal of Chemical Physics*, 27: 1208–1211.
- [19] **Rapaport D C** (2002) *The Art Of Molecular Dynamics Simulation*. ISBN-13: 978-0521825689, Cambridge University Press, New York, 564 pp.
- [20] **Aydoğdu E** (2011) Nanoteknoloji, Nanobilim ve Analitik Kimyadaki Kullanım Alanları. *Yüksek Lisans Tezi*, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kütahya, 60 s.
- [21] **Sharifzadeh M** (2006) *Nanotechnology Sector Report*. Cronus Capital Markets, 1st Quarter.
- [22] **Menceloğlu Y Z ve Kırca M B** (2008) *Uluslararası Rekabet Stratejileri: Nanoteknoloji ve Türkiye-TÜSİAD Rekabet Stratejileri Dizisi 11*. Yayın No TÜSİAD-T/2008-11/474, ISBN: 978-9944-405-47-4, İstanbul, 202 s.
- [23] **Nanoteknoloji Strateji Grubu** (2004) *Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri-Vizyon 2023 Projesi*. TÜBİTAK, Ankara, 26 s.

KAYNAKLAR(devam ediyor)

- [24] **Moussa S, Abdelsayed V and El Shall M S** (2013) Chemical Synthesis of Metal Nanoparticles and Nanoalloys. *Nanoalloys From Fundamentals to Emergent Applications*, Calvo F (Ed), ISBN: 978-0-12-394401-6, Elsevier, Oxford, 45 pp.
- [25] **Ozin G A, Arsenault A C and Cademartiri L** (2009) *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*. ISBN-13: 978-1847558954, Royal Society of Chemistry, 820 pp.
- [26] **Maclurcan D** (2005) Nanotechnology and Developing Countries – Part 1: What Possibilities?. *AZoNano-Online Journal of Nanotechnology*, Volume 1, a0103.
- [27] **Ding L, Davidchack R L and Pan J** (2009) A Molecular Dynamics Study of Sintering Between Nanoparticles. *Computational Materials Science*, 45 (2): 247-256.
- [28] **Lin Z, Wei L and Qing W S** (2010) Coalescence Between Cu₅₇ and Cu₅₈ Clusters at a Room Temperature: Molecular Dynamics Simulations. *Chinese Physics B*, 19 (7):073601.
- [29] **Moriarty P** (2001) Nanostructured materials. *Reports On Progress In Physics*, 64: 297-381.
- [30] **Ferrando R, Jellinek J and Johnston R L** (2008) Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews*, 108 (3): 845-910.
- [31] **Johnston R L** (2002) *Atomic and Molecular Clusters*. ISBN: 9781420055771, CRC Press, New York, 256 pp.
- [32] **Cohen M L and Knight W D** (1990) The physics of metal clusters. *Physics Today*, 43 (12): 42-50.
- [33] **Ferrando R** (2016) Structure and Properties of Nanoalloys. *Frontiers of Nanoscience*, Palmer R E (Ed.), ISBN: 978-0-08-100212-4, Elsevier, 336 pp.
- [34] **Pradeep T** (2008) *NANO: The Essentials: Understanding Nanoscience and Nanotechnology*. ISBN: 9780071548304, Tata McGraw-Hill Publishing, 432 pp.
- [35] **Kawazoe Y, Kondow T and Ohno K** (2002) *Clusters and Nanomaterials: Theory and Experiment*. ISBN: 978-3-662-04812-2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 346 pp.
- [36] **Lordeiro R A, Guimaraes F F, Belchior J C and Johnston R L** (2003) Determination of Main Structural Compositions of Nanoalloy Clusters of Cu_xAu_y (x+y≤30) Using a Genetic Algorithm Approach. *International Journal of Quantum Chemistry*, 95 (2): 112–125.
- [37] **Garip A K ve Arslan H** (2014) 40 Atomlu Pd-Co İkili Metal Atom Topaklarının Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 4 (2): 38-45.

KAYNAKLAR(devam ediyor)

- [38] **Baletto F and Ferrando R** (2005) Structural Properties of Nanoclusters: Energetic, Thermodynamics and Kinetic Effects. *Reviews of Modern Physics*, 77: 371-423.
- [39] **Deheer W A** (1993) The Physics of Simple Metal Clusters Experimental Aspects and Simple Models. *Reviews of Modern Physics*, 65: 611-676.
- [40] **Heiz U and Schneider W D** (2000) Nanoassembled Model Catalysts. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33 (11): R85-R102.
- [41] **Garip A K** (2018) A Molecular Dynamics Study: Structures and Thermal Stability of Pd_mPt_(13-m)Ag₄₂ ternary nanoalloys. *International Journal of Modern Physics C*, 29:9.
- [42] **Barcaro G, Fortunelli A, Rossi A, Nita G and Ferrando R** (2006) Electronic and Structural Shell Closure in AgCu and AuCu Nanoclusters. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110: 23197-23203.
- [43] **Jellinek J** (1999) *Theory of Atomic and Molecular Clusters: With a Glimpse at Experiments*. ISBN: 978-3-642-58389-6, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 430 pp.
- [44] **Johnston R L and Wilcoxon J P** (2016) Metal Nanoparticles and Nanoalloys. *Frontiers of Nanoscience*, Palmer R E (Ed.), ISBN: 978-0-08-100212-4, Elsevier, 336 pp.
- [45] **Wu X, Wu G, Chen Y and Qiao Y** (2011) Structural Optimization of Cu-Ag-Au Trimetallic Clusters by Adaptive Immune Optimization Algorithm. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115: 13316–13323.
- [46] **Garip A K** (2016) 147 Atomlu Co-Pd Nanoalaşımının Erime Dinamiği. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6(2): 369-376.
- [47] **Wu G, Sun Y, Wu X, Chen R and Wang Y** (2017) Large Scale Structural Optimization of Trimetallic Cu–Au–Pt Clusters up to 147 atoms. *Chemical Physics Letters*, 686: 103-110.
- [48] **Wu G, Liu Q and Wu X** (2015) Geometrical and Energetic Properties in 38 Atom Trimetallic Au-Pd-Pt Clusters. *Chemical Physics Letters*, 620: 92-97.
- [49] **Venkatesan P and Santhanalakshmi J** (2012) Synthesis and Characterization of Surfactant Stabilized Trimetallic Au-Ag-Pd Nanoparticles for Heck Coupling Reaction. *Physical Chemistry*, 2(1): 12-15.
- [50] **Why Are Transition Metals Good Catalysts.** (25.10 2017) *Sciencing*. Adres: <https://sciencing.com/why-are-transition-metals-good-catalysts-12342816.html>
- [51] **Geçiş metali.** (03.02.2019) *Wikipedia*. Adres: http://tr.wikipedia.org/wiki/Gecis_metali

KAYNAKLAR(devam ediyor)

- [52] **Shibuta Y and Suzuki T** (2008) A Molecular Dynamics Study of the Phase Transition in bcc Metal Nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 129: 144102.
- [53] **Copper (Cu) Nanoparticles - Properties, Applications.** (26.03.2013) *Azonano*. Adres: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3271>
- [54] **Coinage metal.** (t.y.) *Encyclopedia*. Adres: http://encyclopedia.kids.net.au/page/gr/Group_11_element
- [55] **Silver Nanoparticles: Properties and Applications.** (t.y.) *Sigma-Aldrich*. Adres: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>
- [56] **Gold Nanoparticles: Properties and Applications.** (t.y.) *Sigma-Aldrich*. Adres: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/gold-nanoparticles.html>
- [57] **Carabineiro S A C** (2016) Special Issue: Coinage Metal (Copper, Silver, and Gold) Catalysis. *Molecules*, 21(6): 746-748.
- [58] **Hashimoto Y, Seniutinas G, Balčytis A, Juodkazis S and Nishijima Y** (2016) Au-Ag-Cu Nano-Alloys: Tailoring of Permittivity. *Scientific Reports*, 6: 25010.
- [59] **Cheng D, Liu X, Cao D, Wang W and Huang S** (2007) Surface Segregation of Ag-Cu-Au Trimetallic Clusters. *Nanotechnology*, 18: 475702.
- [60] **Dong H, Zhao J, Chen J, Wu Y, Li B** (2015) Recovery of Platinum Group Metals from Spent Catalysts: A Review. *International Journal of Mineral Processing*, 145:108-113.
- [61] **Tao J, Ji Q, Shao G, Li Z, Liu T and Wen Y** (2017) Stable Structure Optimization of Pt-X-Cu (X=Au, Ag, Pd and Rh) Trimetallic Nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 716: 240-250.
- [62] **Sharma G, Kumar D, Kumar A, Al-Muhtaseb A H, Pathania D, Naushad M and Mola G T** (2016) Revolution from Monometallic to Trimetallic Nanoparticle Composites, Various Synthesis Methods and Their Applications: A Review. *Materials Science and Engineering: C*, 71: 1216-1230.
- [63] **Karthikeyan B and Murugavelu M** (2012) Nano Bimetallic Ag/Pt System as Efficient Opto and Electrochemical Sensing Platform Towards Adenine. *Sensors and Actuators B Chemical*, 163 (1): 216–223.
- [64] **Patra S and Yang H** (2009) Synthesis of Trimetallic Au@Pb@Pt Core-Shell Nanoparticles and Their Electrocatalytic Activity Toward Formic Acid and Methanol. *Bulletin-Korean Chemical Society*, 30 (7): 1485–1488.

KAYNAKLAR(devam ediyor)

- [65] **Fang P P, Duan S, Lin X D, Anema J R, Li J F, Buriez O, Ding Y, Fan F, Wu D, Ren B, Wang Z L, Amatore C and Tian Z Q** (2011) Tailoring Au-Core Pd-Shell Pt-Cluster Nanoparticles for Enhanced Electrocatalytic Activity. *Chemical Science*, 2 (3): 531–539.
- [66] **Bazin D, Fechete I, Garin F, Barcaro G, Negreiros F R, Sementa L and Fortunelli A** (2013) Reactivity and Catalysis by Nanoalloys. *Nanoalloys From Fundamentals to Emergent Applications*, Calvo F (Ed), ISBN: 978-0-12-394401-6, Elsevier, Oxford, 62 pp.
- [67] **Matthey J** (2012) Platinum 2011 Interim Review. *Platinum Metals Review*, 56 (1): 47–48.
- [68] **Schwartz M** (2002) *Encyclopedia of Materials, Parts and Finishes*. ISBN : 9781420017168, CRC Press, 936 pp.
- [69] **Understanding Nickel Catalysis**. (05.03.2015) *Phys Org*. Adres: <https://phys.org/news/2015-03-nickel-catalysis.html>
- [70] **Nickel Catalysts In Industry**. (t.y.) *Weebly*. Adres: <https://nickelcatalyst.weebly.com/benefits.html>
- [71] **Palagin D and Doye J P K** (2014) Ni-based nanoalloys: Towards thermally stable highly magnetic materials. *The Journal of Chemical Physics*, 141 (21): 214302.
- [72] **Nikel - Kobalt Süper Alaşımlar**. (t.y.). Adres: http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/71353/48078/9._ni-co-super.alasimlar.pdf
- [73] **Selection and Design and Preparation of Catalysts**. (t.y.) *Nptel*. Adres :<https://nptel.ac.in/courses/103102012/downloads/faqs%20for%20module%205.pdf>
- [74] **Cheng D, Huang S and Wang W** (2006) Thermal Behavior of Core-Shell and Three-Shell Layered Clusters: Melting of Cu₁Au₅₄ and Cu₁₂Au₄₃. *Physical Review B*, 74 (6): 064117.
- [75] **Mottet C, Rossi G, Baletto F and Ferrando R** (2005) Single Impurity Effect on the Melting of Nanoclusters. *Physical Review Letters*, 95 (3): 035501.
- [76] **Chen F, Curley B C, Rossi G and Johnston R L** (2007) Structure, Melting, and Thermal Stability of 55 Atom Ag-Au Nanoalloys. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (26): 9157-9165.
- [77] **Wu X, Cai W and Shao X** (2009) Optimization of Bimetallic Cu–Au and Ag–Au Clusters by Using a Modified Adaptive Immune Optimization Algorithm. *Journal of Computational Chemistry*, 30 (13): 1992–2000.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [78] **Hong L, Wang H, Cheng J, Huang X, Sai L and Zhao J** (2012) Atomic Structures and Electronic Properties of Small Au–Ag Binary Clusters: Effects of Size and Composition. *Computational and Theoretical Chemistry*, 993: 36–44.
- [79] **Li T J, Sun Y, Zheng J W and Shao G** (2015) Stable Structure Optimization of Au-Cu-Pt Trimetallic Nanoparticles Based on Genetic Algorithm. *Acta Physica Sinica*, 64 (15).
- [80] **Wu C and Williams P T** (2009) Investigation of Ni-Al, Ni-Mg-Al and Ni-Cu-Al catalyst for hydrogen production from pyrolysis–gasification of polypropylene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90: 147–156.
- [81] **The DL-Poly 4 User Manual**. (01.09.2018) *Scientific Computing Department*. Adres: ftp://ftp.dl.ac.uk/ccp5/DL_POLY/DL_POLY_4.0/DOCUMENTS/USRMAN4.pdf
- [82] **Rossi G, Rapallo A, Mottet C, Fortunelli A, Baletto F and Ferrando R** (2004) Magic Polyicosahedral Core-Shell Clusters. *Physical Review Letters*, 93 (10): 105503.
- [83] **Erkoç Ş** (1997) Empirical Many-Body Potential Energy Functions Used in Computer Simulations of Condensed Matter Properties. *Physics Reports*, 278 (2) :79-105.
- [84] **Jones J E** (1924) On the Determination of Molecular Fields. II.-From the Equation of State of a Gas. *Proceedings of the Royal Society A*, 106: 463-477.
- [85] **Lennard-Jones Potential**. (19.02.2019) *Chemistry Libretexts*. Adres: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Intermolecular_Forces/Specific_Interactions/LennardJones_Potential](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Intermolecular_Forces/Specific_Interactions/LennardJones_Potential)
- [86] **Van Der Waals Interactions**. (22.01.2015) *Chemistry Libretexts*. Adres: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Intermolecular_Forces/Specific_Interactions/Van_Der_Waals_Interactions](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Intermolecular_Forces/Specific_Interactions/Van_Der_Waals_Interactions)
- [87] **Gupta R P** (1981) Lattice Relaxation at a Metal Surface. *Physical Review B*, 23: 6265-6270.
- [88] **Cleri F and Rosato V** (1993) Tight-Binding Potentials for Transition Metals and Alloys. *Physical Review B*, 48 (1): 22-33.
- [89] **Pacheco-Contreras R, Arteaga-Guerrero A, Borbon-Gonzalez D J, Posada-Amarillas A, Schon J C and Johnston R L** (2010) Energetic and Structural Analysis of 102-Atom Pd-Pt Nanoparticles: A Composition-Dependent Study. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 7 (1): 199-204.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [90] **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. *The Journal of Chemical Physics*, 122: 194308.
- [91] **B Alina, Ismail R, Paz-Borbón L O, Arslan H, Barcaro G, Fortunelli A, Li Z Y and Johnston R L** (2013) DFT Study of the Structures and Energetics of 98-Atom AuPd Clusters. *Nanoscale*, 5: 646-652.
- [92] **Arslan H, Garip A K and Johnston R L** (2015) Theoretical Study of the Structures and Chemical Ordering of Cobalt-Palladium Nanoclusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (42): 28311- 28321.
- [93] **Bailey M S, Wilson N T, Roberts C and Johnston R L** (2003) Structures, stabilities and ordering in Ni-Al nanoalloy clusters. *The European Physical Journal D*, 25: 41–55.
- [94] **GMIN User Guide.** (27.02.2019) *Wales Group*. Adres: <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/GMIN.doc/GMIN.html>
- [95] **Paz-Borbón L O, Johnston R L, Barcaro G and Fortunelli A** (2008) Structural Motifs, Mixing, and Segregation Effects in 38-Atom Binary Clusters. *The Journal Of Chemical Physics*, 128: 134517.
- [96] **Hastings W K** (1970) Monte Carlo Sampling Methods Using Markov Chains and Their Application. *Biometrika* 57 (1): 97-109.
- [97] **Zehir D** (2018) Gaz Fazındaki Çekirdek-Kabuk Yapısına Sahip Ni_nAg_m (n+m= 147, 309, 561) Nanoalaşımalarının Dinamik Özelliklerinin Simülasyon Yöntemleriyle İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Zonguldak, 109 s.
- [98] **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. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101: 5111-5116.
- [99] **Doye J P K and Meyer L** (2005) Mapping the Magic Numbers in Binary Lennard-Jones Clusters. *Physical Review Letters*, 95 (6): 063401.
- [100] **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): 1-23.
- [101] **Molayem M, Grigoryan V G and Springborg M** (2011) Theoretical Determination of the Most Stable Structures of Ni_mAg_n Bimetallic Nanoalloys. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (15): 7179-7192.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [102] **Molayem M, Grigoryan V G and Springborg M** (2011) Global Minimum Structures and Magic Clusters of Cu_mAg_n Nanoalloys. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115: 22148-22162.
- [103] **Liao H, Fisher A and Xu Z J** (2015) Surface Segregation in Bimetallic Nanoparticles: A Critical Issue in Electrocatalyst Engineering. *Small*, 11 (27): 3221-3246.
- [104] **Ferrando R, Fortunelli A and Rossi G** (2005) Quantum Effects on the Structure of Pure and Binary Metallic Nanoclusters. *Physical Review B*, 72: 085449.
- [105] **Frenkel D and Smit B** (2002) *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. ISBN: 978-0-12-267351-1, Elsevier, 664 pp.
- [106] **Allen M P and Tildesley D J** (2017) *Computer Simulation of Liquids*. ISBN: 9780198803195, Oxford University Press, 640 pp.
- [107] **Tuckerman M E and Martyna G J** (2000) Understanding Modern Molecular Dynamics: Techniques and Applications. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2): 159-178.
- [108] **Verlet L** (1967) Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard -Jones Molecules. *Physical Review*, 159 (1): 98-103.
- [109] **Theory of Molecular Dynamics Simulations.** (t.y.) *Embnet*. Adres: https://embnet.vital-it.ch/MD_tutorial/pages/MD.Part1.html
- [110] **Sadus R J** (2002) *Molecular Simulation of Fluids: Theory, Algorithms and Object Orientation*. ISBN: 9780444510822, Elsevier, 552 pp.
- [111] **Irmak E A** (2018) Modelling, Simulation, Synthesis and Structural Characterization of Ni-Fe Based Nanoalloys. *Yüksek Lisans Tezi*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 134 s.
- [112] **Hansen J P and McDonald I R** (2006) *Theory of Simple Liquids*. ISBN: 978-0-12-370535-8, Academic Press, Elsevier, London, 428 pp.
- [113] **Vardar N** (2012) Nanomalzemelerin Bilgisayar Simülasyonu. *Doktora Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, İstanbul, 255 s.
- [114] **Andersen H C** (1980) Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure and/or Temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 72 (4): 2384-2393.
- [115] **Shvartsburg A A and Jarrold M F** (2000) Solid Clusters above the Bulk Melting Point. *Physical Review Letters*, 85 (12): 2530-2532.
- [116] **Strachan A and Dorso C O** (1998) Caloric Curve in Fragmentation. *Physical Review C*, 58 (2): R632-R636.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [117] **Yang S, Su X, Wang J, Yin F, Li Z, Chen S and Liu C** (2010) Temperature-Evolution of Structure and Diffusion Properties of Liquid Transition Metals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356: 1061–1069.
- [118] **Le Roux S and Petkov V** (2010) Interactive Structure Analysis of Amorphous and Crystalline Systems. *Journal of Applied Crystallography*, 43: 181-185.
- [119] **Cheng D, Huang S and Wang W** (2006) The Structure of 55-Atom Cu–Au Bimetallic Clusters: Monte Carlo Study. *The European Physical Journal D*, 39: 41-48.
- [120] **Rigby M, Smith E B, Wakeham W A and Maitland G C** (1986) *The Forces Between Molecules*. ISBN: 978-0198552079, Oxford University Press, New York, 232 pp.
- [121] **Lindemann F A** (1910) The Calculation of Molecular Vibration Frequencies. *Physik. Z*, 11: 609–612.
- [122] **Shibuta Y and Suzuki T** (2008) A Molecular Dynamics Study of the Phase Transition in bcc Metal Nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 129 (14): 144102.
- [123] **Ding F, Bolton K and Rosén A** (2005) Molecular Dynamics Study of the Surface Melting of Iron Clusters. *The European Physical Journal D*, 34 (1-3): 275–277.
- [124] **Yang Z, Yang X and Xu Z** (2008) Molecular Dynamics Simulation of the Melting Behavior of Pt-Au Nanoparticles with Core-Shell Structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (13): 4937-4947.
- [125] **Sarkar S, Jana C and Bagchi B** (2017) Breakdown of Universal Lindemann Criterion in the Melting of Lennard-Jones Polydisperse Solids. *Journal of Chemical Sciences*, 129 (7): 833-840.
- [126] **Chakravarty C, Debenedetti P G and Stillinger F H** (2007) Lindemann Measures for the Solid-Liquid Phase Transition. *The Journal of Chemical Physics*, 126(20): 204508.
- [127] **Lee M S, Chacko S and Kanhere D G** (2005) First Principles Investigation of Finite Temperature Behavior in Small Sodium Clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 123(16): 164310.
- [128] **Mean Squared Displacement.** (t.y.) *Wikizero*. Adres: <http://www.wikizero.biz/index.php?q=aHR0cHM6Ly9lbi53aWtpcGVkaWEub3JnL3dpa2kvUm9vdF9tZWFuX3NxdWFyZV9mbHVjdHVhdGlvbg>
- [129] **Mean Square Displacement.** (t.y.) *Etomica*. Adres: <http://www.etomica.org/app/modules/sites/Ljmd/Background2.html>

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [130] **Vargas A, Santarossa G, Iannuzzi M, Baiker A** (2009) Fluxionality of Gold Nanoparticles Investigated by Born-Oppenheimer Molecular Dynamics. *Physical Review B*, 80: 195421.
- [131] **Faken D and Jonsson H** (1994) Systematic Analysis of Local Atomic Structure Combined with 3D Computer Graphics. *Computational Materials Science*, 2: 279–286.
- [132] **Stukowski A** (2012) Structure Identification Methods for Atomistic Simulations of Crystalline Materials. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 20: 45021–45015.
- [133] **Stukowski A** (2010) Visualization and Analysis of Atomistic Simulation Data with OVITO-the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18: 015012.
- [134] **Larsen P M, Schmidt S and Schiøtz J** (2016) Robust Structural Identification via Polyhedral Template Matching. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 24: 055007.
- [135] **Polyhedral Template Matching**. (t.y.) *Ovito*. Adres: https://www.ovito.org/manual/particles.modifiers.polyhedral_template_matching.html
- [136] **Kittel C** (2004) *Introduction to Solid State Physics*. ISBN: 9780471415268, Wiley, 703 pp.
- [137] **Vitos L, Ruban A V, Skriver H L and Kollar J** (1998) The Surface Energy of Metals. *Surface Science*, 411: 186–202.
- [138] **Rossi G, Ferrando R, Rapallo A, Fortunelli A, Curley B C, Lloyd L D and Johnston R L** (2005) Global optimization of bimetallic cluster structures. II. Size matched Ag-Pd, Ag-Au, and Pd-Pt systems. *The Journal of Chemical Physics*, 122: 194309.
- [139] **Yang L, Gan X, Xu C, Lang L, Jian Z, Xiao S, Deng H, Li X, Tian Z and Hu W** (2019) Molecular dynamics simulation of alloying during sintering of Li and Pb metallic nanoparticles. *Computational Materials Science*, 156: 47-55.
- [140] **Nayak S K, Khanna S N, Rao B K and Jena P** (1998) Thermodynamics of small nickel clusters. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10: 10853–10862.
- [141] **Alavi S and Thompson D L** (2006) Molecular Dynamics Simulations of the Melting of Aluminum Nanoparticles. *The Journal Physical Chemistry A*, 110, 1518-1523.
- [142] **Arianfar F, Rostamian R and Behnejad H** (2017) Molecular Dynamics Simulation of the Melting Process in Au₁₅Ag₄₀ Nanoalloys. *Physical Chemistry Research*, 5(2): 359-366.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [143] **Kart H H, Yıldırım H, Kart S Ö and Çağın T** (2014) Physical Properties of Cu Nanoparticles: A Molecular Dynamics Study. *Materials Chemistry and Physics*, 147: 204–212.
- [144] **Ji P, Zhang Y and Yang M** (2013) Structural, Dynamic and Vibrational Properties During Heat Transfer in Si/Ge Superlattices: A Car-Parrinello Molecular Dynamics Study. *Journal Of Applied Physics*, 114: 234905.
- [145] **The Radial Distribution Function.** (2001) *Democritus*. Adres: <http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/Democritus/Theory/rdf.html>
- [146] **Akbarzadeh H, Mehrjouei E, Ramezanzadeh S ve Izanloo C** (2017) Ni-Co Bimetallic Nanoparticles with Core-Shell, Alloyed, and Janus Structures Explored by MD Simulation. *Journal of Molecular Liquids*, 248: 1078–1095.
- [147] **Arslan H, Garip A K and Taran S** (2019) A Molecular Dynamics Study: Structural and Thermal Evolution of 147 Atom Co_mAu_n Nanoalloys. *Journal of Nanoparticle Research*, 21 (6):130.
- [148] **Polyhedral Template Matching.** (t.y.) *Ovito*. Adres: https://ovito.org/manual_testing/particles.modifiers.polyhedral_template_matching.html
- [149] **Compute PTM.** (t.y.) *Lammps*. Adres: https://lammps.sandia.gov/doc/compute_ptm_atom.html

ÖZGEÇMİŞ

Hüseyin YILDIRIM 1986'da Denizli'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini aynı şehirde tamamladı. 2005 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'ne girdi. 2009 yılında bölüm birincisi olarak lisans eğitimini tamamladıktan sonra aynı yıl Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine başladı ve 2012 yılında mezun oldu. Aynı yıl Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora eğitimine başladı. 2015 yılında doktora eğitimini yatay geçişle Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yapmaya devam etmektedir. 2013 yılından beri Karabük Üniversitesi Yenice Meslek Yüksekokulu'nda Öğretim Görevlisi olarak çalışmaktadır.

ADRES BİLGİLERİ:

Adres: Karabük Üniversitesi

Yenice Meslek Yüksekokulu

İsmetpaşa Mahallesi Üniversite Sokak No:3 Yenice/KARABÜK

Tel: 0 370 418 69 00 / 6937

E-posta: huseyinyildirim@karabuk.edu.tr